

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Сумський державний університет

Факультет технічних систем та енергоефективних технологій

Кафедра теоретичної та прикладної хімії

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА БАКАЛАВРА

зі спеціальності 102 «Хімія»

за освітньою програмою «Прикладна хімія»

Тема роботи: «Дослідження впливу кислотності ґрунтів на швидкість вивільнення компонентів живлення у складних мінеральних добривах»

Виконав

студент Ярова Тетяна Юріївна,

гр. ПХ-91/1

Підпис _____

Захищена з оцінкою

оцінка, дата

Керівник

Яновська Ганна Олександрівна,

канд. хім. наук, доцент

Підпис _____

Секретар ЕК

прізвище, підпис

Суми 2023

РЕФЕРАТ

Бакалаврська кваліфікаційна робота складається зі вступу, 3 розділів і загальних висновків. Загальний обсяг роботи 54 сторінок, зокрема 26 рисунків, 7 таблиць, 21 літературних джерел.

Предметом бакалаврської кваліфікаційної роботи є оцінка впливу кислотності ґрунтів на швидкість розчинення мінеральних добрив та вивільнення з них компонентів живлення.

Робота складається з трьох частин: 1. Агрономічні властивості основних типів ґрунтів Сумської області; 2. Матеріали та методи дослідження; 3. Вивчення кінетичних закономірностей процесів вивільнення основних компонентів добрива для живлення рослин.

Об'єкт дослідження - кінетика розчинення капсульованих NP добрив.

Головною метою цієї кваліфікаційної роботи є вивчення основних кінетичних закономірностей процесу розчинення комплексних органо-мінеральних добрив та вивільнення з них основних елементів живлення.

У роботі виконано дослідження впливу кислотності ґрунтів на швидкість вивільнення компонентів живлення з капсульованих органо-мінеральних NP добрив.

Ключові слова: органо-мінеральні добрива, капсулювання, нанопориста структура, тарілчастий гранулятор, морфологія ядра та поверхні, фосфати, азот, розчинність комплексних добрив.

Ця робота проведена за підтримки гранту МОН України 0120U102003.

ABSTRACT

Bachelor's degree qualifying work consists of introduction, 3 main sections and conclusions. The complete volume of work is 54 pages, including 26 pictures, 7 tables, 21 references.

The purpose of bachelor's degree qualifying work is the assessment of the effect of soil acidity on the rate of mineral fertilizers dissolution and the release of nutrients.

The work consists of four parts: 1. Agronomic properties of the main types of soils in the Sumy region; 2. Research materials and methods; 3. The study of the kinetic processes of the release of main fertilizer components for plant nutrition.

The object of research is the dissolution kinetics of encapsulated NP fertilizers.

The primary objective of this qualifying work is to study the main kinetic patterns of complex organo-mineral fertilizers dissolution and release of the main nutrients.

У роботі виконано дослідження впливу кислотності ґрунтів на швидкість вивільнення компонентів живлення з капсульованих органо-мінеральних NP добрив.

In this work the effect of soil acidity on the release rate of nutritional components from encapsulated organo-mineral NP fertilizers was investigated.

Keywords: organo-mineral fertilizers, encapsulation, nanoporous structure, pan-granulator, core and surface morphology, phosphates, nitrogen, complex fertilizers dissolution.

This work was supported by the grant of the Ministry of Education and Science of Ukraine 0120U102003.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. АГРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОСНОВНИХ ТИПІВ ГРУНТІВ СУМСЬКОЇ ОБЛАСТІ	8
1.1. Огляд ґрунтів Сумської області.....	8
1.2. Хімічний склад ґрунту.....	9
1.3. Оцінка родючості ґрунтів Сумської області.....	11
1.4. Технологічні вимоги до капсульованих добрив.....	13
1.5. Вивільнення поживних компонентів з капсульованих добрив..	14
1.6. Загальна характеристика мінеральних добрив	17
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	21
2.1. Склад та формування гранул комплексного добрива продовженої дії.	21
2.2. Технологічна схема процесу грануляції.....	22
2.3. Методи і методики досліджень	24
РОЗДІЛ 3. ВИВЧЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ПРОЦЕСІВ ВИВІЛЬНЕННЯ ОСНОВНИХ КОМПОНЕНТІВ ДОБРИВА ДЛЯ ЖИВЛЕННЯ РОСЛИН.....	31
3.1. Аналіз структури та складу гранул NP добрив.....	31
3.2. Вплив рН середовища на процес розчинення комплексних NP добрив у модельних розчинах.....	33
3.3. Вивчення кінетики вивільнення фосфору та азоту в модельних розчинах при різних рН середовища.....	37
ВИСНОВКИ.....	49
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	52

ВСТУП

Актуальність

З розвитком лісового та аграрного виробництва все частіше постає проблема забезпечення збалансованого природокористування: з одного боку, досягнення високого приросту культурних рослин вимагає внесення певного комплексу добрив, з іншого – важко уникнути забруднення агрономічної екосистеми надлишковою кількістю цих матеріалів. Численні дослідження вчених світу спрямовані на мінімізацію негативного впливу добрив на навколишнє природне середовище з одночасним досягненням необхідної норми їх забезпечення культурним рослинам. На основі цих досліджень розроблено та впроваджено в лісове та сільське господарство нові види добрив та сучасні агротехнології їх застосування. Проте, незважаючи на це, питання забруднення агросистеми мінеральними добривами залишається актуальним досі.

З кожним роком забруднення навколишнього середовища залишками мінеральних добрив зростає, що призводить до погіршення стану ґрунтового, водного та повітряного середовища. Це пов'язано з тим, що азотні добрива надзвичайно розчинні та швидко проникають глибоко у шари ґрунту, куди не може дістатися коріння рослин. Ми проаналізували проблему забруднення навколишнього середовища компонентами мінеральних азотних добрив і запропонували використовувати капсульоване мінеральне добриво пролонгованої дії, за допомогою якого можна регулювати швидкість і кількість добрив, що вносяться в ґрунт з капсули, залежно від ґрунтово-кліматичних умов ґрунту. У свою чергу, це може потенційно зменшити кількість добрив, що вносяться в ґрунт, і зменшити антропогенне навантаження на навколишнє середовище. На основі кислотності середовища проведено експериментальні дослідження виділення компонентів мінеральних добрив із капсул і встановлено, що капсулювання азотних добрив речовинами, чутливими до зміни рН середовища, може дозволити

регулювати кількість поживних елементів, що вивільняються з капсул і виробляти добрива залежно від типу ґрунту, в який будуть вноситися добрива.

Результати досліджень з даної проблеми, які широко представлені в науковій літературі, свідчать про високу агрохімічну та екологічну ефективність таких капсульних добрив пролонгованої дії [1-2]. Таким чином, завданням наших досліджень було пояснення використання повільнорозчинних капсульованих мінеральних добрив та оцінка ефективності їх використання. Вирішення зазначених агроекологічних проблем, які супроводжують створення та застосування повільнорозчинних капсульних мінеральних добрив, є актуальним науковим напрямом, який сприяє підвищенню родючості ґрунтів і продуктивності вирощуваних рослин, покращенню їх біологічних характеристик: якості, захист навколишнього середовища від хімічного забруднення та деградації.

Мета дипломної роботи полягає у вивченні основних кінетичних закономірностей процесу розчинення комплексних органо-мінеральних добрив та вивільнення з них основних елементів живлення.

Для здійснення зазначеної мети слугують наступні **завдання**:

1. Проаналізувати особливості агрохімічних властивостей ґрунтів Сумської області.
2. Визначити технологічні вимоги для комплексних добрив, які можуть застосовуватись в ґрунтах Сумської області.
3. Виявити переваги та недоліки існуючих мінеральних добрив.
4. З'ясувати склад та методику формування гранул комплексного добрива пролонгованої дії.
5. Дослідити вплив рН середовища на процес розчинення комплексних добрив у модельних розчинах та кінетику вивільнення елементів живлення – азоту та фосфору.

Об'єкт дослідження – кінетика розчинення капсульованих NP добрив.

Предмет дослідження – оцінка впливу кислотності ґрунтів на швидкість розчинення мінеральних добрив та вивільнення з них компонентів живлення.

Методи дослідження:

У роботі використовували методи: теоретичного моделювання гранул комплексних NP добрив; Дослідження структури капсульованих добрив проводили методом скануючої електронної мікроскопії. Для визначення швидкості розчинення комплексних добрив використовували гравіметричний метод. Концентрацію фосфатів в перерахунку на P_2O_5 визначали спектрофотометричним методом, а вміст азоту - титрометричним методом. Опрацювання та узагальнення експериментальних даних виконували за допомогою комп'ютерних програмних пакетів (Word, Exel, Origin).

Практичне значення одержаних результатів:

Наукові результати і висновки використано для оптимізації технологічних параметрів виробництва комплексних органо-мінеральних добрив та вдосконалення їх технологій і передано для розроблення вихідних даних під час проектування технологій добрив у Сумському державному університеті «НДІ МІНДІП».

Особистий внесок полягає у проведенні комплексних лабораторних випробувань з основних фізико-хімічних методів для оцінки швидкості розчинення капсульованих добрив; обробка вхідних даних для досліджень; моделювання вимивання діючих речовин із капсульованих органо-мінеральних добрив; наукове обґрунтування доцільності участі у виробництві високоефективних та екологічно нешкідливих добрив із вітчизняних родовищ.

РОЗДІЛ 1.

АГРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОСНОВНИХ ТИПІВ ҐРУНТІВ СУМСЬКОЇ ОБЛАСТІ

1.1. Огляд ґрунтів Сумської області

Ґрунт є одним із найважливіших елементів біосфери та екосистеми, що визначає умови існування людини. Ґрунт має величезний вплив на здоров'я населення і має високі гігієнічні властивості.

Товщина ґрунту коливається від кількох сантиметрів до 2 м і більше. З усіх шарів ґрунту найвищу цінність має поверхневий (орний) шар товщиною 20-25 см, у якому відбуваються всі важливі біологічні процеси. Цей шар найбільше піддається різним видам забруднень, мігруючи до сільськогосподарських рослин, водойм, атмосферного повітря та потрапляючи в організм людини по «харчовому ланцюгу».

Природні умови, клімат, рослинність, гірські породи і рельєф Сумської області призводять до формування на її території різних типів ґрунтів. Довга економічна історія їх використання також вплинула на особливості розвитку ґрунтового покриву. Усі ці фактори роблять земельний покрив регіону надзвичайно різноманітним. Однак, незважаючи на різноманітність типів ґрунтів, які зустрічаються в регіоні, можна простежити багато різних закономірностей географічного та топографічного розподілу.

Територія Сумської області розташована у двох фізико-географічних зонах мішаних лісів і лісостепу, які визначають поширення ґрунтів, рослинності, тваринного світу та ландшафту. Смуга мішаних лісів характеризується значним розвитком хвойних лісів із дерново-підзолистими ґрунтами, лісостепова-сірими лісовими ґрунтами. Уздовж приток річок по всій території розвинулися дернові, лучні, лучно-болотні і болотні ґрунти. На низинних і незатоплюваних ділянках Полісся трапляються болотні ґрунти. Найбільша північна частина регіону

(Середньо-Бузький, Шосткинський та Ямпільський райони) входить до лівобережного Полісся і характеризується розвитком середнього комплексу дерново-слабо- і середньо-підзолистих ґрунтів із відносно невеликими накопиченнями дернових ґрунтів, лісових і сірих торф'яників. Увесь цей ґрунтовий покрив зараз майже повністю розораний і використовується для сільського господарства.



Рисунок 1 - Карта ґрунтів Сумської області [3]

1.2. Хімічний склад ґрунту

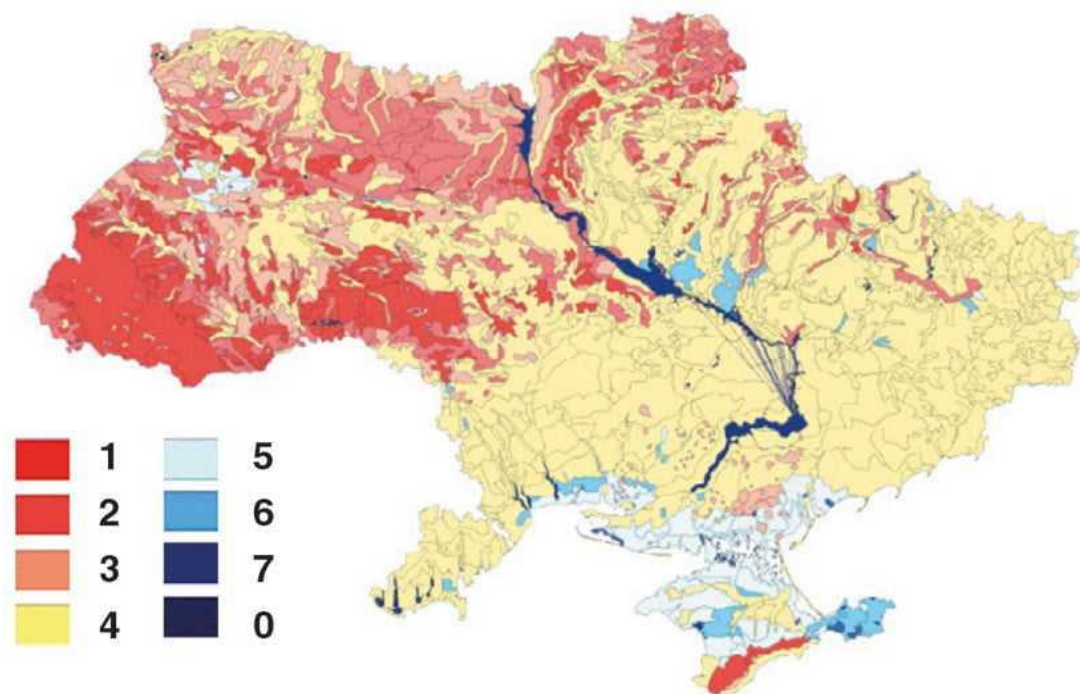
Хімічні властивості водного ґрунтового розчину залежать від кислотності ґрунту; Загального вмісту солей (розраховується як вміст розчинних речовин або електропровідність розчину - іонів Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+); Вмістом неорганічних мікроелементів - лужноземельних, перехідних і важких металів; Вмістом органічних мікроречовин.

Визначення кислотності ґрунту є одним з найбільш часто застосованих аналізів. Кислотність ґрунту (pH) залежить від кількості іонів водню (H^+), які містяться в ньому. Цей показник в основному залежить від іонного обміну з мінеральними та органічними колоїдами та наявності катіонних карбонатів

кальцію, натрію, калію та інших. Рівень рН ґрунтового середовища коливається від 5,0 (кислий) через 7,0 (нейтральний) до 9,0 (лужний). З підвищенням рН збільшується можливість утворення нерозчинних гідроксидів і карбонатів. Підкислення ґрунту зумовлене багатьма факторами, одним із яких є дисоціація функціональних груп гумусу або розкладанням органічних речовин мікроорганізмами. Іншими джерелами кислотності ґрунту є глинисті та силікатні мінерали, а також гідроксиди заліза та алюмінію. Інтенсивність підкислення ґрунту частково залежить від балансу між іонами водню та алюмінію. При сильному підкисленні ґрунту життєдіяльність багатьох мікроорганізмів знижується. Кислотність виражається за шкалою від 0 до 14: $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$. Значення рН 7,0 вказує на нейтральне середовище, більше 7 - лужне, менше 7 - кисле. Зниження рН на одну одиницю означає підвищення кислотності ґрунту в 10 разів.

Занадто висока (вище 9,0) або занадто низька (нижче 5,0) кислотність ґрунту токсична для коренів рослин. У межах цих значень рН визначає поведінку певних поживних речовин, їх випадання в осад або перетворення в недоступні для рослин форми. У кислих ґрунтах залізо, алюміній і марганець присутні в доступних для рослин формах на токсичних рівнях. У той же час ускладнюється надходження до рослин P, K, S, Ca, Mg, Mo.

Найбільш сприятливим середовищем для розвитку корисних ґрунтових мікроорганізмів, здатних збагачувати ґрунт азотом є рН ~ 6,5. Більшість рослин добре розвиваються при нейтральній або слабокислій реакції ґрунту (рН 6,0-7,0), однак існують рослини, що пристосувалися до існування в кислому або навпаки в лужному середовищі [4].



Код градації	1	2	3	4	5	6	7
pH	<4,5	<4,5-5,0	5,0-5,5	5,0-7,5	7,0-7,5	7,5-8,5	<8,5

Рисунок 2 - Кислотність ґрунтів України [5]

1.3. Оцінка родючості ґрунтів Сумської області

Родючість — об'єктивна властивість ґрунту як природного ресурсу. Її можна оцінити за вмістом гумусу та поживних речовин у ґрунті, а також рівнем урожайності та сталістю врожаїв основних культур.

Вміст гумусу ґрунтах Сумської області знизився, натомість підвищилася кислотність ґрунту, що призвело до зниження родючості. Як відомо, після обробітку цілинної землі мінералізація гумусу починає переважати над його відтворенням. За даними Сумського центру «Облдержродючість», з 1995 по 2000 рр. вміст гумусу в ґрунтах області знизився на 0,1% - з 3,3% до 3,2%, а з 1970 по 1985 рр., тобто за 15 років, - на 0,13% з 3,5%. % до 3,37 % [6].

В цілому за 40-річний період спостережень (1960-2000 рр.) чорноземи втратили 0,4-0,5% гумусу. За останні 10-15 років вміст гумусу зменшився на 0,2-

0,4%. Більшість сільськогосподарських площ характеризується від'ємним річним балансом на рівні 300-600 ц/га [7], не дивлячись на те, що мінералізація органічного матеріалу відбувається з інтенсивними темпами. Причиною цього є значно зменшене використання органічних добрив, порушення сівозміни, а також відхилення від оптимальної структури посівної площі.

Період застосування найбільшої кількості добрив у Сумській області був в 1986-1990 роках, коли на гектар сільськогосподарських угідь було внесено 8,7 тон органічних добрив і 152 кг мінеральних добрив, у тому числі 66 кг азотних, 37 кг фосфорних і 49 кг. кг калію [7].

Що стосується оцінки родючості ґрунтів за рівнем урожайності, то врожайність зернових по області на початку 1990-х років становила в середньому від 18-22 до 29-34 т/га, у тому числі на Поліссі – від 12-15 до 18-20 т/га, у лісостеповій зоні - з 20-25 до 35-37 т/га, тобто протягом 1990-1995 рр. родючість ґрунту по врожайності значно знизилася. Особливо це було відчутно в Лісостепу, де врожайність впала на 35-45 % проти 15-20 % на Поліссі [8].

Таблиця 1 - Динаміка середніх показників вмісту гумусу, рухомих P_2O_5 і K_2O та рН у ґрунтах окремих районів Сумської області [8]

Район	Роки	Гумус, %	рН	мг/кг ґрунту	
				P_2O_5	K_2O
Полісся	1965-1970	1,3	4,7	56	43
	1985-1990	1,64	5,6	85	98
	2000-2006	1,8	5,5	80	84
Перехідна, Глухівський	1965-1970	2,6	5,2	115	55
	1985-1990	2,56	5,7	120	91
	2000-2006	2,7	5,7	122	88
Лісостеп, Сумський	1965-1970	4,43	6,4	108	68
	1985-1990	4,19	6,0	118	91
	2000-2006	4,2	5,9	112	90

Щодо кислотності ґрунтів Сумської області: майже вся площа орних ґрунтів характеризуються підвищеною кислотністю та сильною потребою у вапнуванні. Вапнування необхідне не тільки для дерново-підзолистих та опідзолених ґрунтів, а

й для чорноземів, де, як правило, вирощують переважно кислоточутливі рослини. Адже кислотність чорнозему лісостепового регіону за досліджуваний період підвищилася – рН знизився з 6,4 до 5,9. Це результат припинення вапнування ґрунту. Однак дослідження показують, що вапнування необхідне для 600 тис. гектарів ґрунту [8].

1.4. Технологічні вимоги до капсульованих добрив

Мінеральні добрива - це продукти однієї з галузей хімічної промисловості, які містять поживні речовини, необхідні для сільського господарства. Застосування добрив сприяє підвищенню врожайності сільськогосподарських рослин і покращенню якості продукції. Застосування мінеральних добрив забезпечує збільшення врожаю на 50% [9].

Технічні аспекти екологічно безпечного використання мінеральних добрив зводяться до застосування комплексних добрив пролонгованої дії (капсульованих, таблетованих, нерозчинних), рідких комплексних добрив, застосування сучасних технологій внесення добрив, що мінімізують забруднення навколишнього середовища.

Процес гранулювання є однією з найважливіших операцій у виробництві мінеральних добрив. Цей процес досить складний, трудомісткий і залежить від багатьох факторів - конструкції гранулятора, технологічного режиму, характеристик вихідних компонентів, кваліфікації оператора тощо.

Найкращою формою являється майже сферична без нерівностей, що виступають на поверхні, мінімізуючи її стирання та пил під час руху. Рівномірність товщини оболонки гранул не є визначальним фактором, що впливає на якість добрива. Відповідно до технологічного розрахунку на кожену гранулу вноситься необхідна кількість концентрату.

Основними показниками якості є [10]:

- міцність гранул і оболонок;

- щільність контакту оболонки з поверхнею гранули;
- розвинена пориста структура з мінімальною кількістю механічних пошкоджень поверхні, викликаних термічною напругою під час сушіння.

Найчастіше вносять мінеральні добрива з розміром гранул 1-4 мм, але можуть бути внесені з будь-яким гранулометричним складом (1-3 мм, 1-5 мм і т. д.). Добрива з розміром гранул більше 4 мм відносяться до крупної фракції, менше 4 мм - до дрібної фракції (товарна фракція) і менше 1 мм - до найдрібнішої фракції. Гранулометричний склад добрив повинен бути якомога вужчим, а вміст фракції - 1 мм - якомога дрібнішим.

Речовини, що використовуються для покриття гранул мінеральних добрив повинні [11]:

- бути природного походження, щоб не завдавати шкоди ґрунтовим мікроорганізмам і людям, які використовують ці добрива для вирощування рослин;
- створювати захисний шар на поверхні гранули, через який волога з ґрунту могла потрапляти до гранули, а утворений всередині гранули поживний розчин міг би виходити назовні;
- володіти значною твердістю та міцністю, щоб запобігти сколюванню з гранули під час транспортування та пересипання;
- мати доступну та низьку кошторисну вартість.

1.5. Вивільнення поживних компонентів з капсульованих добрив

Рослини поглинають усі поживні речовини з ґрунту, тому важливо, щоб ґрунт був наповнений достатньою кількістю поживних речовин. Фермери зацікавлені в постійному джерелі азотних добрив для використання врожаю. Їхні головні проблеми: випаровування азотних добрив, фіксація та доступність. Усі джерела азоту ефективні при правильному використанні. Азотні добрива, які використовуються роками, надходять з багатьох джерел. Азот використовується в

більшості випадків у вигляді суміші аміачної селітри і сечовини, безводного аміаку і сульфат амонію. Вибір джерела азотних добрив є важливим рішенням для землекористувачів.

Рослини споживають азот у формі нітрат-аніонів (NO_3^-) і катіонів амонію (NH_4^+).

Домінуючою формою є нітрати. Амоній більш важливий на ранніх стадіях росту рослин, але потреба в нітратах також зростає протягом усього періоду росту.

Основна форма азоту, що виділяється з добрив: амідна (NH_2) - у ґрунті вона перетворюється на амонійну, а потім на нітратну форму; амонійна (NH_4^+)-амонійний стан азоту частково переходить у нітратний; нітратна (NO_3^-) - не затримується ґрунтом і легко вимивається в глибші шари [12].

Вміст фосфору в добривах зазвичай прийнято виражати в перерахунку P_2O_5 . Однак така сполука, як P_2O_5 , не присутня в добривах. Його також немає в ґрунті чи рослинах. Це лише певний еквівалент, на який зазвичай перераховують фосфор в різних сполуках (їх може бути багато), щоб порівняти різні добрива і розрахувати дозування добрив. Проте, в деяких країнах прийнято перераховувати не на оксид, а на елемент - P (на нашому ринку це не прийнято) [13].

Загалом, процес засвоєння органо-мінеральних добрив у ґрунт можна представити так:

- поживні речовини вивільняються з оболонки кожної гранули на початковій стадії розчинення;
- елементи виділяються за рахунок осмотичного тиску ґрунту;
- залежно від температури та властивостей пористої структури шкаралупи поживні елементи шкаралупи виділяються з постійною, регулярною та контрольованою швидкістю;
- вода проникає в оболонку і розчиняє поживні речовини;

- після повного засвоєння компоненти оболонки ґрунтом починається засвоєння ядра гранули.

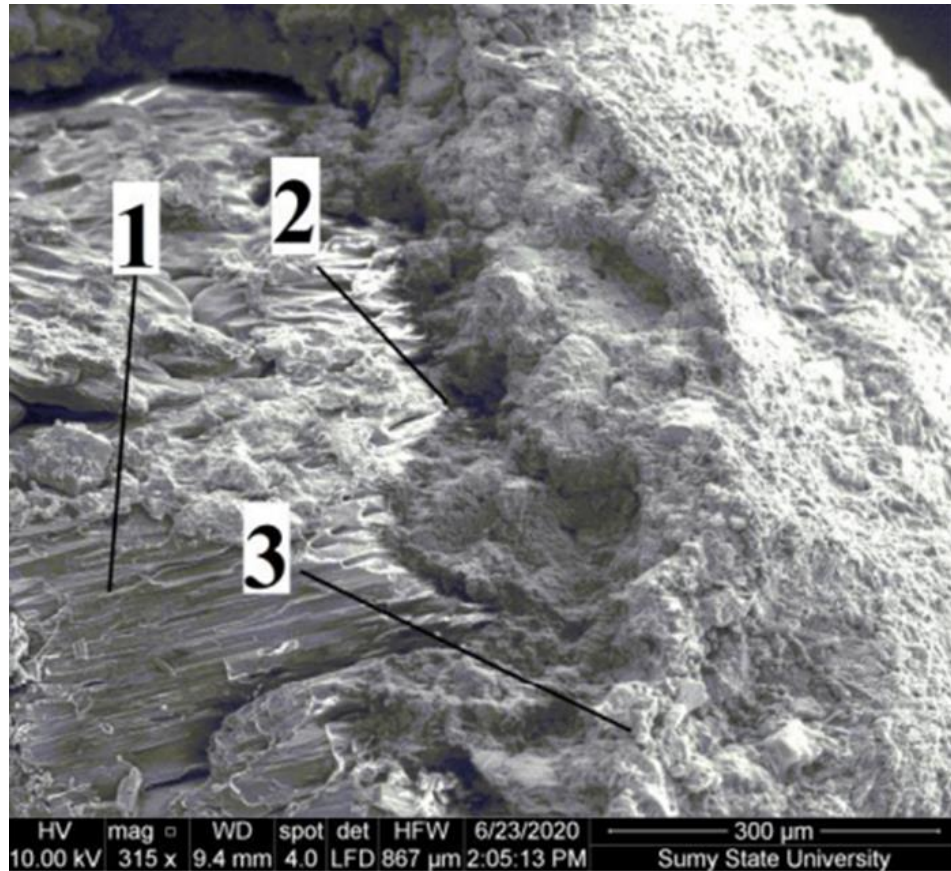


Рисунок 3 - Зразок органо-мінерального добрива:

1 – ядро гранули; 2 - інтерфейс; 3 – оболонка

Другий етап процесу перенесення активного компоненту через оболонку в середовище розчинника можна розділити на наступні етапи:

- дифузія компонентів від поверхні твердої частинки, розчиненої в полімерній капсулі, до внутрішньої межі оболонки;
- дифузія компонента через оболонку до її периметра;
- масоперенесення компонентів з периметра оболонки в середовище розчинника [14].

Розмір пір оболонки та їх структура впливають на швидкість проникнення води з ґрунту в оболонку, а потім і в ядро гранули. Завдяки наявності нанопор в

оболонці та межі розділу, розчинення органо-мінерального добрива відбуватиметься від оболонки до ядра, що є оптимальним способом поглинання добрива. У разі збільшення розміру пор вода з ґрунту буде проникати в гранулу в більшій кількості, викликаючи одночасне розчинення як оболонки, так і частково ядра гранули [10].

Повільного проникнення водорозчинних речовин у ґрунтовий розчин можна досягти шляхом покриття грануляту добрива тонким шаром високомолекулярних сполук (капсулювання добрив) або, у випадку гранульованих добрив, використанням добавок тих самих сполук, отриманих із порошків (наприклад, поліакриламід).

Проникна для води і водних розчинів полімерна плівка, що оточує водорозчинні частинки добрива, залежно від товщини і складу полімерної плівки більшою чи меншою мірою уповільнює перенесення поживних речовин у ґрунт. Непроникну плівку в ґрунті необхідно з певною швидкістю розірвати, після чого компоненти добрива почнуть проникати в ґрунтовий розчин. При цьому регулюється не інтенсивність розчинення мінеральних добрив, а початок процесу.

1.6. Загальна характеристика мінеральних добрив

Мінеральні добрива - це неорганічні сполуки, переважно солі, які містять необхідні рослинам елементи живлення. При цьому вони суттєво впливають на ґрунт: збільшують його живлення та стимулюють мікробні процеси.

Мінеральні добрива мають певну класифікацію, враховуючи основні елементи в їх складі. Вони поділяються на прості (за наявності одного елемента живлення) - азотні, фосфорні, калійні; складні (кілька основних і другорядних елементів) і мікродобрива [15].

Таблиця 2 - Перелік найважливіших мінеральних добрив [16]

№ п/п	Назва добрив	Хімічна формула	Концентрація поживних елементів, в %
-------	--------------	-----------------	--------------------------------------

1	Азотні добрива: Аміак рідкий	NH_3	N 82,3
2	Аміак водний	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	16,5-20,5
3	Нітрат амонію	NH_4NO_3	32-35
4	Нітрат кальцію	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	13-15
5	Карбамід (сечовина)	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	46-46,5
6	Карбамідо-формальдегід	$\text{NH}_2\text{CONHCH}_2$	33-42
	Фосфорні добрива – солі фосфорних кислот:		P₂O₅
7	Суперфосфат простий	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CaSO}_4$	14-21
8	Суперфосфат подвійний	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$	42-52
9	Фосфоритна мука	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{OH}, \text{F}_2$	16-35
10	Фосфатні шлаки	$4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$	14-20
11	Дикальцій фосфат	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	46-47
12	Обезфторений фосфат	$3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 + 4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	20-38
	Калійні добрива:		K₂O
13	Хлорид калію	KCl	52-62
14	Сульфат калію	K_2SO_4	45-52
15	Калімагnezія	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$	28-30
16	Сиромолоті калійні солі	$\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	9-10

Комплексні мінеральні добрива:			
17	Суперфосфат Амонізований	$\text{CaHPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{CaSO}_4$	N 1,5-3 P ₂ O ₅ 19-22
18	Амофос	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	N 11-14 P ₂ O ₅ 45-46
19	Диамофос	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	P ₂ O ₅ 45-46 N 16-18
20	Нітроамофос	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	P ₂ O ₅ 20-25 N 21-25
21	Метафосфат амонію	$(\text{NH}_4\text{PO}_4)_n$	P ₂ O ₅ 80 N 17
22	Магнійамонійфосфат	$\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	N 9-10 P ₂ O ₅ 19-20 Mg 17-19
23	Поліфосфатамонію	$(\text{NH}_4)_5\text{PO}_{10} + (\text{NH}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7 + (\text{NH}_4)_3\text{HP}_2\text{O}_7 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	P ₂ O ₅ -53-61 N 12-25
24	Нітрат калію	KNO_3	N 13,5 K ₂ O 46,5
26	Амофоска	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	K ₂ O 15-24 N 8-12 P ₂ O ₅ 10-24
27	Нітроамофоска, азофоска	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CaHPO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_4)_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	K ₂ O 17-18,5 N 17-18,5 P ₂ O ₅ 17-18,5
28	Карбоамофоска	$(\text{NH}_4)_2\text{CO} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	K ₂ O 18-20 N 18-20 P ₂ O ₅ 18-20

Відомо, що основними напрямками втрати доступних рослинам корисних поживних речовин є:

- втрата у вигляді газовиділення (випаровування) корисних компонентів;
- перетворення доступних рослинам поживних речовин у нерозчинні, не доступні рослинам речовини;

– вимивання живильних компонентів дощовою та зрошувальною водами з переведенням доступних для рослин речовин в шари ґрунту, недоступні для коренів рослин.

Зменшення питомих втрат корисних компонентів добрив є завданням, яке поєднує агротехнічні, екологічні та економічні питання. В даний час у більшості випадків ці проблеми вирішуються шляхом покриття поверхні гранул захисним покриттям, тобто переведенням поживних речовин з компонентів добрива в клас компонентів з відносно низькою розчинністю, що забезпечує їх довготривалу дію на ґрунт і рослину [17].

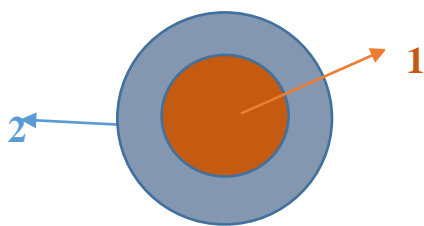


Рисунок 4 – Модель частинки добрива пролонгованої дії:

1 – ядро гранули; 2 – оболонка

У цьому виді добрив композиційна оболонка гранул складається з двох елементів: наповнювача і сполучної речовини (пластифікатору). Вони характеризуються високою механічною міцністю і тривалим часом розчинення. Сировиною для їх виробництва можуть слугувати відходи різних виробництв [11].

Критеріями вибору пластифікатора є його зв'язувальні властивості для агломерації частинок фосфатно-глауконітового концентрату та певна водорозчинність, що дозволяє сформувати мембранну структуру покриття гранул. Найбільш вживаними пластифікаторами є баластні гумати кальцію і калію, розчини калімагу (К-Mg). Вибір гумату кальцію обґрунтований необхідністю введення до складу гранули органічної складової, яка, крім в'язучих властивостей, позитивно впливає на вміст гумусу в ґрунті. Для збагачення капсульованого добрива поживними речовинами калію та магнію використовували Калімаг (46% K_2O) [18].

РОЗДІЛ 2.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. *Склад та формування гранул комплексного добрива пролонгованої дії*

Під час дослідження використовували гранульоване складне азотно-фосфорне добриво на основі гранул карбаміду, з додаванням біовугілля (5%), вкритих фосфатовмісною оболонкою на основі фосфатно-глауконітового концентрату Ново-Амвросіївського родовища, з розміром гранул 0,2-0,4 мм.

Таблиця 3 – Хімічний склад фосфат-глауконітового концентрату [19]

Найменування показника і одиниця виміру	Результат аналізу
Масова частка загальних фосфатів у перерахунку на P_2O_5 заг, %	15,0
Масова частка засвоюваних фосфатів у перерахунку на P_2O_5 засв, %	13,1
Масова частка води, %	1,27

Важливою характеристикою добрива, покритого фосфатно-глауконітовим концентратом, є уповільнення розчинення добрива, завдяки чому підвищується коефіцієнт використання добрива та досягається значний екологічний та економічний ефект.

Отримані капсульовані добрива були розроблені для забезпечення контрольованого вивільнення поживних речовин (азоту та фосфору). Змінюючи склад гранульної упаковки, можна досягти високого ступеня персоналізації добрива, при цьому знизити логістичні витрати та значно підвищити його конкурентоспроможність на внутрішньому та зовнішньому ринках. Крім вибору складу покриття, також можна забезпечити внесення поживних речовин з мінімальним агрогеним навантаженням [20].

2.2. Технологічна схема процесу грануляції

Фізична сутність процесу інкапсуляції полягає в нанесенні порошку на ядро гранули методом агломерації. При цьому в якості ядра гранул використовуються азотні добрива (аміачна селітра, карбамід) і азотовмісні (NP, NPK) фракції, в якості порошку використовується фосфоритне борошно (фосфатно-глауконітовий концентрат Ново-Амвросіївського родовища, який містить P_2O_5 - 15%) [10].

Зразки добрив отримують наступним чином [19]: порошкоподібний фосфат-глауконітовий концентрат у співвідношенні 1:1 поміщають в пластинчастий гранулятор (рис.5) для отримання гранул карбаміду розміром 2-3 мм.

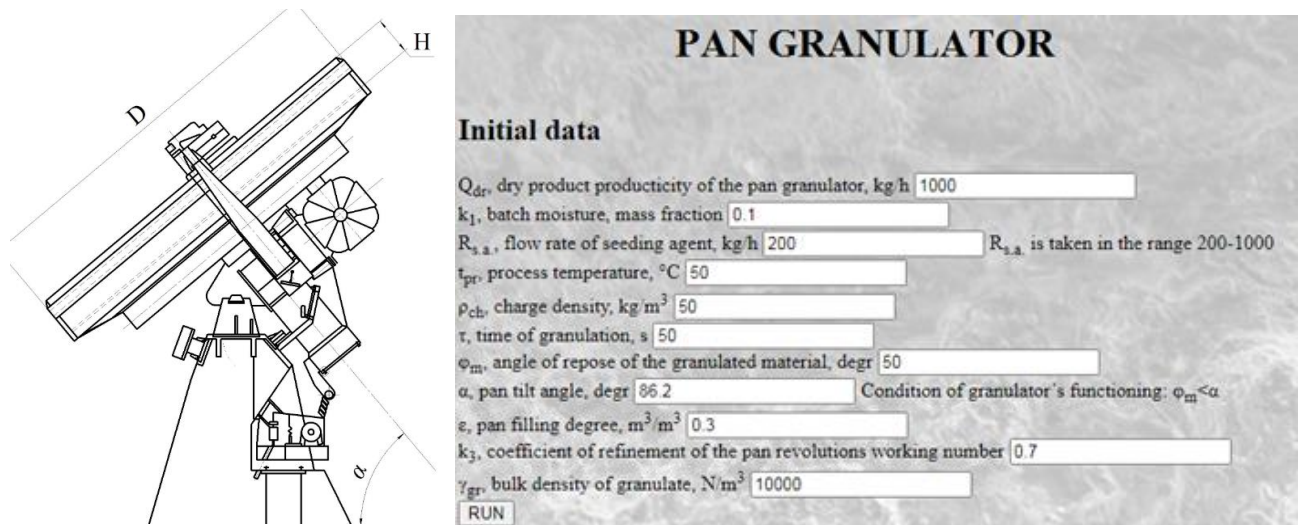


Рисунок 5 – Програмний продукт Pan Granulator: вихідні дані та конструкція гранулятора [19]

При потраплянні крапель пластифікатору на поверхню пріли, частина цієї поверхні змочується, і частинки фосфатного порошку прилипають до неї. Відповідно, збільшується товщина покриття гранул. Гідродинаміка руху гранул по поверхні пластинчастого гранулятора виглядає наступним чином: у процесі збільшення товщини покриття частинки котяться по своїй траєкторії та поступово переміщуються до вихідного отвору в вигляді готового продукту, і при цьому відповідно до розміру гранул, матеріал покриття ущільнюється, утворюючи таким

чином оболонку на фосфатній основі. Готові гранули з покриттям вивантажуються в піддон, розташований під таріллю гранулятора, після чого утворенні гранули розкладають і сушать. Процес капсулювання механізму агломерації проводять протягом 5 хв після отримання продукту фракцією 2–5 мм, висушують при 65 °С протягом 2 год (рис. 6).

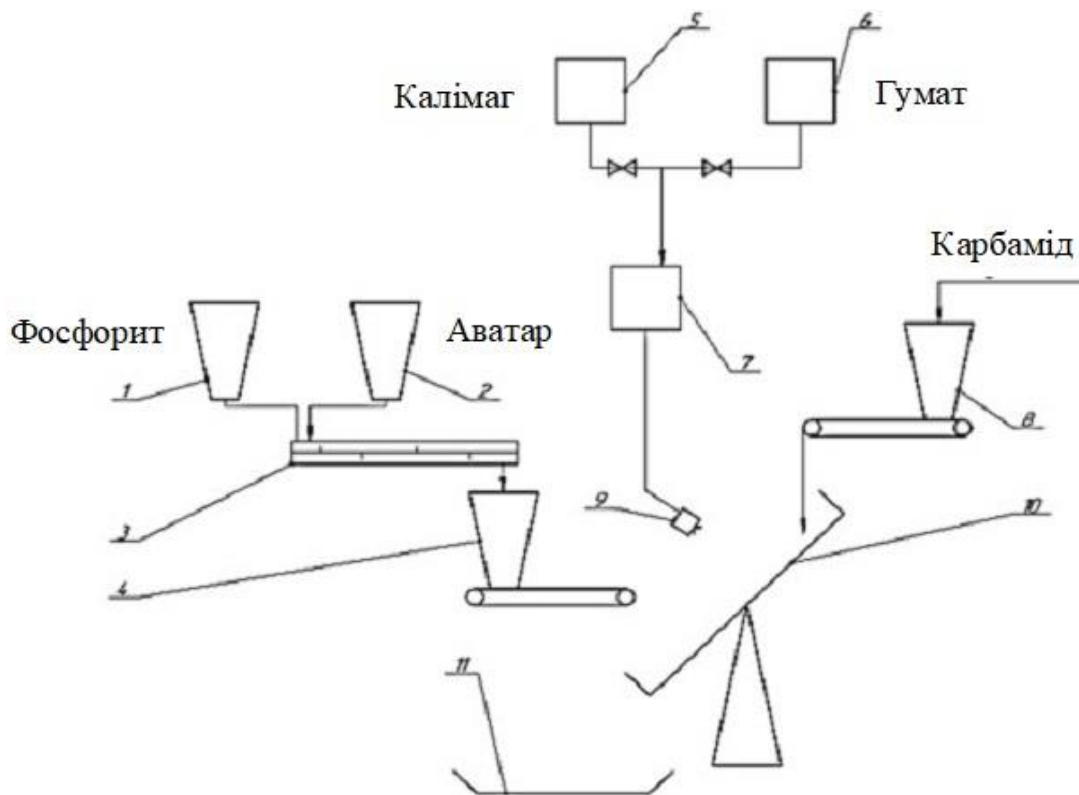


Рисунок 6 – Схема експериментального стенду для одержання органічно-мінеральних добрив:

1 – фосфоритний бункер; 2 – бункер мікроелементів; 3 – змішувач; 4 – дозатор; 5 – ємність для розчину калію; 6 – бак для розчину гумату; 7 – калій-магнієвий резервуар для змішування з гуматом; 8 – блок живлення гранул сечовини; 9 – насадка; 10 – тарілля гранулятора; 11 – лоток для гранульованого продукту.

Загальний вигляд досліджуваних капсульованих добрив наведено на рисунку 7.



Рисунок 7 – Загальний вигляд одержаних капсульованих гранул [20]

Згідно з дослідженнями, найбільш технологічно прийнятним варіантом покриття є фосфоритне борошно, до якого можна додавати різні порошкоподібні добавки та пластифікатори у вигляді гумату калію або кальцію, що дозволяють отримати добрива з широким спектром поживних речовин (азоту, фосфору і калію) в одній гранулі.

2.3. Методи і методики досліджень

Для вивчення ефективності фосфатовмісної оболонки з пролонгації розчинення азотного ядра гранули, необхідно дослідити якісну та кількісну характеристики оболонки та інтерфейсу [20].

Фізико-хімічні дослідження морфології та елементного складу зразків добрив проводили методами скануючої електронної мікроскопії (SEM) та EDX аналізу для оцінки якості фосфатовмісних покриттів.

Морфологію структури оболонки гранули органо-мінерального добрива наведено на рис.8.

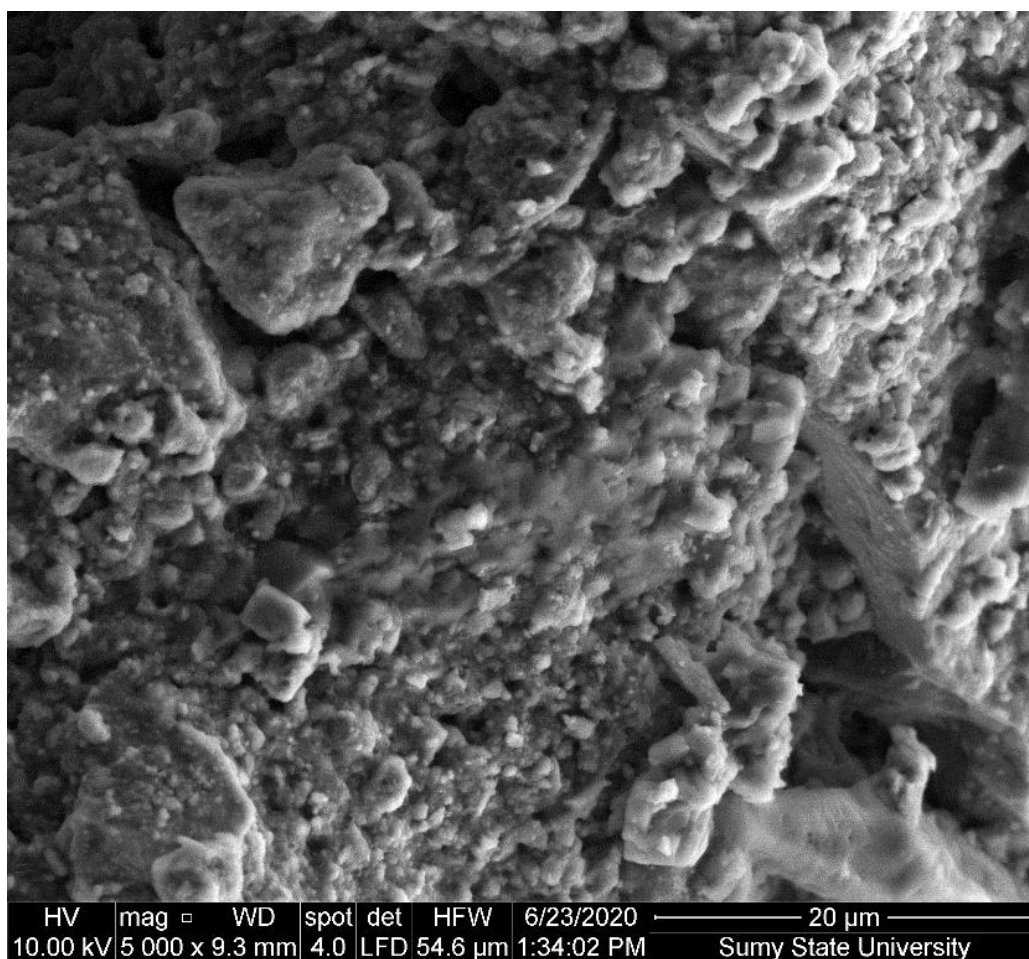


Рисунок 8 – Будова оболонки гранули органо-мінеральних добрив

Скануюча електронна мікроскопія (англ. Scanning Electron Microscopy, SEM)

– метод дослідження структури поверхні мікрооб’єкта за рахунок аналізу електронного зображення.

За допомогою цього методу можна отримати зображення поверхні зразка з роздільністю до кількох нанометрів. Зображення, отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопа, є тривимірними і використовуються для вивчення структури поверхні зразка: форми нанопор, глибини нанопор, кількості нанопор і відносної площі поверхні нанопор. Дослідження проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа SEO-SEM Inspect S50-B (рис.9).

Інформацію щодо елементного складу поверхні отримують завдяки додатковим методам [20].

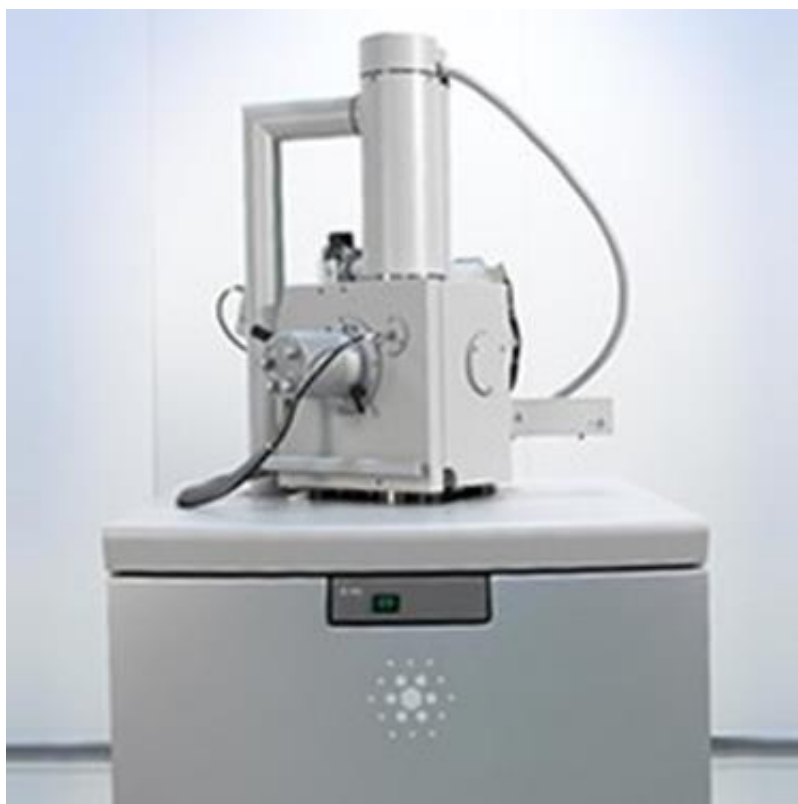


Рисунок 9 - Скануючий електронний мікроскоп SEO-SEM Inspect S50-B

Пристрій використовується для вимірювання лінійних величин, форми, орієнтації та інших параметрів наноструктур, а також мікроскульптури поверхонь на поверхні різних об'єктів. Дозволяє вивчати нанорозмірні властивості металів і сплавів; окислення/корозію; зварювання, полірування; магнітні та надпровідні матеріали; кераміку, композити та полімерні матеріали; геологічні профілі, мінерали; м'які матеріали: полімери, фармацевтичні препарати, фільтри, гелі, тканини, рослинний матеріал тощо, а також для елементного аналізу зразків, досліджених за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії [21].

Особливості SEO-SEM Inspect S50-B:

- Енергодисперсійний спектрометр AZtecOne з детектором X-MaxN20 (виробник Oxford Instruments plc);
- Джерело електронів в інструменті: вольфрамовий термоіонний катод;
- Можливість електромагнітного регулювання отвору променя без встановлення блоку механічних діафрагм;

- Автоматичний вибір оптимального струму катодного нагрівача та автоматичне фокусування електронної гармати;
- Конструкція стигматора восьмиполюсна, електромагнітна з функцією збереження параметрів стигматора для роботи при різних збільшеннях і прискорювальних напругах;
- Електромагнітна система позиціонування колони;
- Автоматичне регулювання струму електромагнітних лінз та система автоматичного регулювання електрооптичної системи з можливістю ручного регулювання налаштувань [21].

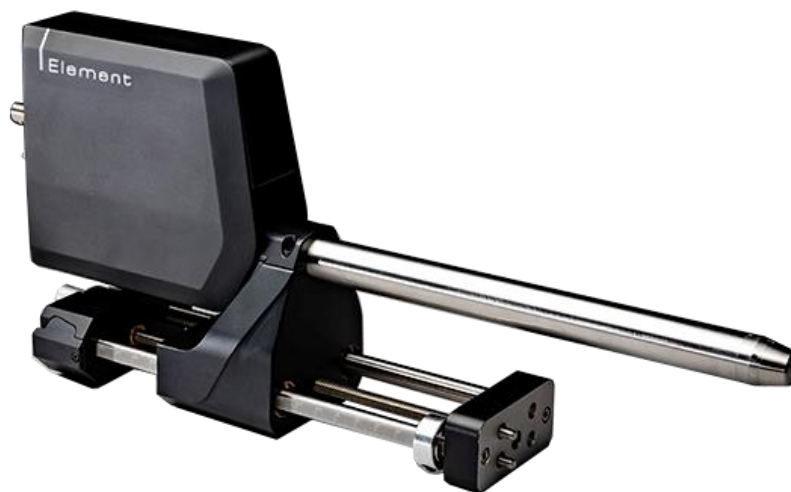


Рисунок 10 - Енергодисперсійний спектрометр EDS.

Цей детектор використовується для визначення елементного складу мікрочастинок і частинок. Межа виявлення детектора EDS становить менше 0,1 мас. % Межа виявлення для азоту становить приблизно 0,1 мас %, а для кобальту — від 0,03 до 0,05 мас %. Існують методи аналізу складу з більш тонкими межами виявлення, ніж детектори EDS, але вони зазвичай визначають середній склад зразка. Детектори EDS визначають склад локально, індивідуально для кожного мікроелемента в зразку, що іноді важливіше, ніж точність аналізу. Ще одна перевага аналізу EDS полягає в тому, що цей аналіз не потребує жодних реагентів. Крім того,

наявність стандартних зразків у методах EDS є опцією, що здатна покращити результати [20].

Внесення високих доз мінеральних добрив є одним із джерел надходження забруднюючих речовин у навколишнє середовище та підкислення ґрунту. Надмірне використання азотних добрив у складі мінерального живлення часто призводить до забруднення ґрунтових вод нітратами, які у великій кількості накопичуються в сільськогосподарській продукції. Щоб усунути деградацію ґрунту та зменшити антропогенне навантаження на навколишнє середовище, ми дослідили вплив кислотності ґрунту на швидкість вивільнення поживних речовин із комплексних мінеральних добрив з використанням створеною нами методики (опис. в розділі 3).

Запропоновано варіант пролонгації дії азотних гранул азоту шляхом інкапсуляції їх фосфатовмісною оболонкою, що дозволяє додавати модифікатори до фосфатної складової оболонки. Враховуючи невирішеність проблеми забруднення ґрунту сільськогосподарським походженням, основним завданням цієї оболонки є вивільнення поживних речовин азоту та фосфору з гранул, відповідно до потреб рослини та запобігання потраплянню забруднюючих речовин у ґрунт. Для подальшого використання нового виду складних органо-мінеральних NP-добрив, отриманого шляхом покриття частинок карбаміду фосфатною оболонкою з додаванням мікроелементів і гумату, необхідно провести дослідження з аналітичного визначення їх кількісного складу [20].

Для визначення вмісту P_2O_5 скористалися методом фотоколориметрії.

Фотоколориметричний метод заснований на визначенні вмісту речовини в розчині поглинанням немонахроматичного випромінювання у видимій частині спектру. За допомогою цього методу за інтенсивністю забарвлення розчину можна визначити концентрацію тієї чи іншої речовини в розчині. Метод заснований на властивості забарвленого розчину поглинати світло певної довжини хвилі, що проходить через нього. Зниження інтенсивності світла при проходженні його через

розчин тим більше, чим інтенсивніше забарвлений розчин і чим більший шар рідини, через який він проходить. Це вимірювання проводиться за допомогою спеціального оптичного приладу – фотоколориметра (рис.11).



Рисунок 11 – Зображення фотоколориметра КФК -3-01.

Принцип роботи фотоелектричного колориметра заснований на здатності фотоелемента перетворювати світлову енергію в електричну. Зміна світлового потоку, що проходить через кювету з кольоровою речовиною, регулюється зміною електричної потужності. Існує багато конструкцій фотоколориметрів. Усі вони оснащені освітлювачами, кюветами, фотоелементами та гальванометрами. Перевага методу – швидкість і простота, недолік – неточність.

Визначення азоту здійснили за допомогою титриметричного методу.

Титриметричний аналіз - це метод кількісного хімічного аналізу, який передбачає вимірювання точного об'єму розчину відомої концентрації (титранту), який використовується для взаємодії з аналітом [20]. Процедура титрування полягає в додаванні точно відомої концентрації розчину реагенту Т до розчину аналіту. Розчин реагенту Т точно відомої концентрації, який використовується для титрування в процедурі титрування, називається стандартним розчином або розчином для титрування або реагентом для титрування.

Стан системи, коли кількість доданого титранту дорівнює кількості аналізованої речовини, називається точкою еквівалентності або теоретичною кінцевою точкою титрування. Для визначення точки еквівалентності використовують різні індикатори або інструментальні методи. Раптова зміна кольору індикатора відповідає кінцевій точці титрування і, строго кажучи, не завжди відповідає точці еквівалентності.

Як аналітичний метод титрування має багато переваг. По-перше, висока швидкість і точність аналізу, що дозволяє визначати різні кількості речовин. По-друге, цей метод часто використовують для одночасного визначення кількох речовин у розчині. Ще однією перевагою є можливість автоматизації титрування.

РОЗДІЛ 3

ВИВЧЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ПРОЦЕСІВ ВИВІЛЬНЕННЯ ОСНОВНИХ КОМПОНЕНТІВ ДОБРИВА ДЛЯ ЖИВЛЕННЯ РОСЛИН

3.1. Аналіз структури та складу гранул NP добрив

Проведені нами роботи показали, що швидкість розчинення азотних компонентів у гранулах добрива залежить від щільності формування частинок фосфатовмісної оболонки. Змінюючи умови процесу її нанесення, можна створювати оболонки з різною проникністю.

Дослідження мікроструктури фосфатовмісного покриття дозволяє виявити пористу структуру самої оболонки та природу прошарку між оболонкою та внутрішньою частиною інкапсульованої частинки. Отримані мікрофотографії дозволяють вивчити розмір пор фосфатовмісних оболонок і визначити вплив складу пластифікатора на їх пористість.

Для оцінки якості фосфатовмісного покриття провели дослідження морфології зразку капсульованого NP добрива методом скануючої електронної мікроскопії за допомогою скануючого електронного мікроскопа SEO-SEM Inspect S50-B.

Структура інтерфейсу капсульованої гранули представлена на рис. 12.

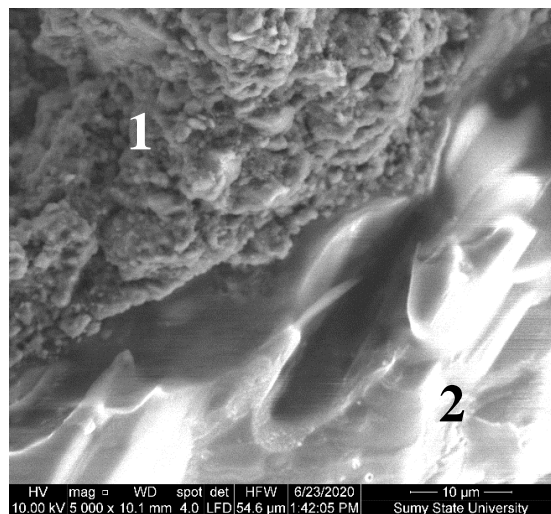


Рисунок 12 – Структура поверхні розділу гранул органічно-мінерального добрива:

1- ядро гранули; 2 – оболонка гранули

Морфологічний аналіз оболонки гранул дозволив зробити такі висновки [10]:

- нанопориста структура однорідна по всій поверхні оболонки, що становить 65%;
- неоднорідна товщина оболонки на різних ділянках частинки, що вимагає додаткових досліджень і корекції параметрів процесу;
- морфологія пористої структури: прямі та вигнуті нанопори, глибина яких коливається від 0,1 до 0,2 товщини оболонки;
- пори утворюють добре розвинену структуру по всій товщині оболонки, з'єднані між собою на різній глибині (товщині) оболонки;
- наявність певної кількості «механічної» пористості на поверхні корпусу, яка могла утворитися під час висихання зразка;
- наявність такої пористості призводить до необхідності дослідження термодинамічних властивостей процесу сушіння.

Аналіз елементного складу (рис. 13) показує зростання C і N у напрямку ядра гранули. Ядро гранули містить O, Al, Si, P, K, Ca, Fe, Mg, S, Na. На межі розділу між ядром гранули та оболонкою збільшилася кількість O, Si, P, Mg, Na порівняно з кількістю елементів в оболонці. Кількість Al, K, Ca, Fe, S зменшувалася від верхньої частини поверхні до межі розділу. У внутрішньому шарі відсутні такі елементи, як Al, P, K, Fe, Mg, S, Na [10].

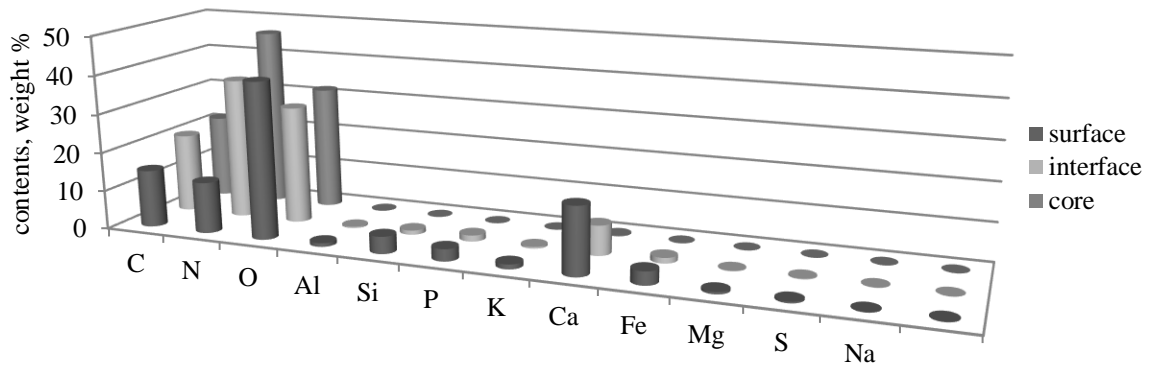


Рисунок 13- Елементний склад гранул органо-мінерального добрива: загальна характеристика зміни складу гранули від оболонки до ядра

3.2. Вплив рН середовища на процес розчинення комплексних NP добрив у модельних розчинах

Тривалість ефекту добрив та їх стабільності можна визначити за допомогою дослідження їхньої розчинності.

3.2.1. Визначення розчинності добрив

Для дослідження тривалості ефекту добрив було взято три наважки одного виду інноваційного капсульованого NP добрива на основі карбаміду та три наважки капсульованого амофосу, в кількості приблизно 1 г, які помістили в колби на 50 мл та додали в першу колбу – 20 мл підкисленого р-ну зі значенням рН – 1,5; в другу – 20 мл дистильованої води (рН –6), в третю – 20 мл лужного розчину (рН – 12) і перемішували колби впродовж 10 хвилин.



Рисунок 14 – Отриманні розчини для розчинення добрив

pH отриманих розчинів з більшою точністю визначили користуючись рН-метром (рис.15). Після чого розчини відфільтрували через попередньо зважені фільтри (рис.16). Фільтрат залишили зберігатись для подальшого визначення масової частки азоту та фосфору, що вивільнилися в розчин з гранул. Фільтр, на якому залишилося нерозчинене добриво поміщали в сушильну шафу і витримали 30 хвилин при температурі 60°C. Потім фільтр з осадом охолодили та зважили. Для порівняння з новітніми добривами і виявлення їх переваг було обрано зразок добрива капсульованого амофосу. Для цього добрива провели аналогічний аналіз, як для NP добрива.



Рисунок 15 – Визначення рН розчинів рН-метром



а.



б.

Рисунок 16 – Зважування фільтрів на аналітичних терезах (а) та розчинення добрив (б)

Таблиця 4 – Отриманні дані експерименту «Визначення розчинності добрив»

Зразок	Номер колби	pH (розчину)	m (наважки), г	m (фільтру), г	m (фільтру з осадом), г	m (осаду), г
Карбамід	1	1,5	1,1493	0,9113	1,4635	0,5522
	2	6	1,0421	0,8988	1,4198	0,5210
	3	12	1,0554	0,8928	1,4409	0,5481
Амофос	4	1,5	0,9989	0,9608	1,1078	0,1470
	5	6	1,0036	0,9408	1,1043	0,1635
	6	12	1,0173	0,9954	1,1699	0,1745

Масову частку нерозчинного компоненту добрива розраховували за формулою:

$$w = \frac{m \cdot 100\%}{M}, \quad (3.1)$$

де m - маса осаду (г); M – маса наважки, взятої для експерименту (г).

Визначення масової частки нерозчинного компоненту добрива за формулою 3.1:

$$w(\text{№1}) = \frac{0,5522 \cdot 100\%}{1,1493} = 48,05 \%,$$

$$w(\text{№2}) = \frac{0,5210 \cdot 100\%}{1,0421} = 49,99 \%,$$

$$w(\text{№3}) = \frac{0,5481 \cdot 100\%}{1,0554} = 51,93 \%;$$

$$w(\text{№4}) = \frac{0,1470 \cdot 100\%}{0,9989} = 14,72\%;$$

$$w(\text{№5}) = \frac{0,1635 \cdot 100\%}{1,0036} = 16,29\%;$$

$$w(\text{№6}) = \frac{0,1745 \cdot 100\%}{1,0173} = 17,15\%.$$

Масову частку розчинного компоненту добрива визначали за формулою 3.2:

$$w(\text{р. к.}) = 100\% - w(\text{н. к.}), \quad (3.2)$$

де $w(\text{р.к.})$ - масова частка розчинного компоненту добрива (%); $w(\text{н.к.})$ - масова частка нерозчинного компоненту добрива (%).

Визначення масової частки розчинного компоненту добрива за формулою 3.2:

$$w(\text{№1}) = 100\% - 48,05\% = 51,95\%,$$

$$w(\text{№2}) = 100\% - 49,99\% = 50,01\%,$$

$$w(\text{№3}) = 100\% - 51,93\% = 48,07\%;$$

$$w(\text{№4}) = 100\% - 14,72\% = 85,28\%;$$

$$w(\text{№5}) = 100\% - 16,29\% = 83,71\%;$$

$$w(\text{№6}) = 100\% - 17,15\% = 82,85\%.$$

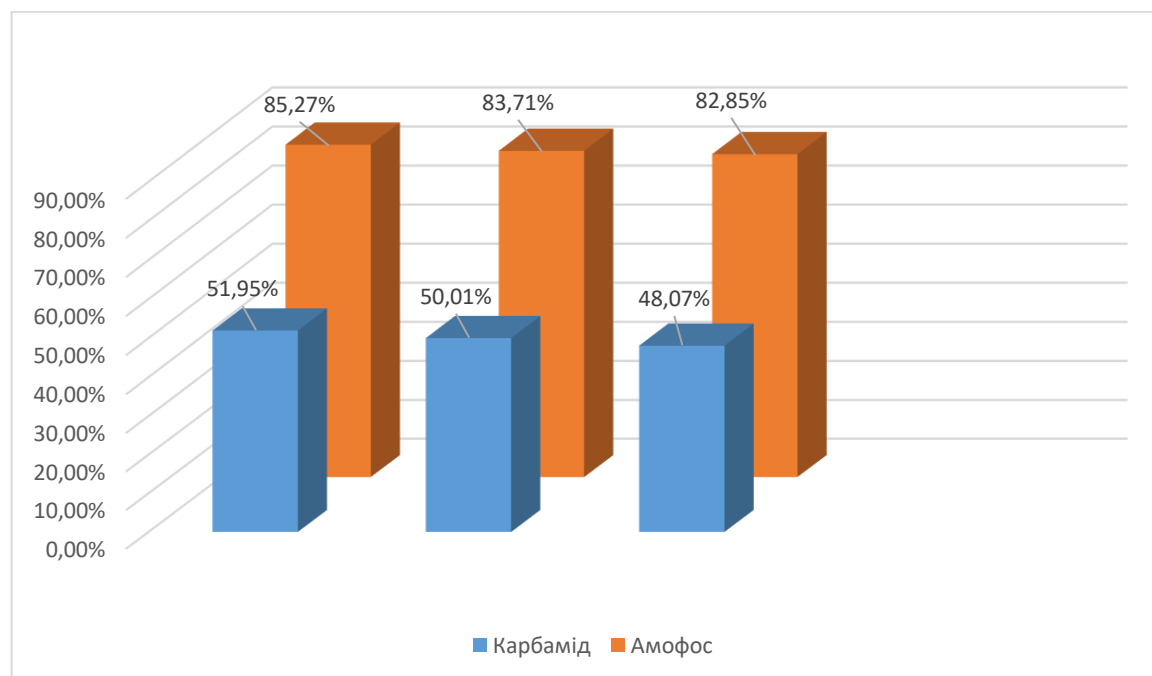


Рисунок 17 - Масові частки розчинного компоненту добрива в розчинах з відповідним значенням рН- 1,5; 6; 12.

Найбільшу розчинність виявив зразок в першій колбі - в розчинні з кислим середовищем, а найменшу – в розчинні з лужним середовищем. Це пояснюється тим, що розчинність твердих речовин також підкоряється правилу «подібне розчиняється в подібному». Для процесів розчинення багатьох твердих речовин велике значення має полярність молекул. Чим полярність молекул більша, тим менша енергія витрачається на руйнування структури розчиненої речовини, й тим

розчинність більша. Основним компонентом гранули досліджуваних новітніх добрив є карбамід, а розчин в першій колбі складається з води та сірчистого ангідриду. Сечовина має полярну молекулу, отже добре розчинна в полярних розчинниках (воді, рідкому аміаку та сірчистому ангідриді), при зниженні полярності розчинника розчинність падає. Таким чином можна виявити залежність: чим більш кисле середовище, тим більша розчинність капсульованого добрива на основі карбаміду. Проте, добриво, що має меншу розчинність буде довше затримуватися в ґрунті і повільніше вимиватиметься водою. Що стосується амофосу, то він також в кислому середовищі проявляє найбільшу розчинність, а в лужному та нейтральному розчиняється гірше. Амофос має формулу - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, за наявності вологи у ґрунті швидко дисоціює на іони NH_4^+ та H_2PO_4^- , які добре засвоюються рослинами. Реакція ґрунтового розчину змінюється на слабокислу, тому амофос – гарний вибір для нейтральних та лужних ґрунтів.

3.3. Вивчення кінетики вивільнення фосфору та азоту в модельних розчинах при різних рН середовища.

Для того щоб зрозуміти яка кількість P_2O_5 з добрива вивільнюється в ґрунт необхідно провести кількісний аналіз отриманого фільтрату. Для цього нами було проведено дослідження розчинності добрив фотоколориметричним методом.

3.3.1. Кількісне визначення вивільненого P_2O_5

Для експерименту відібрали по 5 мл фільтратів (з шести проб двох зразків добрив – карбаміду та амофосу), отриманого в досліді «Визначення розчинності добрив», додали 10 мл дистильованої води та 2 мл HCl (1:1). Кип'ятили отримані розчини протягом 5 хв. Після охолодження додали реактив на фосфати та розбавили дистиллятом до мітки (рис.18).



Рисунок 18 – Колби зі стандартним розчином та проби для визначення P_2O_5

Наступним кроком провели вимірювання оптичної густини стандартного розчину за допомогою спектрофотометра КФК-3-01 з довжиною хвилі 440 нм та кюветою 10 мм. Густина стандартного розчину становить 0,2 г/мл (рис. 19). Для визначення вмісту P_2O_5 в карбаміді та амофосі готували два стандартні розчини, оскільки для амофосу необхідно було провести подвійне розведення.



Рисунок 19 – Вимірювання оптичної густини за допомогою спектрофотометра КФК-3-01

Таблиця 5 – Значення оптичної густини стандартних р-нів

	Карбамід				Амофос			
	1	2	5	8	10	12,5	15	17,5
V(стандартного розчину), мл								
Оптична густина	0,032	0,058	0,140	0,221	0,134	0,188	0,250	0,306

За отриманими даними побудували графіки залежності оптичної густини від об'єму стандартного розчину і за градуовальними графіками визначили кількість P_2O_5 в пробі (мг).

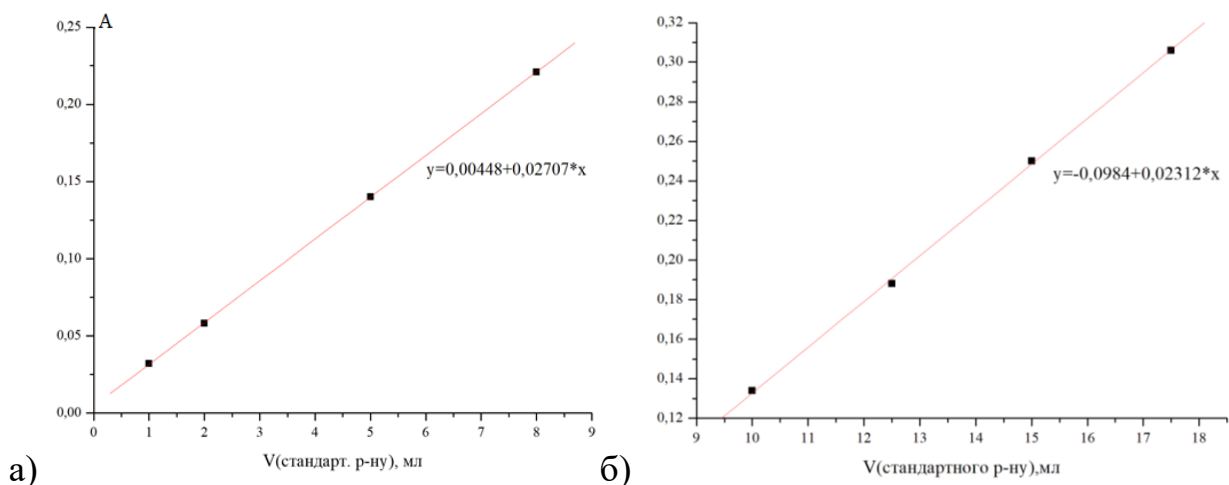


Рисунок 20 - Градувальні графіки, для визначення P_2O_5 в пробах фільтрату:
а) карбаміду; б) амофосу.

а) Рівняння прямої для карбаміду: $y = 0,00448 + 0,02707 \cdot x$

б) Рівняння прямої для амофосу: $y = -0,0984 + 0,02312 \cdot x$

Підставивши значення оптичної густини замість у знайдемо x – об'єм P_2O_5 .

Таблиця 6 - Значення оптичної густини для проб розчинів з різним рН

рН	Карбамід			Амофос		
	1,5	6	12	1,5	6	12
№ колби	1 а	2 а	3 а	1 б	2 б	3 б
Оптична густина	0,247	0,017	0,015	0,144	0,140	0,145

Розрахунок об'єму P_2O_5 за градувальним графіком:

1) $0,247 = 0,00448 + 0,02707 \cdot x$, $x = 8,959$ мл

2) $0,017 = 0,00448 + 0,02707 \cdot x$, $x = 0,462$ мл

3) $0,015 = 0,00448 + 0,02707 \cdot x$, $x = 0,389$ мл

4) $0,144 = -0,0984 + 0,02312 \cdot x$, $x = 10,48$ мл

5) $0,140 = -0,0984 + 0,02312 \cdot x$, $x = 10,31$ мл

6) $0,144 = -0,0984 + 0,02312 \cdot x$, $x = 10,48$ мл

Масову частку у відсотках загальних фосфатів в перерахунку на P_2O_5 , що вивільнився у розчин обчислили за формулою:

$$w(P_2O_5) = \frac{(V(P_2O_5) \cdot \rho(\text{стандарт. р-ну})) \cdot (20 + m(\text{наважки})) \cdot 100}{m(\text{наважки}) \cdot V(\text{аліквоти}) \cdot 1000}, \quad (3.3)$$

Розрахунок масової частки загальних фосфатів в перерахунку на P_2O_5 , що вивільнився у розчин за формулою 3.3:

$$w(N\text{№}1) = \frac{(8,959 \cdot 0,2) \cdot (20 + 1,1493) \cdot 100}{1,1493 \cdot 5 \cdot 1000} = 0,659\%,$$

$$w(N\text{№}2) = \frac{(0,462 \cdot 0,2) \cdot (20 + 1,0421) \cdot 100}{1,0421 \cdot 5 \cdot 1000} = 0,037\%,$$

$$w(N\text{№}3) = \frac{(0,389 \cdot 0,2) \cdot (20 + 1,0554) \cdot 100}{1,0554 \cdot 5 \cdot 1000} = 0,031\%;$$

$$w(N\text{№}4) = \frac{(10,48 \cdot 0,2) \cdot (20 + 0,9989) \cdot 50 \cdot 100\%}{0,9989 \cdot 5 \cdot 1000} = 0,44\%;$$

$$w(N\text{№}5) = \frac{(10,31 \cdot 0,2) \cdot (20 + 1,0036) \cdot 50 \cdot 100\%}{1,0036 \cdot 5 \cdot 1000} = 0,43\%;$$

$$w(N\text{№}6) = \frac{(10,48 \cdot 0,2) \cdot (20 + 1,0173) \cdot 50 \cdot 100\%}{1,0173 \cdot 5 \cdot 1000} = 0,43\%;$$

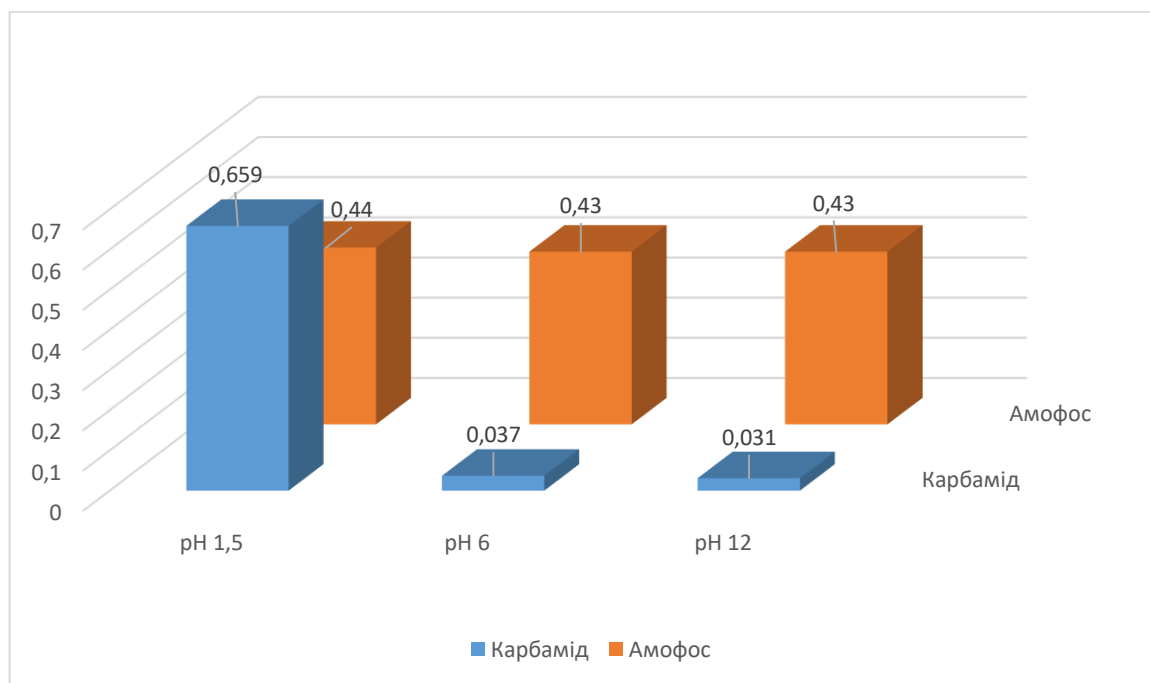


Рисунок 21 – Масові частки вивільненого P_2O_5 зі зразків добрива на основі карбаміду та амофосу в розчинах з різним рН.

За одержаними розрахунками найбільша частка P_2O_5 в розчині виявилася в колбі 1 а (з карбамідом) та 1б (з амофосом) - в кислому середовищі. Однак, через різну розчинність цих двох зразків добрив кількісний вміст вивільненого P_2O_5 в

розчині різний, з капсульованого амофосу фосфору вивільняється у розчин з нейтральним та лужним середовищем більше ніж з добрива на основі карбаміду. Тобто в кислому середовищі вивільнення фосфору йде краще і швидше. Чим більш кисле середовище тим більша концентрація вивільненого фосфору буде у ґрунті. Це явище пов'язане з тим, що умовою для гарного засвоєння фосфору є оптимальне значення рН ґрунту – від 5,5 до 7,0. За межами цього діапазону доступний фосфор швидко розкладається і тимчасово не може використовуватися рослинами. Порівняно з іншими елементами він малорухливий у ґрунті. Він міцно зв'язується з частинками ґрунту, а при неправильному діапазоні рН швидко переходить у нерозчинну у воді форму. Тому навіть за оптимальних умов його засвоєння не перевищує 30%.

Для визначення кількості азоту, що вивільнилася з добрива в ґрунт необхідно провести кількісний аналіз фільтрату, утвореного внаслідок розчинення зразка добрива на розчинність добрива титриметричним методом.

3.3.2. Кількісне визначення вивільненого азоту

а) з гранульованого добрива на основі карбаміду

Для визначення кількості вивільненого азоту до 10 мл аліквоти фільтрату додали 5 мл H_2SO_4 (96%), закрити воронкою для запобігання випаровування азоту (рис.22) і нагріли до припинення бурхливого виділення бульбашок вуглекислого газу та появи білих парів сульфатної кислоти.

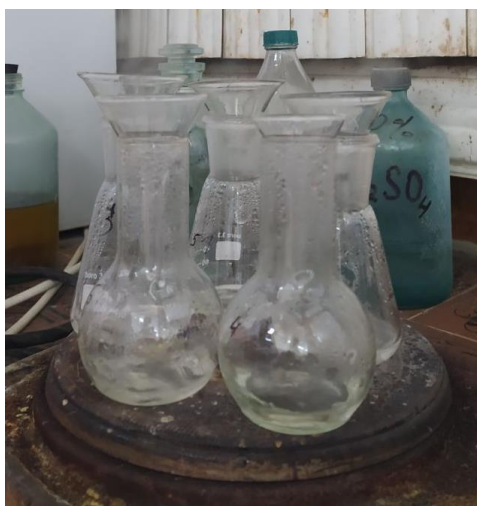


Рисунок 22 – Нагрівання розчину, що складається з аліквоти фільтрату та сульфатної кислоти

Далі вміст колби охолодили до кімнатної температури, додали 50 мл води та 2 краплі розчину індикатора метилового червоного (рис. 23 а). Надлишок кислоти нейтралізували розчином натрій гідроксиду (5 моль/дм^3) до зміни рожевого забарвлення розчину на жовтий (рис. 23 б). По краплям додали розчин $0,5 \text{ моль/дм}^3$ сульфатної кислоти до появи рожевого відтінку і дотитрували розчином $0,1 \text{ моль/дм}^3$ NaOH до появи жовто-помаранчевого забарвлення (рис. 23 в). До нейтралізованого розчину додали 40 мл розчину формаліну, 5 крапель змішаного індикатору. Виділену кислоту відтитрували розчином 1 моль/дм^3 NaOH до появи малинового забарвлення та визначили об'єм титранту.



А.



Б.



В.

Рисунок 23 – Забарвлення розчину, після додавання індикатору метилового червоного (а), після нейтралізації розчином натрій гідроксиду (б), після додавання сульфатної кислоти та титрування NaOH

Отриманні значення об'єму титранту:

$$V(\text{№1})=0,4 \text{ мл}$$

$$V(\text{№2})=0,5 \text{ мл}$$

$$V(\text{№3})=0,6 \text{ мл}$$

Масову частку азоту, що вивільнився у розчин обчислили за формулою:

$$w(\text{азоту}) = \frac{V(\text{NaOH}) \cdot T \cdot k \cdot (20 + m(\text{наважки})) \cdot 100\%}{m(\text{наважки}) \cdot V(\text{аліквоти})}, \quad (3.4)$$

Розрахунок масової частки азоту, що вивільнився у розчин:

$$w(\text{№1}) = \frac{0,4 \cdot 1,0528 \cdot 0,007 \cdot (20 + 1,1127) \cdot 100\%}{1,1127 \cdot 10} = 0,56\%,$$

$$w(\text{№2}) = \frac{0,5 \cdot 1,0528 \cdot 0,007 \cdot (20 + 1,0421) \cdot 100\%}{1,0421 \cdot 10} = 0,74\%,$$

$$w(\text{№3}) = \frac{0,6 \cdot 1,0528 \cdot 0,007 \cdot (20 + 1,0554) \cdot 100\%}{1,0554 \cdot 10} = 0,88\%.$$

б) з гранульованого амофосу

Визначення кількості вивільненого азоту в гранульованому амофосі проводили хлораміновим методом. Для цього відібрали наважки масою приблизно 1 г амофосу, помістили в мірну колбу ємністю 250 см³, додали 10 см³ розчину HCl та кип'ятили протягом 5 хвилин. Після охолодження розбавили дистильованою водою до мітки та перемішали.

Наступним кроком взяли 10 см³ отриманого розчину та перенесли в колбу ємністю 250 см³ та нейтралізували розчином NaOH в присутності 2 крапель метилового оранжевого до зміни забарвлення в жовтий колір, додали 10 см³ буферного розчину, перемішали та додали 5 см³ розчину хлораміну. Колбу закрили кришкою і залишили на 15 хвилин.

Після цього додали 5 см³ розчину KI, 10 см³ р-ну H₂SO₄, закрили пробками та залишили в темному місці на 5 хвилин. Далі отриманий р-н відтитрували р-ном

тіосульфату натрія в присутності 0,5 см³ р-ну крохмалю, який додали в кінці титрування після появи слабо-жовтого забарвлення. Титрування проводили до знебарвлення р-ну.

Масову частку азоту, що вивільнився у розчин обчислили за формулою:

$$w(\text{азоту}) = \frac{(V_0 - V_{\text{проби}}) \cdot 0,000467 \cdot (m + 20) \cdot 100}{m \cdot 1}, \quad (3.5)$$

де V_0 - об'єм титранту витрачений на титрування контрольної проби - спеціально приготована проба, де є все окрім досліджуваної речовини (см³); $V_{\text{проби}}$ - об'єм титранту витрачений на титрування проби зразка (см³); 0,000467 – маса азоту, що відповідає 1 см³ р-ну тіосульфату натрія концентрації 0,1 моль/дм³; m - маса наважки (г).

Розрахунок масової частки азоту, що вивільнився у розчини з рН 1,5 (№4), рН 6 (№5), рН 12 (№6).

$$w(\text{№4}) = \frac{(32,2 - 21,9) \cdot 0,000467 \cdot (0,9989 + 20) \cdot 100}{0,9989 \cdot 1} = 10,11\%;$$

$$w(\text{№5}) = \frac{(32,2 - 22,9) \cdot 0,000467 \cdot (1,0036 + 20) \cdot 100}{1,0036 \cdot 1} = 9,09\%;$$

$$w(\text{№6}) = \frac{(32,2 - 22,1) \cdot 0,000467 \cdot (1,0173 + 20) \cdot 100}{1,0173 \cdot 1} = 9,75\%.$$

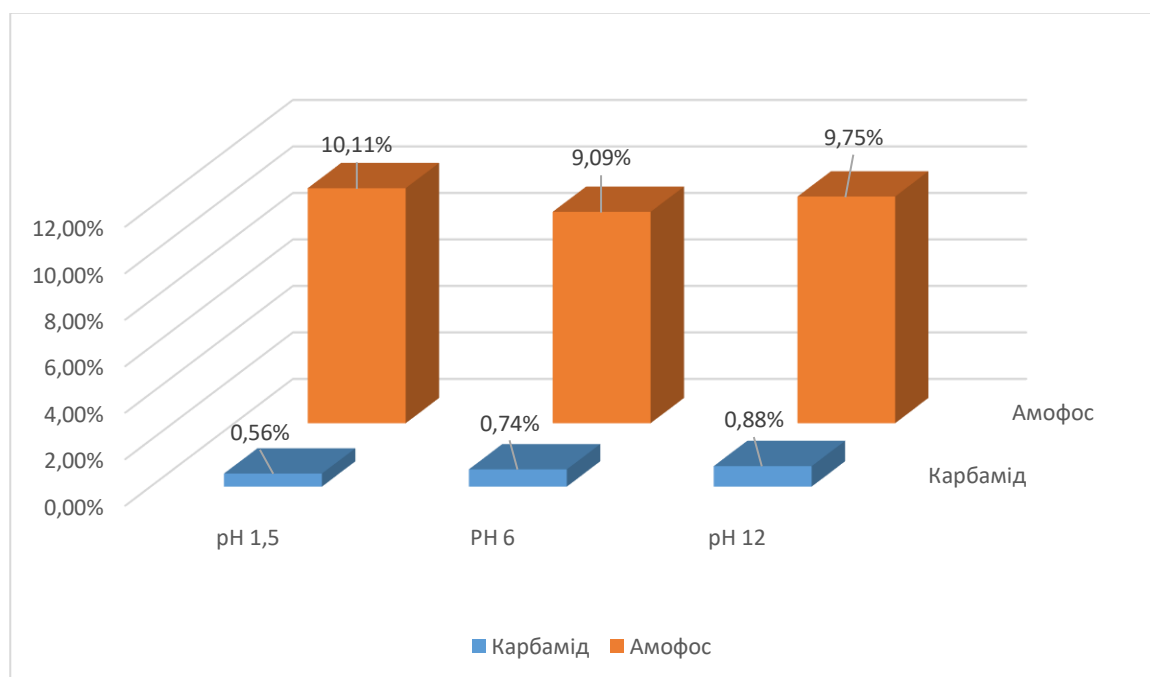


Рисунок 24 – Масові частки вивільненого азоту зі зразків добрива на основі карбаміду та амофосу в розчинах з різним рН.

Одержані розрахунки показали, що найбільша частка вивільненого азоту в розчині для карбаміду виявилася в лужному середовищі. Тобто в лужному середовищі вивільнення азоту відбувається активніше. Зі зростанням рН кількість азоту, що переходить в ґрунт зростає. Це пояснюється тим, що у ґрунтах з рН нижче 7,5 сповільнюється вивільнення азоту і перетворення амонійної форми в нітратну. Оптимальний рН для утворення нітратів складає 6-7. Фактична пауза в процесі нітрифікації спостерігається в ґрунтах з рН нижче 5,5. Коли рН ґрунту перевищує 7, азот може витрачатися у вигляді аміаку. Однак, для амофосу лінійна залежність не справджується, так як найбільший вміст вивільненого азоту в розчині виявився в кислому середовищі, а найменший в лужному. Це обґрунтовується тим, що при внесенні в ґрунт основний компонент добрива, однозаміщений моноамонійфосфат ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), дисоціює в ґрунтового розчині на іон амонію – NH_4^+ , фосфат-іони – H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} і PO_4^{3-} . Іон амонію вступає в обмінні реакції з катіонами ґрунтового поглинаючого комплексу. Тому в кислому середовищі вивільнення азоту в амофосі відбувається активніше.

3.3.3. Порівняння вмісту розчинених компонентів з капсульованих карбаміду та амофосу.

Для того, щоб оцінити швидкість та якість вивільнення поживних елементів з ядра добрив, провели розрахунок відношення вивільненого компоненту з розчиненого добрива до вмісту компоненту у добриві.

З попередніх досліджень були взяті дослідженні масові частки компонентів [20]:

Зразок №1 представлений інкапсульованою гранулою карбаміду з фосфатвмісним покриттям із застосуванням пластифікатора гумату кальцію.

Міцність гранул - 2,1 МПа. Хімічний склад добрива: вміст азоту – 23,8 %, P_2O_5 – 7,2 %.

Зразок №2 представлений капсульованим амофосом, основним компонентом ядра гранули є однозаміщений фосфат амонію з домішкою двоаміщеного фосфату амонію. Хімічний склад добрива: вміст азоту – 11,4 %, P_2O_5 – 50,7 %.

Так як кислотність в ґрунтах Сумської області коливається від 5 до 7,5, для розрахунку було взято значення вивільненого компоненту з добрива при рН 6.

Таблиця 7 – Кількісний вміст компонентів в добривах та їх вивільнена частка

	Хімічний склад			
	P_2O_5 , %	P_2O_5 , % вив.	N, %	N, %, вив.
Зразок №1	7,2	0,037	23,8	0,74
Зразок №2	50,7	0,43	11,4	9,09

Для визначення масової частки нерозчинного компонента скористалися формулою:

$$w(\text{н. к.}) = w(\text{заг.}) - w(\text{вив.}), \quad (3.6)$$

де $w(\text{заг.})$ – масова частка загального вмісту компоненту в добриві (%);

$w(\text{вив.})$ – масова частка вивільненого компоненту з добрива.

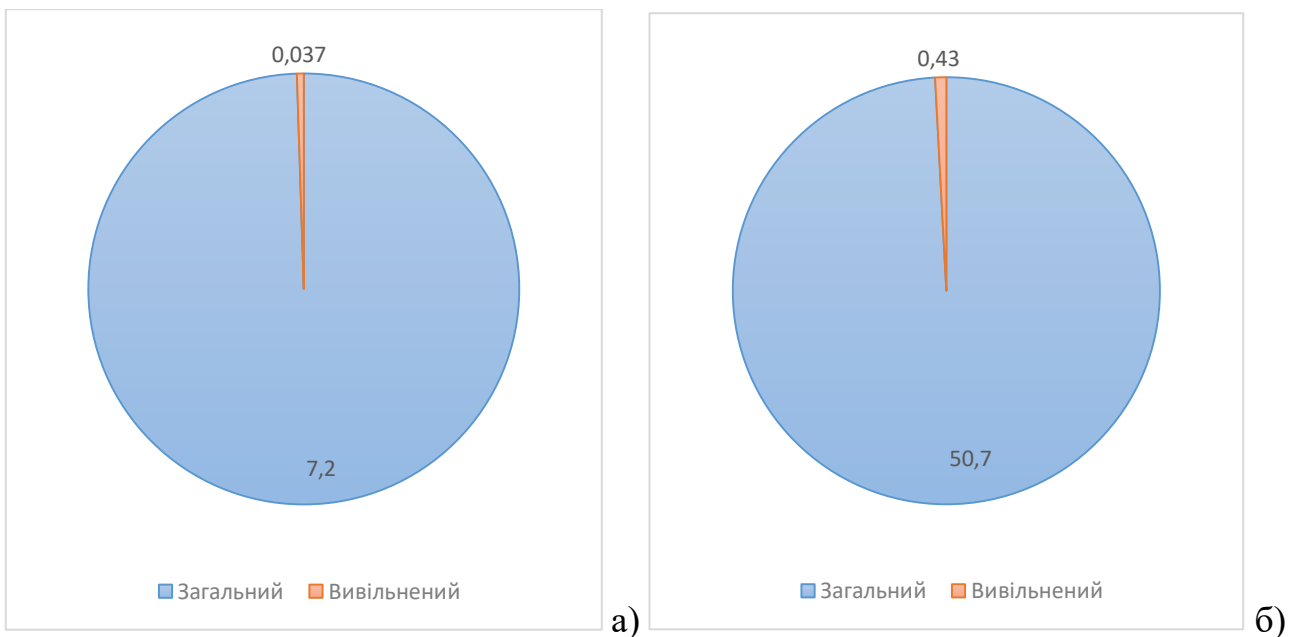


Рисунок 25 – Відношення масової частки вивільненого P_2O_5 , % до масової частки нерозчинного вмісту: а) зразок №1; б) зразок №2.

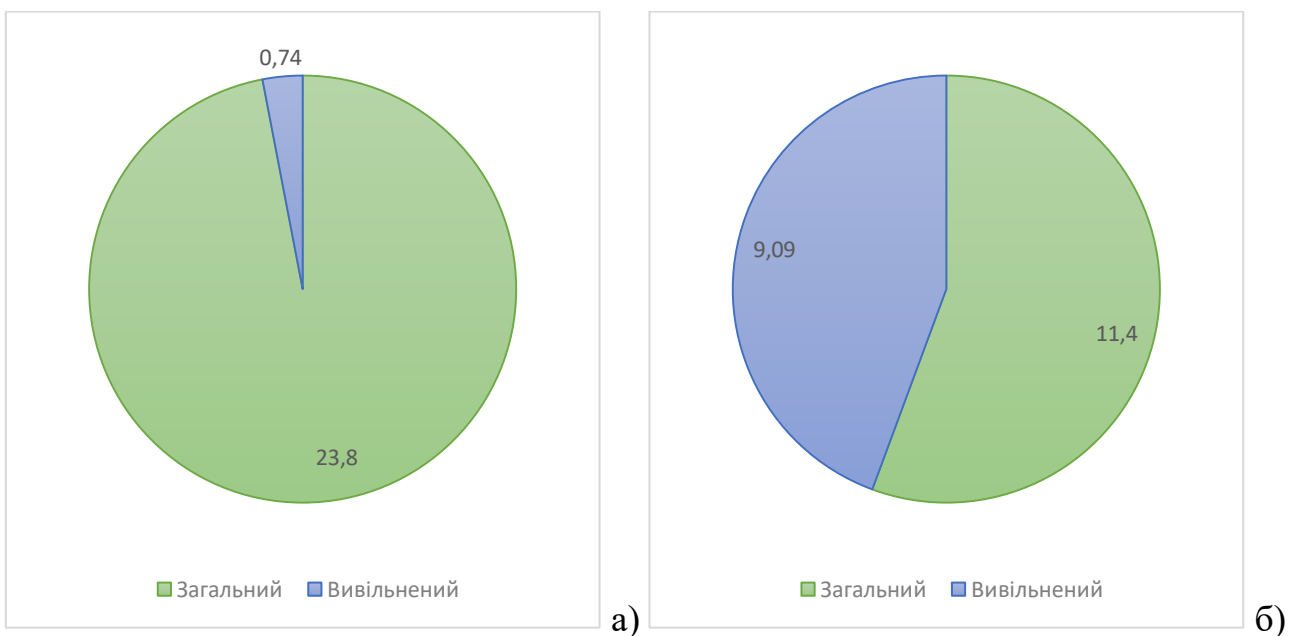


Рисунок 26 – Відношення масової частки вивільненого N, % до масової частки нерозчинного вмісту: а) зразок №1; б) зразок №2.

Проведені розрахунки показали, що вивільнення фосфору у вигляді P_2O_5 відбувається повільно та в межах норми для обох зразків – інноваційного капсульованого NP добрива на основі карбаміду та капсульованого амофосу.

Однак, вивільнення азоту для досліджуваних зразків значно відрізняється. З капсульованого карбаміду вивільнення азоту відбувається значно повільніше, що дає змогу рослинам засвоювати його, проте капсульований амофос вивільняє азот дуже швидко, таким чином завдаючи деструктивного впливу на навколишнє середовище та потраплянню забруднюючих речовин у ґрунт.

ВИСНОВКИ

Задля вирішення проблеми забруднення навколишнього середовища компонентами мінеральних азотних добрив нами було запропоновано використовувати екологічну інновацію - капсульоване мінеральне добриво пролонгованої дії, за допомогою якого можна регулювати швидкість і кількість добрив, що вносяться в ґрунт з капсули, залежно від ґрунтово-кліматичних умов.

Вивчення кінетики розчинення комплексних капсульованих організо-мінеральних NP добрив та амофосу в модельних розчинах було проведено при трьох значеннях рН середовища: 1,5; 6; 12. Задля виявлення залежності швидкості розчинення добрив від кислотності середовища було обрано найбільше, середнє та найменше можливе значення рН, тому обрані значення для дослідження не співпадають із істинними рН ґрунтів Сумської області.

Проведені дослідження інноваційних NP добрив показали, що процес розчинення ядра гранул відбувається повільніше в лужному середовищі. Це пояснюється складом ядра гранули, основним компонентом якого є сечовина, яка має полярну молекулу і повільніше взаємодіє з середовищем, молекули якого менш полярні, ніж в кислому середовищі. Також були проведені дослідження класичних капсульованих добрив, на прикладі амофосу. З отриманих даних було виявлено, що в кислому середовищі амофос також проявляє найбільшу розчинність, а в лужному та нейтральному розчиняється гірше. Так як реакція ґрунтового розчину змінюється на слабокислу, амофос є гарним вибором для нейтральних та лужних ґрунтів.

За допомогою аналізу мікроструктури фосфатовмісного покриття методом скануючої електронної мікроскопії було досліджено що перевагами отриманих добрив з точки зору розчинення гранул є однорідність нанопористої структури по всій поверхні оболонки; добре розвинена структура пор по всій товщині оболонки. Однак, серед недоліків даних NP добрив є неоднорідна товщина оболонки на різних ділянках частинки, що вимагає додаткових досліджень і корекції параметрів

процесу та наявність певної кількості «механічної» пористості на поверхні корпусу, наявність якої призводить до крихкості гранул і потребує дослідження термодинамічних властивостей процесу сушіння.

Аналіз елементного складу за допомогою енергодисперсійного спектрометра EDS показав, що окрім азоту та фосфору ядро гранули іноваційних добрив містить наступні мікро та макроелементи, необхідні для росту та живлення рослин: O, Al, Si, P, K, Ca, Fe, Mg, S, Na.

Дослідження кінетики вивільнення фосфору та азоту дозволило отримати залежність швидкості вивільнення елементів живлення з гранул досліджуваних добрив від кислотності ґрунту. Таким чином, найбільша частка вивільненого P_2O_5 в розчині при розчиненні добрив на основі карбаміду виявилася в кислому середовищі, а найбільша кількість розчиненого азоту – в лужному розчині. На противагу, амофос показав протилежні значення. Таким чином найбільший кількісний вміст вивільненого P_2O_5 та азоту в розчині був в кислому середовищі, що пояснюється взаємодією йонів моноамонійфосфату, який є основою амофосу з катіонами ґрунтового поглинаючого комплексу. Тому в кислому середовищі вивільнення азоту в амофосі відбувається активніше.

На відміну від іноваційних капсульованих NP добрив, амофос має основний недолік - масова частка засвоюваного фосфору має значне перевищення над часткою загального фосфору. Це значно обмежує застосування амофосу, оскільки ідеальне співвідношення азоту і фосфору в добриві має дорівнювати одиниці або вміст азоту має бути більше фосфору.

Отримані результати дослідження свідчать про можливість використання досліджуваних комплексних органо-мінеральних NP добрив на основі карбаміду в ґрунтах Сумської області, оскільки умови застосування даних добрив збігаються з агротехнічними властивостями ґрунтів цього регіону: зокрема кислотність

ґрунтів, яка коливається від 5 до 7,5. Таким чином, процес розчинення досліджуваних добрив є контрольованим при цих значеннях рН ґрунту.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Malyuga Y. Efficiency of the use of slowly soluble ammophos on eroded soil under meliorative plantations. Kharkiv Bulletin. Series "Soil Science and Agrochemistry, Agriculture, Forestry". 1. 2005. p. 166-168.
2. Skrylnyk Y. Organo-mineral fertilizers: prospects for their application. Proposal. 12. 2010. p.68-70.
3. Ґрунти і рослинний світ України [Режим доступу: <https://vseosvita.ua/test/hrunty-i-roslynnyi-svit-ukrainy-179025.html>].
4. Кислотність ґрунту (pH). [Режим доступу <https://agrotest.com/article/kyslotnist-gruntu-ph/>].
5. Балюк С., Медведєв В., Мірошніченко М. Екологічний стан ґрунтів України//Український географічний журнал – 2012, №2.
6. Корнус А.О. Географічна оцінка родючості ґрунтів Сумської області. [Режим доступу: http://repository.sspu.sumy.ua/bitstream/123456789/603/1/Kornus_geographichna_ot_sinka.pdf].
7. Мартиненко В.М. Мікроелементи в ґрунтах Сумщини / В.М. Мартиненко, В.П. Сахно, В.В. Голоха // Вісник Сумського національного аграрного ун-ту. - 2004. - № 6 (9). - С. 119-123.
8. Мартиненко В.М. Динаміка основних показників родючості ґрунтів Сумщини та заходи щодо їх поліпшення / В.М. Мартиненко, С.Г. Міщай, О.О. Пономаренко, В.П. Іванов // Наук, праці Чорноморського держ. ун-ту імені Петра Могили. - 2008. - Т. 81. - Вип. 68. - С. 48-50.
9. Даниленко А.С., Горлачук В.В., В'юн В.Г., Песчанська І.М., Сохнич А.Я. Управління відтворенням і збереженням родючості ґрунту у контексті сталого розвитку природокори-стування. - Миколаїв: Вид-во ПП "Іліон", 2003. - 39 с.

- 10.** Artyukhov A.E., Vakal S.V., Yanovska A.O., Shkola V.Y., Vakal V.S., Yarova T.Y. The Investigation of Nanoporous Structure Morphology and Elemental Composition of Organo-mineral Fertilizer Granules. Journal of nano- and electronic physics: Vol. 12. No 6, 2020. DOI: 10.21272/jnep.12(6).06039.
- 11.** Острога Р.О. Процес покриття гранул мінеральних добрив органічною суспензією. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук. 2014 [Режим доступу: https://essuir.sumdu.edu.ua/bitstreamdownload/123456789/36852/1/Disser_Ostroga.pdf]
- 12.** Азот – як необхідний елемент для живлення рослин. [Режим доступу: <https://agrotest.com/article/azot-yak-neobhidnyj-element-dlya-zhyvlennya-roslyn/>].
- 13.** «Недоступний» фосфор або як обрати фосфорне добриво. 2018. [Режим доступу: <https://www.agronom.com.ua/nedostupnyj-fosfor-yak-obraty-fosforne-dobryvo/>].
- 14.** Нагурський О.А., Гавриляк М.Я., Мальований М.С., Визначення проникності оболонки на основі композиції природний сорбент-лігнін . Екологічна безпека 1/2008(1). м. Львів.
- 15.** Що таке мінеральні добрива. [Режим доступу: https://lnzweb.com/blog/Shcho_take_mineral%CA%B9ni_dobryva].
- 16.** Хацевич О.М. Конспект лекцій з дисципліни «Хімія мінеральних добрив». Івано-Франківськ. 2018. [Режим доступу: <https://kc.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/11/2021/02/Lecture-Mineral-Fertilizers.pdf>].
- 17.** Пат. 43789 Україна, МПК C05G5/00. Гранульоване мінеральне добриво / С.М. Абрамов, М.С. Абрамова; власник С.М. Абрамов, М.С. Абрамова. – №u200904604; заявл. 08.05.2009; опубл. 25.08.2009.

18. Serhii Vakal, Anna Yanovska, Viktoriia Vakal, Artem Artyukhov, Viktoriia Shkola, Tetiana Yarova, Valerii Dmitrikov, Jan Krmela, Myroslav Malovanyu. Minimization of Soil Pollution as a Result of the Use of Encapsulated Mineral Fertilizers. Journal of Ecological Engineering. Volume 22, Issue 1, January 2021, pages 221–230 <https://doi.org/10.12911/22998993/128965>.

19. Яновська Г. О., Вакал С.В., Артюхов А.Є., Вакал В.С., Школа В.Ю., Максименко Б.О., Зеленський А.М., Скляр В.І., Рудавіна Н.М. Процес формування нових екологічно безпечних добрив пролонгованої дії на основі сировини фосфоритових родовищ: звіт з досліджень виконання держбюджетної науково-дослідної розробки: Суми, 2020.

20. Ярова Т. Дослідження капсульованих органо-мінеральних НРК-добрив фізико-хімічними методами аналізу. Курсова робота з дисципліни: «Фізико-хімічні методи аналізу». Суми, 2022.

21. Центр колективного користування науковим обладнанням «Лабораторія матеріалознавства геліоенергетичних, сенсорних та наноелектронних систем» [Режим доступу: <https://sumdu.edu.ua/uk/science/science-info/scientific-infrastructure/scientific-centers-collective-use/ccse.html>].