

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

КРИЛОВА ГАЛИНА ВАСИЛІВНА

УДК 502.56/568:631.812.12

ДИСЕРТАЦІЯ
ЕКОБЕЗПЕЧНА УТИЛІЗАЦІЯ ПОБУТОВИХ ПЛАСТИКОВИХ
ВІДХОДІВ В ТЕХНОЛОГІЯХ ІЗ ЗАВЕРШАЛЬНИМ БІОРОЗКЛАДОМ

101 – Екологія

10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

_____ / Г.В.Крилова /

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: Нагурський Олег Антонович, д.т.н., професор

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

Львів – 2022

АНОТАЦІЯ

Крилова Г.В. Екобезпечна утилізація побутових пластикових відходів в технологіях із завершальним біорозкладом. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 101 «Екологія». – Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2022.

В дисертаційному дослідженні розв'язане актуальне науково-практичне завдання: зниження рівня забруднення довкілля пластиковими відходами утилізацією в технологіях отримання капсульованих мінеральних добрив.

Досліджені еколого-технологічні аспекти утилізації побутових відходів поліетилентерефталату та полістиролу у виробництві та застосуванні капсульованих мінеральних добрив. Встановлено, що основою технології утилізації відходів у виробництві капсульованих мінеральних добрив є можливість деградації полімерів під дією комплексу чинників зовнішнього середовища. Методом біоіндикації проведені експериментальні дослідження впливу проміжних продуктів розкладу матеріалу відпрацьованої полімерної оболонки на стан ґрунтового середовища під час її повної деградації, які показали безпеку для ґрунтового середовища мінеральних добрив, капсульованих оболонкою на основі відходів модифікованого поліетилентерефталату та полістиролу. За результатами цих досліджень встановлено, що застосування цих відходів у технологіях отримання капсульованих добрив можна розглядати як метод їх безпечної утилізації із завершальним біорозкладом.

Визначено природоохоронну ефективність впровадження технології утилізації пластикових відходів у виробництві та застосуванні капсульованих мінеральних добрив на основі аналізу життєвого циклу. Так, застосування капсульованих мінеральних добрив, за умови 1%-го зниження їх споживання,

дає позитивний екологічний ефект: на стадії виробництва аміачної селітри – зменшення використання аміаку (642 т), азотної кислоти (2358 т), електроенергії (75300 кВт), води (1500 м³), водяної пари (642 т); на стадії застосування - зменшення втрат у довілля складає 1500 т.

Проведені дослідження поводження із побутовими пластиковими відходами поліетилентерефталату та полістиролу показали технологічну можливість застосування їх у вигляді вторинних матеріальних ресурсів для створення екологічно безпечних капсульованих мінеральних добрив.

Реалізація усіх етапів технології безпечної утилізації цих відходів із завершальним біорозкладом полягає в тому, що спочатку відбувається збирання та сортування пластику з подальшою механічною та термічною обробкою, створення плівкоутворюючої композиції для капсульованих мінеральних добрив, використання капсульованих мінеральних добрив для живлення рослин з подальшим біорозкладом у ґрунтового середовищі.

Для капсулювання добрив використовували плівкоутворювальні композиції такого складу (мас. %): на основі ПС - вуглець чотирихлористий: 90,7-96,0; вторинний полістирол: 3,1-7,6; гідролізний лігнін: 0,9-1,7; на основі ПЕТФ - етилацетат: 90,0-95,0; модифікований поліетилентерефталат: 5,0-10,0. Під час капсулювання цим плівкоутворювачем з метою запобігання злипання частинок проводили періодичне опудрювання шару добрив твердою порошкоподібною сумішшю крохмалю та природного цеоліту у співвідношенні компонентів, мас. %: 50:50. Кількість суміші до маси плівки складала 0,5-1 мас. %.

Отримані основні технологічні параметри капсулювання добрив плівкоутворювальними композиціями на основі ПЕТФ та ПС. Досліджена гідродинаміка та теплообмін нанесення покриття на дисперсні матеріали. Для проведення експериментальних досліджень використовували апарат циліндричного типу періодичної дії.

Експериментально досліджені залежності втрат напору гранульованої нітроамофоски та аміачної селітри від швидкості псевдозріджувального повітря

за різної інтенсивності зрошення. За результатами аналізу теоретичних та експериментальних результатів отримані рівняння для розрахунку зміни гідравлічного опору шару матеріалу у стані псевдозрідження в умовах зрошення у залежності від витрати рідини та величини критерію Re_z . Отримані рівняння дають змогу розрахувати зміну гідравлічного опору шару гранульованої нітроамофоски та аміачної селітри у порівнянні із сухим.

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

У результаті проведених досліджень визначено значення технологічних параметрів капсулювання 1 кг мінерального добрива у розрахунку на 1% маси покриття до маси добрив: швидкість повітря псевдозрідження (м/с): аміачна селітра $w_{ac} = 5,59$; нітроамофоска $w_{наф} = 6,10$; коефіцієнти тепловіддачі від повітря до поверхні частинок, Вт/(м²К): аміачна селітра $\alpha_{ac} = 135,7$; нітроамофоска $\alpha_{наф} = 118,3$; витрата плівко утворювача, 10⁴кг/с·кг: аміачна селітра $P_{ac} = 13,41$; нітроамофоска $P_{наф} = 11,43$; час капсулювання, с: аміачна селітра $\tau_{ac} = 92$; нітроамофоска $\tau_{наф} = 107$.

Дослідження усіх етапів поводження із пластиковими відходами у процесі отримання та застосування капсульованих мінеральних добрив дало змогу цілісно сформулювати спосіб їх переробки із кінцевим біорозкладом.

Ключові слова: полімерні відходи, поліетилентерефталат, полістирол, утилізація, капсулювання добрив, біодеструкція.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

В яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Nagursky O. Study of the properties of anp fertilizer encapsulated with the use of modified waste of pet/O.Nagursky, M.Malovanyu, S.Sinelnikov, I.Tymchuk, G.Krylova. *Environmental problems*. Vol.5, № 1. – 2020. – P. 35-38.
2. Технологічні аспекти капсулювання нітроамофоски плівкою на основі модифікованого ПЕТФ/ О.А. Нагурський, І.С.Тимчук, М.С.Мальований, С.Д. Синельніков, Г.В. Крилова. *Науковий вісник НЛТУ України*. Т.30, №2 – 2020. – С. 77-82.
3. Nagursky O., Krylova H., Vasiichuk V., Kachan S., Dziurakh Y., Nahursky A., Paraniak N. Safety usage of encapsulated mineral fertilizers based on polymeric waste // *Ecological Engineering & Environmental Technology*. – 2022. – Vol. 23, iss. 1. – С. 156–161. (SciVerse SCOPUS).
4. Nahursky O., Krylova H., Vasiichuk V., Kachan S., Nahursky A., Paraniak N., Sabadash V., Malovanyu M. Utilization of household plastic waste in technologies with final biodegradation// *Ecological Engineering & Environmental Technology*. – 2022. – Vol. 23, iss. 4. – P. 94–100. (SciVerse SCOPUS).
5. Sabadash V., Gumnitsky J., Nowik-zajac A., Zawierucha I., Krylova G. Use of modified adsorbents to remove pesticides from wastewater // *Environmental Problems*. – 2022. – Vol. 7, № 2. – P. 103–108.

Які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. Мальований М. С., Крилова Г. В., Нагурський О. А. Екологічні аспекти застосування відходів ПЕТФ для капсулювання мінеральних добрив // VI-й Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю : збірник наукових праць, Україна, Вінниця, 20-22 вересня 2017 р. – 2017. – С.72.
7. Нагурський О., Крилова Г., Васійчук В., Качан С. Проблеми нагромадження та утилізації пластикових відходів // *Безпека життя і діяльності людини – освіта, наука, практика : матеріали XVI Міжнародної науково-методичної конференції БЖДЛ-2018, (25–27 квітня 2018 року, Львів, Україна)*. – 2018. – С. 203–204.

8. Нагурський О. А., Крилова Г. В., Качан С. І., Васійчук В. О. ПЕТ-вироби одноразового використання, застосування та утилізація // Безпека життя і діяльності людини – освіта, наука, практика : матеріали XVII Міжнародної науково-методичної конференції, м. Рівне, 18–19 квітня 2019 р. – 2019. – С. 124.
9. Нагурський О., Барабаш О., Крилова Г., Нагурський Н., Качан С., Васійчук В., Вічистий С. Екологічні проблеми органічного землеробства в концепції сталого розвитку // Сталий розвиток – стан та перспективи : матеріали II Міжнародного наукового симпозіуму SDEV'2020, 12–15 лютого 2020 року, Львів-Славське, Україна. – 2020. – С. 458–459
10. Нагурський О. А., Крилова Г. В., Васійчук В. О., Качан С. І. Безпека використання мінеральних добрив, капсульованих оболонкою на основі модифікованих ПЕТ-відходів // Проблеми надзвичайних ситуацій: матеріали міжнародної науково-практичної конференції (Харків, 20 травня 2021р.). – 2021. – С. 309–310.
11. Нагурський О.А., Крилова Г.В., Васійчук В.О., Качан С.І. Біоіндикація стану ґрунту в умовах застосування мінеральних добрив, капсульованих полімерною оболонкою // Проблеми сталого розвитку : матеріали міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 10-й річниці створення інституту (Львів-Зозулі, 22–23 жовтня 2021 р.). – 2021. – С. 192–193.
12. Нагурський О.А., Крилова Г.В., Васійчук В.О., Качан С.І. Утилізація полімерних побутових відходів в технологіях із завершальним біорозкладом // Проблеми сталого розвитку : матеріали міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 10-й річниці створення інституту (Львів-Зозулі, 22–23 жовтня 2021 р.). – 2021. – С. 194–195.
13. Нагурський О.А., Крилова Г.В., Васійчук В.О., Качан С.І., Вихівська К.М. Екологічна ефективність утилізації пластикових відходів у технологіях виробництва капсульованих добрив // Сталий розвиток – стан та

перспективи : збірник матеріалів III Міжнародного наукового симпозиуму (Львів-Славське, 26–29 січня 2022 р.). – 2022. – С. 95–96

Які додатково відображають наукові результати дисертації:

14. Нагурський А.О. Утилізація відходів – основа відповідального споживання ресурсів: колективна монографія / А.О. Нагурський, Б.О. Корчак, О.Б. Гринишин, Н.М. Витрикуш, І.П. Полюжин, В.О. Васійчук, О.Г. Курилець, Бабаджанова Ольга, О.О. Мацьків, О.Є. Федевич, М.О. Токарева, Г.О. Огар, В.С. Токарев, О.А. Нагурський, О.М. Вахула, Ю.В. Кіт, Г.В. Крилова, М.С. Мальований, Сербов Микола, Павленко Олена, Н.Г. Георгіаді. – Київ: Яроченко Я.В., 2021. – 173 с. *(Нагурський А.О., Крилова Г.В.)*
15. Нагурський О.А. Безпека праці. Теорія і практика сучасного розвитку: колективна монографія / О.А. Нагурський, С.І. Качан, В.Б. Шепітчак, В.О. Васійчук, Б.В. Болібрух, Н.Г. Георгіаді, Л.А. Катренко, М.С. Ташак, В.І. Комаров, Ю.В. Кіт, Г.І. Корж, Р.А. Яцюк, Г.В. Крилова, О.М. Вахула, Р.Є. Стець, С.П. Шаповал, О.С. Дацько, І.Я. Почапська, А.С. Романів, Н.М. Витрикуш, О.П. Павленко, М.Г. Сербов, Н.В. Ступницька, М.О. Токарева, Г.О. Огар, О.Є. Федевич, Н.М. Параняк, О.Г. Чайка, Б.О. Корчак, О.Б. Гринишин, С.В. Пиш'єв, Т.І. Червінський, А.О. Нагурський, В.Є. Стаднік, Т.П. Кропивницька, І.М. Гев'юк, Р.А. Солтисік, І.І. Кіракевич, В.М. Сторожук, О.В. Мельников, С.М. Мохняк, Бабаджанова Ольга. – Львів: Видавництво Західно-Український консалтинг центр, 2021. – 270 с. *(Крилова Г.В., Нагурський А.О., Стаднік В.Є.)*
16. Спосіб переробки побутових пластикових відходів із кінцевим біорозкладом. Патент на корисну модель UA 150849. Нагурський О.А., Крилова Г.В., Корчак Б.О., Васійчук В.О., Качан С.І. МПК (2022.01) B29B 17/00 B29B 17/04 (2006.01) B09B 3/00 C08J 11/00 Номер заявки u 2021 07066; дата подання заявки 09.12.2021; дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня 27.04.2022, Бюл. № 17 .

ABSTRACT

Krylova G.V. Eco-friendly disposal of household plastic waste in technologies with final biodegradation. - Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in the field of knowledge 10 "Natural Sciences" in the specialty 101 "Ecology". - Lviv Polytechnic National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2022.

The dissertation study solved an actual scientific and practical task: reducing the level of environmental pollution by plastic waste disposal in technologies for obtaining encapsulated mineral fertilizers.

Ecological and technological aspects of utilization of household waste of polyethylene terephthalate and polystyrene in the production and application of encapsulated mineral fertilizers were studied. It was established that the basis of waste disposal technology in the production of encapsulated mineral fertilizers is the possibility of degradation of polymers under the influence of a complex of environmental factors. Using the bioindication method, experimental studies of the influence of the intermediate products of the decomposition of the material of the used polymer shell on the state of the soil environment during its complete degradation were carried out, which showed the safety for the soil environment of mineral fertilizers encapsulated by a shell based on the waste of modified polyethylene terephthalate and polystyrene. According to the results of these studies, it was established that the use of these wastes in technologies for obtaining encapsulated fertilizers can be considered as a method of their safe disposal with final biodegradation.

The environmental efficiency of the implementation of plastic waste disposal technology in the production and application of encapsulated mineral fertilizers was determined based on life cycle analysis. Thus, the use of encapsulated mineral fertilizers, subject to a 1% reduction in their consumption, gives a positive environmental effect: at the stage of production of ammonium nitrate - a reduction in

the use of ammonia (642 t), nitric acid (2358 t), electricity (75,300 kW), water (1,500 m³), steam (642 tons); at the stage of application - the reduction of losses to the environment is 1500 tons.

Conducted research on the handling of household plastic wastes of polyethylene terephthalate and polystyrene showed the technological possibility of using them as secondary material resources for the creation of environmentally safe encapsulated mineral fertilizers.

The implementation of all stages of the technology of safe disposal of this waste with final biodegradation consists in the fact that, first, plastic is collected and sorted, followed by mechanical and thermal treatment, the creation of a film-forming composition for encapsulated mineral fertilizers, the use of encapsulated mineral fertilizers for plant nutrition with further biodegradation in the soil environment .

Film-forming compositions of the following composition (wt. %) were used for encapsulation of fertilizers: based on PS - carbon tetrachloride: 90.7-96.0; secondary polystyrene: 3.1-7.6; hydrolyzed lignin: 0.9-1.7; based on PETF - ethyl acetate: 90.0-95.0; modified polyethylene terephthalate: 5.0-10.0. During encapsulation with this film-forming agent, in order to prevent particles from sticking together, periodic dusting of the fertilizer layer with a solid powdery mixture of starch and natural zeolite was carried out in the ratio of components, wt. %: 50:50. The amount of the mixture to the weight of the film was 0.5-1 wt.%.

The main technological parameters of encapsulation of fertilizers with film-forming compositions based on PET and PS were obtained. The hydrodynamics and heat exchange of coating on dispersed materials were studied. To conduct experimental research, a cylindrical periodic apparatus was used.

The dependences of the pressure losses of granular nitroammofoska and ammonium nitrate on the speed of fluidizing air at different irrigation intensities were experimentally investigated. According to the results of the analysis of theoretical and experimental results, equations were obtained for calculating the change in the hydraulic resistance of the material layer in the state of fluidization in the conditions

irrigation depending on the flow of liquid and the value of the criterion Reg . The obtained equations make it possible to calculate the change in the hydraulic resistance of the layer of granular nitroammophoska and ammonium nitrate in comparison with the dry one.

Heat exchange studies were carried out under established hydrodynamic conditions of the encapsulation process. The distribution of air temperature with the height of the layer of granular mineral fertilizers in the encapsulation process at different rates of film former was experimentally established. The graphical dependences of determining the values of the heat transfer coefficient from the air to the surface of the particles of granular mineral fertilizers in the encapsulation process at different rates of the film former are constructed. With the use of theoretical dependences and experimental data, the values of heat transfer coefficients α and mass transfer coefficients β during encapsulation of granular mineral fertilizers were calculated.

As a result of the conducted research, the value of the technological parameters of encapsulation of 1 kg of mineral fertilizer was determined at the rate of 1% of the mass of the coating to the mass of fertilizers: fluidization air velocity (m/s): ammonium nitrate $w_{an} = 5.59$; nitroammofoska $w_{naf} = 6.10$; coefficients of heat transfer from air to the surface of particles, $W/(m^2K)$: ammonium nitrate $\alpha_{an} = 135,7$; nitroammofoska $\alpha_{naf} = 118,3$; film former consumption, 104 kg/s·kg: ammonium nitrate $R_{an} = 13.41$; nitroamophoska $R_{naf} = 11.43$; time of encapsulation, s: ammonium nitrate $\tau_{an} = 92$; nitroammophoska $\tau_{naf} = 107$.

The study of all stages of handling plastic waste in the process of obtaining and using encapsulated mineral fertilizers made it possible to holistically formulate a method of their processing with final biodegradation.

Key words: polymer waste, polyethylene terephthalate, polystyrene, utilization, encapsulation of fertilizers, biodegradation.

**LIST OF PUBLISHED WORKS ON THE THEME OF THE
DISSERTATION**

In which the main scientific results of the dissertation are published:

1. Nagursky O. Study of the properties of anp fertilizer encapsulated with the use of modified waste of pet/O. Nagursky, M. Malovanyy, S. Sinelnikov, I. Tymchuk, G. Krylova. Environmental problems. Vol.5, No. 1. – 2020. – R. 35-38.
2. Technological aspects of encapsulation of nitroammofoska with a film based on modified PETF/ O.A. Nagurskyi, I.S. Tymchuk, M.S. Malyovaniy, S.D. Synelnikov, G.V. Krylova. Scientific bulletin of NLTU of Ukraine. Vol. 30, No. 2 – 2020. – P. 77-82.
3. Nagursky O., Krylova H., Vasiichuk V., Kachan S., Dziurakh Y., Nahursky A., Paraniak N. Safety usage of encapsulated mineral fertilizers based on polymeric waste // Ecological Engineering & Environmental Technology. - 2022. - Vol. 23, iss. 1. – pp. 156–161. (SciVerse SCOPUS).
4. Nahursky O., Krylova H., Vasiichuk V., Kachan S., Nahursky A., Paraniak N., Sabadash V., Malovanyy M. Utilization of household plastic waste in technologies with final biodegradation // Ecological Engineering & Environmental Technology . - 2022. - Vol. 23, iss. 4. – P. 94–100. (SciVerse SCOPUS).
5. Sabadash V., Gumnitsky J., Nowik-zajac A., Zawierucha I., Krylova G. Use of modified adsorbents to remove pesticides from wastewater // Environmental Problems. – 2022. – Vol. 7, № 2. – P. 103–108.

Which certify the approval of the dissertation materials:

6. Malyovany M. S., Krylova G. V., Nagurskyi O. A. Ecological aspects of the use of PET waste for encapsulation of mineral fertilizers // VI All-Ukrainian Congress of Ecologists with International Participation: collection of scientific works, Ukraine, Vinnytsia, September 20-22, 2017 - 2017. - P. 72.
7. Nagurskyi O., Krylova G., Vasiychuk V., Kachan S. Problems of accumulation and utilization of plastic waste // Safety of human life and activity – education, science, practice: materials of the XVI International Scientific and

- Methodological Conference BZHDL-2018, (25 – April 27, 2018, Lviv, Ukraine). – 2018. – C. 203–204.
8. Nagursky O. A., Krylova G. V., Kachan S. I., Vasiychuk V. O. Single-use PET products, application and disposal // Safety of human life and activity – education, science, practice: materials XVII of the International Scientific and Methodological Conference, Rivne, April 18–19, 2019 - 2019. - C. 124.
 9. Nagurskyi O., Barabash O., Krylova H., Nagurskyi* N., Kachan S., Vasiychuk V., Vichystiy S. Ecological problems of organic farming in the concept of sustainable development // Sustainable development – state and prospects: materials II of the SDEV'2020 International Scientific Symposium, February 12–15, 2020, Lviv-Slavske, Ukraine. – 2020. – C. 458–459
 10. Nagursky O. A., Krylova G. V., Vasiychuk V. O., Kachan S. I. The safety of using mineral fertilizers encapsulated with a shell based on modified PET waste // Problems of emergency situations: materials of the international scientific and practical conference (Kharkiv, May 20, 2021). – 2021. – C. 309–310.
 11. Nagurskyi O.A., Krylova G.V., Vasiychuk V.O., Kachan S.I. Bioindication of the condition of the soil under the conditions of application of mineral fertilizers encapsulated by a polymer shell // Problems of sustainable development: materials of the international scientific and practical conference, dedicated to the 10th anniversary of the establishment of the institute (Lviv-Zozuli, October 22-23, 2021). – 2021. – C. 192–193.
 12. Nagursky O. A., Krylova G. V., Vasiychuk V. O., Kachan S. I. Utilization of polymer household waste in technologies with final biodegradation // Problems of sustainable development: materials of the international scientific and practical conference devoted to 10- and the anniversary of the establishment of the institute (Lviv-Zozuli, October 22-23, 2021). – 2021. – C. 194–195.
 13. Nagurskyi O.A., Krylova G.V., Vasiychuk V.O., Kachan S.I., Vyhivska K.M. Environmental efficiency of plastic waste utilization in technologies for the production of encapsulated fertilizers // Sustainable development – state and

prospects: collection of materials of the III International Scientific Symposium (Lviv-Slavske, January 26–29, 2022). – 2022. – C. 95–96

Which additionally reflect the scientific results of the dissertation:

14. Nagurskyi A.O. Waste disposal - the basis of responsible consumption of resources: a collective monograph / A.O. Nagurskyi, B.O. Korchak, O.B. Hrynyshyn, N.M. Vytrykush, I.P. Polyuzhyn, V.O. Vasiychuk, O.G. Kurylets, Olga Babadzhanova, O.O. Matskiv, O.Ye. Fedevich, M.O. Tokareva, G.O. Ogar, V.S. Tokarev, O.A. Nagurskyi, O.M. Vakhula, Y.V. Keith, G.V. Krylova, M.S. Malyovany, Mykola Serbov, Olena Pavlenko, N.G. Georgiadi. – Kyiv: Yarochnenko Ya.V., 2021. – 173 c. (Nagursky A.O., Krylova H.V.)
15. Nagursky O. A. Safety at work. Theory and practice of modern development: a collective monograph / O.A. Nagurskyi, S.I. Kachan, V.B. Shepitchak, V.O. Vasiychuk, B.V. Bolibruxh, N.G. Georgiadi, L.A. Katrenko, M.S. Tashak, V.I. Komarov, Y.V. Kit, G.I. Korzh, R.A. Yatsyuk, G.V. Krylova, O.M. Vakhula, R.E. Stets, S. Chervinskyi, A.O. Nagurskyi, V.E. Stadnik, T.P. Kropyvnytska, I.M. Hevyuk, R.A. Soltysik, I.I. Kirakevych, V.M. Storozhuk, O.V. Melnikov, S.M. Mohnyak, Olga Babadzhanova. – Lviv: Zahidno-Ukrainian consulting center publishing house, 2021. – 270 c. (Krylova G.V., Nagurskyi A.O., Stadnik V.E.)
16. The method of processing household plastic waste with final biodegradation. Utility model patent UA 150849. Nagurskyi O.A., Krylova G.V., Korchak B.O., Vasiychuk V.O., Kachan S.I. IPC (2022.01) B29B 17/00 B29B 17/04 (2006.01) B09B 3/00 C08J 11/00 Application number u 2021 07066; date of application 09.12.2021; date of publication of information on patent issuance and bulletin number 27.04.2022, Bull. No. 17.

З М І С Т

	стор.
ВСТУП	18
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	24
1.1. Проблеми забруднення пластиковими відходами	24
1.2. Поводження із побутовими пластиковими відходами	27
1.3. Біорозкладні полімери як метод вирішення проблем пластикових відходів	30
1.4. Застосування полімерів для вирішення проблем забруднення довкілля залишковими мінеральними добривами	38
1.5. Цілі та завдання досліджень	40
РОЗДІЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТУ ДОСЛІДЖЕНЬ.	41
МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ	
2.1. Загальна характеристика об'єкту та предмету дослідження	41
2.2. Характеристика речовин, які використовувалися у дослідженнях	43
2.2.1. Нітроамофоска	43
2.2.2. Поліетилентерефталат	45
2.2.3. Лігнін .	45
2.2.4. Цеоліти	46
2.3. Методика проведення експериментальних досліджень	49
2.3.1. Методика та апаратура проведення досліджень процесу вивільнення цільового компоненту	49
2.3.2. Методика модифікування ПЕТФ-відходів	50
2.3.3. Методика покриття твердих частинок в апараті киплячого шару та дослідження теплообміну	52
2.4. Методика лабораторних досліджень впливу капсульованих мінеральних добрив на біоценоз	54
2.4.1. Методика дослідження впливу мінеральних добрив на рН	54

грунту	
2.4.2. Дослідження впливу проміжних продуктів розкладу матеріалу відпрацьованої полімерної оболонки на стан ґрунтового середовища методом біоіндикації	55
2.4.3. Дослідження процесу біодеградації полімерів	56
2.5. Висновки до другого розділу	62
РОЗДІЛ 3. ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА УТИЛІЗАЦІЇ ПЛАСТИКОВИХ ВІДХОДІВ У ТЕХНОЛОГІЯХ ВИРОБНИЦТВА КАПСУЛЬОВАНИХ ДОБРІВ	63
3.1 Деградація полімерної оболонки капсульованого добрива	64
3.2 Дослідження процесу біодеградації модифікованого ПЕТФ	66
3.2.1. Планування експериментальних досліджень	67
3.2.2. Проведення експериментальних досліджень	71
3.2.3. Розрахунок коефіцієнтів рівняння регресії	72
3.3 Дослідження деструкції полімерів методом інфрачервоної спектроскопії	79
3.4 Експериментальні дослідження безпеки використання капсульованих мінеральних добрив	83
3.4 Висновки та узагальнення до третього розділу	93
РОЗДІЛ 4 ЕКОЛОГІЧНА ЕФЕКТИВНІСТЬ УТИЛІЗАЦІЇ ПЛАСТИКОВИХ ВІДХОДІВ У ТЕХНОЛОГІЯХ ВИРОБНИЦТВА КАПСУЛЬОВАНИХ ДОБРІВ	94
4.1. Характеристика життєвого циклу полімерів	94
4.2. Характеристика життєвого циклу мінеральних добрив	102
4.3. Використання програми SimaPro для аналізу життєвого циклу мінеральних добрив	109
4.4. Висновки та узагальнення до четвертого розділу	116
РОЗДІЛ 5. ОБґРУНТУВАННЯ І ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ	117

РЕЗУЛЬТАТИВ ДОСЛІДЖЕНЬ

5.1	Збирання побутових пластикових відходів та їх первинна переробка	117
5.2	Створення плівкоутворювальної композиції	118
5.3	Капсулювання мінеральних добрив	120
5.4.	Знешкодження полімерної основи під впливом ґрунтового середовища	134
5.5.	Компонування технології утилізації пластикових відходів у виробництві капсульованих добрив із завершальним біорозкладом полімеру	135
5.6.	Висновки та узагальнення до розділу	137
	ВИСНОВКИ	138
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	140
	ДОДАТКИ	154

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

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

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження.

Життя сучасної людини неможливо уявити без пластикових виробів, які використовуються у всіх сферах діяльності – від промисловості до побуту. За підрахунками американських учених упродовж історії людство виготовило 8,3 мільярда тонн пластику, половина цих обсягів виготовлена упродовж останніх 13 років. Більшість пластикових виробів використовується упродовж короткого періоду часу перед тим, як опинитися на смітнику – пластикова тара, пакети чи упаковки. Це призводить до утворення великої кількості пластикових відходів. Із того пластику, який опинився на смітнику, менш як 9% були перероблені; – 12% були спалені, ще 79% знаходяться на сміттєзвалищах.

Під дією зовнішніх чинників проходить часткова деструкція полімерів і пластикові відходи руйнуються до дрібних часток. В результаті виникла нова екологічна проблема – забруднення довкілля мікропластиком. Мікропластик знаходять у різних куточках Землі. Глобальну міграцію мікропластику обумовлюють живі істоти, починаючи від найдрібніших ґрунтових організмів і завершуючи океанічними гігантами. Мікропластик можна знайти в морі, в прісноводних середовищах на кшталт річок і озер, в атмосфері, в їжі. За висновками канадських учених, після тестування чайної заварки, деякі чайні пакетики брендів преміум-класу можуть залишати у чашці мільярди мікроскопічних часток пластику. Єдиним засобом збереження довкілля від забруднення пластиковими відходами є їх безпечна утилізація. Основним методом утилізації пластикових відходів в Україні є їх повторне використання в якості сировини. Однак, під впливом механічних і термічних чинників, які діють на пластик під час переробки проходить розрив полімерних ланцюгів, що погіршує експлуатаційні характеристики виробів.

Кратність пробки відходів за такою схемою є обмеженою і в кінцевому випадку виробу із вторинного пластику стають непридатними для повторного використання. Врешті решт вони поповнюють сміттєві полігони або згорають

на сміттєспалювальних заводах. Безпечною утилізацією пластику є завершення його життєвого циклу у виді вихідних природних елементів. Полімери, які масово використовуються для виготовлення пластикових виробів отримані із нафтової сировини, життєвий цикл якої розпочався із біомаси продуцентів. Синтез біомаси продуцентів оснований на поглинанні із середовища води та вуглекислого газу. Від так, самим безпечним методом утилізації пластикових відходів є їх остаточний розклад під впливом організмів-деструкторів. Здатні до біодеструкції пластики найшли своє застосування у галузі переробки пластмас. Однак їх широке впровадження має свої обмеження в силу нестійкості таких виробів до зовнішніх впливів.

Тому пошук нових шляхів вирішення проблеми забруднення довкілля пластиковими відходами є і надалі актуальною і, вважаючи на обсяги їх утворення, - невідкладною для запобігання екологічної кризи та виникнення нових загроз для безпеки людини.

Зв'язок роботи із науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота відповідає науковому напрямку кафедри «Цивільної безпеки» Національного університету «Львівська політехніка» «Переробка та утилізація відходів, ресурсо- та енергозбереження, фізико-математичне моделювання, контроль та захист довкілля від забруднень» і виконувалась згідно із тематикою науково-дослідницької роботи НУ «Львівська політехніка» з проблеми «Дослідження та прогнозування ризиків техногенного та природного характеру в контексті сталого розвитку» 0119U103466.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є розроблення принципів засад утилізації побутових пластикових відходів у технологіях виробництва повільно діючих мінеральних добрив із завершальною деструкцією полімеру під впливом умов ґрунтового середовища.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- провести оцінку можливості деградації полімерів під дією комплексу чинників зовнішнього середовища;

- дослідити безпечність для ґрунтового середовища мінеральних добрив, капсульованих оболонкою на основі модифікованих відходів поліетилентерефталату та полістиролу;

- визначити природоохоронну ефективність впровадження технології утилізації пластикових відходів у виробництві та застосуванні капсульованих мінеральних добрив;

- обґрунтувати технологічну можливість застосування побутових відходів поліетилентерефталату і полістиролу у вигляді вторинних матеріальних ресурсів для створення екологічно безпечних капсульованих мінеральних добрив;

- дослідити технологічні параметри капсулювання гранульованих мінеральних добрив модифікованим ПЕТФ в установці киплячого шару;

- сформулювати, на основі результатів досліджень усіх етапів поводження із пластиковими відходами у процесі отримання та застосування капсульованих мінеральних добрив, цілісно спосіб їх переробки із кінцевим біорозкладом.

Об'єкт дослідження – явище забруднення довкілля побутовими пластиковими відходами.

Предмет дослідження – процеси застосування відходів поліетилентерефталату та полістиролу для отримання та застосування капсульованих мінеральних добрив пролонгованої дії.

Методи досліджень включають в себе розроблені та апробовані методики експериментальних досліджень: для визначення вмісту компонентів у рідинних середовищах застосовувалась кондуктометрія; для модифікування ПЕТФ – реалізація реакції алкоголізу; для капсулювання частинок добрива – метод киплячого шару; для встановлення зміни рН в ґрунті в процесі вивільнення елементів живлення із рослин – рН - метрія; для досліджень впливу полімерної оболонки мінеральних добрив на ґрунтове середовище – метод біоіндикації. Коректність результатів підтверджувалась 4-х кратною повторюваністю експериментальних досліджень. Оцінку достовірності та інтерпретацію результатів проводили за допомогою математичного моделювання та

статистичного аналізу. Для аналізу отриманих даних застосовувався програмний пакет Microsoft Office Excel 2013.

Наукова новизна одержаних результатів. З ціллю зниження рівня забруднення довкілля пластиковими відходами дисертантом отримані такі найбільш важливі наукові результати:

вперше:

- теоретично та експериментально доведено можливість застосування побутових пластикових відходів поліетилентерефталату та полістиролу як вторинних матеріальних ресурсів для створення екологічно безпечних капсульованих мінеральних добрив, що дало змогу розробити безпечний метод їх утилізації із завершальним біорозкладом полімеру;
- експериментально досліджено відсутність негативного впливу на ґрунтове середовище проміжних продуктів розкладу полімерної оболонки капсульованих ПЕТФ та ПС мінеральних добрив під дією чинників зовнішнього середовища;
- теоретично та експериментально досліджена гідродинаміка та тепломасообмін процесу капсулювання мінеральних добрив ПЕТФ в установці киплячого шару, що дозволило встановити значення коефіцієнтів, необхідних для розрахунку промислового процесу.

набули подальшого розвитку

- дослідження щодо мінімізації негативного впливу пластикових відходів на довкілля.

Практичне значення одержаних результатів. Аналіз даних експериментальних досліджень дав змогу розробити та запропонувати для впровадження спосіб утилізації побутових відходів поліетилентерефталату та полістиролу у технологіях виготовлення та застосування капсульованих мінеральних добрив із завершальним біорозкладом полімеру оболонки. На даний спосіб поводження із пластиковими відходами отримано патент України. Результати досліджень передані Товариству з обмеженою відповідальністю

«ВТОРСИРЕКСПОРТ», м.Львів, що підтверджується відповідним актом (Додаток 3).

Наукові та практичні результати дисертаційної роботи використані у програмі лекційного курсу «Промислова екологія», а саме у розділі «Захист довкілля від забруднення твердими відходами», оскільки отримані результати стосуються поводження із побутовими пластиковими відходами у частині їх безпечної утилізації та програмі лекційного курсу «Ідентифікація, знешкодження та утилізація небезпечних речовин», тема «Повторне використання відходів» та в програмі практичних занять цього курсу для спеціальності 263 «Цивільна безпека» в Національному університеті «Львівська політехніка» (Додаток 2).

Особистий внесок здобувача. Здобувачем особисто опрацьовано літературні джерела за темою дисертації, розроблено методологію дослідження, проведено моніторингові, лабораторні та польові дослідження, систематизовано й узагальнено експериментальний матеріал, сформульовано науково обґрунтовані висновки, підготовлено патент на корисну модель України. Постановка задач, розроблення методик дослідження процесів та технологій мінімізації екологічної небезпеки, обговорення поставлених задач проводились під керівництвом д.т.н., проф. Олега Нагурського, зав.кафедри цивільної безпеки Національного університету «Львівська політехніка».

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідалися, обговорювалися і були схвалені на таких міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях: VI-й Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю : збірник наукових праць, Україна, Вінниця, 20-22 вересня 2017 р.; Безпека життя і діяльності людини – освіта, наука, практика : матеріали XVI Міжнародної науково-методичної конференції БЖДЛ-2018, (25–27 квітня 2018 року, Львів, Україна). – 2018.; Безпека життя і діяльності людини – освіта, наука, практика : матеріали XVII Міжнародної науково-методичної конференції, м. Рівне, 18–19 квітня 2019 р.; Сталий розвиток – стан та перспективи : матеріали II Міжнародного наукового

симпозіуму SDEV'2020, 12–15 лютого 2020 року, Львів-Славське, Україна. – 2020.; Проблеми надзвичайних ситуацій : матеріали міжнародної науково-практичної конференції (Харків, 20 травня 2021р.); Проблеми сталого розвитку : матеріали міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 10-й річниці створення інституту (Львів-Зозулі, 22–23 жовтня 2021 р.); Проблеми сталого розвитку : матеріали міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 10-й річниці створення інституту (Львів-Зозулі, 22–23 жовтня 2021 р.); Сталий розвиток – стан та перспективи : збірник матеріалів III Міжнародного наукового симпозіуму (Львів-Славське, 26–29 січня 2022 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 16 друкованих наукових праць, в тому числі 2 публікації у виданнях, що входять до наукометричних баз даних (Scopus), 3 статті у фахових виданнях із технічних наук, 2 публікації у колективних монографіях, 8 тез доповідей на міжнародних наукових конференціях та 1 деклараційний патент України на корисну модель.

Структура та обсяг дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаної літератури та додатків. Матеріали дисертаційної роботи викладено на 170 сторінках машинописного тексту, ілюстровано 45 рисунками, текст містить 22 таблиці, у бібліографії наведено 140 літературних джерела, дисертація містить 4 додатки.

РОЗДІЛ І.

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

ПРОБЛЕМИ ЗАБРУДНЕННЯ ПЛАСТИКОВИМИ ВІДХОДАМИ

1.1. Типи та обсяги побутових пластикових відходів

Основною екологічною проблемою у світі є забруднення навколишнього середовища відходами із пластику. Обсяги утворення твердих побутових відходів в Україні у 2016 році становили 49 млн. куб. метрів, або близько 11 млн. відходів і 70% - складають полімери [1]. Упродовж останніх 65 років на планеті вироблено 8,3 млрд тонн пластику. З них 4,5 млрд тонн – за останні 13 років. За 10 років продукували більше пластику, ніж за попередні півстоліття. Більша частина з цих виробів - потрапила на смітники [2].

У 2014 році в усьому світі було вироблено приблизно 311 мільйонів тонн пластику. Синтетичні пластмаси, які становлять близько 80% загального використання пластику у світі, це поліетилен (PE), поліпропілен (PP), полівінілхлорид (ПВХ), полістирол (PS), поліуретан (PU) і поліетилентерефталат (PET) [3]. Синтетичні органічні полімери, відомі як пластмаси, зазвичай використовуються в багатьох видах промисловості: будівництво, електронна промисловість та упаковка, завдяки їх високій довговічності, низькій ціні, легкій обробці та малій вазі, але більшість викидається після одноразового використання, що спричиняє серйозні екологічні проблеми [4-7]. Серед них поліетилентерефталат (ПЕТ) широко використовується в питних пляшках, пакувальних матеріалах і волокнах у текстильній промисловості. Загальний річний обсяг виробництва пластику в 2019 році становив 368 мільйонів тонн, з яких приблизно 30 мільйонів тонн пластик на основі ПЕТ [8].

Сьогодні проблема переробки відходів полімерних матеріалів отримує актуальність не тільки у зв'язку з охороною навколишнього середовища, а й у зв'язку з дефіцитом полімерної сировини.

З 1 кг відходів (поліетилентерефталату ПЕТФ, поліетилену низького тиску ПЕНТ, поліетилену високого тиску ПЕВТ, поліпропілену ПП) виходить 0,8 кг вторинної сировини [8]. Вироби з пластику повинні бути перероблені, оскільки пластик належить до матеріалів, які практично не розкладаються з часом, а під час спалювання виділяються дуже токсичні речовини, які неможливо вивести з організму.

Глобальне розповсюдження пластикових відходів викликає серйозне занепокоєння, оскільки хімічна структура більшості пластмасів робить їх стійкими до багатьох природних процесів деградації, і в результаті вони повільно розкладаються. Пластмаси стійкі завдяки своїм властивостям, які знайшли повсюдне застосування в автомобілебудуванні, електроніці, енергетиці, побутових компонентах, фарбах, покриттях і в безлічі медичних галузей.

Більшість економічно розвинутих країн поступово відмовляються від полігонів твердих побутових відходів та переходять на нові методи утилізації, що дозволяють не тільки покращити стан навколишнього природного середовища, а й отримувати додаткові кошти та сировину від переробки і 12 енергію.

Через використання пластику річний темп зростання виробництва склав 8,4%, який у 2017 році досяг приблизно 348 мільйонів метричних тонн. Зараз вироблено приблизно 8,3 мільярда метричних тонн [9].

Оскільки площа поверхні землі становить $5,10 \times 10^8$ км², на кожен квадратний кілометр 1,6 метричних тонни, іншими словами, маленька пляшка води на кожен квадратний метр (при щільності 0,98 г/см⁻³, що дорівнює до жорсткої пластикової кулі діаметром понад половину кілометра), перетворюючись на пластикову космічну станцію [10].

Товариство пластмасових індустрій розробило сім кодів для маркування видів пластику [11].

Маркування пластику:

1. ПЕТЕ або PET – поліетилентерефталат, найлегший для переробки пластик. Пляшки безалкогольних напоїв, пляшки для води.
2. HDPE – поліетилен високої щільності, який також легко переробляється. В основному використовується для пакування продуктів харчування (йогурти, кефіри), а також засобів побутової хімії (гелі для прання, шампуні, гелі для душу). Переробляється в компоненти для пляшок або пакети.
3. V (ПВХ) – полівінілхлорид, широко поширений полімер, який використовують для виготовлення труб, меблів. Важко піддається переробці, а ПВХ є токсичний вид пластику, є загрозою для навколишнього середовища та здоров'я людини.
4. LDPE - поліетилен низької щільності, прозора пакувальна плівка, пакувальні кольорові та прозорі пакети.
5. PP – поліпропілен, виготовляють контейнери для їжі, відра, тазики, одяг. Можна переробляти на волокна.
6. PS – Полістирол. З нього виготовляють одноразовий посуд, стаканчики, пластиковий посуд для їжі. Полістирол (також відомий як пінополістирол) є справжньою проблемою, оскільки він громіздкий, але дуже легкий, і це ускладнює його переробку.
7. OTHER - інші типи пластику, які важко переробити, оскільки складаються з різних типів пластику, що ускладнює процес його переробки.

На рис.1.1. представлено позначення маркування пластику.

Зазвичай у виробництві основними типами пластику є: поліетилентерефталат (ПЕТ, який використовується для пляшок з водою та синтетичних волокон) і поліетилен високої щільності (HDPE, використовується для виготовлення глечиків, водопровідних труб) – дані види пластику піддаються повторній переробці [11].

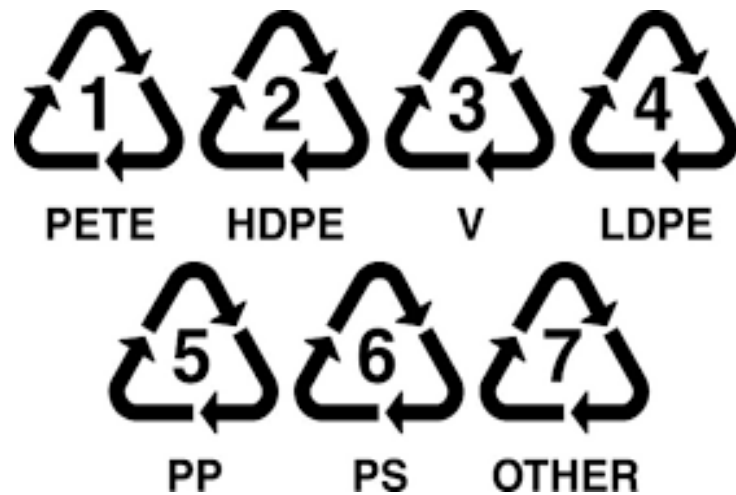


Рисунок 1.1 - Маркування пластику

Синтетичні органічні полімери, відомі як пластмаси, зазвичай використовуються в багатьох видах промисловості, як будівництво, електронна промисловість та упаковка, завдяки їх високому довговічності, низька ціна, легкість обробки та мала вага, але більшість викидається після одноразового використання, що спричиняє серйозні екологічні проблеми [12]. Серед них поліетилентерефталат (ПЕТ) широко використовується в питних пляшках, пакувальних матеріалах і волокнах у текстильній промисловості. Річний загальний обсяг виробництва пластику в 2019 році становив 368 мільйонів тонн, з яких пластик на основі ПЕТ припадає приблизно 30 мільйонів тонн [13].

1.2. Поводження із побутовими пластиковими відходами

Пластикові відходи є глобальною проблемою, яка швидко загострюється. Майже всі види пластмас можна переробити. Однак ступінь їх переробки залежить від технічних, економічних та логістичних чинників [14]. Пластмаси є обмеженим і цінним ресурсом, тому найкращим результатом після початкового використання, як правило, є переробка в новий продукт [15].

Після того, як пластик збирають і відправляють до центру переробки, його зазвичай поділяють на різні типи полімерів, які потім окремо подрібнюють (і видаляють домішки, такі як папір), в подальшому розділяють відповідно до типу полімеру, оскільки вони мають різні температури плавлення, а потім

розплавляють назад у полімерні гранули. Потім ці гранули продають для використання в нових продуктах [16].

Щоб оптимізувати екологічні переваги пластикових відходів слід враховувати всі можливі методи їх переробки [17]. Існує чотири різні шляхи переробки, як показано на рис. 1.2. Вони залучаються після збору, розділення та очищення пластикового сміття [18]. Це первинна переробка, вторинна переробка (механічна переробка), третинна переробка (переробка сировини або хімічних речовин) і четвертинна переробка (відновлення енергії) [19].

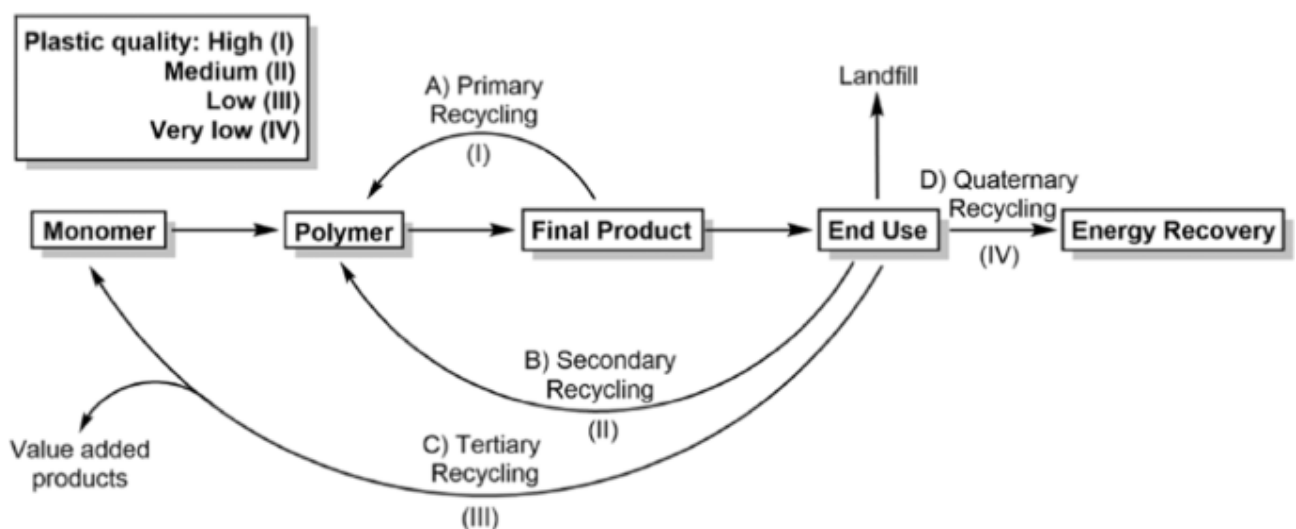


Рисунок 1.2 - Шляхи переробки пластикових відходів

Через свою простоту та низьку вартість первинна переробка є найбільш використовуваним методом [19]. Первинна переробка — це механічна переробка, яка є технологією переробки замкнутого циклу, яку можна використовувати лише для високоякісного пластикового сміття з відомою історією [17]. Цей спосіб передбачає повторне використання речей у їх первісному вигляді. Недоліком цього методу є те, що існує певне обмеження на кількість циклів для кожного матеріалу [19]. Перший цикл вторинної переробки дає змогу використовувати перероблений матеріал у сферах застосування, які мають такі ж властивості та продуктивність, як і первинний пластик. Зазвичай, це не пов'язано з пластиком після споживання, а з перетворенням

незабруднених пластикових відходів (наприклад, залишків виробництва) у їх оригінальну форму гранул або смоли на тому самому виробничому підприємстві. Тому не потребує сортування та очищення [20].

Вторинна переробка — це механічна повторна переробка відходів і пластику після споживання. Матеріали, перероблені шляхом вторинної переробки, мають нижчі механічні властивості порівняно з механічними властивостями вихідного продукту. Нижчі механічні властивості перероблених вторинних матеріалів пояснюються нижчою чистотою матеріалу та процесами псування, які відбуваються упродовж терміну служби продукту. Вторинна переробка може бути економічно недорогою, якщо кількість відходів невелика та/або забруднена [21]. В іншому випадку вартість переробки зростає через етапи розділення та очищення. Хоча механічна переробка є загальноприйнятим підходом до переробки звичайного пластику, його слід використовувати з обережністю, коли мова йде про біорозкладаний пластик [17]. Це пов'язано з чутливістю біорозкладаних матеріалів до тепла [22]. Одна з переваг цього методу перед хімічною переробкою полягає в тому, що механічна переробка дешевша за обробку, менший потенціал для глобального потепління та менше використання невідновлюваної енергії [23].

Хімічна переробка — це процес перетворення полімерів у мономери та часткової деполімеризації їх у олігомери за допомогою хімічних процесів, які змінюють хімічну структуру полімеру. Отримані мономери можна використовувати для відтворення оригінального або спорідненого полімерного продукту шляхом нової полімеризації. Починаючи з мономерів, олігомерів або комбінацій різних вуглеводнів, цей процес здатний зменшити пластичну речовину на менші частинки, придатні для використання як сировини [24]. Хімічна переробка забезпечує наступні переваги порівняно з механічною: можливість створювати оцінювані продукти та потенціал для циклічної економіки виробництва полімерів, оскільки відновлені первинні мономери можна повторно полімеризувати для нескінченної кількості

переробок. Однак одним із недоліків цієї технології є те, що вона економічно та екологічно дорога [23].

Четвертинна переробка — це процес відновлення енергії з низькоякісного пластикового сміття шляхом спалювання [23, 24]. Цей метод вважається найкращим методом для зменшення об'єму органічної речовини та виробництва великої енергії з полімерів [24]. Однак цей метод переробки відходів слід використовувати як крайній засіб [23]. Цей метод є неприйнятним для навколишнього середовища через забруднюючі речовини та ризики для здоров'я від токсичних матеріалів, які передаються через повітря, таких як діоксини [24]. Хімічна переробка є єдиним підходом, дозволеним згідно з принципами сталого розвитку, оскільки вона призводить до виробництва мономерів, з яких створюється полімер [24]. У таблиці 1.1 наведено переваги та недоліки різних підходів [25-29].

Таблиця 1.1.

Переваги та недоліки різних методів переробки пластикових відходів

Метод переробки	Недоліки	Переваги
Механічна переробка	Погіршення властивостей продукту, попередня обробка	Економічний, ефективний, відомий
Хімічна переробка	В основному обмежується конденсаційними полімерами	Оперативний для ПЕТ, проста технологія
Відновлення енергії	Екологічно не прийнятний	Виробляє значну енергію з полімерів

1.3. Біорозкладні полімери як метод вирішення проблем пластикових відходів

Біорозкладані полімери — це матеріали, які можуть працювати упродовж обмеженого часу, перш ніж розкластися на продукти, які легко викидаються за допомогою регламентованої процедури [30]. Вони можуть бути виготовлені з

різноманітних відходів та/або біоресурсів, таких як харчові відходи, відходи тваринництва, сільськогосподарські відходи, а також інші джерела, такі як крохмаль і целюлоза. Біопластики, виготовлені з відновлюваних ресурсів, часто дешевші, ніж вироблені з мікробних ресурсів, що спонукає виробників зосередитися на виготовленні біопластику з відновлюваних ресурсів [31]. Використання біорозкладаних полімерів має переваги для навколишнього середовища, такі як регенерація сировини, біологічне розкладання та зменшення викидів вуглекислого газу, які призводять до глобального потепління [32]. Такі мікроорганізми, як бактерії та гриби, можуть споживати біорозкладані полімери та перетворювати їх на H_2O , CO_2 та метан. Процес біодеградації залежить від складу матеріалу [33]. Морфологія полімеру, структура полімеру, хімічна та радіаційна обробка, а також молекулярна маса полімеру – усі параметри, які впливають на процес біодеградації [34]. Біорозкладні полімери також називаються біополімерами [35]. Є дві причини використовувати полімери з відновлюваних ресурсів: 1) проблеми з навколишнім середовищем у зв'язку зі збільшенням пластикових відходів і глобальним потеплінням в результаті викиду вуглекислого газу під час спалювання відходів, 2) ресурси нафти обмежені та закінчені [34].

Індустрія біорозкладаної пластмаси є дуже перспективною. Однак їх необхідно розробляти разом із ретельним вивченням процесів обробки закінчених термінів експлуатації та всесвітньою інтеграцією з органічним управлінням відходами, оскільки вибіркового збору біовідходів розширюється. Біорозкладаний пластик має перевагу в тому, що його можна біологічно обробляти в кінці терміну служби (компостування або анаеробне зброджування). Компостування біорозкладаного пластику ретельно задокументовано та визнано у всьому світі. Біорозкладаність продукту можна перевірити в домашніх або промислових умовах компостування. За відсутності кисню анаеробне зброджування перетворює органічні відходи в біогаз (суміш CO_2 і CH_4), який потім може бути додатково використаний за рахунок

виробництва тепла та електроенергії [36]. Розробка альтернативних та цілеспрямованих рішень щодо управління відходами також є головною проблемою для заохочення інтеграції біополімерів до економіки замкнутого циклу [37]. Біорозкладані полімери можна класифікувати відповідно до їх походження [34]. Щоб управляти нерозкладаними відходами та зменшити їх накопичення в навколишньому середовищі, біологічно розкладані матеріали були замінені небіологічно розкладаними матеріалами в кількох цілях використання, наприклад у поліетиленових пакетах і упаковках. У сфері охорони здоров'я людини біорозкладні полімери також використовуються в різних життєво важливих сферах, таких як інженерія м'яких тканин, генна терапія та інженерія м'яких тканин [38].

Біорозкладані полімери можна класифікувати на основі їх походження та методу синтезу, хімічного складу, економічного значення, способу обробки та застосування. У цьому дослідженні вони класифіковані на основі їх походження [39]. Біорозкладані полімери класифікуються на дві групи на основі їх походження. Природні біополімери та синтетичні біополімери виготовляються з природних ресурсів і нафти відповідно [40]. Природні біополімери отримують з відновлюваних або біологічних джерел, таких як тварини, рослини, морські та мікробні джерела, тоді як синтетичні біорозкладні полімери виготовляються хімічним шляхом [41].

Цикли росту всіх організмів призводять до утворення біополімерів у природі. Реакції полімеризації з ланцюгом каталізованого ферментами росту з активних мономерів, що утворюються в клітинах через складні метаболічні процеси, включені в його виробництво [42]. Вони природним чином біологічно розкладаються та мають хорошу біосумісність [43].

Сільськогосподарські відходи є основним джерелом для виробництва біопластику, пластифікаторів і антиоксидантних добавок. Основним джерелом полісахаридів є сільськогосподарські відходи рослинного походження, де виробляються такі біополімери, як целюлоза, крохмаль і пектин [44, 45]. Використання сільськогосподарських відходів як вихідної сировини для

синтезу біологічно розкладаних полімерів може знизити як вартість виробництва біологічно розкладаних полімерів, так і витрати на переробку відходів. Біополімери виробляються кількома методами, а саме мікробними методами, змішуванням біополімерів та хімічними методами [44]. Біополімери, отримані з відходів сільськогосподарських рослин, мають здатність до біологічного розкладання, біофункціональність, біостабільність і біосумісність. Вони мають широкий спектр хімічних і механічних властивостей, які можуть бути використані в кількох сферах застосування, таких як пакування харчових продуктів, біомедичне застосування, догляд за шкірою, електрична електроніка, транспортні засоби та очищення стічних вод [45].

Синтетичні біологічно розкладані полімери виробляються звичайними процедурами полімеризації, такі як аліфатичні поліефіри, полілактиди, аліфатичні співполімери [46]. Завдяки відповідному часу деградації та їхньому виробництву в промислових масштабах поліефіри, що розкладаються, вважаються найбільш потенційними матеріалами для використання порівняно зі звичайними пластиками. Вони випускаються в декількох формах, таких як полімолочна кислота, полікапролактон і полібутиленсукцинат. Вони мають низьке екологічне забруднення [47]. Понад 90% біополімерів є поліефірними, оскільки вони містять зв'язки складних ефірів, які легко гідролізуються. Синтетичні біологічно розкладані полімери можна класифікувати на полімери на біологічній основі і мономери на масляній основі [48, 49].

Використання біологічно розкладаних полімерів стрімко зростає, а глобальна промисловість коштує багато мільярдів доларів щорічно. Біорозкладані полімери використовуються в різноманітних сферах застосування, включаючи упаковку харчових продуктів, комп'ютерні клавіатури, деталі інтер'єру автомобілів і медичні програми, такі як імплантовані великі пристрої, медичні доставки та тканинна інженерія [50].

Біодеградація використовується в утилізації відходів для перетворення біовідходів у компост для удобрення ґрунту шляхом переробки органіки. Анаеробні реактори є іншим типом системи переробки органічної сировини, яка виробляє біогаз і дигестат, який згодом перетворюється на компост. Біополімери розроблені для повторного використання в установках для компостування та анаеробних реакторах з біовідходами. Біополімери також використовуються в сільськогосподарських пластмасах, які залишаються в полі та біологічно розкладаються після використання [51]. Вплив на навколишнє середовище сполук, утворених під час біодеградації полімерів і компостування, які потім можуть бути розсіяні в навколишньому середовищі шляхом удобрення компостом або безпосередньо розповсюджені під час їх біодеградації в ґрунті, є постійною темою.

Хімічні елементи можна знайти в природі як компоненти органічних молекул (таких як полісахариди і так далі), а також в неорганічних речовинах (таких як NH_3 , CO_2 , і так далі). Під час біодеградації мікроорганізми перетворюють мертві органічні матеріали на неорганічні хімічні речовини. Молекули глюкози, наприклад, перетворюються назад в неорганічні сполуки, які рослини використовували для створення глюкози за допомогою аеробного біодеградації [52]. Цей процес називається мінералізацією, оскільки він призводить до перетворення молекул органічного матеріалу в неорганічні сполуки та мінерали. Органічні молекули, такі як природні полімери та деякі полімери, створені людиною, зазнають впливу процесу біодеградації. Біополімери використовуються у виробництві пластикових матеріалів, призначених для розкладання в ґрунті чи компості рослин. Біологічне розкладання полімерних сполук, у яких частина вихідного вуглецю ($\text{C}_{\text{полімер}}$) мінералізована (CO_2), частина споживається мікроорганізмами для власного розвитку та розмноження ($\text{C}_{\text{біомаса}}$), а решта залишається у вигляді полімерного залишку ($\text{C}_{\text{залишок}}$). Інші види мікроорганізмів беруть участь у процесі біодеградації в анаеробних умовах. В результаті утворюються такі продукти, як CO_2 і CH_4 [53].

Біологічне розкладання під час органічної переробки. Органічна переробка — це процес обробки біовідходів, у результаті якого утворюється компост (стабілізована органічна речовина), який використовується як добриво для ґрунту в сільському господарстві. Органічна переробка — це стандартизована промислова біотехнологія, яка передбачає багатоступеневий процес біодеградації в анаеробних варочних котлах або аеробних установках для компостування. Органічна переробка передбачає три стратегії, а саме; промислове компостування, компостування в домашніх умовах та анаеробне зброджування [53].

Промислове компостування. Цю техніку можна використовувати для поводження з біологічними відходами, отриманими в домашніх, промислових і сільськогосподарських процесах. Крім того, використовуються біовідходи очищення стічних вод, утримання парків і садів. Компостування відноситься до методу переробки органічних речовин, який перетворює відходи на компост. Біорозкладні пластикові матеріали, які використовувалися раніше, є ідеальною сировиною для промислового компостування. Біологічні відходи збирають на промислових компостних заводах, де різні елементи об'єднуються, щоб створити ідеальне середовище для мікроорганізмів, щоб покращити процес компостування: температура, вологість і рН змінюються з часом. Під час процесу O_2 має бути доступним. За допомогою цього механізму мікроорганізми отримують енергію та хімічні інгредієнти для власного виживання, розвитку та розмноження. Мікробний метаболізм генерує тепло, що призводить до підвищення температури ворсу. Коли температура маси підвищується, реакції відбуваються швидше, прискорюючи процес біодеградації [54,55].

Домашнє компостування. Порівняно з промисловим компостуванням, домашнє компостування застосовується до меншої кількості біовідходів, утворених під час домашньої діяльності чи догляду за садом, і виконується набагато різноманітнішим способом. У результаті домашнє компостування може дати різні результати через те, що на процес впливають численні елементи, такі як вологість, температура та типи мікроорганізмів. Оскільки

компактні розміри компостної маси можуть бути неможливими для досягнення високих температур, домашнє компостування часто відбувається повільніше, ніж промислове [56].

Анаеробне зброджування. Біологічне сміття розкладається бактеріальною популяцією за відсутності кисню, що призводить до утворення біогазу (метану та вуглекислого газу) та дигестату з невеликим виділенням або без екзотермічного виділення тепла. Більшість комерційних систем анаеробного зброджування використовується двоетапний метод. Початковим процесом є анаеробне бродіння, а на другому етапі – аеробне компостування [57].

Біологічне розкладання в ґрунті. Кілька застосувань на основі біополімерів, які після використання потрапляють у ґрунт, швидко зростають на ринку. Крім того, він використовується для поліпшення якості ґрунту, зрілий промисловий компост, який виготовлений із сировини, що містить біополімери, потрапляє в ґрунт. Ґрунт — це неоднорідний матеріал, який керується сумішшю екологічних і сезонних елементів, які жорстко контролюють створення та діяльність мікробної популяції. Наприклад, бактерії колонізують лужно-нейтральний вологий ґрунт, однак грибам для процвітання та функціонування потрібен кислий сухий ґрунт [56].

Необхідність розробки стійких альтернатив полімерам на масляній основі викликала багато досліджень. Біорозкладні полімери також є привабливими матеріалами для біомедичних застосувань завдяки своїм унікальним фізико-хімічним, біологічним властивостям і властивостям деградації. Вони допомагають зменшити викиди парникових газів і виснаження викопних ресурсів [58, 59]. В даний час біополімери використовуються і виробляються в невеликих кількостях по всьому світу. Вони використовуються в основному для харчової упаковки та виробництва біопластику. У майбутньому необхідно провести дослідження для покращення полімерних властивостей цих біорозкладаних матеріалів шляхом поєднання різних типів полімерів у різних співвідношеннях, щоб побачити, як вони впливають на фізичні та хімічні властивості біоматеріалів. Медична галузь отримає значну перевагу, оскільки

зараз розробляються біоімпланти на основі біополімерів і агенти-носії ліків. Більший прогрес у майбутньому може призвести до революції в медичних імплантатах з точки зору економічної ефективності.

Генеральна Асамблея Організації Об'єднаних Націй схвалила 17 цілей сталого розвитку (ЦСР), які мають бути досягнуті до 2030 року. Цілі ЦСР відображають комплексний підхід до досягнення здорового та сталого суспільства. Виробництво біопластику закладає основу для розробки екологічно чистих продуктів. Більшість цілей сталого розвитку стали можливими завдяки промисловості пластмас і полімерів, які є широко поширеними та адаптованими матеріалами [60]. Матеріалознавство допомагає досягти різноманітних цілей, згідно з картами звітів останніх досліджень і заходів у галузі сталого розвитку, а саме; ЦСР 2: відсутність голоду, ЦСР 3: міцне здоров'я та добробут, ЦСР 6: чиста вода та санітарія, ЦСР 7: доступна та чиста енергія, ЦСР (9): промисловість, інновації та інфраструктура, ЦСР 11: стійкі міста та громади, ЦСР 12: відповідальне споживання та виробництво, ЦСР 13: заходи щодо зміни клімату та ЦСР 14: життя під водою входять до 17 ЦСР [60]. Вуглецевий слід як сировини, так і кінцевого продукту зведений до мінімуму, оскільки біопластик виготовляється з мономерів, отриманих із сільськогосподарських відходів. Через пошук, виробництво, маркетинг, споживання та видалення властивість біопластику, що переробляється, гарантує, що товар є комерційно, соціально та екологічно прийнятним. Як наслідок, життя споживачів покращується, а спільнота в цілому отримує вигоду [61]. Витрати на енергію, утилізацію відходів та експлуатаційні витрати можна скоротити шляхом використання екологічно чистих матеріалів [62]. Зрозуміло, що біополімери відкривають нові можливості для створення кращого середовища, позбавленого небезпечних речовин і продуктів.

1.4.Застосування полімерів для вирішення проблем забруднення довкілля залишковими мінеральними добривами

Ріст населення Земної кулі, яке у 2022р. досягло позначки у 8 млрд, ставить проблеми зростання виробництва продовольства для забезпечення потреб людей. Україна відноситься до основних виробників та експортерів основних видів продовольства для багатьох країн світу [63].

Події 2022 року, коли через війну, розв'язану росією проти нашої держави було заблоковано поставки зерна у багатьох країнах виникла загроза голоду. Це підтверджує важливу функцію України як світової годувальниці. Інтенсивний розвиток сільськогосподарського виробництва в Україні спричинений низкою сприятливих чинників, до основних серед яких відносяться родючі ґрунти.

Для підтримання родючості ґрунтів, попередження деградації через надмірне виснаження та отримання високих врожаїв необхідним є внесення мінеральних добрив [64]. Інтенсивне ведення землеробства породжує ряд екологічних проблем, пов'язаних зокрема із масштабним застосуванням мінеральних добрив [65]. Це викликане проникненням у довкілля елементів мінерального живлення. Особливо це стосується легкокорозчинних азотних добрив. Так за даними у 2020 р. відбулось зростання виробництва азотних добрив, зокрема аміачної селітри, карбаміду і карбамідно-аміачної суміші (КАС), яке склало від 77 до 87%. Річне споживання аміачної селітри перевищило позначку у 2 млн т, а карбамідно-аміачної суміші - в 900 тис. т [66].

Крім того, аналітики зазначають, що в Україні спостерігається високе зростання споживання мінеральних добрив на гектар в діючій речовині, оскільки агровиробники намагаються отримати високі врожаї у несприятливих умовах. Так, за підсумками 2019 р. питомі витрати на добрива на 1 га посівної площі становили близько 74,6\$. Витрати на закупівлю мінеральних добрив у 2019 р. оцінювались у \$2,1 млрд.

Враховуючи коливання агрокліматичних умов і необхідність в деяких регіонах пересівати культури по кілька разів, висхідний тренд внесення

мінеральних добрив може зберегтися і надалі. Проте обмежувальним фактором є їх висока вартість, що збільшує загальні витрати на вирощування 1 га культур [67].

Важливим методом вирішення екологічних проблем, викликаних застосуванням мінеральних добрив, є вдосконалення їх властивостей, які б сприяли зростанню коефіцієнта засвоєння кореневою системою рослин елементів мінерального живлення [67]. Це дає змогу зменшити втрати добрив у довкілля і, відповідно, зменшити їх дозу у ґрунті. До таких речовин відносяться мінеральні добрива із контрольованою розчинністю, що досягається нанесенням на поверхню гранули функціональної оболонки (капсулюванням) [68]. Агрономічна та екологічна ефективність капсульованих добрив висвітлена у багатьох наукових публікаціях [69-71]. Однак вони у даний час не знайшли широкого застосування у сільськогосподарському виробництві в силу високої вартості.

Застосування полімерних відходів для виробництва капсульованих добрив як вторинних матеріальних ресурсів дасть змогу зробити такі добрива більш доступними для аграріїв [72-75].

Застосування полімерів як основи функціональної оболонки є доцільним з погляду їх високого дифузійного опору проникненню розчинів із ядра добрива у довкілля. Використовуючи таку властивість полімерів можливо наносити покриття мінімальної товщини, що дає змогу максимально збільшити питому частину елементів живлення у капсульованих добривах. Як вказано вище, полімерні відходи за певних умов піддаються деградації під впливом чинників навколишнього середовища. Надавши полімерній основі капсулоутворювальній суміші здатності до деградації вирішується проблема вторинного забруднення ґрунтів пластиком. Відповідно, можна стверджувати, полімервмісні вироби, до яких можна віднести капсульовано добрива, після використання за призначенням не утворюватимуть відходів. Одночасно із безвідходною утилізацією пластику широке застосування доступних капсульованих добрив

суттєво знизить забруднення довкілля надлишковими мінеральними добривами [72].

1.5. Цілі та завдання досліджень

Мета роботи - розроблення принципів засад утилізації побутових пластикових відходів у технологіях виробництва повільно діючих мінеральних добрив із завершальною деструкцією полімеру під впливом умов ґрунтового середовища..

Задачі, що розв'язувались для досягнення поставленої мети:

- провести оцінку можливості деградації полімерів під дією комплексу чинників зовнішнього середовища;
- дослідити безпечність для ґрунтового середовища мінеральних добрив, капсульованих оболонкою на основі модифікованих відходів поліетилентерефталату та полістиролу;
- визначити природоохоронну ефективність впровадження технології утилізації пластикових відходів у виробництві та застосуванні капсульованих мінеральних добрив;
- обґрунтувати технологічну можливість застосування побутових відходів поліетилентерефталату і полістиролу у вигляді вторинних матеріальних ресурсів для створення екологічно безпечних капсульованих мінеральних добрив;
- дослідити технологічні параметри капсулювання гранульованих мінеральних добрив модифікованим ПЕТФ в установці киплячого шару;
- сформулювати, на основі результатів досліджень усіх етапів поводження із пластиковими відходами у процесі отримання та застосування капсульованих мінеральних добрив, цілісно спосіб їх переробки із кінцевим біорозкладом.

РОЗДІЛ II

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТУ ДОСЛІДЖЕНЬ. МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Загальна характеристика об'єкту та предмету дослідження

Об'єктом досліджень дисертаційної роботи є явище забруднення довкілля пластиковими відходами. За результатами опрацювання наукової літератури встановлено, що одним із ефективних методів рішення цієї проблеми є застосування відпрацьованого пластику у виробництві капсульованих мінеральних добрив. Полімерною основою функціональної оболонки капсульованих добрив запропоновано використовувати побутові пластикові відходи – поліетилентерефталат (ПЕТФ) і полістирол (ПС). Такий метод утилізації є екологічно безпечним, так як пластик після застосування добрив деградує під дією чинників ґрунтового середовища до CO_2 і H_2O .

Однак важливим є уникнення повторного забруднення довкілля проміжними продуктами розкладу полімеру. Тому предметом досліджень є технологічні та екологічні аспекти застосування побутових пластикових відходів на прикладі ПЕТФ та ПС як основи функціональної оболонки капсульованих мінеральних добрив. Величезні обсяги використання виробів із цих пластиків, в основному у виді тари, призводять до масового забруднення довкілля цим пластиком. Відомі методи утилізації пластикових відходів не в змозі забезпечити їх повне знешкодження і значна їх частина потрапляє у довкілля у виді забрудників. Тому актуальним залишається розроблення нових екологічно безпечних методів утилізації відходів. Доцільним є використання таких відходів як вторинних матеріальних ресурсів, оскільки у процесі застосування виробів властивості пластику практично залишаються незмінними.

Застосування побутових пластикових відходів у технологіях створення екологічно безпечних капсульованих мінеральних добрив, враховуючи зростаючі потреби сільськогосподарського виробництва у мінеральних

добривах, дасть можливість суттєво знизити забруднення довкілля відпрацьованим поліетилентерефталатом. Логічна послідовність та хід виконання теоретичних та експериментальних досліджень приведені на рис. 2.1.

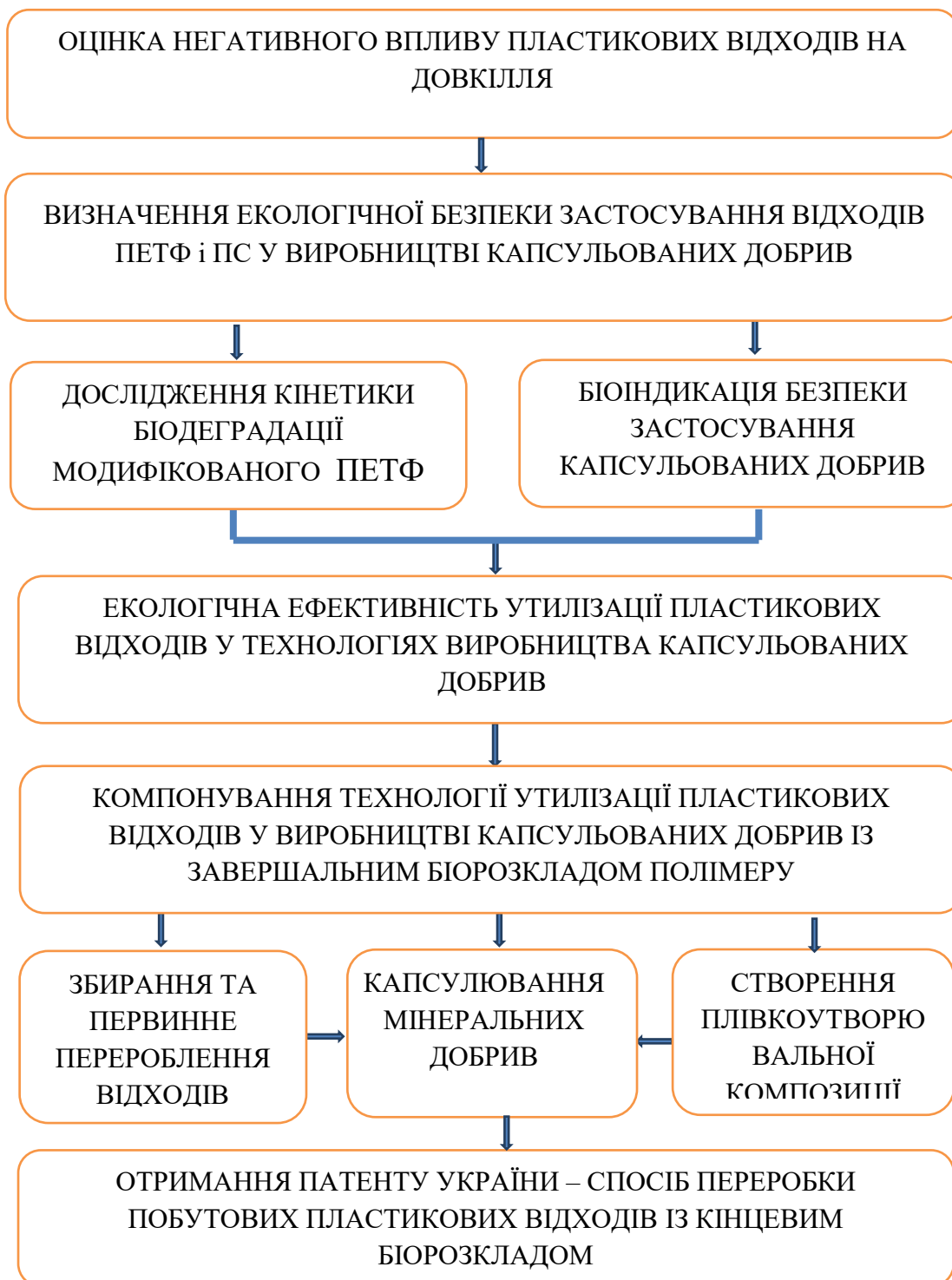


Рисунок 2.1 – Структурно – логістична схема проведення наукових досліджень.

2.2. Характеристика речовин, які використовувалися у дослідженнях

2.2.1. Нітроамофоска. Нітроамофоска ($N_{16}P_{16}K_{16}$) – одне з найкращих добрив. Добриво - концентроване, азотно-фосфорно-калійне, гранульоване, випускається різноманітних марок із різним вмістом та співвідношенням елементів мінерального живлення: N:P:K = 16:16:16, 15:15:15 та інші.

Головні елементи мінерального живлення містяться у формі водорозчинних та легкодоступних для рослин сполук: $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , KCl , KNO_3 , $CaHPO_4$ [75].

Всі живильні елементи в нітроамофосці знаходяться в хімічно пов'язаному вигляді, що дає змогу рівномірно розподіляти необхідні для рослин елементи і дає значну перевагу у використанні в порівнянні з іншими комплексними добривами, такими як тукосуміші.

Застосовується для основного, передпосівного і місцевого внесення до рядків при посіві, а також для підживлення рослин. Використовується на всіх типах ґрунтів і під всі сільськогосподарські культури.

Фосфор нітроамофоски більш рухомий у ґрунті, ніж фосфор суперфосфату, і легко засвоюється рослинами. Кожна гранула містить однакову кількість азоту, фосфору і калію, корисні речовини рівномірно розподіляються у ґрунті, переважаючи за цим показником тукові суміші. Фізіологічно нейтральне добриво.

Таблиця 2.1

Характеристика нітроамофоски

Показник	Марка	Марка
	16:16:16	15:15:15
Загальний азот, % не менше	16	15
Засвоювані фосфати (P_2O_5), % не менше	16	15
Загальний калій (K_2O), % не менше	16	15
Вода, % не більше	1	1

Це висококонцентроване добриво, має задовільні фізичні властивості, малогроскопічне, не злежується, добре розсіюється по полю, легко розчиняється у воді і добре засвоюється рослинами.

Це потрійне фізіологічно нейтральне висококонцентроване універсальне азотно-фосфорно-калійне гранульоване мінеральне добриво, повністю розчинне у воді, містить поживні речовини в однаковому співвідношенні (1:1:1). Поживні елементи містяться у формі водорозчинних та легкодоступних для рослин сполук. Нітроамофоску використовуються на різних ґрунтах, під різні сільськогосподарські культури, у садівництві, як припосівне добриво та для підживлення рослин під час вегетації. Дози добрив розраховують за даними агрохімічного аналізу ґрунту, кліматичних умов, біологічних потреб і запланованої врожайності культури [76].

Технічна характеристика NPK 16:16:16 [75]

Хімічний склад (масова частка, %) [75]:

- загального азоту (N): – 16 ;
- засвоювані фосфати (P₂O₅): – 16;
- загального калію (K₂O) – 16;
- загальних сульфатів (SO₄) – 7;
- води – 1

Таблиця 2.2

Гранулометричний склад нітроамофоски

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

Отже, нітроамофоска один із найпоширеніших універсальних видів мінеральних добрив, який ефективно використовують у технології вирощування на більшості сільськогосподарських культур для забезпечення

рослин основними елементами живлення, стабільного розвитку і збільшення врожаю.

2.2.2. Поліетилентерефталат. Поліетилентерефталат (ПЕТ, ПЕТФ) – тверда речовина білого кольору без запаху, молекулярна маса 20-40 тис., максимальний ступінь кристалізації неорієнтованого ПЕТФ 40-45%, орієнтованого 60% , густина 1,38-1,40г/см³ (20°C), $t_{пл}=256-265^{\circ}\text{C}$, $t_{розмягч}=245-248^{\circ}\text{C}$. ПЕТФ не розчиняється у воді і органічних розчинниках; порівняно стійкий до дії розбавлених розчинів кислот (наприклад 70%-ї H_2SO_4 , 5%-ї HCl , 30%-ї CH_3COOH), холодних розчинів лугів і відбілюючих агентів (наприклад, натрію гіпохлорид, перекис водню). За температур вище 100°C ПЕТФ гідролізується розчинами лугів, а за 200°C – навіть водою. ПЕТФ характеризується високою міцністю, стійкістю до стирання та багатократних деформацій при розтягуванні чи згинах, низькою гігроскопічністю (вологівміст 0,4-0,5 при 20°C і 60%-й відносній вологості); діапазон робочих температур від 60 до 170°C. ПЕТФ - добрий діелектрик (тангенс кута діелектричних втрат при 1 МГц 0,013-0,015); порівняно стійкий до дії світлових, рентгенівських, γ -променів. ПЕТФ переробляють головним чином в волокна, плівки, а також литтям в різноманітні деталі [76].

2.2.3. Лігнін – органічна речовина (природній полісахарид), що поряд з целюлозою є складовою частиною здерев'янілих тканин вищих рослин. Разом з геміцелюлозою зумовлює міцність стовбурів і стебел рослин. Найбільше лігніну міститься у деревині. При геліфікації і фюзенізації утворює затверділу безструктурну торфову масу. Лігнін забарвлюється основними барвниками і дає колірні реакції, характерні для фенолів [77]. Найбільше лігніну містить деревина хвойних (до 35%) і листяних (20-25%) порід. У нижчих рослин – водоростей, грибів, мохів лігніну немає.

Елементний склад лігніну з різних рослин приблизно наступний, % мас.:
C – 63, H – 6 і O – 31.

Лігнін може бути виділений з деревини двома способами: обробкою гідролізуючими агентами (концентрованими кислотами – HCl і H_2SO_4 для

видалення полісахаридів (у залишку виходить лігнін) або розчиненням самого лігніну (обробкою 2,5%-м розчином лугу при підвищених тиску й температурі). Виділений лігнін являє собою аморфний порошок або волокна, зафарбовані в жовтувато-коричневі кольори, нерозчинні у воді й органічних розчинниках.

Лігнін – нерегулярний полімер з розгалуженими макромолекулами, побудованими головним чином із залишків заміщених фенолоспиртів. Велике число активних функціональних груп різного типу робить лігнін здатним до численних хімічних перетворень. Він легко нітрується, хлорується й окислюється. При дії на лігнін пероксиду водню, перманганату калію, хромової кислоти й інших окислювачів утворюються бензолкарбонові кислоти (бензойна, фталева й ін.).

Гідролізний лігнін – речовина штучного походження, відходи переробки деревини на паперово-целюлозному виробництві, залишок виробничого процесу – гідролізу деревини. Використовується для зниження в'язкості бурових розчинів, одержання активного вугілля тощо. Технічний гідролізований лігнін переробляють для потреб сільського господарства як лігностимулююче добриво. У ґрунті лігнін переробляється на гумінові кислоти, що сприяють росту коренів. Лігнін – аналог гумусу, меліоратор ґрунту [78].

2.2.4. Цеоліти — велика група мінералів, водні алюмосилікати кальцію і натрію, які заміщуються іноді К, Ва, Sr, безбарвні або білого кольору, іноді забарвлені в жовтий, червоний колір мінерали, мають іонообмінні властивості.

Штучні цеоліти — пермутити, застосовують для зм'якшення води, очищення жирів, масел, соків.

Загальна формула: $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$,

де М — лужний або лужноземельний метал, n— ступінь його окиснення.

Загальними властивостями цеолітів є здатність при нагріванні виділяти цеолітну воду без руйнування структури і здатність до катіонного обміну. Основу структури цеолітів становлять кільця з тетраєдрів, утворених SiO_4^{4-} ,

AlO_4^{5-} , великі порожнини між якими з'єднані каналцями. Цеолітна вода міститься в порожнинах, а при нагріванні може бути втрачена через ці канали. При цьому об'єм мінералу не змінюється. Зневоднений цеоліт може знову поглинати воду [79].

Інша характерна властивість цеолітів, — катіонний обмін, — протікає шляхом дифузії катіонів, напр., катіони Ca^{2+} , Na^+ , які знаходяться в порожнинах і каналах цеолітів, можуть замінюватися K^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} . Вбирання (абсорбція) речовини цеолітами відбувається через канали або входи-вікна, які мають певні розміри. Проникнути через ці канали всередину цеоліту можуть тільки молекули величина яких менша діаметра каналу. Це обумовлює можливість застосування цеолітів як молекулярних сит. Відомо близько 50 мінеральних видів природних цеолітів. Це так звані киплячі камені. Найбільш поширені: кліноптилоліт, гейландит, натроліт, філіпсит, ломонтит, морденіт, шабазит, десмін, гармотом, фер'єрит, анальцим, еріоніт.

Сингонія частіше моноклінна. Густина 2-2,5. Твердість 3-5. Безбарвні або білого забарвлення. Утворюються при температурах 250°C і тиску 200—300 МПа в результаті гідротермальних, гідротермально-метасоматичних, діагенетичних і метаморфічних процесів у вулканічних (базальт-андезит-ріолітових) і вулканогенно-осадових породах. Часто цеоліти утворюються також при автометасоматозі порід з нефеліном, лейцитом, вулканічним склом, польовими шпатами [80].

Освоєно виробництво штучних цеолітів, які використовують для очищення води, фарбування тощо. Але синтетичні цеоліти за деякими властивостями (стійкість до високих температур, дії кислот) значно поступаються перед природними. Штучно синтезовані цеоліти (пермутити) знаходять широке застосування у водоочисних установках як адсорбенти, йонообмінники, молекулярні сита; застосовують як донори і акцептори електронів.

У промисловості застосовують виключно штучно синтезовані цеоліти (пермутити), вони знаходять широке застосування в водоочисних приладах,

як адсорбенти, іонообмінники, молекулярні сита. Також цеоліти одержали досить широке застосування як каталізatori багатьох процесів нафтохімії та нафтопереробки.

Цеоліти використовуються як адсорбенти, йонообмінники, сита молекулярні, каталізatori, для одержання цементу.

Використовують цеоліти в найрізноманітніших галузях промисловості і сільського господарства, а саме: при крекінгу нафти для розділення газових сумішей; для осушення газів і очищення природних вод; у виробництві полімерів; у хімічній промисловості — для вилучення з повітря кисню і азоту, необхідних для виробництва аміаку і аміачної селітри, для вилучення ізотопів стронцію і цезію з відходів атомної промисловості; в сільському господарстві — для підвищення родючості ґрунтів, збереження добрив від вимивання, затримки вологи, як добавка у корм тваринам [81].

Цеоліти отримали досить широке застосування як каталізatori багатьох процесів нафтохімії і нафтопереробки і як гетерогенні каталізatori. У аналітичній хімії використовуються цеоліт-модифіковані електроди; для виявлення газів; для розділових і концентраційних методів.

В кисневих концентраторах медичних, використовується молекулярне сито, що затримує азот і пропускає кисень та аргон.

Цеоліт прекрасно виконує роль покращувача ґрунту. Він виступає як добриво ґрунту перед посадкою різних саджанців і рослин, в тому числі декоративних, хвойних, плодових дерев і кущів, овочів, зернових культур, квітів, кімнатних рослин, лікарських трав та інших рослин.

Цеоліт для рослин – це натуральне мінеральне добриво, діюче упродовж тривалого періоду часу. Цеоліт запобігає захворюванням коренів рослин, а також є джерелом мікроелементів і терморегулятором ґрунтів. Дає змогу значно підвищити врожайність сільськогосподарських культур [82].

2.3. Методика проведення експериментальних досліджень

2.3.1. Методика та апаратура проведення досліджень процесу вивільнення цільового компоненту

Визначення концентрації елементів живлення у будь-який момент часу під час розчинення капсульованих мінеральних добрив проводили кондуктометричним методом, який ґрунтується на вимірюванні електропровідності розчинів.

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

Установка складається із портативного кондуктометра *Sension 5* (1) та вимірювальної комірки. Вимірювальна комірка складається із вимірювального електроду (2), неробоча поверхня яких ізольована діелектриком. Електрод зафіксований в кришці вимірювальної колби (3) із дистильованою водою. Вирівнювання концентрації розчину в момент вимірювання здійснювали за допомогою магнітної мішалки (4).

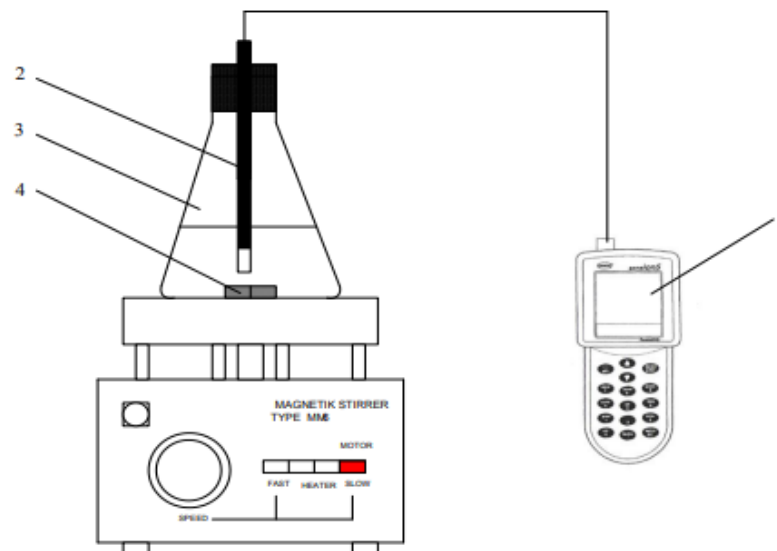


Рисунок 2.2 - Схема кондуктометричної установки для вимірювання питомої електропровідності розчинів-електролітів:

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

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

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

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

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

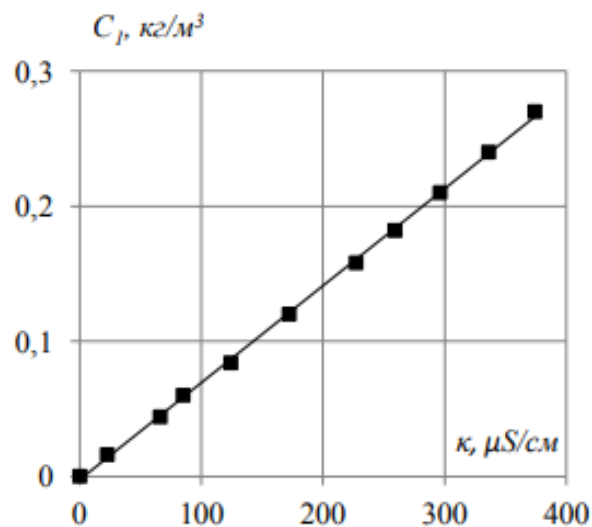


Рисунок 2.3 – Калібрувальний графік залежності концентрації розчину мінерального добрива від його електропровідності

2.3.2. Методика модифікування ПЕТФ-відходів

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

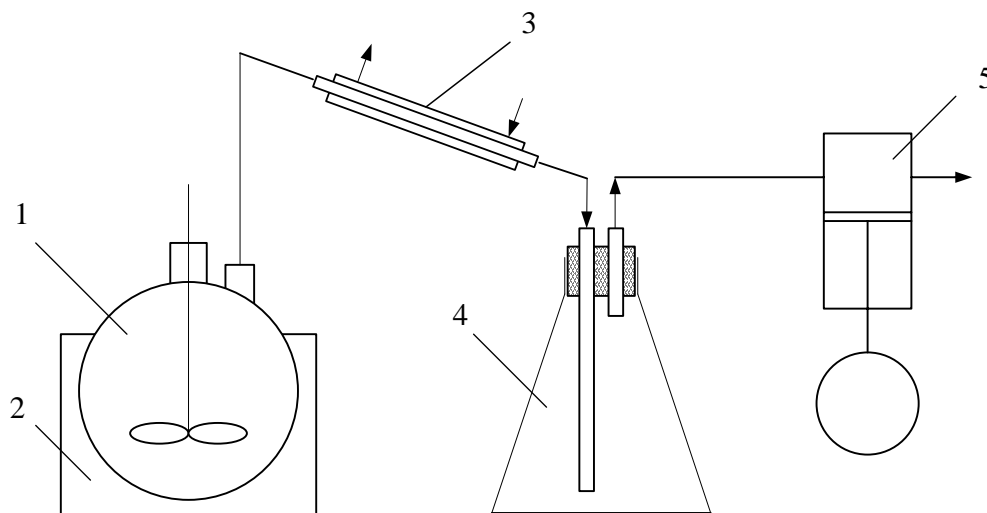


Рисунок 2.5 – Установка модифікування відходів ПЕТФ диетиленгліколем:

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

У реактор 1 завантажували відходи ПЕТФ у виді пластівців, які пройшли первинну переробку на спеціалізованому підприємстві, та диетиленгліколь у мольному співвідношенні ПЕТФ:ДЕГ 1:0,5. Нагрівали вміст реактора до температури 493К. Через 2 години після досягнення необхідної температури вмикали вакуум-насос 5 і здійснювали відгонку етиленгліколю із реактора за значення залишкового тиску 20кПа. Конденсат етиленгліколю, отриманий у холодильнику 3, потрапляв у збірник 4. Загальна тривалість процесу 3,5год. У результаті взаємодії проходить витіснення етиленгліколю диетиленгліколем із отриманням продукту, в структурі якого містяться фрагменти, зображені на рис.2.6 [83].

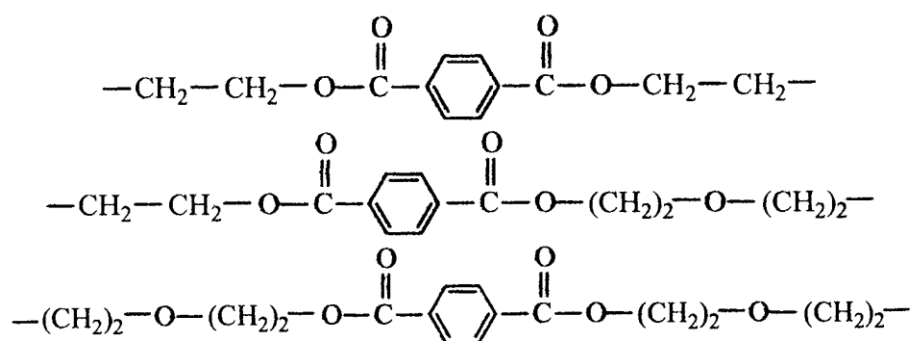


Рисунок 2.6 – Вид фрагментів макромолекули ПЕТФ після взаємодії із ДЕГ

2.3.3.Методика покриття твердих частинок в апараті киплячого шару та дослідження теплообміну

Покриття частинок проводили розчином плівкоутворювача у апараті псевдозрідженого стану періодичної дії, принципова схема якого зображена на рис. 2.7.

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

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

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

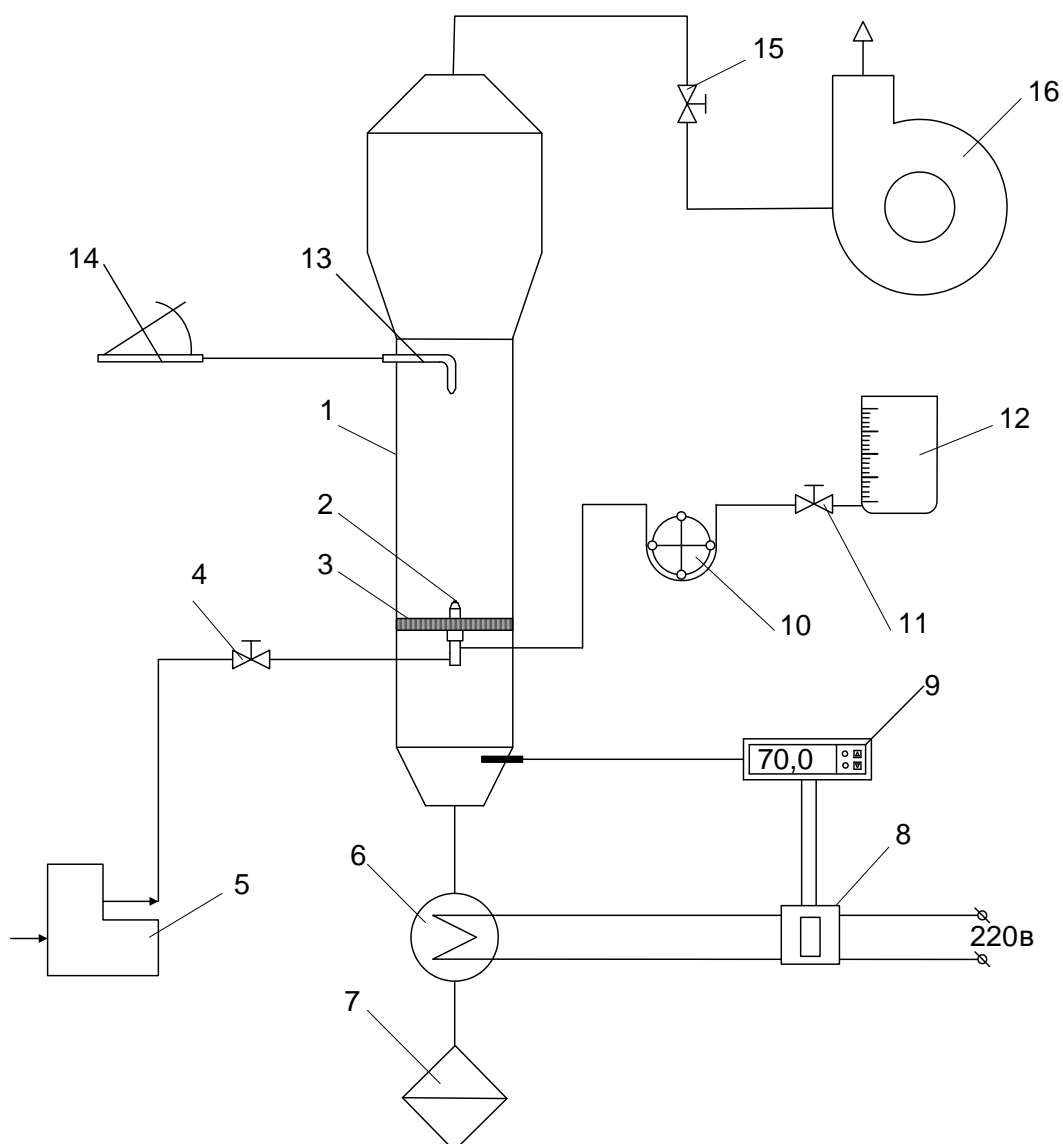


Рисунок 2.7 - Схема експериментальної установки для нанесення плівкових покриттів на тверді частинки: 1 – продуктивний резервуар; 2 – форсунка; 3 – газорозподільна решітка; 5 – компресор; 6 – калорифер; 7 – повітряний фільтр; 8 – реле; 9 – регулятор-вимірювач РТ-0102; 10 – насос-дозатор; 12 – мірник;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

Дослідження теплообміну здійснювали за встановлених гідродинамічних умов процесу капсулювання, в установці, схема якої зображена на рис.2.8 [74].

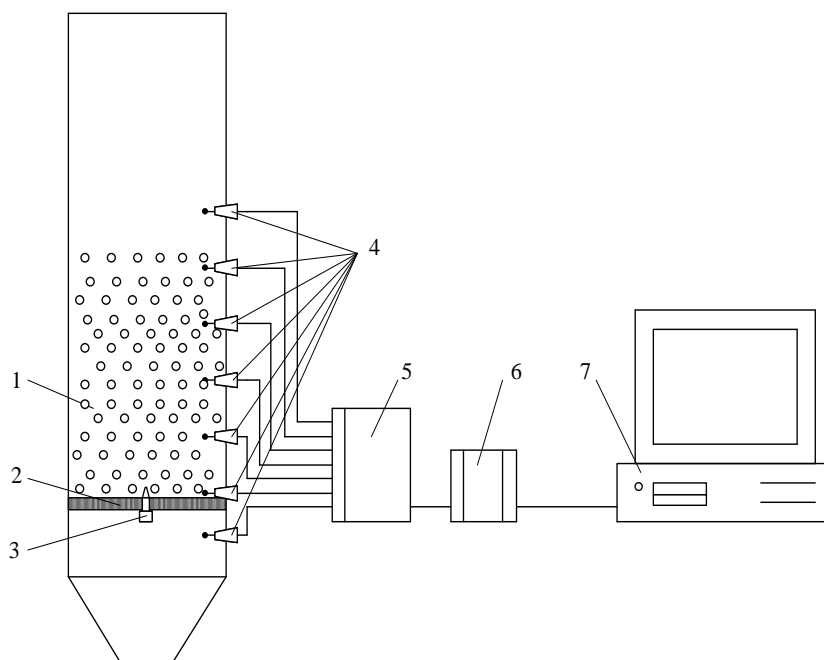


Рисунок 2.8 - Установка для дослідження теплообміну процесу капсулювання в псевдозрідженому стані: 1-циліндричний апарат ПШ; 2-газорозподільна решітка; 3- пневматична форсунка; 4-термопари; 5-інтелектуальний перетворювач ПВІ-0298; 6-перетворювач RS-232; 7-ПК.

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

2.4. Методика лабораторних досліджень впливу капсульованих мінеральних добрив на біоценоз

2.4.1. Методика дослідження впливу мінеральних добрив на рН ґрунту

Забір середньої проби ґрунту проводили за ДСТУ 4287:2004 [84]. рН рідкої фази ґрунту визначали за допомогою цифрового рН метра HI98103 із скляним електродом. У скляну колбу додавали ґрунтовий зразок вагою 20 г та 20 мл 67 дистильованої води та перемішували упродовж 5 хвилин, упродовж 1 години відстоювали отриману ґрунтову суміш. Використовуючи фільтр

відокремлювали рідку фазу та вимірювали її рН за допомогою рН метра, занурюючи електрод на глибину 4см (рис.2.5)



Рисунок 2.5 – Вимірювання рН ґрунтових проб.

2.4.2. Дослідження впливу проміжних продуктів розкладу матеріалу відпрацьованої полімерної оболонки на стан ґрунтового середовища методом біоіндикації

Вегетаційний дослід впливу добрив на кінетику росту рослин виконували у чотирьох паралельних дослідах. Норма внесення добрив становила з розрахунку 1000 кг/га.

Кресс-салат (*Lepidium sativum*) – швидкоростуча, їстівна однорічна або дворічна трав'яниста рослина родини Капустяні, або Хрестоцвіті, що характеризується підвищеною чутливістю до забруднення ґрунту важкими металами, а також до забруднення повітря газоподібними викидами автотранспорту [85].

Для проведення активної фітоіндикації ґрунту вирощували кресс-салат упродовж 10-15 днів, (19.04.2021 – 03.05.2021р.), спостерігаючи за проростанням насіння та підтримуючи вологість субстратів на одному рівні.

Починаючи з 5 дня експерименту, кожного дня проводили заміри довжини пагонів кресс-салату. Визначаючи середню довжину пагона кожного зразка. Також відмічали кількість особин, які загинули в процесі росту та спостерігали за іншими метаморфозами.

Дослід включав 4 варіанти:

1. Контроль (без добрив);
2. Нітромофоска (N:P:K = 16:16:16);
3. Капсульоване ПЕТФ добриво
4. Капсульоване мінеральне добриво сумішшю полістиролу з лігніном

Вирощування проводили 3 тижні, умови наближені до природніх (поливаємо, час від часу повертаємо на 180° для рівномірного попадання сонячної енергії).

Регулярно відмічали (фотографували) та порівнювали розмір наземної частини рослин, їх розвиток та масу. За результатами дослідження робили висновки щодо ефективності застосування капсульованих добрив. Опис результатів представлено у розділі 3.

2.4.3. Дослідження процесу біодеградації полімерів

Дослідження процесу біодеградації здійснюється на основі стандартних методів [86].

Перший метод – візуального спостереження. Оцінка видимих змін в пластику може здійснюється майже у всіх тестах. До візуальних ефектів, які використовуються для опису деградації відносяться: шорсткість поверхні, утворення отворів або тріщин, дефрагментації, зміни в кольорі, або формування біоплівки на поверхні. Ці зміни не дають чіткої картини процесу біодеградації в плані метаболізму, але використовуються як перша ознака мікробної атаки.

Другий метод – зміна маси полімеру. Даний метод оснований на визначенні втрати маси зразків, що широко застосовується в тестах деградації, однак слугує непрямим доказом протікання процесу.

Третій метод - зміни механічних властивостей і молекулярної маси. Зміна механічних властивостей визначається дослідженням міцності на розтяг. Зниження зусилля розриву взірця вказує на проходження процесу деструкції. Для визначення зміни молекулярної маси користуються середньов'язкісною молекулярною масою, метод визначення якої експериментально найбільш простий і оснований на залежності в'язкості розчинів полімерів від їх молекулярних мас. На цю залежність впливає також форма молекул полімеру. В залежності від їх форми віскозиметричним методом можна визначити наближену або середньочисельну, або середньомасову молекулярну масу. Для багатьох лінійних полімерів середньовіскозиметрична молекулярна маса наближається до середньомасової.

Визначення молекулярної маси є одним з основних способів дослідження високомолекулярних сполук. Як відомо, полімери являють собою суміші полімергомологів з різним ступенем полімеризації, тому поняття про молекулярну масу полімерів відрізняється від поняття для низькомолекулярних речовин. Полімери переважно складаються з макромолекул різної величини, тому значення молекулярної маси полімеру, визначене з допомогою того чи іншого методу, є середньою величиною молекулярних мас макромолекул різної довжини (тобто різного ступеня полімеризації). Ця середня величина може змінюватись в залежності від способу одержання даного полімеру, що визначає ступінь полідисперсності останнього, тобто його неоднорідність за молекулярною масою. Розрізняють середньочисельну та середньомасову молекулярну масу. Середньочисельна молекулярна маса визначається відношенням маси полімеру до загального числа макромолекул:

$$M_n = \frac{\sum M_i \times n_i}{\sum n_i}, \quad (2.2)$$

де M_i - молекулярна маса молекул, довжина яких дорівнює i ;

n_i - число молекул довжиною i .

Середньочисельна молекулярна маса визначається при кріоскопічному, ебуліоскопічному, осмометричному та хімічному методах.

Середньомасова молекулярна маса може в загальному випадку визначитись наступною формулою:

$$M_w = \frac{(M_i \times w_i)}{\sum w_i} = \frac{\sum M_i^2 \times n_i}{\sum M_i \times n_i}, \quad (2.3)$$

де w_i - масова частка молекул довжиною i .

Поняття про середньомасову молекулярну масу дають такі методи як світлорозсіювання, седиментаційний, ультрацентрифугування.

Поряд з середньочисельною та середньомасовою молекулярними масами, досить часто користуються середньов'язкісною молекулярною масою, метод визначення якої експериментально найбільш простий і оснований на залежності в'язкості розчинів полімерів від їх молекулярних мас. На цю залежність впливає також форма молекул полімеру. В залежності від їх форми віскозиметричним методом можна визначити наближену або середньочисельну, або середньомасову молекулярну масу. Для багатьох лінійних полімерів середньовіскозиметрична молекулярна маса наближається до середньомасової.

Для дослідження процесу біодеструкції спочатку готувались взірці модифікованого ПЕТФ з картопляним крохмалем та цеолітом. Необхідну кількість крохмалу та цеоліту в суміші з модифікованим ПЕТФ визначали ваговим методом. Для отримання 1%-ї суміші зважували 9,9г модифікованого ПЕТФ і 0,1г крохмалу та цеоліту у співвідношенні 1:1. Потім до отриманої суміші поступового невеликими частинами додавали толуол до отримання однорідної маси. Далі розчин поміщали в сушильну шафу до повного випаровування розчинника (визначали за стабілізацією маси взірця). Після висушування взірці поміщали в ґрунт, де проходив власне процес біодеградації під дією умов ґрунтового середовища.

Спостерігали за процесом упродовж 75 днів. Через кожні 15 днів визначали молекулярну масу взірця на віскозиметрі. З метою отримання

достовірних результатів одночасно проводили три паралельних досліди. Дослідження проводили за незмінної температури (25°C) і відповідної вологості ґрунтового середовища.

Для визначення молекулярної маси віскозиметричним методом користуються формулою Марка-Хувінка [87]:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha, \quad (2.4)$$

де $[\eta]$ – так звана приведена в'язкість розчину полімеру;

M – молекулярна маса;

K – константа, характерна для даного полімергомологічного ряду;

α – характеризує ступінь зігнутості макромолекули полімеру, розчиненого в даному розчиннику і тому залежить від взаємодії полімеру з розчинником, тобто від властивостей розчинника.

Приведена в'язкість являє собою відношення питомої в'язкості до концентрації розчину даного полімеру при нескінченно великому розведенні:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{num}}{C}. \quad (2.5)$$

Приведену в'язкість $[\eta]$ визначають шляхом графічної екстраполяції значень $\frac{\eta_{num}}{C}$ (або $\ln \frac{\eta_{num}}{C}$), отриманих для декількох концентрацій до нульової концентрації.

Для визначення відносної в'язкості розчину полімеру вимірювали час витікання τ_0 і τ (в сек) рівних об'ємів розчинника і розчину через капіляр віскозиметра при заданій постійній температурі. Концентрацію розчину (C) виражали в грамах на 100 мл розчинника. Для вимірювання в'язкості використовували розчин з $C = (0,05 \dots 1) / 100$ мл.

Відносна в'язкість $\eta_{відн}$ являє собою відношення часу витікання розчину до часу витікання розчинника:

$$\eta_{відн} = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (2.6)$$

Питома в'язкість $\eta_{\text{пит}}$ – відношення різниці в'язкості розчину і розчинника до в'язкості розчинника:

$$\eta_{\text{пит}} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0} = \eta_{\text{відн}} - 1 \quad (2.7)$$

Відносна та питома в'язкості – безрозмірні величини, а приведена – має розмірність обернену концентрації.

Для визначення молекулярної маси користувались формулою Марка-Хувінка, для якої значення K та α наведені в таблиці 2.3 [87].

Таблиця 2.3.

Значення коефіцієнтів K та α

Полімер	Розчинник	Темп., °С	$K \cdot 10^4$	A	$M \cdot 10^4$
ПЕТФ	толуол	25	1,7	0,69	3,0 - 1700

Для визначення в'язкості розчинів полімерів найчастіше користуються віскозиметрами Оствальда-Пінкевича з двома кульками (рис.2.6) [87].

Віскозиметр являє собою U – подібну трубку. Одне коліно трубки має циліндричну форму з резервуаром в нижній частині. В другому коліні є два кулеподібні розширення, які закінчуються капіляром діаметром 0.5...2 мм. Вище та нижче нижнього кулястого розширення нанесені мітки. Вимірювання виконували в два етапи. На першому етапі вимірювали час витікання чистого розчинника. Для цього у резервуар віскозиметра через воронку заливали 10 мл розчинника; віскозиметр поміщали у термостат і витримували 15 хв. Через гумову трубку з допомогою груші розчинник засмоктували вище верхньої мітки. Грушу від'єднували, рідина починала переливатись з верхньої кульки в нижню. Як тільки рівень рідини опуститься до верхньої мітки – включали секундомір.

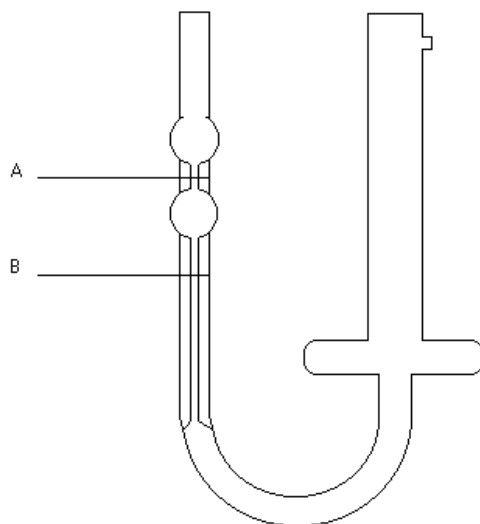


Рис. 2.6. Віскозиметр Оствальда-Пінкевича

В момент проходження рідиною другої мітки секундомір виключали. Записували результати вимірювань. Дослід повторювали 3 рази і обраховували середнє значення часу витікання розчинника (τ_0).

На другому етапі визначали швидкість витікання попередньо приготовлених декількох розчинів полімерів різної концентрації (0,125; 0,25 та 0,5). З розчинами полімерів повторювали попередню процедуру.

На основі отриманих даних будували криву залежності $\frac{\eta_{num}}{C}$ від C , продовжували її до пересічення з віссю ординат і за значенням $\frac{\eta_{num}}{C}$ в точці перетину і за даними таблиці 2.3 розраховували величину молекулярної маси.

Дана методика не містить трудомістких стадій хімічного аналізу. Віскозиметричний метод визначення молекулярної маси полімерів широко використовується у полімерній промисловості як найбільш простий та оптимальний метод та дає змогу отримувати достовірні дані у процесі дослідження біодеградації полімерів [88].

2.5.Висновки до розділу II

1.В даному розділі наведена характеристика предмету та структурна схема логічності проведення досліджень.

2.Описано фізико-хімічні властивості речовин, що використовуються в процесі проведення експериментальних досліджень.

3. Наведені методики та прилади проведення експериментальних досліджень забезпечили отримання достовірних результатів.

Основні положення опубліковані у наступних працях [68,72,73,74,88].

РОЗДІЛ III

ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА УТИЛІЗАЦІЇ ПЛАСТИКОВИХ ВІДХОДІВ У ТЕХНОЛОГІЯХ ВИРОБНИЦТВА КАПСУЛЬОВАНИХ ДОБРІВ

Застосування мінеральних добрив у технологіях сільськогосподарського виробництва є важливою умовою підтримання балансу елементів живлення рослин у ґрунтовому середовищі. Обсяги внесення мінеральних добрив в Україні в останні роки зріс до 125 кг/га діючої речовини, що наближається до рівня розвиненого світового агровиробництва у 160 кг/га [89]. У середньому для всіх сільськогосподарських культур коефіцієнт використання добрив становить: азотних 50 - 60 %, фосфорних 10 - 25 %, калійних 50 - 60 %. Це призводить до забруднення довкілля залишковими агрохімікатами [90]. Для зниження непродуктивних втрат елементів мінерального живлення застосовують різноманітні заходи, серед яких, ефективним є використання добрив пролонгованої дії. Такі добрива характеризуються контрольованим вивільненням елементів живлення, що підвищує рівень засвоєння їх кореневою системою рослин [91]. Регулювання часу розчинення добрив здійснюється, як правило, нанесенням на їх поверхню оболонки. Основним параметром, який визначає тривалість дії добрив пролонгованої дії, є проникність оболонки. Проникність чисельно описується коефіцієнтом внутрішньої дифузії елементів живлення у матеріалі оболонки [92]. Для забезпечення необхідної тривалості дії добрив в межах 3÷9 місяців за мінімальної товщини покриття до 50 мкм матеріал оболонки повинен характеризуватися коефіцієнтом внутрішньої дифузії $D=1 \times 10^{-12} \div 3 \times 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ [93]. Такими властивостями володіють полімерні матеріали [94], які входять до складу побутових відходів: поліетилен, поліпропілен, полівінілхлорид, поліетилентерефталат. Використання полімерних відходів для отримання мінеральних добрив пролонгованої дії є доцільним з погляду зниження вартості кінцевого продукту та покращення доступності їх для масового сільськогосподарського виробництва. Важливим аспектом застосування полімерів для запобігання вторинного забруднення

ґрунту є деструкція оболонки. У процесі розладу полімерної оболонки, окрім виділення хімічних сполук, проходить її руйнування з утворення частинок мікропластику, які класифікуються як небезпечні забрудники довкілля [95]. Проведені раніше дослідження із капсульованими полімерною оболонкою добривами показали їх агроєфективність та безпечність для рослин упродовж вегетаційного періоду [73]. Зазвичай, вегетаційний період сільськогосподарських культур складає до 3-х місяців, а деструкція матеріалу оболонки у природніх умовах 1÷2 роки. У наступних вегетаційних періодах за умов застосування капсульованих мінеральних добрив може спостерігатися збільшення вмісту проміжних продуктів розкладу полімерної основи оболонки. Це може призвести до негативного впливу на ґрунтове середовище. Даний розділ присвячений дослідженням безпеки для довкілля утилізації поліетилентерефталату та полістиролу методом використання полімерів як основи функціональної оболонки капсульованих мінеральних добрив [85].

3.1. Деградація полімерної оболонки капсульованого добрива

Полімерна оболонка капсульованого добрива піддається комплексній деградації під дією ультрафіолетового випромінювання, механічних та температурних впливів та ґрунтових організмів-деструкторів.

У ґрунтовому середовищі деградація полімеру здійснюється в основному біохімічним методом [96]. Деградація пластику може відбуватися під впливом виявленого на звалищі мікробного консорціуму, бактерій роду *Ideonella*, ціанобактерій [97]. Ці бактерії збираються на пластику та використовують його як основне джерело вуглецю та енергії, деградуючи до CO₂ та води. Розклад органічних речовин до CO₂ і H₂O проходить у декілька стадій з утворенням проміжних сполук, які можуть чинити негативний вплив на рослинний та тваринний світ [98].

До складу поліетилентерефталату та полістиролу входить ароматичне кільце, що викликає найбільше занепокоєння стосовно безпеки таких речовин

для докільця. Деградація ароматичного кільця, у залежності від умов середовища, може протікати за різними механізмами [99]:

1) руйнування ароматичного кільця відбувається між двома гідроксильованими атомами вуглецю, що супроводжується утворенням пірокатехіну, цис-муконової кислоти, б-кетoadипінової кислоти, ацетилхолілу, цикл трикарбонних кислот (цикл Кребса або лимонної кислоти) (рисунок 3.1);



Рисунок 3.1 - Розпад ароматичного кільця руйнуванням між двома гідроксильованими атомами вуглецю

2) руйнування ароматичного кільця між гідроксильованим і негідроксильованим атомом вуглецю, що супроводжується розпадом пірокатехіну під дією ферменту на напівальдегід 2-оксі- муконової кислоти, який згодом перетворюється в оцтову, щавелево-оцтову, мурашину кислоти або оцтовий альдегід (рисунок 3.2);

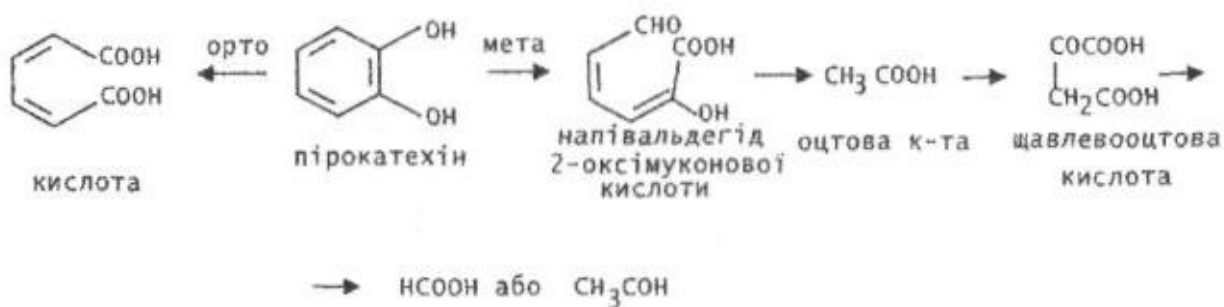


Рисунок 3.2 - Розпад ароматичного кільця руйнуванням між гідроксильованим і негідроксильованим атомами вуглецю

3) Руйнування ароматичного кільця між гідроксильованим атомом вуглецю і атомом вуглецю, який з'єднаний з карбоксильною або іншою кисневмісною групою (рисунок 3.3.).

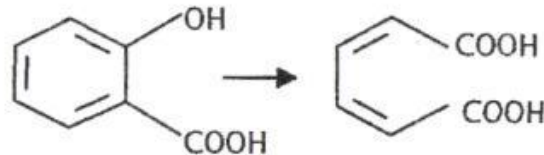


Рисунок 3.3. - Розпад ароматичного кільця руйнуванням між гідроксильованим атомом вуглецю і атомом вуглецю, що з'єднані карбоксильною або іншою кисневмісною групою

Деградація полімерів під дією ультрафіолетового випромінювання пов'язана із здатністю поглинати УФ-В земного випромінювання (~ 295-315 нм) і УФ-випромінювання (~ 315-400 нм). Видима частина сонячного світла (400-760 нм) прискорює полімерний деградація при нагріванні. Інфрачервоне випромінювання (760-2500 нм) прискорює термічне окислення. Більшість пластмас, як правило, поглинають випромінювання високої енергії в ультрафіолетовій частині спектру, який активує свої електрони високої реакційної здатності і причин окислення, розщеплення, а також інші деградації [100].

Наведені результати досліджень механізму деградації полімерів підтверджують можливість безпечної утилізації полімерних відходів як основи функціональної оболонки у виробництві капсульованих мінеральних добрив [101].

3.2. Дослідження процесу біодеградації модифікованого ПЕТФ

Регульоване вивільнення елементів живлення з гранули капсульованого мінерального добрива забезпечується такими параметрами оболонки на її поверхні, як проникність полімерної композиції та товщина. Під час деградації

ці параметри змінюються. Занадто інтенсивний процес біодеградації може призвести до швидкого руйнування оболонки, що зменшує тривалість дії добрив. Занадто повільний процес розкладу полімеру веде за собою його накопичення у ґрунті. З цією метою проводили дослідження кінетики процесу біодеградації для оцінки прогнозованих властивостей капсульованих мінеральних добрив.

Біодеградація полімеру у ґрунті відбувається під впливом мікроорганізмів, життєва активність яких залежить від різних, часто випадкових чинників ґрунтового середовища [102]. Життєдіяльність ґрунтових організмів-деструкторів характеризується складними біохімічними процесами, які важко описати детермінованою математичною моделлю. У випадках, коли інформації про досліджуваний процес недостатньо, або він є дуже складним, для теоретичного опису застосовують експериментально-статичні методи. Досліджувана система за таких умов розглядається як «чорна скринька».

Основою для складання статистичної моделі є статистичний матеріал, який вбирається відповідним чином під час реалізації процесу на фізичній моделі. Статистичну інформацію отримують за допомогою активного експерименту. Активний експеримент реалізується на основі у відповідності із планами проведення досліджень, у яких передбачається одночасна зміна всіх основних параметрів, які визначають хід технологічного процесу. Метод активного експерименту має суттєві переваги перед традиційним пасивним експериментом, оскільки дає змогу знизити кількість дослідів. Одночасно, значно спрощується математичне опрацювання статистичної інформації і отримані математичні моделі характеризуються більшою адекватністю [103].

3.2.1. Планування експериментальних досліджень

Поліетилентерефталат характеризується високою біологічною стійкістю, і відповідно, важко піддається біологічному розкладу. У процесі хімічної модифікації відходів ПЕТФ покращували його розчинність та здатність до біодеградації. Також під час капсулювання проводили опудрювання гранул

сумішшю крохмалю та природного цеоліту. Крохмаль є природним полісахаридом, який сприяє деструкційній діяльності ґрунтових організмів. Вміст полісахариду є одним із впливових чинників здійснення процесу біодеградації. Важливими чинниками, які впливають на кінетику біодеградації є температура та вологість ґрунтового середовища, які безпосередньо визначають життєдіяльність організмів-деструкторів. Вміст організмів-деструкторів залежить від типу ґрунту, кількість яких вважаємо постійною в активний період вегетації рослин, під час якої йде основне споживання елементів мінерального живлення. В даній роботі будемо проводити дослідження ступеню розкладу поліетилентерефталату в залежності від вмісту суміші крохмалю та природного цеоліту в полімері та вологості ґрунту. Кількість вибраних чинників дорівнює двом, відповідно, кількість експериментів буде дорівнювати $N = 2^n = 2^2 = 4$ [74].

Першим етапом планування експериментальних досліджень є визначення меж зміни чинників. Згідно технологічних параметрів капсулювання плівкоутворювачем на основі модифікованого ПЕТФ, наведених у розділі 5, вміст суміші крохмалю та природного цеоліту складає 0,5-1,0 % (мас). Отже мінімальне значення цього чинника 0,5% (мас) і максимальне, відповідно, - 1,0% (мас). Зміну вологості ґрунтового середовища приймаємо в межах 10÷20% [104]. Середня температура зовнішнього середовища для Західного регіону коливається в межах від -6°C зимою і до $+19^{\circ}\text{C}$ влітку [105]. Інтенсивність процесу біодеградації в теплий період року є найвищою. Так як важливим є збереження функціональних властивостей саме в теплий період вегетації рослин, то дослідження процесу біодеградації проводимо за умов постійної температури $\approx 18^{\circ}\text{C}$. Полімерна оболонка на поверхні гранули мінерального добрива повинна забезпечувати контрольоване вивільнення упродовж періоду активної вегетації рослин.

Далі переводимо розмірні значення чинників у нормалізований безрозмірний вигляд за допомогою формули [109]:

$$X_{ij} = \frac{x_{ij} - x_j^*}{\Delta x_j} \quad (3.1)$$

де X_{ji} – нормалізоване значення j -го фактору;

x_{ji} – натуральне значення j -го фактора;

x_j^* - середнє арифметичне діапазону зміни j -го фактора;

Δx_j – крок зміни j -го фактора.

Результати розрахунку за формулою (3.1) приведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Кодування чинників

Інтервал варіювання та рівень чинників	Вміст суміші крохмалю та природного цеоліту, G , % мас.	Вологість середовища W , % мас.
Нульовий рівень $x_i = 0$	0,75	15
Інтервал варіювання δ_i	0,25	5
Нижній рівень $x_i = -1$	0,5	10
Верхній рівень $x_i = +1$	1,0	20
Кодове позначення	x_1	x_2

Далі будемо факторний простір в натуральних (рисунок 3.4) та нормалізованих величинах (рисунок 3.5).

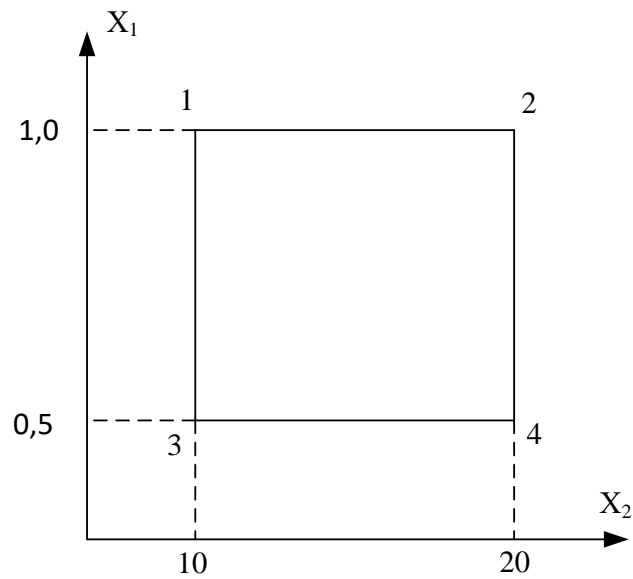


Рисунок 3.4 - Факторний простір в натуральних величинах

Точками 1, 2, 3, 4 позначені вершини факторного простору, координати яких відповідають умовам проведення експериментальних досліджень.

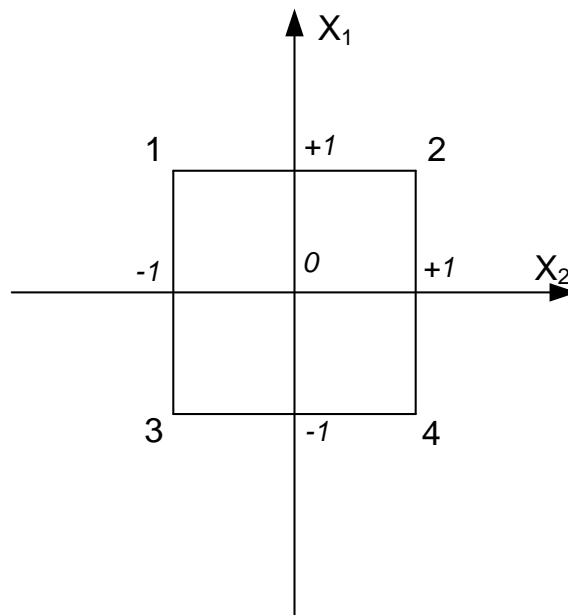


Рисунок 3.5 - Факторний простір в нормалізованих значеннях

Згідно рисунку 3.5 координати вершин факторного простору мають такі значення: 1(+1;-1), 2(+1;+1), 3(-1;-1), 4(-1;+1). На основі отриманих результатів будемо матрицю планування експериментів (таблиця 3.2.). Символом X_0

позначено допоміжну величину, що дорівнює +1. Добуток чинників X_1 і X_2 вводимо для підвищення точності отриманої статистичної моделі.

Таблиця 3.2

Матриця планування експериментів

№	X_0	X_1	X_2	$X_1 \times X_2$
1	1	+1	-1	-1
2	1	+1	+1	+1
3	1	-1	-1	+1
4	1	-1	+1	-1

Для опису процесу біодеградації поліетилентерефталату, використовуємо статистичну модель у виді рівняння [106]:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2, \quad (3.2)$$

де k – число регульованих чинників;

y – функція відгуку;

x_i, x_j – регульовані фактори;

b_0, b_i, b_{ij} – коефіцієнти регресії.

3.2.2. Проведення експериментальних досліджень

Важливим етапом проведення експериментальних досліджень процесу біодеградації є створення відповідних умов, які відповідали б побудованим планам. Необхідну кількість крохмалю та природного цеоліту в суміші з поліетилентерефталатом визначали ваговим методом. Для отримання 1%-ї суміші зважували 99,0 г поліетилентерефталату, 0,5 г крохмалю і 0,5 г меленого цеоліту. Потім до отриманої суміші поступового невеликими частинами додавали толуол, до отримання однорідної маси. Далі розчин поміщали в сушильну шафу до повного випаровування розчинника, яку визначали за стабілізацією маси взірця [108].

Після видалення толуолу отриману речовину розділяли на рівні частини масою 5 г. Аналогічним чином, з відповідними пропорціями компонентів, готували взірці з вмістом крохмалю та природного цеоліту 0,75 % (паралельні досліди в центрі плану) і 0,5 %.

Дослідні взірці поміщали в ґрунт таким чином, щоб вони повністю були ним покриті. Для проведення досліджень використовували торф'яно–підзолисті ґрунти, які займають біля 75 % території Полісся [107].

Спостерігали за процесом упродовж 75 діб. З метою отримання достовірних результатів одночасно проводили три паралельних досліди. Дослідження проводили за незмінної температури (18°C). Функцією відклику представляли степінь біодеградації (відсоток зменшення молекулярної маси полімерного ланцюга). Результати експериментів наведені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3

Результати експериментів

№	X ₀	X ₁	X ₂	X ₁ ×X ₂	Y
1	1	+1	-1	-1	24,7
2	1	+1	+1	+1	32,1
3	1	-1	-1	+1	14,3
4	1	-1	+1	-1	17,8

3.2.3. Розрахунок коефіцієнтів рівняння регресії

Розрахувати коефіцієнти в рівнянні регресії можна на основі отриманих експериментальних даних з використанням рівняння [109]:

$$b_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n x_{ij} y_i \quad (3.3)$$

де N – кількість дослідів.

Результати розрахунків за рівнянням (3.3) наведені в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4

Значення коефіцієнтів рівняння регресії

b_0	b_1	b_2	b_{12}
22,23	6,175	2,725	0,975

Значимість отриманих коефіцієнтів визначаються за допомогою критерія Стьюдента:

$$t_p = \frac{|b_j|}{Sb_j} = \frac{|b_j|}{\sqrt{D_y/N}} \quad (3.4)$$

де D_y – дисперсія відтворюваності дослідів – характеристика точності дослідів:

$$D_y = \frac{1}{N_o - 1} \sum_{i=1}^{N_o} (y_i^o - \overline{y^o})^2 \quad (3.5)$$

де $y_i^o, \overline{y^o}$ - значення відгуку, відповідно, в i -му паралельному досліді та їх середнє значення, яке визначається за формулою:

$$\overline{y^o} = \frac{1}{N_o} \sum_{i=1}^{N_o} y_i \quad (3.6)$$

З метою визначення значимості коефіцієнтів в рівнянні регресії (3.2) проводили серію з 5-ти паралельних дослідів в центрі плану за умов незмінних величин відповідних чинників. Отримані експериментальні результати та розрахунки за рівняннями (3.5) і (3.6) наведені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5

Результати паралельних дослідів за умовами центру плану

№ досліду	X_1	X_2	y_i^o	$\overline{y^o}$	D_y
1	0,75	15	21,2	21,4	2,07
2			23,4		
3			22,3		
4			19,9		
5			20,3		

Тоді розрахункове значення критерію Стюдента буде дорівнювати:

b_i	0	1	2	12
t_p	30,84	8,569	3,782	1,353

Розрахункове значення критерію Стюдента порівнюється із теоретичним значенням t_T , яке вибирається в залежності від степені свободи $f_y = No-1$ і рівня значимості, який задається самим дослідником. Для $f_y = 4$ і вибраного рівня значимості 0,9 теоретичне значення критерію Стюдента дорівнює $t_T = 2,35$. Якщо $t_p > t_T$, то коефіцієнт регресії значимий, а також значимий відповідний фактор. В протилежному випадку, коли $t_p < t_T$, коефіцієнт регресії не значимий, і є неістотним відповідний фактор. В такому випадку він виключається з рівняння регресії.

Згідно проведених розрахунків значимими коефіцієнтами в рівнянні регресії (3.2) є b_0 , b_1 і b_2 . Коефіцієнт b_{12} є не значимий, отже фактор x_{12} виключається з рівняння регресії. Тоді рівняння (3.2) записуємо в такому виді:

$$y = 22,22 + 6,17x_1 + 2,72x_2 \quad (3.7)$$

Отримане рівняння необхідно перевірити на адекватність, щоб визначити можливість застосування його для теоретичного розрахунку процесу біодеградації поліетилентерефталату в присутності суміші крохмалю та природного цеоліту. З цією метою можна скористатись критерієм Фішера:

$$F_p = \frac{D_a}{D_y} \quad (3.8)$$

де D_a – дисперсія адекватності - характеристика розсіювання експериментальних значень відгуку відносно розрахованих за рівнянням регресії:

$$D_a = \frac{1}{N-l} \sum_{i=1}^N (y_{pi} - y_{ei})^2 \quad (3.9)$$

де l – кількість значимих коефіцієнтів в рівнянні регресії;

y_{pi} – розрахункове значення відгуку, визначене за рівнянням регресії;

y_{ei} – значення відгуку, визначене експериментальним шляхом.

З метою визначення дисперсії адекватності за допомогою рівняння (3.7) розраховуємо значення відгуку функції за умов спланованих значень чинників. Результати розрахунків приведено в таблиці 3.6.

Таблиця 3.6

Результати теоретичних розрахунків степені біодеструкції

№	X_1	X_2	Y_{ei}	Y_{pi}
1	+1	-1	24,7	25,7
2	+1	+1	32,1	31,14
3	-1	-1	14,3	13,36
4	-1	+1	17,8	18,8

Тоді значення дисперсії адекватності, розраховане за рівнянням (3.9) буде дорівнювати $D_a = 1,205$. Звідси розрахункове значення $F_p = 1,759$. З таблиць розподілу Фішера визначаємо теоретичне значення $F_T(p, f_a, f_y)$, яке залежить від: p – рівень значимості, задається дослідником, f_a – число ступенів свободи дисперсії адекватності - $f_a=N-l$, f_y – число ступенів свободи дисперсії відтворюваності $f_y=N_o-l$. Таким чином отримуємо $F_T = 3$. В даному випадку $F_p < F_T (1,759 < 3)$. Виходячи з цього можна зробити висновок, що отримане рівняння регресії адекватно описує результати експериментів.

Для практичного використання рівняння регресії, побудованого за планами повного факторного експерименту, отримані коефіцієнти необхідно перевести значимі коефіцієнти рівняння регресії у натуральний розмірний вигляд за допомогою наступних залежностей:

$$a_o = b_o - \sum_1^n b_j \frac{x_j^*}{\Delta x_j} \quad (3.10)$$

$$a_j = \frac{b_j}{\Delta x_j} \quad (3.11)$$

Результати розрахунків приведені у таблиці 3.7.

Таблиця 3.7

Значення коефіцієнтів рівняння регресії у натуральному вигляді

a_o	a_1	a_2
-4,47	8,23	0,18

Підставивши коефіцієнти в рівняння регресії отримаємо статистичну математичну модель, за допомогою якої можна розрахувати степінь біодеградації поліетилентерефталату в залежності від вмісту суміші крохмалю і сорбенту G та вологості ґрунту W :

$$y = 8,23G + 0,18W - 4,47 \quad (3.12)$$

Дане рівняння представляє статистичну математичну модель, за допомогою якої можна оцінити степінь біодеградації поліетилентерефталату в залежності від вмісту суміші крохмалю і сорбенту та вологості ґрунту упродовж 75 діб. Вона може бути використана для теоретичного розрахунку процесу біодеградації суміші поліетилентерефталату із природнім полісахаридом з метою визначення необхідних параметрів полімерного покриття для створення мінеральних добрив, що відповідають поставленим до них вимогам.

Дослідження, які реалізовували за планом повного факторного експерименту, проводили таким чином, що б можна було відслідковувати кінетику біодеградації. Для цього в початковий момент заклали 15 ідентичних взірців поліетилентерефталату. Через кожні 15 діб визначали молекулярну масу 3-х взірців. Розраховували середню величину деградації за певний період часу. Отримані результати в графічному виді представлені на рисунку 3.6.

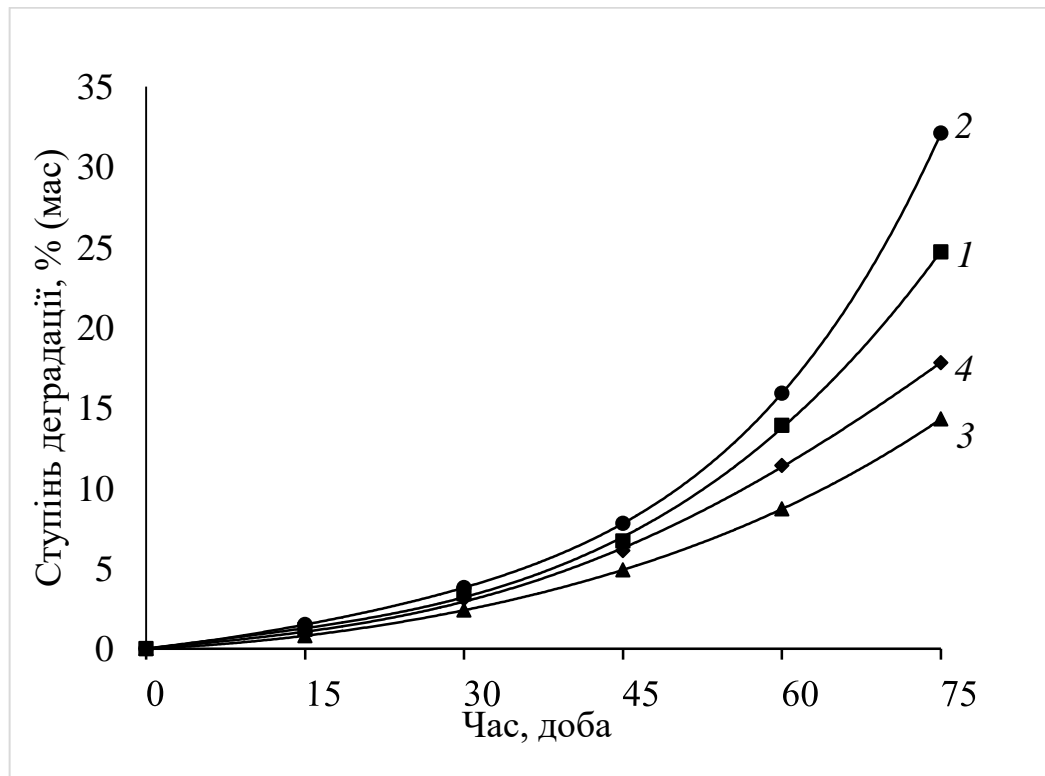


Рисунок 3.6. - Кінетика біодеградації суміші поліетилентерефталату, крохмалю та природного цеоліту у ґрунтовому середовищі за умов спланованих експериментів (номер кривої відповідає номеру експерименту)

Аналіз отриманих залежностей вказує, що найвищий ступінь деградації спостерігається за максимального вмісту крохмалю, природного цеоліту та вологи (експеримент №2) і найменший – в умовах мінімальних значень цих чинників (експеримент №3). Така закономірність узгоджується із діяльністю організмів-деструкторів.

Процес біодеградації поліетилентерефталату в ґрунті в природніх умовах буде проходити упродовж всього періоду активної життєдіяльності живих

організмів, що припадає на теплу пору року. Провівши комп'ютерну апроксимацію експериментальних даних, отримали приблизну оцінку тривалості повної деградації полімеру за умов спланованих експериментів (рисунок 3.7).

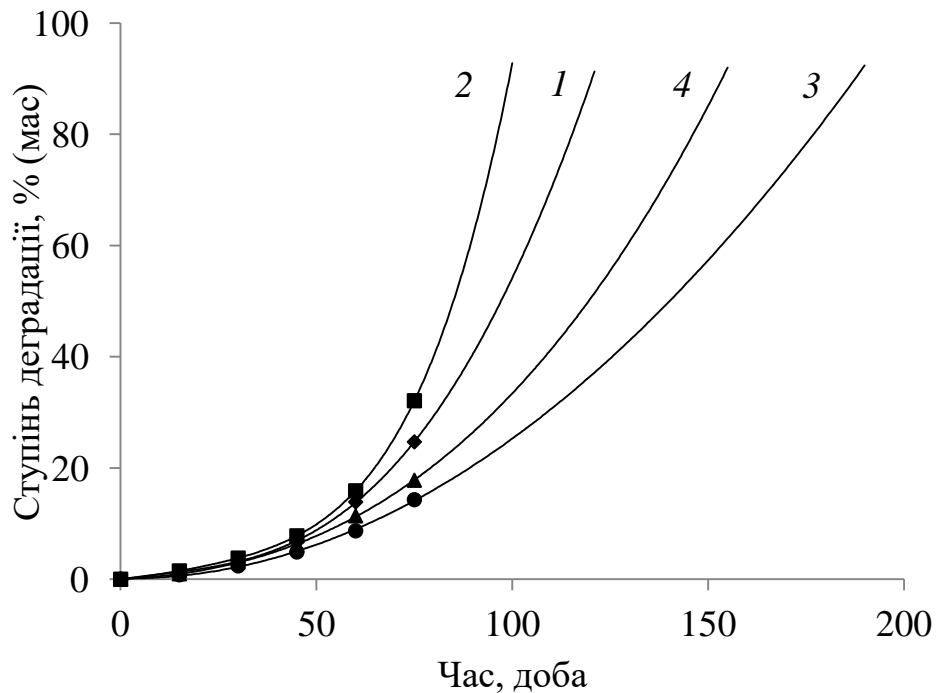


Рисунок 3.7 - Оціночні результати тривалості повної біодеградації поліетилентерефталату за умов спланованих експериментів (номер кривої відповідає номеру експерименту)

За результатами проведеного аналізу можна прогнозувати можливість повної деградації поліетилентерефталату в ґрунтовому середовищі упродовж вегетаційного періоду. Отримані теоретичні результати можуть відрізнятися від реальних, що викликане багатьма факторами життєдіяльності ґрунтових організмів і які практично неможливо змодельовати у лабораторних умовах. Більш повну картину поведіння капсульованих добрив у ґрунті можна отримати лише в процесі проведення агрохімічних досліджень. Отримані результати підтверджують можливість виготовлення капсульованих поліетилентерефталатом гранульованих синтетичних мінеральних добрив із прогнозованою біодеградацією функціональної оболонки [74].

3.3. Дослідження деструкції полімерів методом інфрачервоної спектроскопії

Для підтвердження протікання процесу біодеструкції полімерної основи оболонки капсульованих мінеральних добрив в умовах ґрунтового середовища проводили дослідження зрізів за допомогою інфра-червоної спектроскопії (ІЧС).

Використання ІЧС дає змогу легко ідентифікувати індивідуальні полімери, їх суміші і співполімери. Для цього порівнюють отриманий ІЧ-спектр зразка аналізованого полімерного матеріалу з еталонними спектрами передбачуваних полімерів або співполімерів. Крім того за однакових умов отримання спектрів різних зразків можна провести кількісний аналіз вмісту певної функціональної групи за площею піку, що відповідає цій смузі поглинання [110].

Для аналізу змін в полімері дослідження проводили дослідження із вихідним пластиком (ПЕТФ, ПС), із полімерним покриттям на основі цих пластиків, отриманим на поверхні гранули мінерального добрива, та залишками відпрацьованої полімерної оболонки після застосування добрив у ґрунті. Як відомо, досліджувані пластики зокрема містять ароматичне бензольне кільце, кількісний вміст якого необхідно встановити після застосування добрив. Як видно з спектрів Рис. 3 і 6, після протікання процесів біодеструкції в зразках з'являються смуги поглинання гідроксильної групи О-Н. Зокрема, широка смуга поглинання в діапазоні $3800-2800\text{ см}^{-1}$ та високоінтенсивна смуга в діапазоні $1200-900\text{ см}^{-1}$.

Під час співставлення спектрів полімерів в процесі деструкції досліджували смуги поглинання функціональних груп, які є характерними для цих полімерів, похідних бензолу: $=C-C=C-$ зв'язки вуглецевого скелету бензольного кільця ($1410-1400\text{ см}^{-1}$) і $=C-H$ зв'язків аренів (723 см^{-1}). В цих діапазонах немає перекриття поглинання гідроксильною групою і тому ці діапазони можна використовувати для кількісного аналізу.

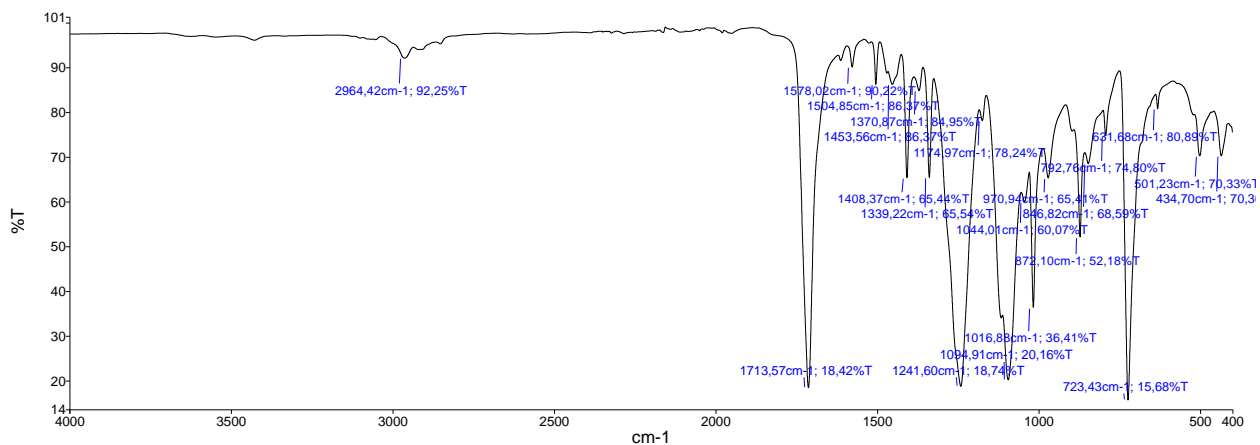


Рисунок 3.8 – ІЧ-спектр вихідного ПЕТФ

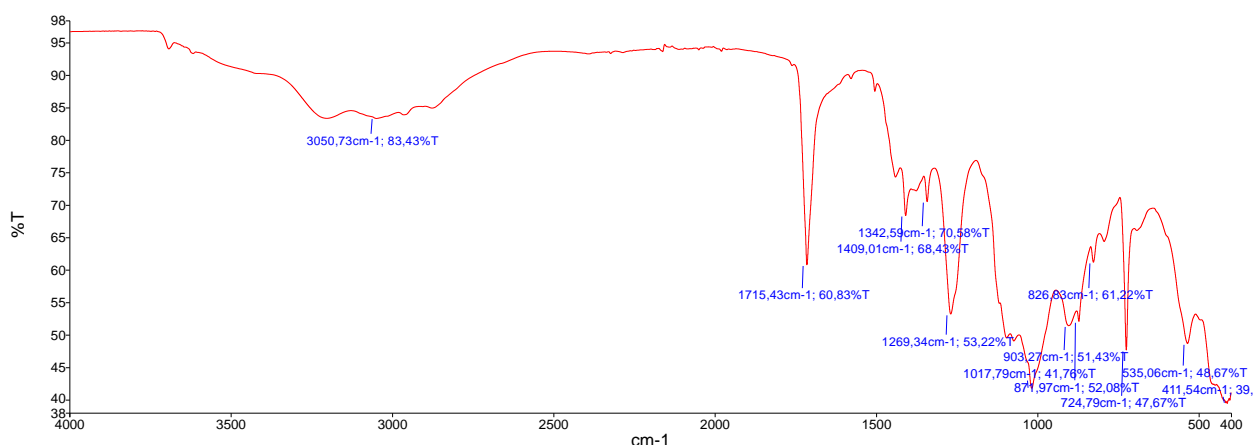


Рисунок 3.9 – ІЧ-спектр модифікованого ПЕТФ, як основи оболонки на поверхні капсульованого добрива

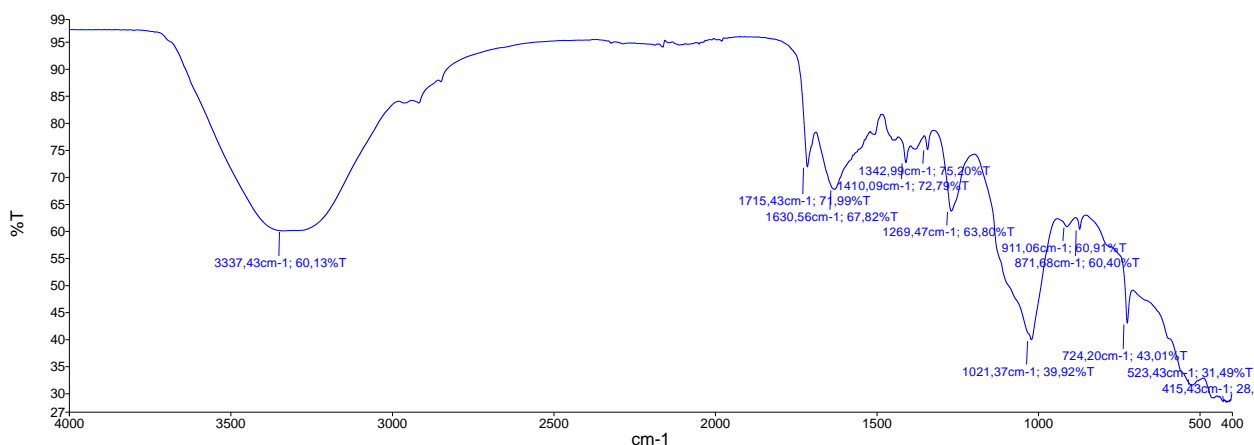


Рисунок 3.10 – ІЧ-спектр модифікованого ПЕТФ відпрацьованої полімерної оболонки після застосування добрив у ґрунті

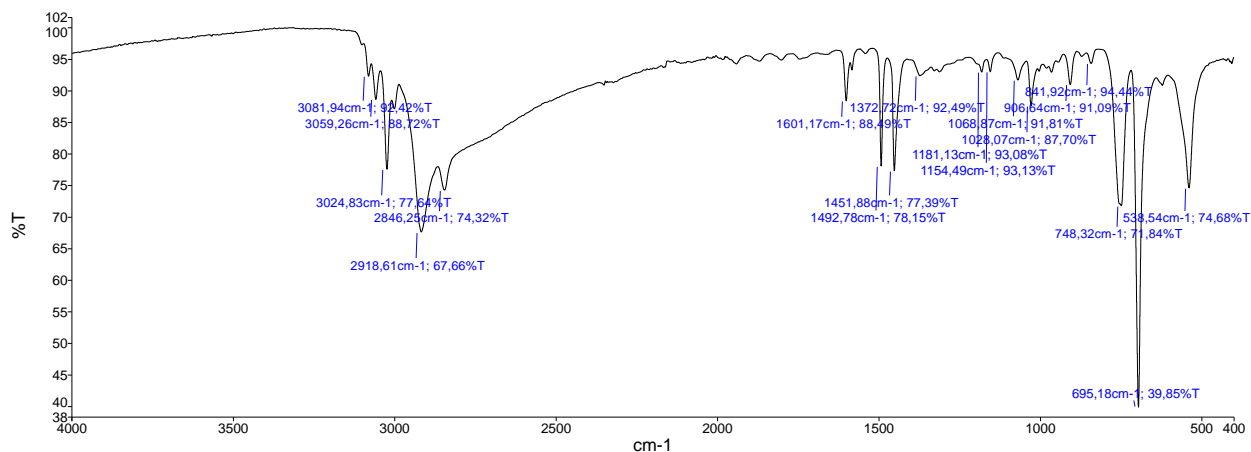


Рисунок 3.11 – ІЧ-спектр вихідного ПС

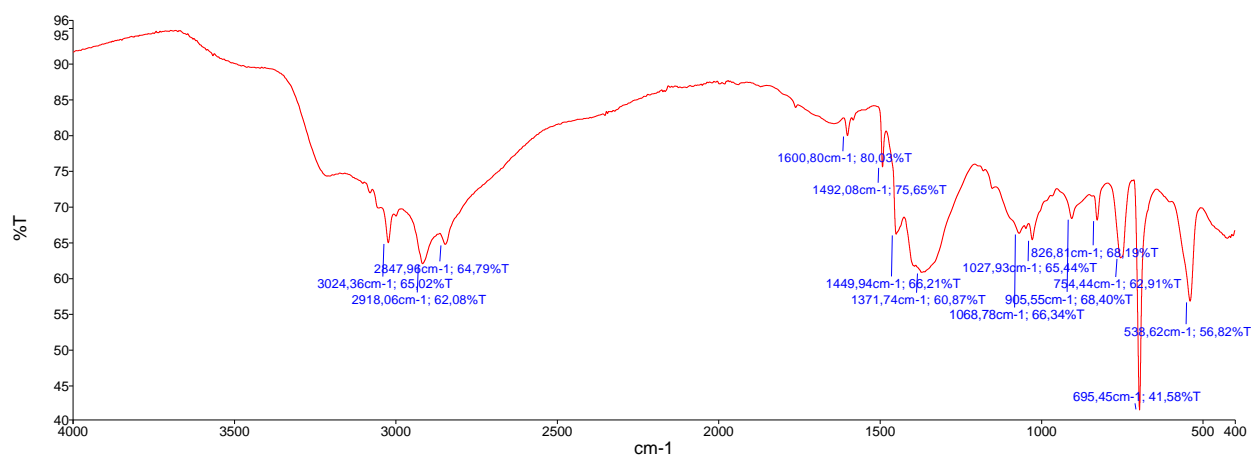


Рисунок 3.12 – ІЧ-спектр модифікованого ПС, як основи оболонки на поверхні капсульованого добрива

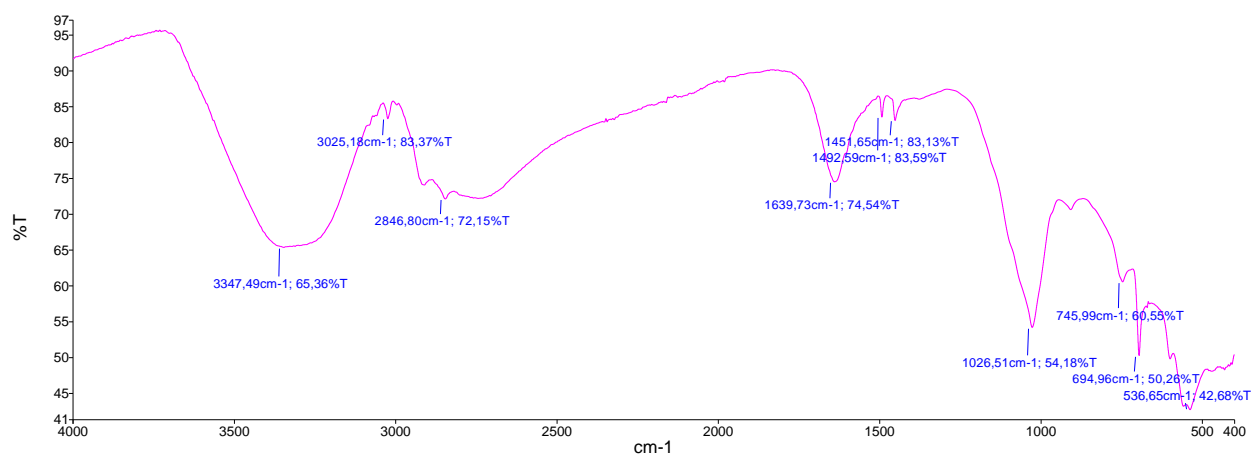


Рисунок 3.13 – ІЧ-спектр модифікованого ПС відпрацьованої полімерної оболонки після застосування добрив у ґрунті

Для кращої наочності аналізу отриманих спектрограм виділяли відповідні ділянки, які характеризують відповідні піки функціональних груп та виносили їх на один графік. Отримані результати порівняння наведені на рис.3.14-3.15.

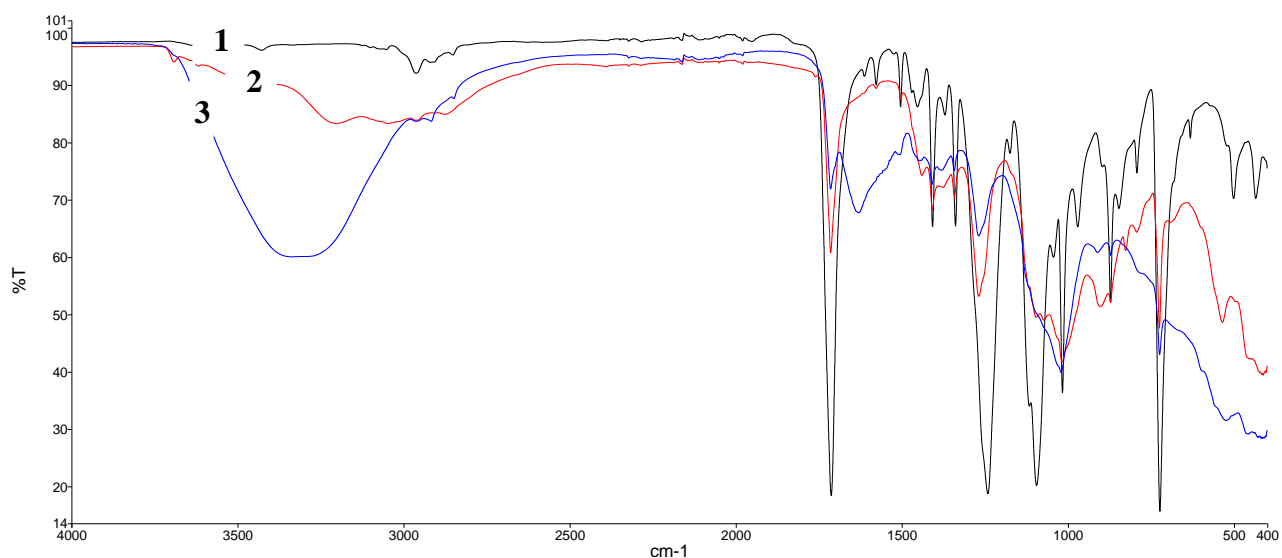


Рисунок 3.14 – Результати порівняння характеристикних смуг поглинання ПЕТФ: 1 – ІЧ-спектр вихідного ПЕТФ; 2- ІЧ-спектр модифікованого ПЕТФ, як основи оболонки на поверхні капсульованого добрива; 3- ІЧ-спектр модифікованого ПЕТФ відпрацьованої полімерної оболонки після застосування добрив у ґрунті

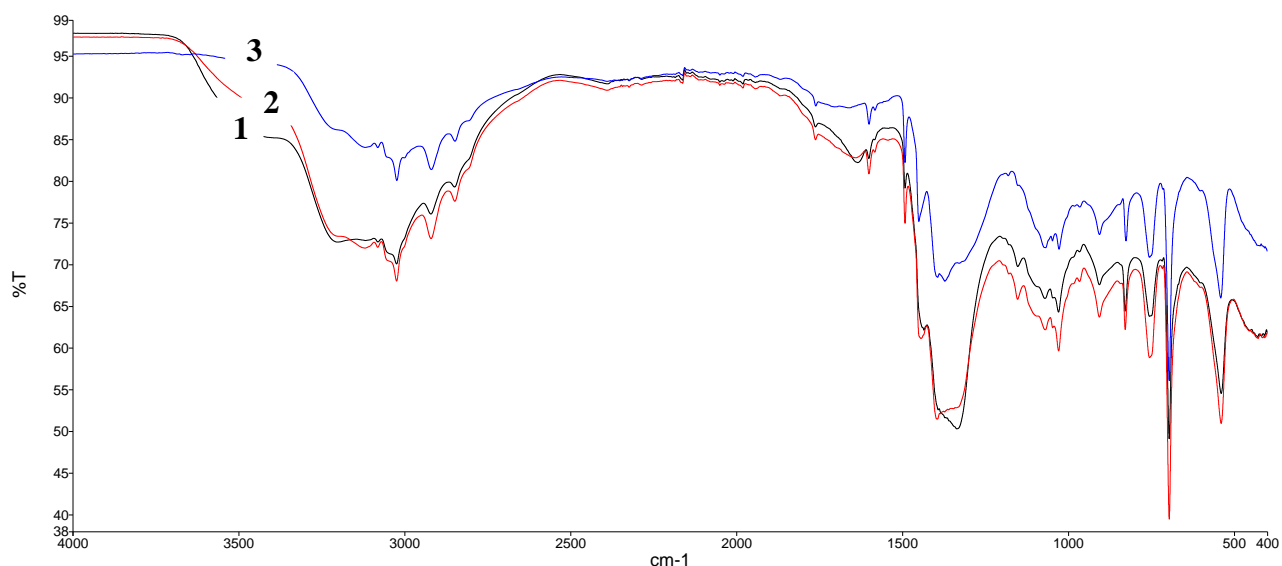


Рисунок 3.15 – Результати порівняння характеристикних смуг поглинання ПС: 1 – ІЧ-спектр вихідного ПС; 2- ІЧ-спектр модифікованого ПС, як основи оболонки на поверхні капсульованого добрива; 3- ІЧ-спектр модифікованого ПС відпрацьованої полімерної оболонки після застосування добрив у ґрунті

Аналіз отриманих результатів показує протікання деструкційних процесів у полімерах на рисунках 3.14-3.15. Про це свідчить зменшення площі піку смуги поглинання відповідної функціональної групи в ряду вихідний пластик - покриття на основі цих пластиків, отриманим на поверхні гранули мінерального добрива - відпрацьована полімерна оболонка після застосування добрив у ґрунті.

3.4. Експериментальні дослідження безпеки використання капсульованих мінеральних добрив

Дослідження впливу проміжних продуктів розкладу матеріалу відпрацьованої полімерної оболонки на стан ґрунтового середовища під час її повної деградації проводили методом біоіндикації, згідно методики, наведеної у розділі 2.

Для досліджень використовували гранульоване комплексне мінеральне добриво нітроамофоску, капсульовану оболонками із модифікованого поліетилентерефталату та суміші полістиролу та гідролізного лігніну.

Поліетилентерафталат та полістирол широко використовуються у виробництві тари для напоїв та харчових продуктів та в спіненому вигляді (пінополістирол) як пакувальний матеріал. Дані вироби за прямим призначенням використовуються упродовж короткого терміну і одразу перетворюються на відходи [111, 112].

Нітроамофоска це універсальне комплексне добриво, яке містить в легкозасвоюваній формі всі три основних елементи живлення, необхідні для життєдіяльності рослин [75]. Як біоіндикатор використовували крес-салат [113].

Крес-салат (*Lepidium sativum* L.) – однорічна рослина з сімейства хрестоцвітих. Доросла рослина крес-салату сягає 60 см у висоту. Це холодостійка культура, оптимальна температура для її росту – близько +15-18°C. До вологості крес-салат помірно вибагливий, але хороший урожай

отримують тільки на зволоженому ґрунті. У літні спекотні місяці рослини швидко переходять до стеблуння. Рослина любить світло, особливо на ранніх етапах розвитку, хоча добре росте при частковому затіненні [113]. Для крес-салату найбільш придатні легкі родючі ґрунти ($\text{pH}=6,5-6,8$). Крес-салат, як біоіндикатор, зручний ще й тим, що дію стресів можна вивчати одночасно на великій кількості рослин за невеликої площі робочого місця. У пагонів та корінні цієї рослини під дією забруднювачів спостерігаються морфологічні зміни: затримка росту, викривлення пагонів, зменшення довжини і маси коренів, а також кількості насіння, яке проросло. [113].

Вивчення впливу продуктів розкладу оболонки капсульованих добрив проводили упродовж 3-х вегетаційних періодів росту крес-салату. З цією метою паралельно досліджували ріст крес-салату без використання мінеральних добрив; із використанням гранульованої нітроамофоски; із використанням капсульованої нітроамофоски. Гранульоване добриво додавали у кількості 6 г, капсульоване – 4,8 г, що складало 80% від норми гранульованих добрив [114]. Для чистоти експерименту уся нітроамофоска була із однієї партії. Весь експеримент був розділений на три етапи [108]. На першому етапі упродовж 15 діб вирощували крес-салат, спостерігаючи за проростанням насіння та підтримуючи вологість субстратів на одному рівні. Починаючи з 5 доби експерименту, кожного дня проводили заміри довжини пагонів крес-салату. Також відмічали кількість особин, які загинули в процесі росту та кислотність ґрунту. Після завершення вегетаційного періоду рослини вилучали. Горщики із ґрунтом упродовж 30 діб залишали у незмінних умовах, де під дією умов середовища проходив розклад полімерної оболонки капсульованих добрив. На другому та третьому етапах проводили вирощування крес-салату у тих же умовах із додаванням добрив. Результати досліджень фізіологічних параметрів росту крес-салату представлені у таблицях 3.8-3.11 та у графічному виді на рисунках 3.8 – 3.11.

Таблиця 3.8

Енергія проростання насіння

№ з/п	Характеристика досліджуваного взірця	Енергія проростання насіння, %		
		1.	Без добрива	79
2.	Гранульована нітроамофоска	88	87	88
3.	Нітроамофоска капсульованна оболонкою на основі ПЕТФ	97	95	98
4.	Нітроамофоска капсульованна оболонкою на основі ПС	91	89	91

Таблиця 3.9

Схожість насіння

№ з/п	Характеристика досліджуваного взірця	Схожість насіння, %		
		1.	Без добрива	53
2.	Гранульована нітроамофоска	65	64	64
3.	Нітроамофоска капсульованна оболонкою на основі ПЕТФ	82	81	80
4.	Нітроамофоска капсульованна оболонкою на основі ПС	78	79	78

Таблиця 3.10

Кількість аномальних паростків

№ з/п	Характеристика досліджуваного взірця	Кількість аномальних паростків, %		
		1.	Без добрива	37
2.	Гранульована нітроамофоска	24	23	23
3.	Нітроамофоска капсульованна оболонкою на	8	7	6

	основі ПЕТФ			
4.	Нітроамофоска капсульованна оболонкою на основі ПС	12	13	12

Таблиця 3.11

Середня довжина паростка

№ з/п	Характеристика досліджуваного взірця	Середня довжина паростка, мм		
1.	Без добрива	65	64	63
2.	Гранульована нітроамофоска	78	79	78
3.	Нітроамофоска капсульованна оболонкою на основі ПЕТФ	92	91	92
4.	Нітроамофоска капсульованна оболонкою на основі ПС	85	83	84

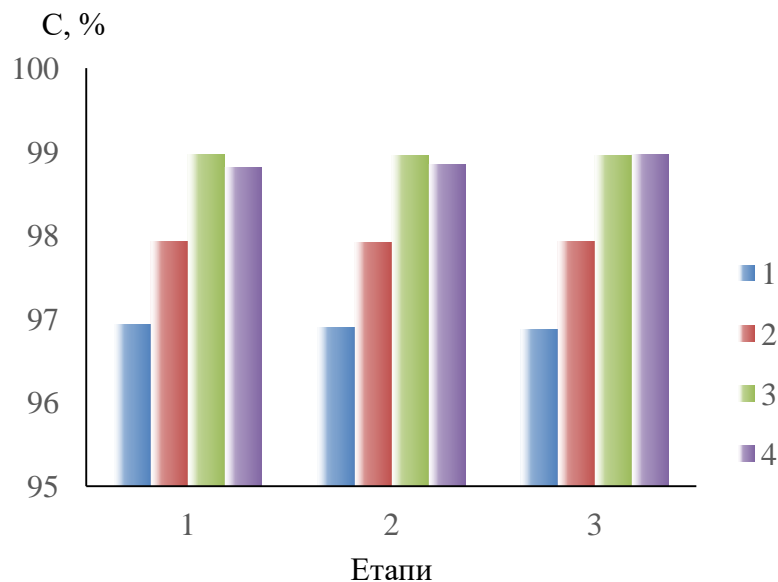


Рисунок 3.8 - Проростання насіння крес-салату в досліджуваних взірцях за різних умов:

1 – без добрив, 2 – гранульована нітроамофоска, 3 – гранульована нітроамофоска, капсульована оболонкою на основі поліетилтерефталату, 4 – гранульована нітроамофоска, капсульована оболонкою на основі полістиролу

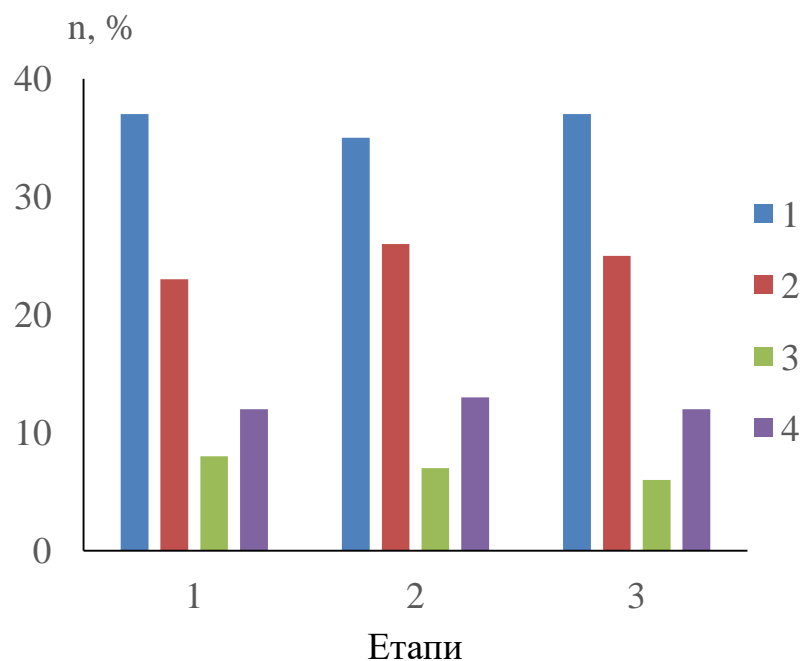


Рисунок 3.9 - Кількість аномальних паростків крес-салату в досліджуваних взірцях за різних умов:

1 – без добрив, 2 – гранульована нітроамофоска, 3 – гранульована нітроамофоска, капсульована оболонкою на основі поліетилтерефталату, 4 - гранульована нітроамофоска, капсульована оболонкою на основі полістиролу

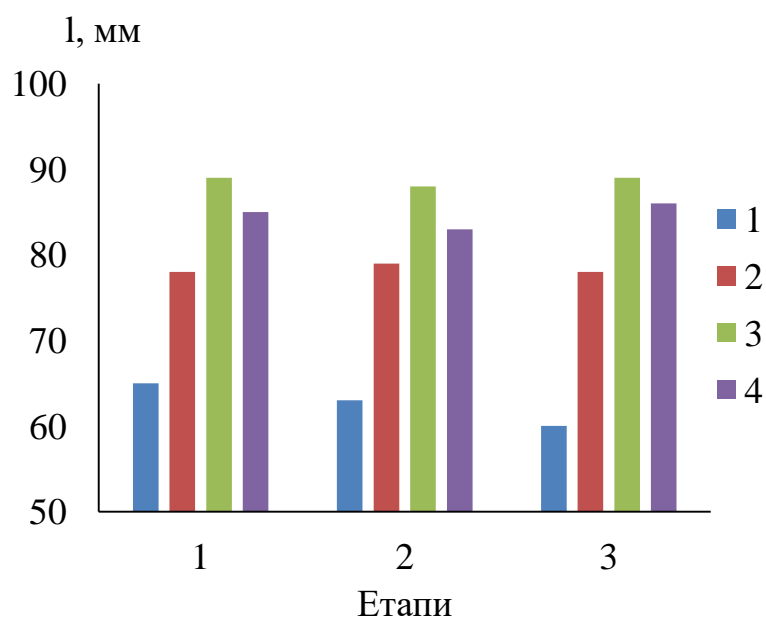


Рисунок 3.10 - Середня довжина паростків крес-салату в досліджуваних збірках за різних умов:

1 – без добрив, 2 – гранульована нітроамофоска, 3 – гранульована нітроамофоска, капсульована оболонкою на основі поліетилтерефталату, 4 - гранульована нітроамофоска, капсульована оболонкою на основі полістиролу

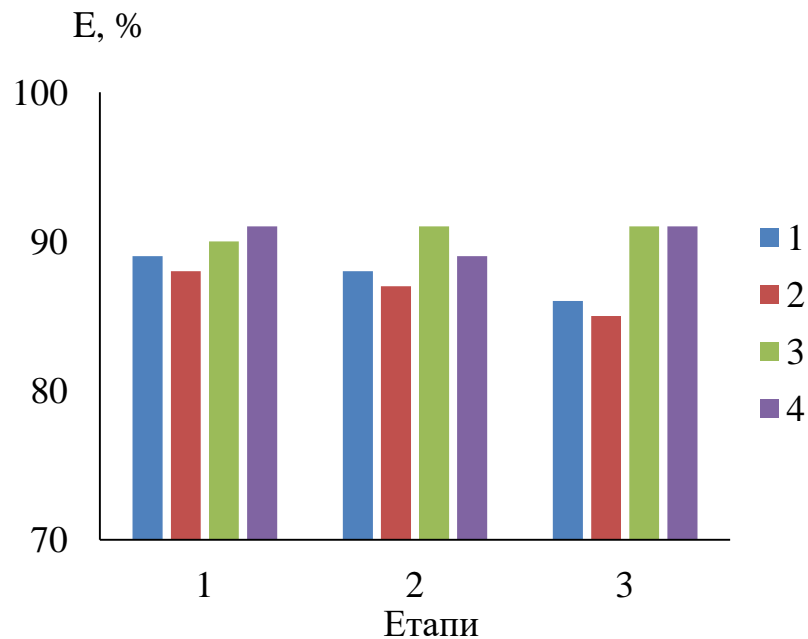


Рисунок 3.11 - Енергія проростання крес-салату в досліджуваних збірках за різних умов:

1 – без добрив, 2 – гранульована нітроамофоска, 3 – гранульована нітроамофоска, капсульована оболонкою на основі поліетилтерефталату, 4 - гранульована нітроамофоска, капсульована оболонкою на основі полістиролу

Енергія проростання насіння практично залишається без змін в усіх варіантах вирощування крес-салату. Закислення ґрунту у випадку застосування гранульованої нітроамофоски дещо знижує цей показник.

Схожість насіння залишається незмінною у всіх проведених дослідженнях. Спостерігається зростання кількості аномальних паростків у випадку відсутності мінеральних добрив та в умовах застосування

гранульованої нітроамофоски. У першому випадку це спричинене в недостатчею елементів живлення, а у другому – збільшенням кислотності ґрунту. Аналогічна залежність спостерігається у випадку середньої довжини паростків. У серії дослідів із використанням нітроамофоски, капсульованої оболонкою на основі поліетилентерефталату спостерігаються кращі показники ніж для оболонки на основі полістиролу. Відмінність у агрономічній ефективності цих добрив пояснюється різною проникною здатністю покриття. У нашому випадку порівняння ефективності добрив за цим параметром не входили до мети досліджень.

Використання мінеральних добрив, які мають у своєму складі амонійну групу призводить до закислення ґрунту. Тому проводили також дослідження впливу матеріалу оболонки на зміну кислотності ґрунту. Така закономірність відображається і у отриманих результатах (таблиця 3.) та у графічному виді (рисунок 3.12).

Таблиця 3.12

Активна кислотність ґрунту

№ досліджуваного взірця	Активна кислотність, <i>pH</i>		
1. без добрива	65 мм	64мм	63мм
2. нітроамофоска	78 мм	79мм	78мм
3.капсульоване мінеральне добриво нітроамофоска	92 мм	91мм	92мм
4.капсульоване мінеральне добриво суміш полістиролу з лігніном	85 мм	83мм	84мм

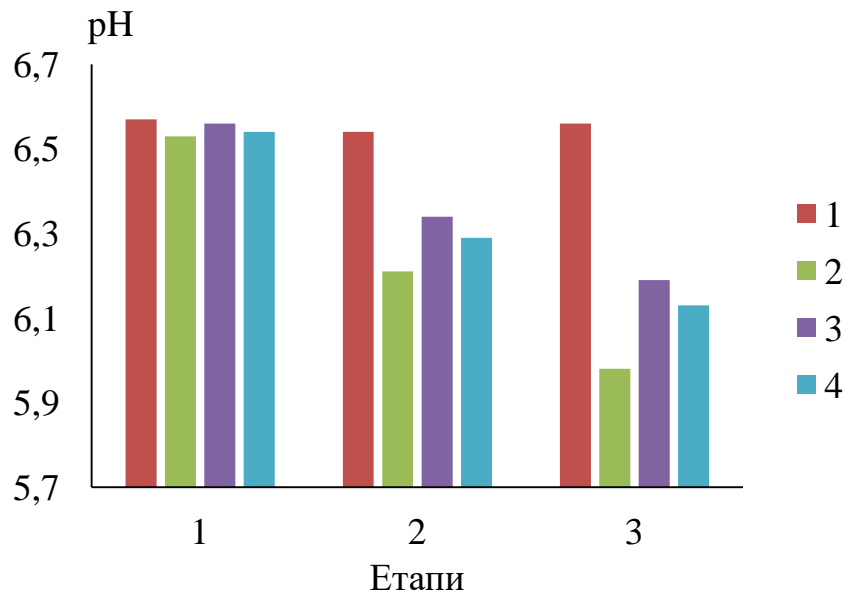


Рисунок 3.12 – Кислотність ґрунту у залежності від умов вирощування крес-салату:

1 – без добрив, 2 – гранульована нітроамофоска, 3 – гранульована нітроамофоска, капсульована оболонкою на основі поліетилтерефталату, 4 - гранульована нітроамофоска, капсульована оболонкою на основі полістиролу

Так у контрольному досліді без використання добрив pH залишається незмінною. У випадку застосування гранульованої нітроамофоски рівень pH ґрунту знижується від значення 6,53 до 5,98. Під час застосування капсульованих добрив спостерігається менш інтенсивне підвищення кислотності ґрунту. Це можна пояснити наявністю у складі оболонки природнього сорбенту - цеоліту, який частково поглинає надлишковий амонійний із ґрунтового розчину[115].

Для підтвердження протікання процесу деструкції полімеру оболонки проводили візуальні спостереження видимих змін у пластику та зміну механічних. У результаті візуальних та досліджень зміни механічних властивостей виявлено порушення цілісності оболонки (рис.3.13), її розпад на окремі фрагменти та втрату механічної міцності.

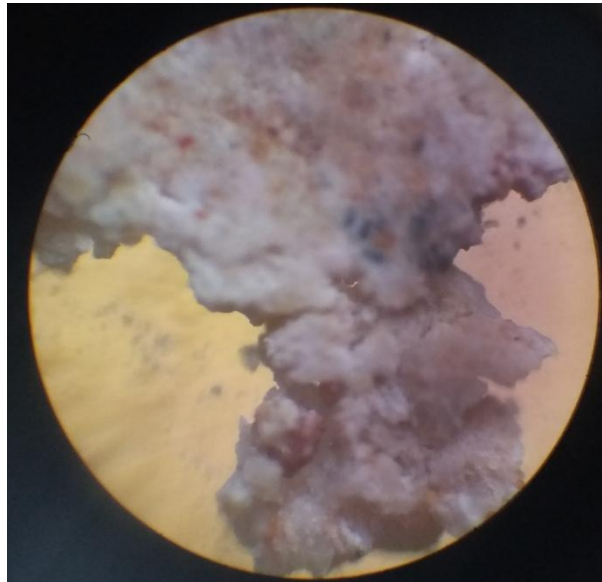


Рисунок 3.13 – Світлина фрагменту оболонки на основі модифікованого ПЕТФ під мікроскопом

Кількість фрагментів полімерної оболонки на поверхні ґрунту залишалась практично незмінною з кожним етапом досліджень.

На рисунку 3.14 наведені світлини поверхні ґрунту після завершення третього етапу досліджень.

На представлених зображеннях видно залишки фрагментів оболонок, кількість яких відповідає приблизно кількості гранул капсульованих добрив, внесених на третьому етапі досліджень. Це вказує на повну деградацію відпрацьованої оболонки добрив та відсутність накопичення її залишків у наступних вегетаційних періодах.

Кінетика росту крес-салату, його життєві функції залишаються стабільними в умовах циклічного застосування капсульованих добрив. Це підтверджує відсутність шкідливого впливу проміжних продуктів розкладу полімеру оболонки на умови ґрунтового середовища.

Агротехнічна ефективність капсульованих мінеральних добрив корелюється із результатами інших аналогічних досліджень [116].

У загальному, проведені дослідження показали безпечність використання капсульованих мінеральних добрив у сільськогосподарському виробництві.



1



2

Рисунок 3.14 – Вид поверхні ґрунту після завершення третього етапу досліджень у випадку застосування капсульованих мінеральних добрив оболонкою на основі:

1 – модифікованого поліетилентерефталату, 2 - полістиролу

Висновки до розділу III

1. Теоретичні дослідження показали можливість деградації полімерів під дією комплексу чинників зовнішнього середовища, що є основою технології утилізації відходів для капсулювання мінеральних добрив.

2. Проведені дослідження зміни молекулярної маси модифікованого ПЕТФ методом віскозиметрії та протікання деструкційних процесів у ПЕТФ та ПС методом інфра-червоної спектроскопії показали можливість виготовлення капсульованих мінеральних добрив із прогнозованою біодеградацією полімерної основи функціональної оболонки.

3. На основі експериментальних досліджень встановлено, що кінетика росту крес-салату (рослини-біоіндикатора), його життєві функції залишаються стабільними в умовах циклічного застосування капсульованих добрив. Це підтверджує відсутність шкідливого впливу проміжних продуктів розкладу полімеру оболонки на умови ґрунтового середовища та безпеку для довкілля мінеральних добрив, капсульованих оболонкою на основі модифікованих відходів поліетилентерефталату та полістиролу.

4. Застосування відходів поліетилентерефталату та полістиролу у технологіях отримання капсульованих добрив можна розглядати як метод їх безпечної утилізації із завершальним біорозкладом.

5. Основні положення розділу опубліковані у працях [108, 111, 112].

РОЗДІЛ IV

ЕКОЛОГІЧНА ЕФЕКТИВНІСТЬ УТИЛІЗАЦІЇ ПЛАСТИКОВИХ ВІДХОДІВ У ТЕХНОЛОГІЯХ ВИРОБНИЦТВА КАПСУЛЬОВАНИХ ДОБРИВ

Доцільність проведення будь-яких технічних заходів визначається їх цільовою ефективністю. У випадку природоохоронної діяльності ефективність таких заходів може виражатися в зниженні або повному усуненні негативного впливу господарської діяльності на довкілля, а також підвищенні рівня здоров'я населення й відновленні природних ресурсів і елементів, необхідних для забезпечення життєдіяльності людину. Пріоритет надається проектам, які спрямовані на запобігання забруднення навколишнього середовища [117]

Діяльність людини в процесі виготовлення продукції неминуче пов'язана з впливом на довкілля. Залежно від природи продукту екологічний вплив може проявлятися по різному: окислення ґрунту чи втрата біорізноманіття. Кожен продукт проходить ряд стадій розвитку, які в сукупності становлять їх «життєвий цикл» і кожна зі стадій має власний, специфічний вплив на довкілля. Кількісне оцінювання негативного впливу забрудників на довкілля можна здійснити на основі аналізу життєвого циклу відповідної речовини.

4.1. Характеристика життєвого циклу полімерів

Життєвий цикл продукції (виробу) це сукупність взаємопов'язаних процесів послідовної зміни стану продукції від початку дослідження та обґрунтування розроблення до припинення експлуатації виробу, застосування (зберігання) матеріалу [118].

Термін «продукція» - це матеріальний результат трудової діяльності і виробничих процесів, що має корисні властивості та призначений для використання споживачем [118].

Як правило, послідовними етапами існування кожного виробу як технічної системи є: наукове відкриття у певній галузі - визначення можливості

створення продукту – технічна реалізація задуму шляхом розробки видів виробів – освоєння їх у виробництві – виготовлення в промислових умовах – споживання (експлуатація) – утилізація. Ці етапи повторюються в житті кожного виду продукції. Оскільки, різні повторення, що піддаються визначенню, означають терміном «цикл», то для характеристики стадій, що послідовно повторюються, й етапів у житті виробів використовують термін «життєвий цикл продукції» [118].

Для визначення життєвого циклу продукції на різних стадіях встановлюють державні стандарти відповідно до яких весь життєвий цикл продукції поділяють на такі стадії:

- 1) наукове дослідження і проектування;
- 2) виготовлення продукції;
- 3) обіг продукції;
- 4) споживання (експлуатація);
- 5) утилізація продукції.

Такий підхід повністю можливо застосувати для опису життєвого циклу поліетилентерефталату.

Перший етап – наукове дослідження і проектування стосовно ПЕТФ практично не чинить негативного впливу на довкілля, оскільки у значному своєму обсязі є процесом завершеним.

Науково-технічні розробки, які стосуються вдосконалення існуючих та створення нових видів пластику, практично не створюють негативного впливу на довкілля, у порівнянні із тим обсягами пластикових відходів, які у даний час утворюються у побутовому секторі.

Виготовлення ПЕТФ. ПЕТФ (поліетилентерефталат) це складний термопластичний поліефір кислоти та етиленгліколю.

ПЕТФ - це безбарвна, тверда, прозора речовина в аморфному стані, непрозора в кристалічному стані. При нагріванні переходить у прозорий стан, після якого до температури склування і залишається в ньому при різкому охолодженні та швидкому проході через «зону кристалізації». Одним із

важливих параметрів ПЕТ є характеристична в'язкість, яка визначається довжиною молекули полімеру. Швидкість кристалізації знижується зі збільшенням властивої в'язкості. Хороший діелектрик, зносостійкий, міцний. Розчиняється у фенолах і хлорофенолах, стійкий проти дії більшості органічних розчинників, але руйнується в лужних та аміачних розчинах.

Це жорсткий, міцний та легкий матеріал. Фізичні властивості ПЕТ є ідеальними для використання в різних областях.

Вихідним матеріалом для ПЕТ-пляшок являються заготовки, візуально схожі на колбочки, які називають преформи.

Виготовляються преформи методом пресформування з гранульованого полімеру – поліетилентерефталату. На стадії виготовлення преформ з гранул закладається міцність та колір майбутньої пляшки.

Поліетилентерефталат, більш відомий як ПЕТ, – це пластик на основі смол, отриманих шляхом складного хімічного процесу з нафти та газового конденсату. Основною сировиною для виробництва поліетилентерефталату є поліетилен, параксилол, моноетиленгліколь, метанол та терефталієвая кислота.

Процес виготовлення ПЕТ-преформ включає в себе три стадії: пластифікацію грануляту, його інжекції і охолодження. Велике значення надається мінімальному вмісту вологи в ПЕТ-грануляту, який йде на виготовлення ПЕТ-преформ. Мінімальний вміст вологи безпосередньо впливає на якість майбутньої продукції.

Для того, щоб з преформ можна було видути пляшку, її розігрівають в печі розігрівання преформ. Гаряча преформа стає пластичною (м'якою). Видув пляшки в основному залежить від якості розігріву преформ. На рисунку 4.1. зображено схему екструзійно-видувного формування для виготовлення пляшок.

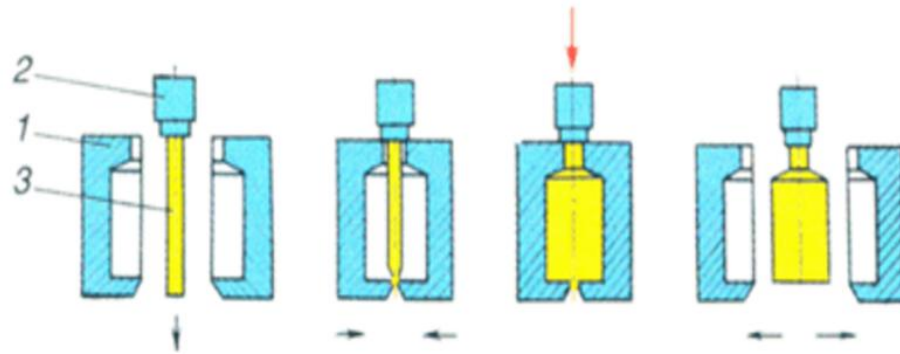


Рисунок 4.1. - Схема екструзійно-видувного формування для виготовлення пляшок

1. прес-форма
2. трубна головка
3. трубна заготовка

Розігріті преформи поміщають в напівавтомат видування, де з них стисненим повітрям видуваються готові пляшки. Для кожного виду ПЕТ-пляшки підбирається оптимальна вага преформи. Форма пляшки задається штамп-матрицею, яка називається прес-формою. Різні прес-форми потрібні для видування різних пляшок. Прес-форма виготовляється за ескізом намальованої пляшки або за кресленням.

Устаткування для виробництва ПЕТ-тари вимагає постійного водяного охолодження.

Обіг продукції . Під обігом продукції розуміємо транспортування і зберігання. На цьому етапі життєвого циклу виробу із ПЕТФ не створюють негативного впливу на довкілля.

Споживання ПЕТ. Завдяки широкому спектру властивостей, а також можливості керувати його кристалічністю, поліетилентерефталат знаходить різноманітне застосування і займає п'яте місце в світі - 6,5% від обсягу споживання всіх полімерних матеріалів.

ПЕТ використовують як сировину для виготовлення пакувальних матеріалів, а саме: пляшок та контейнерів для пакування широкого асортименту

харчових продуктів та інших товарів народного споживання. Також використовують як тару для пакування безалкогольних напоїв, алкогольних напоїв, мийних засобів, косметики, фармацевтичних продуктів і харчової олії. ПЕТ є одним з найбільш поширених і використовуваних споживчих пластмас.

Основні переваги ПЕТ тари:

- дешева собівартість тари для упаковки їжі, медичних засобів, хімії, косметики та іншої продукції;
- ПЕТ-пляшки набагато дешевші відносно скла та інших видів тари;
- висока міцність, але невелика вага (наприклад, стандартна пластикова пляшка важить 20 г, а скляна - 350 г);
- можливість використовувати упаковку в будь-якому вигляді і розмірі;
- ПЕТ тару можна забарвити в будь-який колір;
- скляній тарі властивий бій при транспортуванні або зберіганні, на відміну від пластикової;
- поліетилентерефталат абсолютно безпечний і екологічний.
- підходить для безпечної упаковки їжі, косметики, побутової хімії та інших товарів.

Переробка і утилізація. Обсяг виробленої ПЕТ-тари стрімко збільшується, тому необхідно проводити утилізаційні заходи. Відходи ПЕТ-пляшок відносяться до п'ятого класу небезпеки, який не представляє токсичної загрози. Однак це зовсім не означає, що можна викидати використані пляшки в сміттєві контейнери, а великі партії вивозити на полігони для зберігання побутових відходів. Викинуті на вулицю пластикові пляшки, створюють загрозу навколишньому середовищу, оскільки період розпаду пластику 100-500 років [118].

Переробка пластику — це процес збирання відходів пластика та його переробка у корисні продукти. Оскільки пластик біологічно не розкладається, то щороку близько восьми мільйонів тон пластикових відходів потрапляють у світовий океан, тому дуже важливі загальні зусилля по зменшенню його частки

у відходах. Один із актуальних методів — це переробка пластику. Переробка пластику допомагає зменшити високий рівень забруднення природи пластиком.

Етапи утилізації відходів ПЕТ-пляшок [119]:

1. Збір використаних відходів ПЕТ пляшок (через спеціально організовані пункти прийому).
2. Сортування тари на кольорове та прозоре, первинне очищення відходів ПЕТ-пляшок, видалення етикеток, залишків вмісту та пробок.
3. Механічне подрібнення на спеціальному устаткуванні.
4. Чисте миття сировини розчином каустичної соди та відділення непотрібних частинок.
5. Агломерація – спікання пластмасових пластівців за високої температури.
6. Грануляція – перетворення подрібненої маси на гранули одного розміру і ваги (вторинний гранульований ПЕТ).

Механічний прес використовують для зменшення обсягів первинної партії сировини перед транспортуванням пластикових пляшок до місця утилізації, що пропорційно знижує фінансові витрати на перевезення. Доставлені в цех з утилізації ПЕТ-пляшки звільняються від кришок і кілець, оскільки вони виготовляються з полівінілхлоридного пластика, який підлягає іншому способу переробки. У процесі сортування звертають увагу на колір пляшки і її первинне призначення. ПЕТ червоного кольору є менш придатним для переробки. Посуд з-під жировмісних напоїв і розчинів, побутової хімії, паливно-мастильних матеріалів, молочної продукції відправляється в плавильні інсталяції. ПЕТ-пляшка проходить подрібнення на спеціальних дробарках, де її перетворюють в так званий флекс. Розчином каустичної соди ретельно промивають отриману масу. Методом центрифуги з великим об'ємом води змиваються поліпропіленові та паперові наклейки. Висушену сировину розфасовують і передають для подальшого застосування в різних цілях.

Існує також процес агломерації пляшкового пластика. Його піддають високим температурним режимам з високим атмосферним тиском, отримуючи

в результаті маленькі спрагли кульки. Брикетування ПЕТ-пляшок здійснюється переплавною подрібненого пластику в гранули різної форми високої щільності. Їх також широко застосовують у різних сферах діяльності.

Способи переробки відходів поліетилентерефталату:

Хімічні методи:

- деполімеризація – енергоємний метод, дає змогу використовувати сировину нижчої якості;
- піроліз – метод безкисневого термічного розщеплення органічних речовин. Даний метод дає змогу переробити змішані та забруднені відходи;
- метаноліз - процес розщеплення відходів в спеціальних реакторах при високих температурах і відповідному тиску; сировина повинна бути обов'язково очищеним і розсортованим;
- гідроліз - застосовується розчин води з кислотою, розігрітий до високої температури; в результаті виділяються полімерні гранули, очищені від сторонніх речовин і токсичних добавок;
- гліколіз - сировина піддається деполімеризації під час нагрівання до температури 250° С; особливістю процесу є додавання гліколю, яке не дає змоги готовим виробам контактувати з продуктами харчування; така переробка виконується практично без відходів і не вимагає попереднього чищення, сортування сировини;

Механічні методи:

Основним механічним способом переробки відходів ПЕТФ є подрібнення, якому піддаються некондиційна стрічка, ливарні відходи, частково витягнуті або невитягнуті волокна. Така переробка дає змогу отримати порошкоподібні матеріали і крихту для подальшого лиття під тиском. Характерно, що під час подрібнення фізико-хімічні властивості полімеру практично не змінюються.

Під час переробки механічним способом ПЕТ тари отримують «флекси», якість яких визначається ступенем забруднення матеріалу органічними

частками і вмістом в ньому інших полімерів (поліпропілену, полівінілхлориду), папери від етикеток.

Фізико-хімічні методи переробки відходів ПЕТФ можуть бути класифіковані наступним чином:

- деструкція відходів з метою одержання мономерів або олігомерів, придатних для одержання волокна і плівки;
- повторне плавлення відходів для отримання грануляту, агломерату і виробів екструзією або литтям під тиском;
- переосадження з розчинів з одержанням порошків для нанесення покриттів; отримання композиційних матеріалів;
- хімічна модифікація для виробництва матеріалів з новими властивостями.

ПЕТ-пляшки, збираються, сортуються вручну або автоматично та надходять на ділянку дроблення. Забруднена ПЕТ-дроблена проходить кілька контурів миття, зону відділення домішок і сушіння і надходить у зону розтарювання. Потім отримані ПЕТ-пластівці (флекси) можна гранулювати, або переробляти в негранульованому вигляді. Вторинний ПЕТ-матеріал хорошої якості можна використовувати повторно, у тому числі для пакування продуктів. Багато виробників ПЕТ-преформ з успіхом використовують вторинну сировину у своєму виробництві.

Однак і в нових технологіях існують деякі недоліки. Наприклад, речовини, за допомогою яких приклеюють етикетки, можуть при переробці викликати знебарвлення та втрату прозорості матеріалу, а залишкова волога здатна викликати деструкцію ПЕТ. У свою чергу, продукти розкладання змінюють його механічні властивості та викликають пожовтіння пластику. Крім того, було встановлено, що для отримання активованого вугілля ПЕТ можна піддавати піролізу.

Ще однією проблемою є тенденція ПЕТ до мимовільної кристалізації з часом, тобто «старіння». Це призводить до зміни властивостей матеріалу, що може викликати зміну розмірів виробу (усадку та короблення).

Недолік ПЕТ в тому, що при неправильній утилізації матеріал завдає шкоди навколишньому середовищу. Пластикову тару заборонено спалювати. В іншому випадку в атмосферу потрапляють шкідливі канцерогени. Для того щоб не завдати шкоди природі, упаковку потрібно викидати тільки в баки для вторинної сировини.

Екологічність утилізації і можливість повторної переробки також позитивно впливає на користь термопластика. Сьогодні ведеться об'ємна робота з налагодження виробничих майданчиків для вторинної переробки ПЕТ пляшок по всьому світу. У цьому плані у ПЕТ тари буде набагато менше можливостей негативно впливати на навколишнє середовище.

Отже, показники екологічної ефективності відтворюють наслідки реалізації екологічної утилізації ПЕТ тари для стану навколишнього природного середовища, це може виражатися в екологічній ємності території, збільшенні біорозмаїття, підвищенні асиміляційного потенціалу території. Також до числа показників екологічної ефективності можуть бути віднесені показники, що характеризують динаміку зниження кількості забруднюючих викидів і скидань ПЕТ тари. У результаті природне середовище стає менш забрудненим, а, отже, більш стійким до негативного антропогенного впливу внаслідок економічної і екологічної діяльності людини.

Переробка ПЕТ дає змогу економити сировину використовуючи вторинний ПЕТ, скорочувати споживання енергії для виробництва первинного ПЕТФ і скорочувати викиди парникових газів. На сьогоднішній день ПЕТ є пластиком, який найбільш широко переробляється в світі. Однак, частина відходів ПЕТФ потрапляє у довкілля, створюючи значні екологічні проблеми. Застосування їх відходів у технологіях отримання капсульованих мінеральних добрив розглядається як один із методів безпечної утилізації цих відходів [120].

4.2. Характеристика життєвого циклу мінеральних добрив

Безпосереднього визначення життєвого циклу синтетичних мінеральних добрив у фаховій літературі практично не існує. В даній ситуації добрива

можна класифікувати як товарний продукт промисловості, для якого поняття життєвого циклу має конкретне визначення.

В процесі планування і проектування життєвого циклу використання мінеральних добрив застосований системний підхід, який враховує взаємодію з системами життєвого циклу інших продуктів. Вихідні потоки енергії можуть бути як відходами досліджуваної системи, так і слугувати ресурсами (вхідними потоками) в іншу систему. На всіх стадіях життєвого циклу використання мінеральних добрив, коли використовуються енергія та перетворюються матеріали, відбувається певне забруднення довкілля.

Опис життєвого циклу синтетичних добрив проводили за вищенаведеною схемою.

Наукове дослідження і проектування. Перший етап – наукове дослідження і проектування стосовно основних типів синтетичних мінеральних добрив безпосередньо негативного впливу на довкілля практично не чинить, оскільки у значному своєму обсязі є процесом завершеним. Науково-технічні розробки, які стосуються вдосконалення існуючих та створення нових мінеральних добрив, практично не створюють негативного впливу на довкілля, у порівнянні із тим обсягами мінеральних добрив, які у даний час випускає хімічна промисловість.

Виготовлення синтетичних мінеральних добрив. Більшість мінеральних добрив є різними мінеральними солями або речовинами з подібними до них властивостями [118]. Технологічні процеси виробництва синтетичних мінеральних добрив, представляють собою типові схеми, загальні для сольових технологій. Більшість типових процесів, особливо на стадії підготовки сировини та на завершальній стадії отримання продукту, є фізичними методами. Підготовчі операції – це подрібнення, класифікація, збагачення, сушіння і т. п. Завершальні стадії процесу включають: розчинення, фільтрацію, відстоювання, випаровування, кристалізацію, висушування готового продукту та інші процеси. Власне утворення мінеральних солей відбувається із

застосуванням хімічних процесів: обпалювання, вилуговування, реакції обмінного розкладу, реакції нейтралізації [121].

Отримання азотних добрив. Азотні добрива поділяють на аміачні, що містять азот у вигляді катіону NH_4^+ , нітратні, що містять азот у вигляді аніону NO_3^- , аміачно-нітратні та амідні, в яких азот знаходиться у формі NH_2- групи. Усі азотні добрива водорозчинні, добре засвоюються рослинами, проте швидко вимиваються з рясними дощами або при зрошенні з рівня кореневої системи рослин глибше в ґрунт.

Властивості нітрату амонію впливають на технологічний процес їх отримання та економіку використання.

Нітрат амонію (аміачна селітра) – кристалічна речовина, добре розчинна у воді, а також гігроскопічна, тобто легко поглинає вологу з атмосферного повітря, а залежно від температури може існувати в п'яти кристалічних модифікаціях, що розрізняються структурою кристалів. Унаслідок високої розчинності у воді, гігроскопічності та через поліморфні модифікації, що супроводжуються виділенням тепла, добриво легко злежується, що призводить до ускладнень під час використання. Щоб запобігти вказаним недолікам, нітрат амонію слід зберігати за температури, нижчої 32°C , випускати в гранульованому вигляді з обробкою гранул речовинами, що утворюють гідрофобну плівку, а також вводити добавки, які перешкоджають поліморфним перетворенням [118].

У разі швидкого нагрівання до $400\text{--}500^\circ\text{C}$ або ініціювання (наприклад, удару) речовина розкладається з вибухом.

Порівняно з нітратом амонію карбамід має більший вміст азоту (46,6 %, а в нітраті амонію 34,8 %), не злежується, в сумішах з органічними речовинами не вибухає та значно повільніше вимивається з ґрунтів.

Основою системи технології виробництва аміачної селітри є нейтралізація азотної кислоти газоподібним аміаком $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$, з наступним упарюванням отриманого розчину та грануляцією нітрату амонію.

Процес нейтралізації азотної кислоти аміаком є незворотним, гетерогенним, екзотермічним, хемосорбційним процесом, що відбувається в дифузійній області, і швидкість його обмежується дифузиею аміаку з газу до поверхні рідини.

Відповідно до принципу використання тепла є кілька варіантів технологічних схем отримання нітрату амонію:

1. Без випаровування розчину, в якому концентрування здійснюється виключно за рахунок теплоти нейтралізації 65 % HNO_3 . При цьому утворюється 96 % сплаву NH_4NO_3 і немає необхідності підведення тепла ззовні.

2. З випаровуванням розчину, коли концентрування здійснюється як за рахунок використання тепла нейтралізації, так і тепла, що підводиться ззовні (коли використовують кислоту концентрації 50-58 %).

У таблиці 4.1 наведені витратні коефіцієнти виробництв нітрату амонію.

Таблиця 4.1

Витратні коефіцієнти у виробництві азотних добрив

Сировина та енергія на 1 тону продукту	Виробництво нітрату амонію
Аміак, т	0,214
Азотна кислота, т	0,786
Вода, м ³	0,5
Електроенергія, кВт	25,1
Пара, т	0,214

Комплексні добрива (складні та змішані) мають переваги порівняно з простими, оскільки в ґрунт вноситься одночасно кілька поживних речовин. До складних добрив належить амофос, нітрофос та нітрофоска.

Амофос – це складне комплексне добриво з високим вмістом поживних речовин. Отримують його завдяки процесу нейтралізації фосфорної кислоти

аміаком з таким розрахунком, щоб утворилося 80–90 % $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ та 10–20 % $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Нітроамофоска – це потрійне (*NPK*) складне комплексне добриво, яке можна отримати азотнокислим розкладом фосфатів або нейтралізацією суміші фосфорної та азотної кислот аміаком. В обох випадках додається калієва сіль (наприклад, хлорид калію).

Вміст поживних речовин можна регулювати введенням певних кількостей солей калію та азотної кислоти. Залежно від співвідношення поживних речовин випускають нітроамофоску марки А із співвідношенням 1:1:1 або марки Б із співвідношенням 1:1,5:1,5 [75].

Добрива є одним із важливих елементів сучасного високоефективного аграрного виробництва та формування конкурентоспроможності його продукції. Відновлення внутрішнього попиту на добрива до рівня науково обґрунтованого забезпечення потреб сільського господарства і нарощування їх виробництва та експорту є однією зі стратегічних цілей розвитку вітчизняної економіки.

Вітчизняний ринок мінеральних добрив з 2000-х рр. розвивався високими темпами, чому сприяв ріст аграрного виробництва в цілому і зростання попиту на світовому ринку зокрема. У результаті пропозиція мінеральних добрив на ринку, що формується за рахунок власного виробництва й імпорту продукції, зростала.

Обіг синтетичних мінеральних добрив. Під обігом продукції у випадку синтетичних мінеральних добрив розуміємо їх транспортування і зберігання. Зберігання пестицидів, добрив і регуляторів росту рослин є невід’ємною складовою процесу їх використання. Неправильне зберігання добрив та засобів захисту рослин може загрожувати здоров’ю людей і завдати значних збитків сільськогосподарським підприємствам та спричинити адміністративну й кримінальну відповідальність винних у порушеннях осіб.

Дослідження показали, що при зберіганні аміачної селітри на складі із земляною підлогою і дахом, який протікає, за три місяці втрачається при

вимиванні та міграції в ґрунт 16,6% маси добрива й азоту щодо початкової кількості. Під час визначення збитків від неправильного зберігання добрив враховують не лише прямі втрати поживних речовин і шкоду, завдану навколишньому середовищу, але й недоодержаний через це врожай. При неправильному зберіганні 100 т аміачної селітри збитки становитимуть 100 – 120 тис. грн на рік. За ці гроші можна відремонтувати склад і привести його у відповідність із діючими нормами. Навіть якщо склад матиме позолочений дах з мідних листків, то він окупиться за два роки. У випадку неправильного зберігання маса суперфосфату збільшується, але відбуваються перерозподіл і міграція фосфору в ґрунт. За три місяці неправильного зберігання цього агрохімікату втрачається 70 % фосфору щодо його початкової кількості. А зберігання упродовж двох діб на полі без опадів також призводить до втрати до 8% фосфору. Тонна аміачної селітри, що потрапила у ґрунт, здатна забруднити 200 тис. кубічних метрів питної води й зробити її непридатною для використання. Тому необхідно під час зберігання добрив і пестицидів неухильно дотримуватися вимог законодавства у цій сфері [122].

Транспортування твердих добрив здійснюється у спеціально облаштованих транспортних засобах, які унеможливають розсипання добрива. Транспорт для перевезення добрив повинен мати сигнальне пофарбування кузова і бортовий напис "Отрути" відповідно до ДСТУ. На транспорті господарств, який виділяють для перевезень встановлюються сигнальні прапорці, що кріпляться до кабіни і в кутках кузова.

Мінеральні добрива, дозволені для використання, повинні бути упаковані і промарковані відповідно до вимог стандартів на відповідну продукцію. Кожну товарну одиницю треба супроводжувати інструкцією чи технічними умовами з рекомендаціями щодо застосування з зазначенням культур, способів, норм внесення, а також заходів безпеки під час використання добрив чи надання першої медичної допомоги у випадках отруєння.

Постачання добрив від витратних складів до місць їх застосування здійснюється транспортом господарств за маршрутами руху, затвердженими

територіальною санепідемстанцією і Державтоінспекцією. Транспортування добрив допускається тільки в супроводі осіб, які пройшли спеціальний інструктаж. Транспортування можна довірити водієві транспорту після проходження ним відповідного інструктажу. Відповідальні за перевезення особи повинні стежити за станом тари і негайно ліквідувати пошкодження.

Транспортування мінеральних добрив на поле. Сипучі неупаковані добрива завантажують у розкидачі або автосамоскида безпосередньо в складських приміщеннях з допомогою мостових грейферний кранів, механічних лопат тощо. За потреби добрива подрібнюють і просівають крізь сита [123].

Споживання синтетичних мінеральних добрив. Розвиток сільського господарства на сьогоднішній день неможливий без використання мінеральних добрив, які дозволяють підвищити родючість ґрунтів, збільшити врожайність, підвищити якість сільськогосподарської продукції.

Саме за рахунок використання мінеральних добрив забезпечується приріст врожаю на 50 %.

Тому повна відмова від використання мінеральних добрив, що іноді пропонують у якості одного з можливих шляхів розвитку сільського господарства, призведе до катастрофічного скорочення виробництва продовольства [124].

Світовий досвід інтенсифікації використання земельних ресурсів переконливо доводить, що 30-40% прибавки сільськогосподарської продукції в країнах Західної Європи та США одержують за рахунок використання мінеральних добрив.

Довгостроковий аналіз динаміки внесення та використання мінеральних добрив у світі, за даними ФАО, свідчить про чітку тенденцію до зростання від 108 кг д. р./га ріллі у 2002 р. до 141 кг д. р./га ріллі 2012-го. Середньорічний приріст внесення добрив за цей період становив 3,38 кг д. р./га ріллі. Можна прогнозувати подальше нарощування обсягу внесення та використання мінеральних добрив у світі, яке у 2020 р. зросте до 165 кг д. р./га ріллі.

За оцінками Міжнародної організації виробників і торговців міндобривами (IFA – International Fertilizer Industry Association), світовий попит на мінеральні добрива та їх використання у 2018/2019 рр. має зрости до 200 млн т поживних речовин. Очікують, що сукупний світовий попит на калійні добрива зросте на 13% – до 34,2 млн т, на фосфорні добрива – на 10%, до 46,2 млн т, й азотні – на 6%, приблизно до 120 млн т д. р. Позитивна динаміка зберігатиметься за рахунок привабливих цін на зернові й олійні культури, урожайність яких, як очікують, стимулюватимуть унесенням та використанням мінеральних добрив.

Але недотримання науково обґрунтованих заходів під час застосування добрив, недосконалість способів їх використання може призвести до негативного впливу мінеральних добрив на окремі компоненти біосфери, на стан навколишнього природного середовища та на людину.

Забруднення навколишнього середовища при використанні мінеральних добрив відбувається в основному через недосконалість властивостей і хімічного складу добрив та порушення технології виробництва, зберігання та застосування мінеральних добрив.

Нагромадження нітратів в сільськогосподарській продукції в основному залежить від дози і термінів внесення азотних добрив, довжини світлового дня і часу посіву насіння, а також від освітлення – на затінених ділянках вміст нітратів вищий.

Утилізація продукції. Мінеральні добрива під час застосування не залишаються у первісному стані чи у якості відходів, тому стадія утилізації для них є не актуальною.

4.3 Використання програми SimaPro для аналізу життєвого циклу мінеральних добрив

Для кількісної оцінки наслідків впливу використовували програмне забезпечення SimaPro, яке є професійним інструментом для збору, аналізу та моніторингу екологічних характеристик продуктів і послуг. За його допомогою

можна моделювати й аналізувати складні ЖЦ систематизованим та зрозумілим способом [125]. Зокрема, SimaPro дає можливість аналізувати продукти з урахуванням сценаріїв поводження з відходами, який можна моделювати самостійно, в залежності від обраного продукту/послуги. ЖЦ містить сценарії поводження з відходами з відсотковими частками кожного етапу (наприклад рециклінг, захоронення тощо) у загальному сценарії або один сценарій їх захоронення на сміттєзвалищі.

За результатами реалізації 1 – етапу встановлено мету та предмет дослідження. Метою є розрахунок інтегрованих показників впливу використання мінеральних добрив упродовж їх ЖЦ. Отримані показники – предмет дослідження – будуть використані для моделювання впливу на підсистеми та прогнозування їх станів. Згідно з процедурою ОЖЦ встановлені мета і предмет дослідження, а також згенерована програмою SimaPro модель, дали змогу продовжити 2 – етап дослідження – опис життєвого циклу мінеральних добрив і перейти до інвентаризації.

Інвентаризацію виконано згідно з визначеними межами і внесеними даними. Фаза інвентаризації є ядром і спільною рисою будь-якого ОЖЦ. На цьому етапі ідентифікують та кількісно визначають всі матеріальні потоки, потоки енергії та всі потоки відходів, що потрапляють у довкілля упродовж усього життєвого циклу досліджуваної системи.

Кінцевим результатом аналізу запасів є таблиця інвентаризації. Фаза інвентаризації складається з чотирьох окремих кроків: – побудова дерева процесів – інакше, схеми технологічного процесу; – збір даних; – алокація – пов'язування даних з вибраним функціональним блоком; – інвентаризаційна таблиця – інакше, розробка загального енергетичного та матеріального балансу (усі входи і виходи упродовж усього життєвого циклу).

Опис життєвого циклу розпочинали з самого готового продукту, а потім розвивали всі етапи ЖЦ продукту до і після нього. Далі визначали, яку частку загальних викидів та споживання матеріалів слід віднести до кожного

конкретного продукту. Те саме стосується процесів з багатьма входами, як наприклад, виробництво азотних добрив.

Для побудови ЖЦ використали програму Sima Pro, яка дає змогу дослідити процеси виробництва і використання азотних добрив.

Аналізуючи ЖЦ нітроамофоски немає потреби описувати сценарії утилізації на рівні окремих частин добрива.

Використовуючи дані з таблиці 4.1, вводимо їх в програму Sima Pro для характеристики про використовувані матеріали і сировину (аміак, азотна кислота), необхідні для виробництва нітроамофоски.

На етапі виробництва добрива розглядаємо процес використання кількості води, пари, електроенергії.

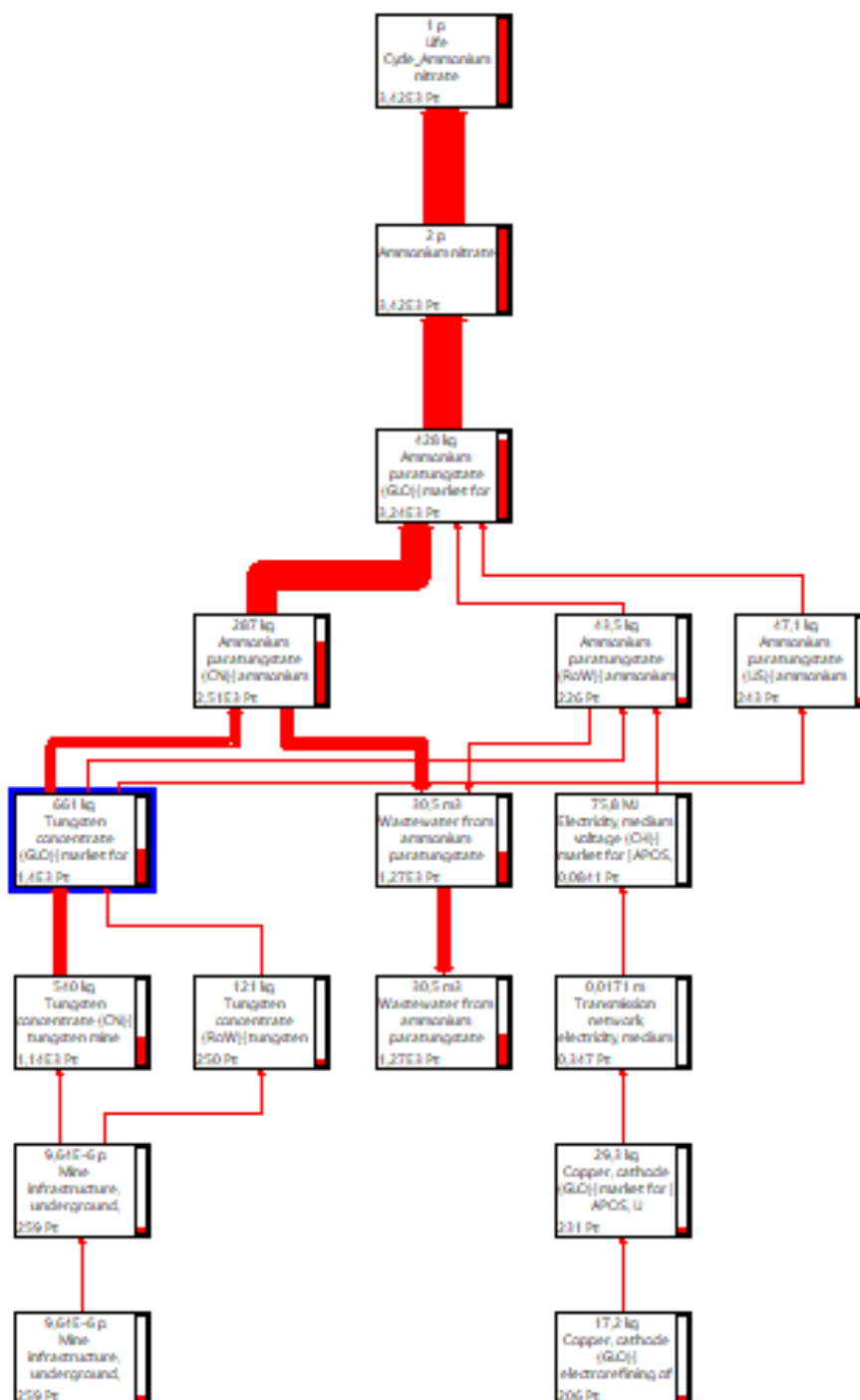


Рисунок 4.2. Дерево процесу життєвого циклу виробництва азотних добрив Sima Pro

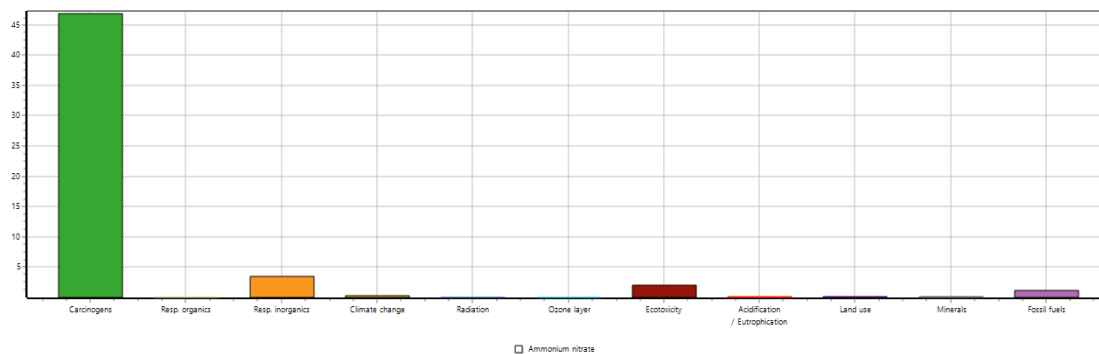


Рисунок 4.3. Оцінка шкоди в розрізі етапів ЖЦ та 11 категорій впливу

На рисунку 4.2 зображено 11 категорій впливу, які можна згрупувати у три основних:

- здоров'я людини: канцерогени, респіраторні речовини, зміна клімату, радіація, озоновий шар, еко-токсичність;
- якість екосистеми: підкислення/ евтрофікація, землекористування;
- природні ресурси: мінерали та викопні види палива.

Результати характеристики впливів не можуть бути порівняні, оскільки вплив кожної категорії представлено в різних одиницях виміру, тому використовують процедуру нормалізації, яка дає змогу зробити порівнюваними оцінки впливу по кожній категорії шляхом застосування нормалізованої оцінки впливу.

У проведених теоретичних досліджень показано, що основним фактором зниження негативного впливу синтетичних мінеральних добрив на довкілля по їх життєвому циклу є зменшення необхідних доз внесення елементів живлення у ґрунт. Це дасть змогу знизити кількість виробництва синтетичних мінеральних добрив.

Усі азотні добрива водорозчинні, добре засвоюються рослинами, проте швидко вимиваються з ґрунними дощами або у процесі зрошення - з рівня кореневої системи рослин глибше в ґрунт.

На частку карбаміду та нітрату амонію припадає більше 60 % від загального виробництва азотних добрив.

Властивості нітрату амонію та карбаміду впливають на технологічний процес їх отримання та економіку використання.

Добрива є одним із важливих елементів сучасного високоефективного аграрного виробництва та формування конкурентоспроможності його продукції. Відновлення внутрішнього попиту на добрива до рівня науково обґрунтованого забезпечення потреб сільського господарства і нарощування їх виробництва та експорту є однією зі стратегічних цілей розвитку вітчизняної економіки.

Як показали проведені дослідження, використанням капсульованих мінеральних добрив у сільськогосподарському виробництві дає можливість досягти 10-20% зниження необхідної дози внесення.

Використовуючи дані з кількості вироблених основних типів добрив, проведено розрахунок екологічної ефективності природоохоронних заходів.

В результаті розрахунку наведено дані по заощадженню основних сировинних ресурсів за умови 1% зменшення використання синтетичних мінеральних добрив, таблиця 4.2.

Таблиця 4.2

Заощадження основних сировинних ресурсів при 1% зменшенні використання синтетичних мінеральних добрив

	Аміачна селітра (NH ₄ NO ₃)	Карбамід	Хлорид калію (KCl)
Загальний обсяг виробництва, т/рік	300 000	240 000	15 000
Зменшення виробництва добрив за умови 1% зниженні їх споживання, т/рік	3 000	2 400	150
Аміак, т	642	1 382	–

Діоксид вуглецю, т	–	1 800	–
Азотна кислота, т	2 358	–	–
Електроенергія, кВт	75 300	288 000	12 750
Вода, м ³	1 500	208 800	750
Пара, т	642	2 520	–
Зменшення втрат у довкілля, т	1500	1200	75

Аналіз наведених даних показує, що зниження споживання синтетичних мінеральних добрив на 1% дасть змогу зменшити їх непродуктивні втрати, окрім заощадження сировини та енергетичних ресурсів, а на довкілля знизиться в середньому, відповідно: аміачної селітри – 750 т/рік; карбаміду – 500 т/рік, хлориду калію – 150 т/рік. Впровадження заходів зниження кількості внесення основних синтетичних мінеральних добрив дасть суттєві позитивні економічні та соціальні наслідки, що відповідає цілям Сталого розвитку України на 2015-2030 рр.

Врахування екологічного чинника сьогодні є однією найважливіших умов життєдіяльності використання мінеральних добрив.

Сталий розвиток – це насамперед збереження і раціональне використання природних ресурсів. Саме тому екологічну складову потрібно розглядати як одну з визначальних при вирішенні проблем досягнення сталого розвитку та прийняттого рівня економічної безпеки, як окремих суб'єктів господарювання, так і регіонів і держави загалом. Її можна характеризувати різноманітністю форм прояву екологічного впливу, складом й інтенсивністю впливів на довкілля, характером соціальних, економічних, фізіологічних та інших наслідків цих впливів [126].

Висновки та узагальнення до розділу IV

1.Проведений аналіз впливу на довкілля ПЕТФ та основних азотних мінеральних добрив по їх життєвому циклу.

2.Утилізація ПЕТФ відходів у технологіях виробництва капсульованих мінеральних добрив дає позитивний екологічний ефект на завершальному етапі його життєвого циклу.

3.Застосування капсульованих мінеральних добрив, за умови 1% зниженні їх споживання, дає позитивний екологічний ефект на стадії виробництва аміачної селітри – зменшення використання аміаку (642 т), азотної кислоти (2358 т), електроенергії (75300 кВт), води (1500 м³), водяної пари (642 т); на стадії застосування зменшення втрат у довкілля складає 1500 т.

4. Основні положення розділу опубліковані у працях [120,126].

РОЗДІЛ V

ОБГРУНТУВАННЯ І ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

Узагальнення результатів експериментальних та теоретичних досліджень багатоетапного поводження із побутовими відходами поліетилентерефталату та полістиролу дало змогу запропонувати спосіб переробки побутових пластикових відходів із завершальним біорозкладом.

Технологія утилізації побутових пластикових відходів, де завершальною стадією життєвого циклу полімеру є його повна деградація, передбачає його застосування як основи функціональної оболонки капсульованих мінеральних добрив. Умовою реалізації даної технології є виконання таких послідовних стадій поводження із відходами:

- 1) роздільне збирання;
- 2) первинну переробку;
- 3) створення плівкоутворювальної композиції;
- 4) капсулювання мінеральних добрив;
- 5) знешкодження полімерної основи під впливом ґрунтового середовища.

5.1. Збирання побутових пластикових відходів та їх первинна переробка

На сьогоднішній день успішне використання використаних побутових пластикових виробів як вторинної сировини можливе лише за умови їх сортування на стадії утворення відходів та роздільного збирання. На законодавчому рівні правила поводження з відходами і введення роздільного збору побутових відходів закріплені у Законі України «Про відходи», прийнятому Верховною радою 05 березня 1998 року [127].

З метою запровадження роздільного збирання побутових відходів на виконання вимог ст. 35-1 Закону України «Про відходи» наказом Міністерства регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства

України від 01.08.2011 №133 затверджено "Методику роздільного збирання побутових відходів", яка зареєстрована в Мін'юсті 10.10.2011 р. за №1157/19895 [128]. Методикою визначено, що роздільне збирання побутових відходів – збирання побутових відходів за окремими компонентами, включаючи сортування побутових відходів, з метою подальшого перероблення та утилізації. Вимоги законодавства щодо роздільного збирання відходів реалізовано на прикладі збирання відходів поліетилентерефталату безпосередньо від побутових споживачів на комунальних прибудинкових майданчиках. Відходи інших пластиків приймають спеціалізовані підприємства через приймальні пункти вторинної сировини. Первинна переробка пластикових відходів здійснюється на цих підприємствах. Вона полягає у видаленні зовнішніх важких забруднень, сортуванні, сепарації, миття у спеціальних ваннах із використанням лужних розчинів та мийних засобів. На завершальній стадії матеріал подрібнюється на товарну фракцію, проходить систему вторинної повітряної сепарації, та упаковується для реалізації як вторинної сировини. [127-128].

5.2. Створення плівкоутворювальної композиції

Пластикові відходи після первинної переробки далі можуть застосовуватися у виробництві повільно діючих капсульованих мінеральних добрив. З цією метою на поверхню гранул синтетичних мінеральних добрив наносять оболонку, яка складається із полімерної основи та певних композитів.

Нанесення покриття (капсулювання) здійснюється шляхом розпилення рідкого плівкоутворювача в шар гранульованих добрив за допомогою форсунки. Тому необхідним є отримання плівкоутворюючої композиції в рідкому агрегатному стані. Використовувані у дослідженнях полімери не розчиняються у воді, тому використовували органічні розчинники. Полістирол та поліетилентерефталат характеризуються різними властивостями стосовно їх розчинності. Для отримання розчинів цих полімерів застосовували різні технологічні методи.

Полістирол розчиняється в ароматичних й хлорованих аліфатичних вуглеводнях, таких як: толуол, ацетон, бензол, дихлоретан, етилацетат, вуглець чотирхлористий.

З погляду розчинності полімеру та безпеки проведення технологічних процесів для отримання плівкоутворювальної композиції на основі полістиролу вибрали вуглець чотирхлористий, який є мало токсичним, негорючим і незаймистим розчинником. Визначення розчинності полістиролу у вуглеці чотирхлористому проводили експериментальним методом. В умовах температури вуглецю чотирхлористого 18°C та постійного перемішування тривалістю 20 хв насичення розчину відбулося за концентрації 18г полімеру на 100мл розчинника. На основі такого розчину отримали полімерну дисперсію для капсулювання добрив за наступного співвідношення компонентів, мас. %: вуглець чотирхлористий: 90,7-96,0; вторинний полістирол: 3,1-7,6; гідролізний лігнін: 0,9-1,7 [129].

ПЕТФ розчиняється лише за температури 40-150°C - у фенолах і їх алкіл- і хлор- заміщених, аніліні, бензиловому спирті, хлороформі, піридині, дихлороцтовій і хлорсульфонової кислотами, циклогексаноні, тощо. Застосування цих речовин є не доцільним з погляду їх агресивності та високої токсичності. З метою покращення розчинності відходів ПЕТФ проводили його хімічне модифікування. Для цього у реактор завантажували відходи ПЕТФ у виді пластівців, які пройшли первинну переробку на спеціалізованому підприємстві, та диетиленгліколь у мольному співвідношенні ПЕТФ:ДЕГ 1:0,5. Нагрівали вміст реактора до температури 493К. Через 2 години після досягнення необхідної температури здійснювали відгонку етиленгліколю із реактора за значення залишкового тиску 20кПа. Загальна тривалість процесу 3,5год. Модифікований ПЕТФ характеризується максимальною розчинністю у етилацетаті 13г полімеру на 100мл розчинника. На основі такого розчину отримали полімерну дисперсію для капсулювання добрив за наступного співвідношення компонентів, мас. %: етиацетат: 90,0-95,0; модифікований поліетилентерефталат: 5,0-10,0. Під час капсулювання цим плівкоутворювачем

з метою запобігання злипанню частинок проводили періодичне опудрювання шару добрив твердою порошкоподібною сумішшю крохмалю та природного цеоліту у співвідношенні компонентів, мас. %: 50:50. Кількість суміші до маси плівки складала 0,5-1 мас. % [130].

5.3.Капсулювання мінеральних добрив

Наступним етапом поводження із пластиковими відходами є капсулювання мінеральних добрив із використанням отриманої плівкоутворювальної композиції. Капсулювання – це технологічний процес поміщення частинки однієї речовини в оболонку з іншої речовини, інертної по відношенню до першої. Капсулювання передбачає ізоляцію частинок капсульованої речовини від навколишнього середовища та одну від одної без регламентації структури, розмірів та форми складових елементів капсули – ядра та оболонки. Основною метою капсулювання добрив є створення засобів живлення рослин пролонгованої дії. Із широкого різноманіття методів капсулювання найбільш доцільним є нанесення покриття на гранули добрив у апараті із активною гідродинамікою (псевдозрідженого стану). Реалізація процесу капсулювання в апараті псевдозрідженого стану дає можливість отримати рівномірне покриття частинок добрива, досягати максимальної інтенсивності тепло та масообмінних процесів у шарі матеріалу [131]. Основними технологічними параметрами капсулювання дисперсних матеріалів даним методом є швидкість повітря, його температура, інтенсивність подачі плівкоутворювального розчину в шар матеріалу і час здійснення процесу [132]. Швидкість повітря визначає гідродинамічний режим роботи апарату, який передбачає перебування шару матеріалу у стані стійкого псевдозрідження. Значення швидкості повітря визначається із системи критеріальних залежностей [133]:

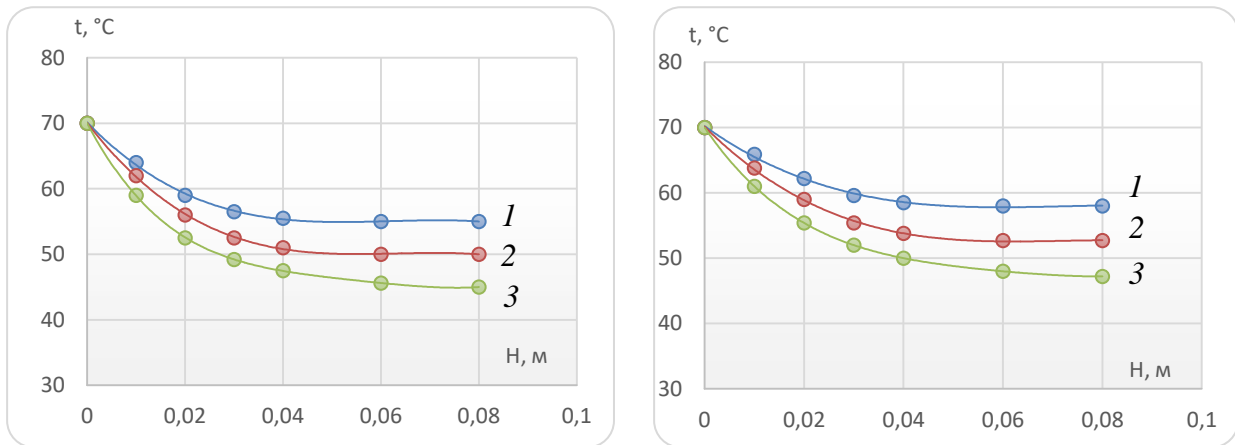
$$\begin{aligned}
 Re_{кр} &= \frac{w_{кр} d}{\nu_c} \\
 Re_{кр} &= \frac{Ar}{1400 + 5,22\sqrt{Ar}} \quad , \\
 Ar &= \frac{d^3 \rho_c g}{\nu_c^2 \rho_c}
 \end{aligned}
 \tag{5.1}$$

де $w_{кр}$ – швидкість повітря, за якої шар матеріалу переходить у псевдозріджений стан, м/с; d – діаметр частинки, м; ν_c – кінематичний коефіцієнт в'язкості повітря, м²/с; ρ_c – густина повітря за умов процесу, кг/м³; ρ_c – густина матеріалу частинки, кг/м³.

З метою забезпечення режиму стійкого псевдозрідження робоча швидкість повітря є більшою за мінімальну на величину коефіцієнту псевдозрідження $k_{пз}$, значення якого приймали рівним 2.

Температурний режим капсулювання визначається фізико-хімічними характеристиками матеріалів. Обмежувальним чинником температури, яка має прямий вплив на інтенсивність процесу капсулювання, є температура кипіння розчинника та термічна стійкість матеріалів. Так, закипання розчинника призведе до різкого погіршення якості покриття. У випадку капсулювання термонестабільних речовин граничну температуру визначає збереження властивостей матеріалу. Нагрівання нітроамфоски вище 70°C призводить до термічного розпаду. Температура кипіння вуглецю чотирехлористого 76,7°C, а етилацетату – 77,11°C. Відповідно прийнята температура повітря на вході у апарат - 70°C.

Визначення інтенсивності теплообміну між повітрям та поверхнею частинок проводили за температурними показниками процесу. Маса шару мінеральних добрив складала у двох випадках 0,25 кг. Отримані експериментальні залежності наведені на рисунку 5.1.



а) аміачна селітра

б) нітроамофоски

Рисунок 5.1 - Розподіл температури повітря з висотою шару гранульованих мінеральних добрив у процесі капсулювання за різної витрати

плівкоутворювача (кг/с):

1 - $1 \cdot 10^{-4}$, 2 - $3 \cdot 10^{-4}$, 3 - $5 \cdot 10^{-4}$

Значення коефіцієнту тепловіддачі α від повітря до поверхні частинки визначали з використанням рівняння [132]:

$$\ln \frac{t - t_{\text{MT}}}{t_n - t_{\text{MT}}} = - \frac{\chi}{V_c \rho_c c} h \quad (5.2)$$

де

$$\chi = \frac{\alpha b M (1 - \varepsilon)}{\rho_s d H_0 (1 - \varepsilon_0)} \quad (5.3)$$

V_c – витрата повітря, $\text{м}^3/\text{с}$; c – теплоємність повітря, $\text{Дж}/(\text{кгК})$; t_n – температура повітря на вході в апарат, К ; r – питома теплота пароутворення розчинника, $\text{Дж}/\text{кг}$; M – маса гранул мінерального добрива, кг ; ρ_s – густина матеріалу частинок, $\text{кг}/\text{м}^3$; H_0 – висота шару матеріалу у нерухомому стані, м . t_{mm} – температура мокрого термометра, К ; t – температура повітря по висоті шару, К ; ε_0 – пористість матеріалу у нерухомому стані; ε – пористість матеріалу у стані псевдо зрідження; h – біжуча висота шару матеріалу, м .

З цією метою будували графічні залежності $\ln[(t - t_{\text{mm}})/(t_n - t_{\text{mm}})]$ від h , наведені на рисунку 5.2.

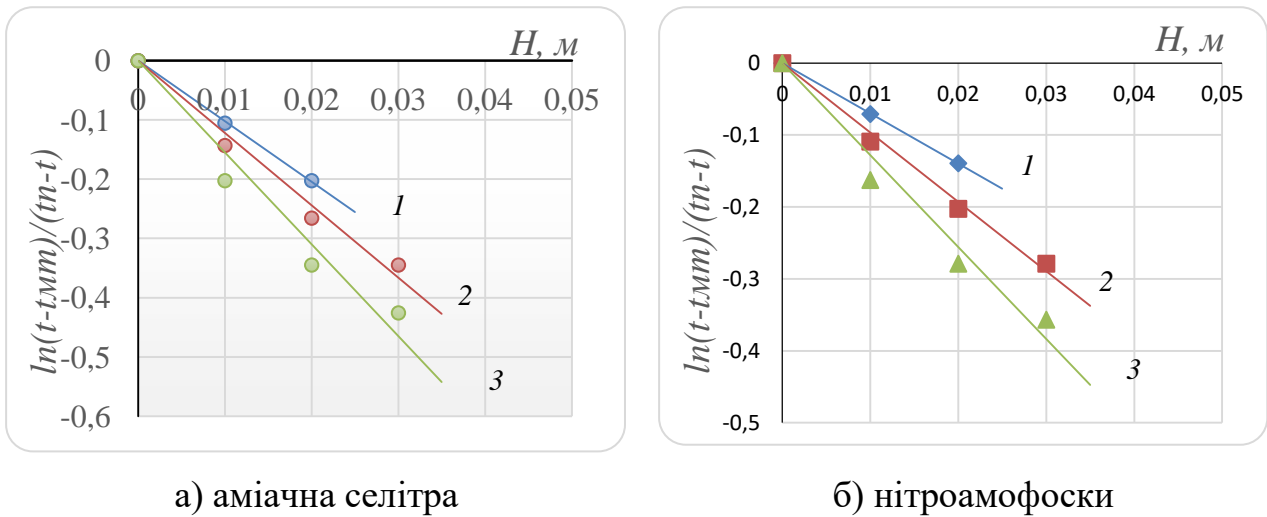


Рисунок 5.2 – Графічні залежності визначення значень коефіцієнту тепловіддачі від повітря до поверхні частинок гранульованих мінеральних добрив у процесі капсулювання за різної витрати плівкоутворювача (кг/с):

$$1 - 1 \cdot 10^{-4}, 2 - 3 \cdot 10^{-4}, 3 - 5 \cdot 10^{-4}$$

У наведених залежностях тангенс кута нахилу прямої дорівнює $-\chi/(V_c \rho c)$, для визначення якого вибирали прямолінійну ділянку експериментальної кривої. Ця ділянка характеризує параметри шару матеріалу безпосередньо біля газорозподільної решітки та розпилювального пристрою і відповідає зоні максимального зрошення поверхні частинок. Використовуючи рівняння (5.3) визначаємо значення коефіцієнтів тепловіддачі від повітря до поверхні частинок, наведені у таблиці 5.1.

Таблиця 5.1

Значення коефіцієнтів тепловіддачі α
під час капсулювання гранульованих мінеральних добрив

Матеріал	Витрата плівкоутворювача, 10^4 кг/с	Коефіцієнт тепловіддачі, Вт/(m^2K)	
Аміачна селітра	1,0	134,8	135,7
	3,0	135,4	

	5,0	136,9	
Нітроамофоска	1,0	117,7	118,3
	3,0	118,1	
	5,0	119,2	

Швидкість потоку повітря в апараті та його температура мають визначальний вплив на інтенсивність теплообмінних та масообмінних процесів процесу капсулювання, які характеризують взаємодію у системі тверда фаза (гранули мінерального добрива) – рідина (плівкоутворювальна композиція) – повітря. Теплова енергія витрачається на нагрівання шару мінеральних добрив до робочої температури і на випаровування розчинника з поверхні гранул, на якій формується функціональна оболонка. Швидкість випаровування розчинника W (кг/с) визначає інтенсивність подачі плівкоутворювального розчину в шар матеріалу. Її можна визначити за допомогою залежності [133]:

$$W = \beta F(C_{\text{нас}} - C) , \quad (5.4)$$

де β – коефіцієнт масовіддачі пари розчинника від поверхні частинки у середовище повітря, м/с; $C_{\text{нас}}$, C – концентрація пари розчинника у повітрі, відповідно, у стані насичення і робоча, кг/м³; F – площа поверхні масообміну, м².

На практиці капсулювання дисперсних матеріалів у стані псевдо зрідження здійснюється за умов, коли у масообміні одночасно приймає участь лише частина поверхні матеріалу. Оцінити площу поверхні гранульованих добрив, яка приймає участь у масообміні можна опосередковано на основі температурної кривої процесу капсулювання, отриманої експериментальним шляхом. Висота шару матеріалу, де практично завершився тепло масообмін відповідає ділянці температурної кривої, де значення температури повітря залишаються незмінними. Для розрахунку коефіцієнтів масовіддачі β використовували прямолінійну ділянку експериментальної кривої, як і у

випадку визначення α . Приймаємо, що на цій висоті шару у тепло масообміні приймає участь уся поверхня частинок гранульованих добрив. Маса випареного розчинника на відповідній висоті шару W_h (кг/с) пропорційна кількості затраченої теплоти:

$$W_h = \frac{G_c \cdot c(t_n - t_h)}{r} \quad (5.5)$$

де t_h - температура повітря на певній висоті шару, °С;

r – питома теплота пароутворення розчинника, Дж/кг;

c – теплоємність повітря, Дж/кгК;

G_c – витрата повітря, кг/с.

За рівнянням тепловіддачі:

$$Q = \alpha \cdot F(t_n - t_k) \quad (5.6)$$

розраховуємо площу поверхні частинок F , яка приймала участь у тепло масообміні.

Витрату розчину P (кг/с) з концентрацією C_p (кг плівкоутворювача / кг розчинника) знаходили за допомогою залежності:

$$P = W(1 + C_p) \quad (5.7)$$

Тривалість стадії нанесення покриття на поверхню частинок визначається необхідною товщиною оболонки δ (м) на поверхні гранул, або масою оболонки у відсотках маси добрив. Для матеріалів, які використовували у дослідженнях отримані такі значення основних технологічних параметрів капсулювання 1 кг нітроамофоски у розрахунку на 1% маси покриття до маси добрив (таблиця 5.2):

Таблиця 5.2 - Основні технологічні параметри капсулювання гранульованої нітроамофоски плівкоутворювальним розчином на основі пластикових відходів

Тип Плівкоутворювача	Параметр	Швидкість повітря $w, м/с$	Температура повітря, °С	Витрата плівкоутворювача $P, 10^4 кг/с·кг$	Час капсулювання $\tau, с$
Етилацетат-ПЕТ-лігнін-цеоліт		6,10	70	13,41	92
Вуглець чотирихлористий-полістирол-лігнін		5,59		11,43	107

За отриманими технологічними параметрами здійснювали капсулювання гранульованих добрив у апараті циліндричного типу періодичної дії.

Якість капсулювання та властивості капсульованих добрив за визначеними технологічними параметрами визначали на основі аналізу вивільнення елементів живлення та візуально за зовнішнім виглядом.

Дослідження властивостей повільно діючих синтетичних мінеральних добрив здійснювали для одиночної частинки у водному середовищі в умовах неперервного перемішування за постійної температури кондуктометричним методом, що оснований на вимірюванні електропровідності розчинів. Визначений експериментальним чином час повного вивільнення елементів живлення із гранули добрива прописується у характеристиках як тривалість дії цього добрива.

Результати експериментальних досліджень властивостей гранульованої нітроамофоски, капсульованої сумішшю полістиролу та гідролізного лігніну представлені у [135]. На рисунках 5.3 і 5.4 наведено результати для умов різної частки покриття та різної частки гідролізного лігніну у плівкоутворювачі.

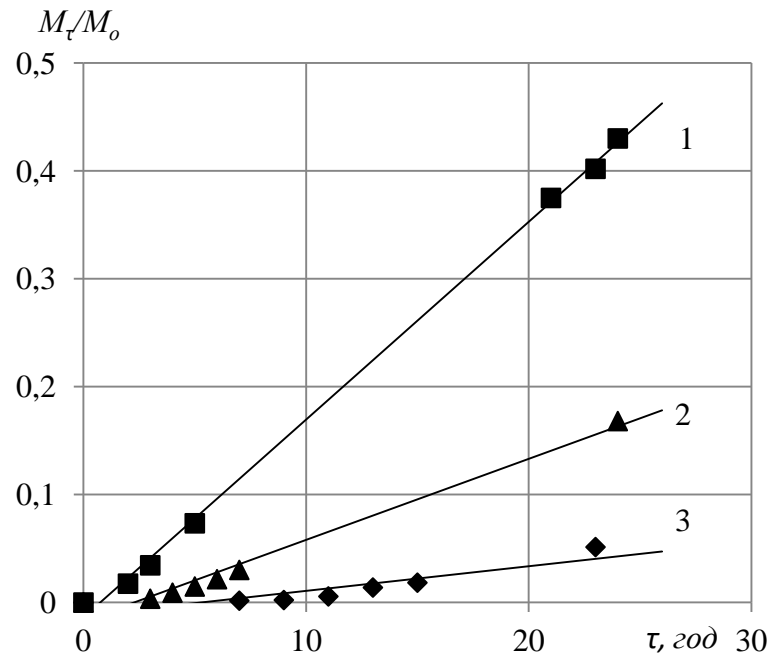


Рисунок 5.3 - Кінетика вивільнення нітроамофоски з капсульованої частинки за умов різної частки покриття ζ_n : 1 – 0,04; 2 – 0,08; 3 – 0,12

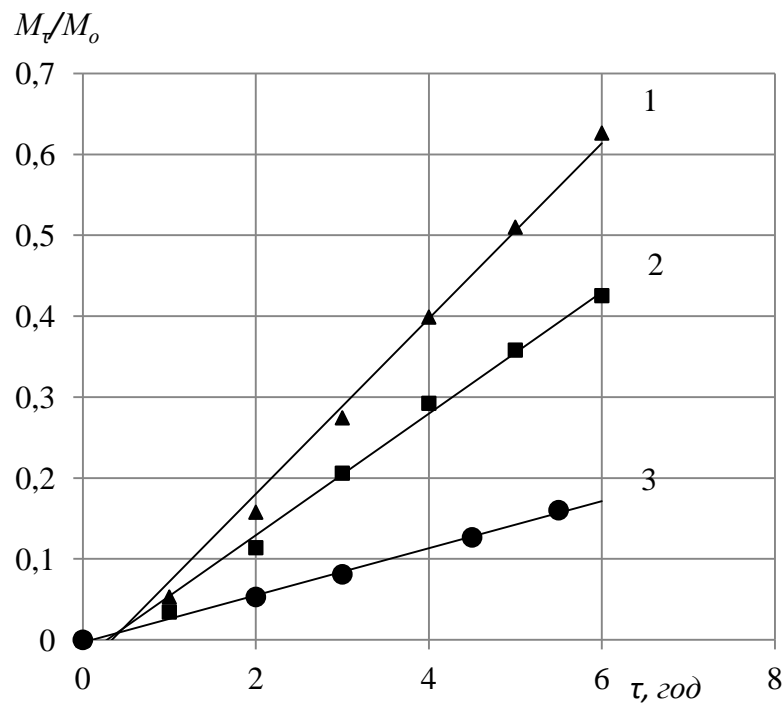


Рисунок 5.4 - Кінетика вивільнення нітроамофоски з капсульованої частинки за умов різної частки гідролізного лігніну у плівкоутворювачі ζ_n :
1 – 0,24; 2 – 0,18; 3 – 0,10

На основі цих даних авторами отримані рівняння розрахунку частки вивільнених елементів мінерального живлення з капсульованої нітроамфоски в залежності від частки покриття (5.8) та вмісту гідролізного лігніну (5.9):

$$\frac{M_{\tau}}{M_o} = (-0,01 \ln(\zeta_n) - 0,029)\tau \quad (5.8)$$

$$\frac{M_{\tau}}{M_o} = (0,564\zeta_n - 0,027)\tau \quad (5.9)$$

Проведений аналіз експериментальних та розрахованих, за даними рівняннями, величин кінетики вивільнення нітроамфоски показав задовільне співпадіння результатів.

Встановлення закономірностей вивільнення компонентів живлення рослин із гранульованих синтетичних добрив, капсульованих оболонкою на основі відходів поліетилентерефталату проводили з одиночними частинками. Об'єм розчинника (дистильованої води), в якому проходило вивільнення складав 200 мл. З метою отримання максимально точних результатів відбирали частинки правильної геометричної форми однакової маси. Результати досліджень, які є усередненими величинами 5-ти паралельних експериментів, у графічному вигляді наведені на рисунку 5.5.

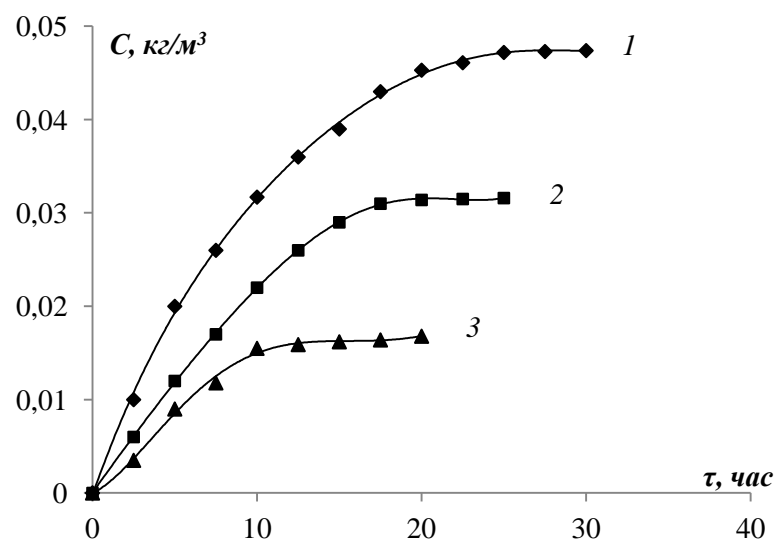


Рисунок 5.5 – Кінетика вивільнення елементів мінерального живлення з частинок капсульованої нітроамфоски різної маси, мг: 1 – 29, 2 – 20, 3 – 11

Наведені експериментальні криві за характером корелюються із даними, отриманими для інших типів капсульованих добрив [108]. Це дає підстави зробити висновок про можливість створення капсульованих модифікованим поліетилентерефталатом і додаванням дрібнодисперсного сорбенту мінеральних добрив із прогнозованою тривалістю дії. Визначення експериментальним методом цієї характеристики капсульованого добрива вимагає проведення тривалих досліджень. Враховуючи задекларовану виробниками характеристику таких добрив, експериментальні дослідження можуть сягати декількох місяців. З метою суттєвого скорочення їх тривалості використовують теоретичні розрахунки процесу за допомогою математичних залежностей. У роботі [135] наведена модель вивільнення компонентів з одиночної капсульованої частинки кулястої форми:

$$\left[\left(1 + 2 \frac{Bi + 1}{Sh} \right) \frac{k}{3a} - \frac{1}{3bk} \right] \times \\ \times \left[\frac{1}{2} \ln \frac{(k + \varphi)^2 (k^2 - k + 1)}{(k^2 - k\varphi + \varphi^2)(k + 1)^2} + \sqrt{3} \arctg \frac{\sqrt{3}k(\varphi - 1)}{2(k^2 + \varphi) - k(\varphi + 1)} \right] \quad (5.10) \\ = 3Fo$$

де

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

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

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

ρ_s – густина твердої фази, кг/м³; W – об'єм розчинника, м³; R – радіус твердої фази в початковий момент процесу, м; r – радіус твердої фази що розчиняється в будь-який момент процесу, м; C_s – концентрація насичення речовини на границі розчинення, кг/м³; δ – товщина оболонки, м; D_1 – коефіцієнт дифузії речовини в об'ємі капсули, м²/с; D_2 – коефіцієнт дифузії

речовини в середині оболонки, $\text{м}^2/\text{с}$; M – масовіддача компоненту від зовнішньої поверхні в середовище розчинника, $\text{м}/\text{с}$; τ – час процесу, с .

Для проведення теоретичних розрахунків за допомогою цієї моделі, на основі наведеної вище кінетики вивільнення елементів (рисунку 5.1), визначали коефіцієнт внутрішньої дифузії елементів добрива у полімерній оболонці D_2 . Даний коефіцієнт характеризує проникність оболонки і найбільш точніше визначається за експериментальними результатами. Для цього використали основне рівняння масопередачі, де шукана величина входить до рівняння розрахунку коефіцієнту масопередачі [108]:

$$M = kF_n(C_s - C_1)\tau , \quad (5.11)$$

де k – коефіцієнт масопередачі, $\text{м}/\text{с}$:

$$k = \frac{1}{\delta/D_2 + 1/\beta} . \quad (5.12)$$

Із рівняння (5.12) отримуємо залежність для визначення величини коефіцієнту дифузії в середині оболонки [136]:

$$D_2 = \frac{\delta}{1/k - 1/\beta} . \quad (5.13)$$

Коефіцієнт масопередачі k визначаємо із рівняння (5.12) на основі експериментальних даних. Радіус твердої частинки R в початковий час та твердої фази r що розчиняється в будь-який момент процесу виражали через її масу M_q :

$$R = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \cdot \frac{M_q}{\pi \rho_s}} . \quad (5.14)$$

Товщину оболонки δ виражаємо через масу покриття M_n :

$$\delta = \frac{M_n}{4\pi R^2 \rho_{\Pi}}, \quad (5.15)$$

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

Інші необхідні величин є в довідниковими даними, або визначаються прямими вимірюваннями. Для проведення розрахунків за наведеними математичними залежностями вибирали експериментальні значення на прямолінійній ділянці кінетичної кривої, наведені на рисунку 5.6. Це дало змогу уникнути впливу дифузії компонентів від поверхні розчинення до оболонки, що зростає із збільшенням відстані від поверхні твердої фази до внутрішньої границі капсули. На графіку цей вплив позначається логарифмічним характером кінетичної кривої. Вихідні дані та результати розрахунків наведені у таблиці 5.3.

Таблиця 5.3

Кінетичні коефіцієнти дифузійного вивільнення компонентів нітроаммофоски із полімерної капсули

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

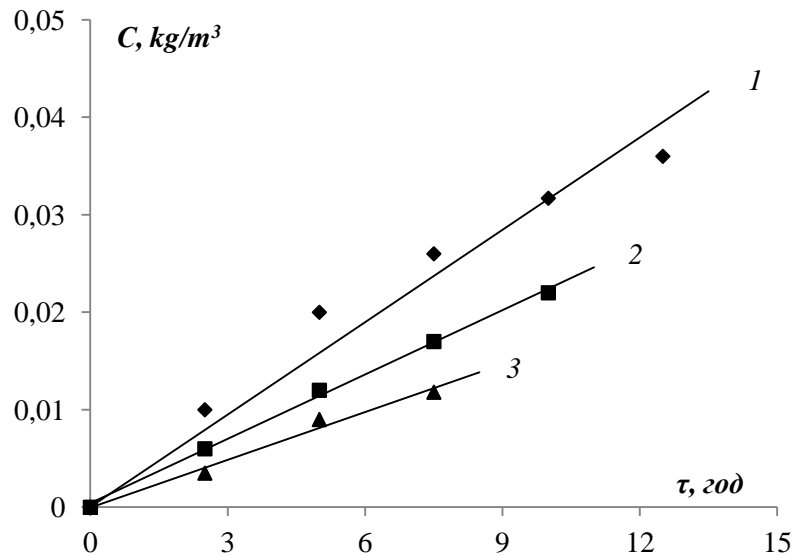


Рисунок 5.6 - Графічні залежності кінетики вивільнення компонентів із частинок капсульованої нітроамофоски різної маси (мг), використувані для визначення коефіцієнту дифузії D_2 :

1 – 29, 2 – 20, 3 – 11

Використовуючи наведені кінетичні коефіцієнти процесу дифузійного вивільнення компонентів з капсульованої нітроамофоски провели теоретичний розрахунок за залежністю (5.10) для умов експериментальних досліджень. Порівняння теоретичних та дослідних результатів для частинок нітроамофоски різної маси, капсульованих полімерною оболонкою на основі модифікованого поліетилентерфталату, наведені на рис.5.7.

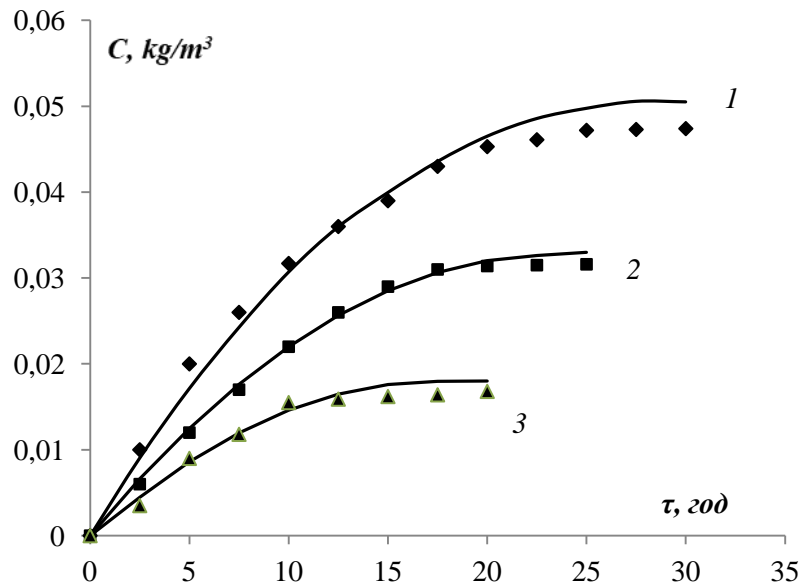


Рисунок 5.7 - Порівняння теоретичних (лінії) та експериментальних (точки) кінетики вивільнення елементів мінерального живлення з частинок капсульованої нітроамофоски різної маси, мг:
1 – 29, 2 – 20, 3 – 11

Відносна похибка експериментальних та теоретичних значень лежить в межах $3,0 \div 15,1\%$. Це підтверджує адекватність застосованої математичної моделі процесу вивільнення елементів мінерального живлення з одиночної частинки нітроамофоски, капсульованої плівкою із модифікованого поліетилентерефталату та визначення коефіцієнту дифузії всередині оболонки з використанням залежностей (5.11-5.15).

Якість капсулювання за визначеними технологічними параметрами контролювали за характером кривої вивільнення елементів живлення (рисунок 5.5, 5.6, 5.7) та візуально за зовнішнім виглядом (рисунок 5.8).



Рисунок 5.8 - Зовнішній вигляд капсульованої гранульованої нітроамофоски оболонкою полістирол-лігнін

За плавним характером кінетичних кривих вивільнення елементів живлення та зовнішній вигляд оболонки вказує на рівномірне покриття гранул мінерального добрива.

5.4. Знешкодження полімерної основи під впливом ґрунтового середовища

Завершальним етапом поводження із пластиковими відходами згідно запропонованої технології є їх біологічна деградація під впливом чинників ґрунтового середовища.

Кінетику деградації ПЕТФ і ПС під впливом ґрунтового середовища досліджували методом визначення зміни молекулярної маси. Результати досліджень біодеградації ПЕТФ у ґрунтовому середовищі наведені у розділі 3. Аналогічні дослідження стосовно ПС наведені у наукових працях інших авторів [136, 137, 138, 139]. На основі спланованих експериментів побудовані статистичні моделі біодеструкції ПЕТФ і ПС в торф'яно-підзолистому ґрунті, які дають змогу розрахувати степінь біодеструкції полімеру в залежності від вмісту природного полісахариду G та вологості ґрунту W .

Результати цих досліджень показали можливість повної деструкції ПЕТФ і ПС в ґрунтовому середовищі до моменту наступного внесення капсульованих добрив та уникнення повторного забруднення ґрунту. Однак, як було вказано у третьому розділі, окрім можливості повної деструкції полімеру важливим безпека для ґрунтового середовища проміжних продуктів розкладу. Для цього проводили дослідження з використанням біоіндикаторів в умовах циклічного застосування капсульованих мінеральних добрив, наведені у третьому розділі. Одночасно здійснювали візуальне спостереження за змінами зовнішнього вигляду пластику та його механічних властивостей. Отримані результати цих досліджень показали безпечність для ґрунтового середовища використання капсульованих мінеральних добрив та повну деструкцію залишків полімерної оболонки [135].

5.5. Компонування технології утилізації пластикових відходів у виробництві капсульованих добрив із завершальним біорозкладом полімеру

Дослідження усіх етапів поводження із пластиковими відходами у процесі отримання та застосування капсульованих мінеральних добрив дало змогу цілісно сформулювати спосіб їх переробки із кінцевим біорозкладом, на який отримано Патент України на корисну модель [140].

В основу корисної моделі покладена комплексна деструкція полімерної оболонки під дією ультрафіолетового випромінювання, механічних та температурних впливів та ґрунтових організмів-деструкторів. Руйнівна дія УФ променів, температури та механічної дії розглядається як початковий етап розкладу полімерного ланцюга, який як правило загальмовується на стадії утворення мікропластику. Це створює сприятливі умови для діяльності організмів-деструкторів, які розкладають пластик до вуглекислого газу та води. Одночасно, надаючи пластиковим відходам здатності до безпечної утилізації, реалізується можливість отримання доступних для масового сільськогосподарського виробництва капсульованих мінеральних добрив. Такі

добрива характеризуються дозованим вивільненням елементів живлення рослин, та є беззаперечною екологічною альтернативою традиційним гранульованим синтетичним мінеральним добривам.

На рисунку 5.9 зображена блок-схема технології переробки пластикових відходів із завершальним біорозкладом полімеру. Спосіб переробки відходів полягає в тому, що спочатку відбувається збирання та сортування пластику 1 з подальшою механічною та термічною обробкою 2, створення плівкоутворюючої композиції 3 для капсульованих мінеральних добрив 4, використання капсульованих мінеральних добрив для живлення рослин 5 з подальшим біорозкладом у ґрунтовому середовищі 6.

Використання запропонованого способу застосування побутових пластикових відходів у технологіях створення екологічно безпечних засобів живлення рослин, дасть можливість суттєво знизити забруднення довкілля, а саме використання їх як полімерної основи функціональної оболонки мінеральних добрив пролонгованої дії із кінцевим її біорозкладом під впливом чинників ґрунтового середовища.

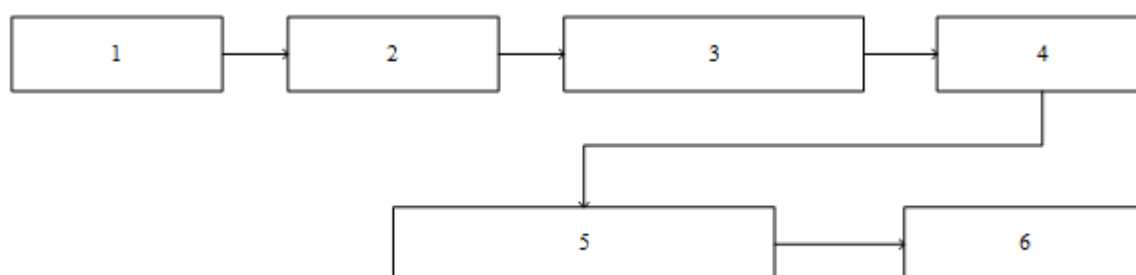


Рисунок 5.9 - Блок-схема технології переробки пластикових відходів із завершальним біорозкладом полімеру

Висновки до розділу V

Проведені дослідження поводження із побутовими пластиковими відходами поліетилентерефталату та полістиролу показали технологічну можливість застосування їх у вигляді вторинних матеріальних ресурсів для створення екологічно безпечних капсульованих мінеральних добрив.

1. Показана можливість реалізації усіх етапів безпечної утилізації цих відходів із завершальним біорозкладом без шкідливого впливу на ґрунтове середовище.

2. Отримані основні технологічні параметри капсулювання добрив плівкоутворювальними композиціями на основі ПЕТФ та ПС. Визначені параметри дифузійного вивільнення елементів мінерального добрива через полімерну оболонку. Підтверджена адекватність моделі для розрахунку кінетики розчинення капсульованих добрив.

3. Запронований спосіб переробки побутових пластикових відходів, за яким збирають, сортують пластик з подальшою механічною та термічною обробкою, створюють плівкоутворюючу композицію, капсулюють гранульовані мінеральні добрива в апараті псевдозрідженого шару, застосовують капсульовані добрива для живлення рослин із подальшим біорозкладом полімеру у ґрунтовому середовищі з виділенням безпечних для довкілля речовин є методом їх безпечної утилізації.

4. Основні положення розділу опубліковані у працях [135, 136, 140].

Висновки

В дисертаційному дослідженні розв'язане актуальне науково-практичне завдання: зниження рівня забруднення довкілля пластиковими відходами утилізацією в технологіях отримання капсульованих мінеральних добрив.

1. Теоретичні дослідження показали можливість деградації полімерів під дією комплексу чинників зовнішнього середовища, що є основою технології утилізації відходів для капсулювання мінеральних добрив.

2. Проведені дослідження зміни молекулярної маси модифікованого ПЕТФ методом віскозиметрії та протікання деструкційних процесів у ПЕТФ та ПС методом інфра-червоної спектроскопії показали можливість виготовлення капсульованих мінеральних добрив із прогнозованою біодеградацією полімерної основи функціональної оболонки.

3. Встановлено, що кінетика росту крес-салату (рослини-біоіндикатора), його життєві функції залишаються стабільними в умовах циклічного застосування капсульованих добрив. Це підтверджує відсутність шкідливого впливу проміжних продуктів розкладу полімеру оболонки на умови ґрунтового середовища та безпеку для довкілля мінеральних добрив, капсульованих оболонкою на основі модифікованих відходів поліетилентерефталату та полістиролу.

4. Проведений аналіз впливу на довкілля ПЕТФ та основних азотних мінеральних добрив по їх життєвому циклу.

5. Утилізація ПЕТФ відходів у технологіях виробництва капсульованих мінеральних добрив дає позитивний екологічний ефект на завершальному етапі його життєвого циклу.

6. Застосування капсульованих мінеральних добрив, за умови 1% зниженні їх споживання, дає позитивний екологічний ефект на стадії виробництва аміачної селітри – зменшення використання аміаку (642 т), азотної кислоти (2358 т), електроенергії (75300 кВт), води (1500 м³), водяної пари (642 т); на стадії застосування зменшення втрат у довкілля складає 1500 т.

7. Проведені дослідження поводження із побутовими пластиковими відходами поліетилентерефталату та полістиролу показали технологічну можливість застосування їх у вигляді вторинних матеріальних ресурсів для створення екологічно безпечних капсульованих мінеральних добрив.

8. Показана можливість реалізації усіх етапів безпечної утилізації цих відходів із завершальним біорозкладом без шкідливого впливу на ґрунтове середовище.

9. Визначено значення технологічних параметрів капсулювання 1 кг мінерального добрива у розрахунку на 1% маси покриття до маси добрив: швидкість повітря псевдозрідження (м/с): аміачна селітра $w_{ac} = 5,59$; нітроамофоска $w_{наф} = 6,10$; коефіцієнти тепловіддачі від повітря до поверхні частинок, Вт/(м²К): аміачна селітра $\alpha_{ac} = 135,7$; нітроамофоска $\alpha_{наф} = 118,3$; витрата плівко утворювача, 10⁴кг/с·кг: аміачна селітра $P_{ac} = 13,41$; нітроамофоска $P_{наф} = 11,43$; час капсулювання, с: аміачна селітра $\tau_{ac} = 92$; нітроамофоска $\tau_{наф} = 107$.

10. Запронований спосіб переробки побутових пластикових відходів, за яким збирають, сортують пластик з подальшою механічною та термічною обробкою, який характеризується тим, що створюють плівкоутворюючу композицію, капсулюють гранульовані мінеральні добрива в апараті псевдозрідженого шару, застосовують капсульовані добрива для живлення рослин з подальшим біорозкладом у ґрунтовому середовищі з виділенням безпечних для довкілля речовин є методом їх безпечної утилізації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. КМУ. Розпорядження №820-р від 8.11.2017р. «Про схвалення Національної стратегії управління відходами в Україні до 2030 року». Київ [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/820-2017-%D1%80>
2. Кавиршин О. Г., Кавиршина В. О. Проблеми використання ресурсного потенціалу відходів міста. Вісник ІЕПД НАН України. №1. 2011. С. 141-145.
3. Olsson M. Plastic as marine debris and its potential for economic value / Bachelor thesis in Energy and the Environment, 2014.P. 57.
4. Утворення та поводження з відходами I-IV класів небезпеки за категоріями матеріалів. Державна служба статистики України URL: <http://www.ukrstat.gov.ua/>
5. Tayfun U., Dogan M., Bayramli E. Investigations of the flax fiber/thermoplastic polyurethane eco-composites: Influence of isocyanate modification of flax fiber surface. *Polymer Composites*, 38(12): 2874, 2017.
6. Tayfun U., Dogan M., Bayramli E. Influence of surface modifications of flax fiber on mechanical and flow properties of TPU based eco-composites. *Journal of Natural Fibers*, 13(3), 309, 2016.
7. Tayfun U., Dogan M., Bayramli E. Improvement properties of flax fiber reinforced TPU bio-composites. *SPE Plastics Research Online*, 10.1002/spepro.006290, 2016.
8. Кураченко Н. М., В. Д. Кравець Пластик. Забруднення та утилізація. Хімічні аспекти екології : зб. матеріалів VII міжфакультетської наук.-пізнав. конф. викл. та студ. кафедри хімії екол. ф-ту ЖНАЕУ, 13 листоп. 2014 р. Житомир : Вид-во ЖДУ ім. І. Франка, 2014. С. 27–30.
9. Lebreton L., Slat B., Ferrari F., Sainte-Rose B., Aitken J., Marthouse R. Reisser J. Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic / *Scientific Reports*, 2018. 8(1). P.15.

10. EMBLAS (project). Improving Environmental Monitoring in the Black Sea [Електронний ресурс], 2019. Режим доступу: <http://emblasproject.org/>
11. Baseline report on plastic waste. (2020). Retrieved from file:///C:/Users/USER/Downloads/UNEP-CHW-PWPWG.1- INF-4.English.pdf. 13. UNEP (2018).
12. Jambeck J. R., Law K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made / *Science Advances*, 2017. Vol.3. No.7. p. 1-5.
13. Jambeck, J. R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T. R., Perryman, M., Andrady, A., Law, K. L. (2015). Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, 347(6223), 768-771Jhgj
14. Verma, R., Vinoda, K. S., Papireddy, M., Gowda, A. N. S. (2016). Toxic Pollutants from Plastic Waste – A Review. *Procedia Environmental Sciences*, 35, 701-708.
15. Нова політика управління відходами – основа економіки замкненого циклу. (Київ, 5-6 червня, 2018 р.) [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://conference.chamber.ua/>.
16. Fredi, G. & Dorigato, A. Advanced industrial and engineering polymer research recycling of bioplastic waste: a review. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* **4**, 159–177 (2021).
17. Lamberti, F. M., Román, L. A. & Joseph, R. Recycling of bioplastics: routes and benefits. *J. Polym. Environ.* **28**, 2551–2571 (2020).
18. Grigore, M. E. Methods of recycling, properties and applications of recycled thermoplastic. *Polym. Recycling* **2**, 24 (2017).
19. Singh N., Hui D., Singh R., Ahuja I. P. S., Feo L., & Fraternali F. Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications / *Composites Part B: Engineering*, 2017. 115. P. 409–422.
20. Ragaert K., Delva L., & Van Geem K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste / *Waste Management*, 2017. 69. P. 24–58.
21. Niaounakis, M. Recycling of biopolymers—The patent erspective ☆. *Eur. Polym. J.* **114**, 464–475 (2019).

22. Lamberti, F. M., Román, L. A. & Joseph, R. Recycling of bioplastics: routes and benefits. *J. Polym. Environ.* **28**, 2551–2571 (2020).
23. Grigore, M. E. Methods of recycling, properties and applications of recycled thermoplastic. *Polym. Recycling* **2**, 24 (2017).
24. Niaounakis, M. Recycling of biopolymers—The patent perspective ☆. *Eur. Polym. J.* **114**, 464–475 (2019).
25. Ragaert, K., Delva, L. & Van Geem, K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Manag* **69**, 24–58 (2017).
26. Chanda, M. Advanced industrial and engineering polymer research chemical aspects of polymer recycling. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* **4**, 133–150 (2021).
27. Francis, Raju, ed. Introduction. Recycling of polymers: methods, characterization and applications. John Wiley & Sons, 1–10 (2016).
28. Dimitris, S. & Achilias, L. A. Recent advances in the chemical recycling of polymers (PP, PS, LDPE, HDPE, PVC, PC, Nylon, PMMA). *Mater. Recycl. Trends Perspect.* **3**, 64 (2014).
29. Peng, X., Dong, K., Wu, Z., Wang, J. & Wang, Z. L. A review on emerging biodegradable polymers for environmentally benign transient electronic skins. *J. Mater. Sci.* **56**, 16765–16789 (2021).
30. Taha, T. H. et al. Profitable exploitation of biodegradable polymer including chitosan blended potato peels' starch waste as an alternative source of petroleum plastics. *Biomass Convers. Biorefinery* <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02244-9> (2022).
31. Zhu, J. & Wang, C. Biodegradable plastics: Green hope or greenwashing? *Mar. Pollut. Bull.* **161**, 111774 (2020).
32. Künkel, A., et al. Polymers, Biodegradable". *Ullmann's encycl. ind. chem.* 1–29 https://doi.org/10.1002/14356007.n21_n01.pub2 (2016).
33. Ghanbarzadeh, B. & Hadi A. Biodegradable polymers. *Biodegradation-life of science*, 141–185, <https://doi.org/10.5772/56230> (2013).

- 34.** Zhang, L., Jing, Z., & Xiaofeng, R. Natural fiber-based biocomposites. Green biocomposites. 31–70 (Springer, Cham, 2017).
- 35.** Cazaudehore, G. et al. Can anaerobic digestion be a suitable end-of-life scenario for biodegradable plastics? A critical review of the current situation, hurdles, and challenges. *Biotechnol. Adv.* **56**, 107916 (2022).
- 36.** Payne, J., McKeown, P. & Jones, M. D. A circular economy approach to plastic waste. *Polym. Degrad. Stab.* **165**, 170–181 (2019).
- 37.** Kalia, Susheel, B. S. Kaith, Inderjeet Kaur, eds. Cellulose fibers: bio-and nano-polymer composites: green chemistry and technology. Springer Science & Business Media. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-17370-7> (2011).
- 38.** Jha, K., Kataria, R., Verma, J. & Pradhan, S. Potential biodegradable matrices and fiber treatment for green composites: A review. *AIMS Mater. Sci.* **6**, 119–138 (2019).
- 39.** Ho, M. P. et al. Critical factors on manufacturing processes of natural fibre composites. *Compos. Part B Eng.* **43**, 3549–3562 (2012).
- 40.** Balaji, A. B., Pakalapati, H., Khalid, M., Walvekar, R. & Siddiqui, H. Natural and synthetic biocompatible and biodegradable polymers. Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites: Processing, Properties and Applications. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100970-3.00001-8> (2017).
- 41.** Shivam, P. Recent Developments on biodegradable polymers and their future trends. *Int. Res. J. Sci. Eng.* **4.1**, 17–26 (2016).
- 42.** Niemelä, T. & Kellomäki, M. Bioactive glass and biodegradable polymer composites. Bioactive Glasses: Materials, Properties and Applications (Woodhead Publishing Limited). <https://doi.org/10.1533/9780857093318.2.227> (2011).
- 43.** Maraveas, C. Production of sustainable and biodegradable polymers from agricultural waste. *Polym. (Basel)* **12** (2020).
- 44.** Bassyouni, M., Zoromba, M. S., Abdel-Aziz, M. H. & Mosly, I. Extraction of Nanocellulose for Eco-Friendly Biocomposite Adsorbent for Wastewater Treatment. *Polym. (Basel)* **14** (2022).

- 45.** Mangaraj, S., Yadav, A., Bal, L. M., Dash, S. K. & Mahanti, N. K. Application of biodegradable polymers in food packaging industry: a comprehensive. *Rev. J. Packag. Technol. Res.* **3**, 77–96 (2019).
- 46.** Tian, K. & Bilal, M. Research progress of biodegradable materials in reducing environmental pollution. Abatement of Environmental Pollutants: Trends and Strategies. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818095-2.00015-1> (Elsevier Inc., 2019).
- 47.** Zhang, L., Jing, Z., & Xiaofeng, R. Natural fiber-based biocomposites. Green biocomposites. 31–70 (Springer, Cham, 2017).
- 48.** Mangaraj, S., Yadav, A., Bal, L. M., Dash, S. K. & Mahanti, N. K. Application of biodegradable polymers in food packaging industry: a comprehensive. *Rev. J. Packag. Technol. Res.* **3**, 77–96 (2019).
- 49.** Yin, G. Z. & Yang, X. M. Biodegradable polymers: a cure for the planet, but a long way to go. *J. Polym. Res* **27**, 38 (2020).
- 50.** Kunduru, K. R., Basu, A., & Domb, A. J Biodegradable polymers: medical applications. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 1–22 (2016).
- 51.** Manavitehrani, I. et al. Biomedical applications of biodegradable polyesters. <https://doi.org/10.3390/polym8010020> (2016).
- 52.** Farachi, F. & Ardisson, G. B. 3 Environmental fate and ecotoxicity assessment of biodegradable polymers. Handbook of biodegradable polymers. De Gruyter, 45–74 (2020).
- 53.** Geyer R., Jambeck J. R., Law K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made / Science Advances, 2017. Vol.3. No.7. p. 1-5.
- 54.** Мікульонок І.О. Поводження з полімер-, скло- і металовмісними побутовими відходами: монографія / І.О. Мікульонок. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – С. 86–110.
- 55.** Михайлова Є. О. Аналіз методів перероблення пластикових відходів / Є. О. Михайлова, Д. М. Дейнека, Г. М. Панчева // Вісник

Національного технічного університету "ХПІ". Сер.: Нові рішення в сучасних технологіях : зб. наук. пр. – Харків : НТУ "ХПІ", 2021. – № 1 (7). – С. 80-89.

56. Плаван В. П. Переробка полімерних відходів: сучасний стан та перспективи розвитку [Електронний ресурс] / В. П. Плаван, Б. М. Савченко, В. В. Денисюк // Київський національний університет технологій і дизайну. – 2020. – Режим доступу: <https://conferences.vntu.edu.ua/index.php/ecology/ecology2021/paper/viewFile/13658/11491>

57. Narancic, T., Cerrone, F., Beagan, N. & O'Connor, K. E. Recent advances in bioplastics: Application and biodegradation. *Polym. (Basel)* 12 (2020).

58. Tarazona, N. A. et al. Opportunities and challenges for integrating the development of sustainable polymer materials within an international circular (bio)economy concept. *MRS Energy Sustain* 9, 19–25 (2022).

59. Rai, P., Mehrotra, S., Priya, S., Gnansounou, E. & Sharma, S. K. Recent advances in the sustainable design and applications of biodegradable polymers. *Bioresour. Technol.* 325, 124739 (2021).

60. Andreeßen, C. & Steinbüchel, A. Recent developments in non-biodegradable biopolymers: Precursors, production processes, and future perspectives. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 103, 143–157 (2019).

61. Lewis, P. R, Introduction, Forensic Polymer Engineering: Why polymer products fail in service. 1–31 <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101055-6.00001-X> (Woodhead Publishing, 2016).

62. World Population Clock: 7 Billion People (2022) - Worldometer. www.worldometers.info (англ.). Архів оригіналу за 22 лютого 2020. Процитовано 17 січня 2021.

63. Агрохімія і ґрунтознавство : міжвідомчий тематичний науковий збірник [Кн. 3, Ґрунти – основа добробуту держави, турбота кожного] / за ред. Кисіля В. І. Українська академія аграрних наук, Нац. наук. центр "Ін-т ґрунтознавства та агрохімії ім. О. Н. Соколовського". Харків, 2006. 359 с.67

- 64.** Методичні вказівки з охорони родючості ґрунтів / В.О. Греков, Л.В. Дацько, В.А. Жилкін та ін. Київ, 2011. 108 с
- 65.** Булигін С.Ю. Якість земель як основа контролю землекористування. Агроекологічний журнал. 2015. № 1. С. 36-46.
- 66.** Kramarev S.M., Kramarev O.S., Demydenko V.G., Khoroshun K.O., Pisotsky S.S., Bondar V.J., Ruban S.M., Tsurcan K.P. Use of carbamide-ammonia mixtures (CAM) in modern fertilizer systems of agricultural crops. - Dnipro: New Ideology, 2020p.–195 p.
- 67.** Сучасні системи землеробства і технології вирощування сільськогосподарських культур / В.Ф. Камінський, В.Ф. Сайко, І.П. Шевченко та ін. за ред. В.Ф. Камінського. Київ : “Едельвейс”, 2012. 196 с.
- 68.** Нагурський О. А., Крилова Г. В., Васійчук В. О., Качан С. І. Безпека використання мінеральних добрив, капсульованих оболонкою на основі модифікованих ПЕТ-відходів // Проблеми надзвичайних ситуацій : матеріали міжнародної науково-практичної конференції (Харків, 20 травня 2021р.). – 2021. – С. 309–310.
- 69.** Гумницький Я.М., Люта О.В., Сабадаш В.В. Регулювання швидкості вивільнення компонентів з капсульованих мінеральних добрив. Вісник НУ «Львівська політехніка» Хімія, технологія речовин та їх застосування. 2006. №553. С. 187-190.
- 70.** Ващук В.В. О.А. Нагурський. Утилізація відходів споживання виробів з полістиролу у виробництві капсульованих мінеральних добрив. Збірник матеріалів міжнародної наук-пр конф «1-й всеукр з'їзд екологів. Вінниця : «УНІВЕРСУМ», 04-07.10.06. С.135-138.
- 71.** Оцінка можливості застосування полімерних відходів для капсулювання мінеральних добрив / Синельников С.Д., Мальований М.С., Нагурський О.А., Тимчук І.С. VII-й Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю (Екологія / Ecology – 2019, збірник наукових праць. - Вінниця, 25–27 вересня 2019 р. С. 205.

- 72.** Нагурський О. А., Крилова Г. В., Васійчук В. О., Качан С. І. Біоіндикація стану ґрунту в умовах застосування мінеральних добрив, капсульованих полімерною оболонкою // Проблеми сталого розвитку : матеріали міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 10-й річниці створення інституту (Львів-Зозулі, 22–23 жовтня 2021 р.). – 2021. – С. 192–193.
- 73.** Мальований М. С., Крилова Г. В., Нагурський О. А. Екологічні аспекти застосування відходів ПЕТФ для капсулювання мінеральних добрив // VI-й Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю : збірник наукових праць, Україна, Вінниця, 20-22 вересня 2017 р. – 2017. – С. 72.
- 74.** Нагурський О. А., Тимчук І. С., Мальований М. С., Синельніков*** С. Д., Крилова Г. В. Технологічні особливості капсулювання гранульованих добрив плівкою на основі модифікованого ПЕТФ // Науковий вісник НЛТУ України : збірник науково-технічних праць. – 2020. – Т. 30, № 2. – С. 77–82.
- 75.** Нитроаммофоска. Технические условия : ГОСТ 19691-84. – М.: Издательство стандартов, 1996. – 8 с.
- 76.** ГОСТ Р 51695-2000. Поліетилентерефталат. Общие технические условия [Текст] . — Введ. 2002-01-01. — М. : Стандартінформ, 2008. — 15 с.
- 77.** В. І. Саранчук, М. О. Ільяшов, В. В. Ошовський, В. С. Білецький. Хімія і фізика горючих копалин. — Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. — с. 600. ISBN 978-966-317-024-4
- 78.** Лазаренко Є. К., Винар О. М. Мінералогічний словник, К.: Наукова думка. — 1975. — 774 с.
- 79.** Гончаров А. І., Корнілов М. Ю. Довідник з хімії. — К.: Вища школа, 1974.- 304 с.
- 80.** Мала гірнича енциклопедія : у 3 т. / за ред. В. С. Білецького. — Д. : Східний видавничий дім, 2013. — Т. 3 : С — Я. — 644 с.
- 81.** Гранульовані цеоліти X, Y та M і хроматографія газів-забрудників повітря : монографія / О. Банах, І. Жибак. - Київ, 2006. - 142 с.

- 82.** Мільович С.С., Гомонай В.І. Застосування природних цеолітів для захисту об'єктів навколишнього середовища. XVI Українська конференція з неорганічної хімії: тези доповідей. 20-24 вересня. Ужгород, Київ: ВПЦ, 2004, С. 242–243.
- 83.** Nahurskyi, O. A. (2012). Zakonomirnosti kapsuliuвання rečovyn u stani psevdozridzhennia ta yikh dyfuziinoho vyvilnennia. Lviv, 188 p. [In Ukrainian].
- 84.** Якість ґрунту. Відбирання проб. ДСТУ 4287:2004. – [Чинний від 2005- 07-01]. – К. : Держспоживстандарт України, 2005. – 10 с. – (Нац. стандарт України).
- 85.** *Lepidium sativum* // Словник українських наукових і народних назв судинних рослин / Ю. Кобів. — Київ : Наукова думка, 2004. — 800 с. — (Словники України). — ISBN 966-00-0355-2.
- 86.** Obladunkiv V.A. Metodyka pol'ovoho dosvidu [5-te vyd., Dod. ta pererob.] /V.A. Obladunkiv. - М.: Ahropromizdat, 1985. - 351 s.
- 87.** Віскозиметр // Термінологічний словник-довідник з будівництва та архітектури / Р. А. Шмиг, В. М. Боярчук, І. М. Добрянський, В. М. Барабаш ; за заг. ред. Р. А. Шмига. — Львів, 2010. — С. 50. — ISBN 978-966-7407-83-4.
- 88.** Nahurskyu O., Malovanyu M., Synelnikov*** S., Tymchuk I., Krylova G. Study of the properties of ANP fertilizer encapsulated with the use of modified waste of PET // Environmental Problems = Екологічні проблеми. – 2020. – Vol. 5, № 1. – P. 35–38.
- 89.** Лихочвор В. В. Мінеральні добрива та їх застосування / В. В. Лихочвор. – Львів : Укр. технології, 2008. – 312 с
- 90.** Баланс поживних речовин в ґрунтах України та його динаміка / В.О. Греков, Н.Д. Дацько, Н.Д. Пошедів, М.О. Дацько. Охорона родючості ґрунтів 2008. Вип. 4. С. 46-50.
- 91.** Булигін С.Ю. Якість земель як основа контролю землекористування. Агроєкологічний журнал. 2015. № 1. С. 36-46.

- 92.** Nagursky, O., Gumnitsky, Ya.M. 2012b. Release of capsulated mineral fertilizers components. Process simulation. *Chemistry and Chemical Technology*, 6(3), 320-325.
- 93.** Nagursky O., Malovanyu M. 2016. Prospects of using pet waste for environmentally friendly mineral fertilizers. *Environmental problems*, 1(1), 19-21.
- 94.** Нагурський О.А. Закономірності капсулювання речовин у стані псевдо зрідження та їх дифузійного вивільнення. Монографія / О.А.Нагурський. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2012. – 188 с.
- 95.** Rusyn, I., Malovanyu, M., Tymchuk, I. 2020. Effect of mineral fertilizers capsulated with zeolite and polyethylene terephthalate on the oil microbiota, pH and plant germination. *Ecological Questions*, 32(1).
- 96.** О.Л. Кляченко, М.Д. Мельничук, Т.В. Іванова / Екологічні біотехнології: теорія і практика.: Навчальний посібник. – Вінниця, ТОВ «Нілан-ЛТД», 2015. –254 с.
- 97.** Tanasupawat S., Takehana T., Yoshida S., Hiraga K., Oda K. *Ideonella sakaiensis* sp. nov., isolated from a microbial consortium that degrades poly(ethylene terephthalate) / *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2016. 66. P. 2813-2818.
- 98.** Yashchuk L.B. 2011. Utvorennia vidkhodiv ta pererobka polimernoї vtorynnoї syrovyny v Cherkaskii oblasti. *Zbirnyk naukovykh statei “III-ho Vseukrainskoho zizdu ekolohiv z mizhnarodnoiu uchastiu”*. Vinnytsia, Vol. 1, 39–41
- 99.** Aamer A.S. 2008. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances*, 26, 246–265.
- 100.** Вашук В.В. Удосконалення методів зменшення техногенного забруднення довкілля відходами полістиролу : дис. канд. техн. наук : 21.06.01 / Вашук Вікторія Вадимівна. – Івано-Франківськ, 2012. – 171 с.
- 101.** Нагурський О. А., Крилова Г. В., Васійчук В. О., Качан С. І., Вихівська К. М. Екологічна ефективність утилізації пластикових відходів у технологіях виробництва капсульованих добрив // *Сталий розвиток – стан та*

перспективи: збірник матеріалів III Міжнародного наукового симпозиуму (Львів-Славське, 26–29 січня 2022 р.). – 2022. – С. 95–96.

102. Науково-методичні рекомендації з оптимізації мінерального живлення сільськогосподарських культур та стратегії удобрення / Укл.: Городній М. М. та ін. Київ : Алефа, 2004. 140 с.

103. Atamaniuk, V. M., & Humnytskyi, Ya. M. (2013). *Naukovi osnovy filtratsiinoho sushinnia dyspersnykh materialiv: monohrafiia*. Lviv: Vydavnytstvo Natsionalnoho universytetu "Lvivska politehnika", 276 p. [In Ukrainian].

104. Lavnyi, V. V., & Mazepa, V. H. (2013). *Vplyv soniachnoi aktyvnosti na vitrovaly i burelomy lisu v Ukrainskykh Karpatakh*. Scientific Bulletin of UNFU, 23(3), 97–103. [In Ukrainian].

105. Shima M. Biodegradation of plastics. *Current Opinion in Biotechnology* 2001; 12: 242-247.

106. О.А.Нагурський. Закономірності капсулювання речовин у стані псевдозрідження та їх дифузійного вивільнення. Монографія / О.А.Нагурський. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2012. – 188 с.

107. Наукові основи агропромислового виробництва в зоні Полісся і Західного регіону України / Українська академія аграрних наук ; голова редколегії М.В. Зубець та ін. Київ : Логос, 2004. 776 с.

108. Nagurskyu O., Krylova H., Vasiichuk V., Kachan S., Dziurakh Y., Nahursky A., Paraniak* N. *Safety usage of encapsulated mineral fertilizers based on polymeric waste* // *Ecological Engineering & Environmental Technology*. – 2022. – Vol. 23, iss. 1. – С. 156–161.

109. Спірідонов В.П., Лопаткін А.А. Математична обробка фізико-хімічних результатів. –М.:МДУ, 1968, -233с.

110. B. Stuart. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd. 2004. – P.-207

111. Нагурський О., Крилова Г., Васійчук В., Качан С. Проблеми нагромадження та утилізації пластикових відходів // *Безпека життя і діяльності людини – освіта, наука, практика* : матеріали XVI Міжнародної науково-

методичної конференції БЖДЛ-2018, (25–27 квітня 2018 року, Львів, Україна). – 2018. – С. 203–204

112. Нагурський О. А., Крилова Г. В., Качан С. І., Васійчук В. О. ПЕТ-вироби одноразового використання, застосування та утилізація // Безпека життя і діяльності людини – освіта, наука, практика : матеріали XVII Міжнародної науково-методичної конференції, м. Рівне, 18–19 квітня 2019 р. – 2019. – С. 124.

113. Крупей К.С. Біоіндикація та біометрія: навчально-методичний посібник для здобувачів ступеня вищої освіти бакалавра напряму підготовки «Екологія, охорона навколишнього природного середовища та збалансоване природокористування» Запоріжжя: Запорізький національний університет, 2016. 80с.

114. Rusyn, I., Malovanyu, M., Tymchuk, I. 2020. Effect of mineral fertilizers encapsulated with zeolite and polyethylene terephthalate on the oil microbiota, pH and plant germination. *Ecological Questions*, 32(1).

115. Лихочвор В. В. Мінеральні добрива та їх застосування / В. В. Лихочвор. – Львів : Укр. технології, 2008. – 312 с

116. Nagursky O.A., Gumnitsky Y.M. 2015. Mass exchange of dispersed materials encapsulating in quasi-liquefaction state. *Chemistry and Chemical Technology*, 9(3), 333–336.

117. Ващук В.В., Нагурський О.А. Методика визначення об'ємів полімерних відходів як додаткового резерву ресурсо-зберігаючих технологій. *Вісник Кременчуцького Національного Університету ім. М. Остроградського*. – Випуск 6/2010 (65), Частина 1. С.152-156.

118. ДСТУ 3278-95 Система розроблення та поставлення продукції на виробництво. Основні терміни та визначення.

119. Шилович Т.Б. Утилізація упакувань: Навчальний посібник з навчальної дисципліни [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. що навчаються за програмою підготовки магістрів з галузі знань 13 – Механічна інженерія; спеціальності 131 – «Прикладна механіка», спеціалізації

«Інжиніринг, комп'ютерне моделювання та проектування обладнання пакування». КПІ ім. Ігоря Сікорського. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. С. 51.

120. Нагурський О. А., Крилова Г. В., Васійчук В. О., Качан С. І. Утилізація полімерних побутових відходів в технологіях із завершальним біорозкладом // Проблеми сталого розвитку : матеріали міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 10-й річниці створення інституту (Львів-Зозулі, 22–23 жовтня 2021 р.). – 2021. – С. 194–195.

121. Агроекологічна оцінка мінеральних добрив та пестицидів / В.П.Патика, В.М.Макаренко, Л.І.Моклячук, Л.П.Середа та ін. – К.: Основа, 2005. – 300 с.

122. Виробництво аміачної селітри та карбаміду: навч. посіб. / Мельников Б. І., Деміденко І. М., Савченко М. О. ; Держ. ВНЗ "Укр. держ. хім.-технол. ун-т". - Дніпро : ДВНЗ УДХТУ, 2017. - 303 с.

123. Закон України від 03.09.2013 р. № 425-VII «Про виробництво та обіг органічної сільськогосподарської продукції та сировини» [Електронний ресурс] / Верховна Рада України. — Режим доступу: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/425-18>.

124. Агроекологічна оцінка мінеральних добрив та пестицидів / В.П.Патика, В.М.Макаренко, Л.І.Моклячук, Л.П.Середа та ін. – К.: Основа, 2005. – 300 с.

125. Кеуш Л. Г., Коверя А. С. Оцінка життєвого циклу наноматеріалів та їхній вплив на навколишнє середовище. Екологічні науки. 2020. № 2(29). Т.2. С. 119–125. DOI: <https://doi.org/10.32846/2306-9716/2020.есо.2-29.2.19>.

126. Нагурський А. О. Утилізація відходів – основа відповідального споживання ресурсів: колективна монографія / А. О. Нагурський, Б. О. Корчак, О. Б. Гринишин, Н. М. Витрикуш, І. П. Полюжин, В. О. Васійчук, О. Г. Курилець, Бабаджанова Ольга, О. О. Мацьків, О. Є. Федевич, М. О. Токарева, Г. О. Огар, В. С. Токарев, О. А. Нагурський, О. М. Вахула,

Ю. В. Кіт, Г. В. Крилова, М. С. Мальований, Сербов Микола, Павленко Олена, Н. Г. Георгіаді. – Київ: Ярученко Я.В., 2021. – 173 с

127. Про відходи: Закон України від 5 березня 1998 р. № 187/98-ВР. Відомості Верховної Ради України. 1998. № 36–37. Ст. 242.

128. Закону України «Про відходи» наказ Міністерства регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України від 01.08.2011 №133, Наказ «Про затвердження Методики роздільного збирання побутових відходів» від 10.10.2011 р. за №1157/19895

129. Nagursky O.A. Gumnitsky, Ya.M. 2012. Release of capsulated mineral fertilizers components. Process simulation Chemistry and Chemical Technology, 6(3), 320–325.

130. Nahurskyi O.A. 2012. Zakonomirnosti kapsuliuвання rehovyn u stani psevdozridzhennia ta yikhdy fuziinohovyvlnennia. Monohrafiia. Lviv. Vydavnytstvo Lvivskoi politekhniki, 188.

131. Nagursky O.A., Gumnitsky Y.M. 2015. Massexchange of dispersed materials encapsulating in quasi-liquefaction state. Chemistry and Chemical Technology, 9(3), 333–336.

132. Процеси та апарати природоохоронних технологій : підручник : у 2 т. / Л. Д. Пляцук, Р. А. Васькін, В. П. Шапорев та ін. – Суми : Сумський державний університет, 2017. – Т. 2. – 521 с.

133. Nagursky O., Gumnitsky J. 2015. Unsteady heat transfer during encapsulation of dispersed materials in quasi-liquefied state. Chemistry and Chemical Technology, 9(4), 498–501.

134. Nahurskyi, O. A. (2012). Zakonomirnosti kapsuliuвання rehovyn u stani psevdozridzhennia ta yikh dyfuziinoho vyvlnennia. Lviv, 188 p. [In Ukrainian]

135. Nahursky O., Krylova H., Vasiichuk V., Kachan S., Nahursky A., Paraniak* N., Sabadash V., Malovanyu M. Utilization of household plastic waste in technologies with final biodegradation // Ecological Engineering & Environmental Technology. – 2022. – Vol. 23, iss. 4. – P. 94–100.

136. Нагурський О., Барабаш О., Крилова Г., Нагурський* Н., Качан С., Васійчук В., Вічистий* С. Екологічні проблеми органічного землеробства в концепції сталого розвитку // Сталий розвиток – стан та перспективи : матеріали II Міжнародного наукового симпозіуму SDEV‘2020, 12–15 лютого 2020 року, Львів-Славське, Україна. – 2020. – С. 458–459.

137. Ващук, Вікторія Вадимівна Удосконалення методів зменшення техногенного забруднення довкілля відходами полістиролу : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 21.06.01 "Екологічна безпека" / В. В. Ващук ; Івано-Франків. нац. техн. ун-т нафти і газу. - Івано-Франківськ, 2012. - 19 с. - 15-16.

138. Тимчук І. С. Зменшення екологічного навантаження добрив на агроecosистему шляхом їх капсулювання [Текст] / І. С. Тимчук, М. С. Мальований // Матеріали конференції V Всеукраїнського з’їзду екологів, 23-26 вересня 2015 р. – ВНТУ, 2015. – С. 216.

139. Nagurskiy O.A., Malovanyu M.S. 2020. Utilization of sorted secondary PET waste – raw materials in the context of sustainable development of the modern city. *Materials Science and Engineering*, 907, 1–5.

140. Спосіб переробки побутових пластикових відходів із кінцевим біорозкладом. Патент на корисну модель UA 150849. Нагурський О.А., Крилова Г.В., Корчак Б.О., Васійчук В.О., Качан С.І. МПК (2022.01) B29B 17/00 B29B 17/04 (2006.01) B09B 3/00 C08J 11/00 Номер заявки u 2021 07066; дата подання заявки 09.12.2021; дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня 27.04.2022, Бюл. № 17 .

ДОДАТКИ



(11) **150849**(19) **UA**(51) МПК (2022.01)
B29B 17/00
B29B 17/04 (2006.01)
B09B 3/00
C08J 11/00

<p>(21) Номер заявки: u 2021 07066</p> <p>(22) Дата подання заявки: 09.12.2021</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 28.04.2022</p> <p>(46) Дата публікації відомостей про державну реєстрацію та номер Бюлетеня: 27.04.2022, Бюл. № 17</p>	<p>(72) Винахідники: Нагурський Олег Антонович, UA, Крилова Галина Василівна, UA, Корчак Богдан Орестович, UA, Васійчук Віктор Олексійович, UA, Качан Степан Іванович, UA</p> <p>(73) Володілець: НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА", вул. Степана Бандери, 12, м. Львів, 79013, UA</p>
---	---

(54) Назва корисної моделі:

СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ ПОБУТОВИХ ПЛАСТИКОВИХ ВІДХОДІВ ІЗ КІНЦЕВИМ БІОРОЗКЛАДОМ

(57) Формула корисної моделі:

Спосіб переробки побутових пластикових відходів із кінцевим біорозкладом, за яким збирають, сортують пластик, з подальшою механічною та термічною обробкою подрібнюють до 0,5 мм, який відрізняється тим, що створюють плівкоутворюючу композицію, якою капсулюють гранульовані мінеральні добрива на основі нітроаммофоски в апараті псевдозрідженого шару, капсульовані гранульовані добрива вносять в ґрунтове середовище для живлення рослин, з подальшим біорозкладом у ґрунтового середовищі, з виділенням безпечних для довкілля речовин, таких як двоокис вуглецю та вода.

МПК В29В17/04

СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ ПОБУТОВИХ ПЛАСТИКОВИХ ВІДХОДІВ ІЗ КІНЦЕВИМ БІОРОЗКЛАДОМ

Корисна модель відноситься до галузі екології, а саме переробки вторинної полімерної сировини та може бути використана для розробки оптимального економічно доцільного і екологічно безпечного способу утилізації побутових пластикових відходів, а саме використання їх як вторинної сировини із кінцевим біорозкладом у ґрунтовому середовищі.

Більшість пластикових виробів використовується упродовж короткого періоду часу перед тим, як опинитися на смітнику – пластикова тара, пакети чи упаковки. Це призводить до утворення великої кількості пластикових відходів. Із того пластику, який опинився на смітнику, менш як 9% були перероблені; – 12% були спалені, ще 79% знаходяться на сміттєзвалищах. Під дією зовнішніх факторів проходить часткова деструкція полімерів і пластикові відходи руйнуються до дрібних часток. В результаті виникла нова екологічна проблема – забруднення довкілля мікропластиком. Мікропластик знаходять у різних куточках Землі. Глобальну міграцію мікропластику обумовлюють живі істоти, починаючи від найдрібніших ґрунтових організмів і завершуючи океанічними гігантами. Мікропластик можна знайти в морі, в прісноводних середовищах ріках і озерах, в атмосфері, в ґві. Єдиним засобом збереження довкілля від забруднення пластиковими відходами є їх безпечна утилізація.

Основним способом утилізації пластикових відходів в Україні є їх повторне використання в якості сировини. Що стосується побутових пластикових відходів, то вони як правило потрапляють полігони ТПВ, створюючи загрозу для довкілля. Вирішення проблеми переробки та раціонального використання побутових пластикових відходів має важливе народногосподарське, економічне та екологічне значення. До складу побутових відходів в основному входять вироби з поліетилену, поліпропілену, полівінілхлориду, поліетилентерефталату. Для вирішення проблеми переробки таких відходів реалізується роздільне збирання та подальша переробка. Прикладом такого поводження з відходами є утилізація поліетилентерефталату.

Відомий спосіб переробки відходів пляшок з поліетилентерефталату (ПЕТФ), який полягає в тому, що спочатку пляшки подрібнюють у водному середовищі в полімерні пластівці з наступним промиванням, після цього пластівці подають на центрифугу, потім на остаточне промивання і сушіння

пластівців, який відрізняється тим, що висушені пластівці механічно активують у вертикальному відцентровому ріжучому пристрої з внутрішніми абразивними стінками до готового продукту зі збільшеною шорсткою питомою поверхнею з покращеними адсорбційними та адгезивними властивостями і [патент України на корисну модель № 94992 U, МПК В29В17/00, заявл. 05.06.2014, опубл. 10.12.2014].

Продукт виготовлений у результаті застосування запропонованого способу переробки відходів пляшок з поліетилентерефталату (ПЕТФ) можна застосовувати: як наповнювач для м'яких іграшок, матраців, гіпоалергенних подушок; як наповнювач, що дозволяє замінити вторинне армування у бетонних сумішах; як наповнювач у будівельні матеріали та суміші із високими тепло- та звукоізоляційними властивостями, стійкими до розтріскування, усадки та розшаровування; як основу під будівництво дорожніх покриттів із високими амортизаційними властивостями, що значно продовжують термін експлуатації та стійкість до тріщиноутворення дорожнього покриття; як багаторазовий легковідновлюваний адсорбент із дуже великою питомою поверхнею при ліквідації розливу нафтопродуктів, механічної очистки води та стоків.

Однак, недоліком цього способу є багато стадійність та енерго- і матеріалоємність процесу одержання проміжного продукту переробки відходів пляшок з поліетилентерефталату (ПЕТФ), - полімерних ПЕТФ-пластівців, які є лише сировиною, тобто проміжною ланкою між відходами та кінцевим продуктом переробки, а не готовим до використання продуктом, також не може бути екологічно безпечним для використання.

Відомий спосіб переробки використаних ПЕТ-пляшок, за яким збирають, сортують пластик з подальшою механічною та термічною обробкою подрібнюють до 0,5мм, спочатку пляшки подрібнюють у водному середовищі в полімерні пластівці з наступним промиванням, після цього пластівці подають на центрифугу, а після неї здійснюють вторинне дроблення [патент України на корисну модель № 57868 U, МПК В29В17/00, заявл. 30.09.2010, опубл. 10.03.2011]. Для видалення кілець, кришок і етикеток використовують флотажну установку, після цього пластівці потрапляють на остаточне промивання у ванні чистою водою й сушіння пластівців у трубчастій сушарці.

Однак, запропонований спосіб не забезпечує вихід придатного для використання кінцевого продукту, а лише сировиною, яка потребує подальшої переробки.

В основу корисної моделі поставлено задачу створити спосіб переробки побутових пластикових відходів із кінцевим біорозкладом, в

якому за рахунок нових дій дозволило б здійснити біорозклад полімерів до повного розчинення, до біодеструкції.

Для виробництва повільно діючих мінеральних добрив, капсульованих полімерною композиційною оболонкою, здатної до біодеструкції під впливом ґрунтових організмів. Полімерні матеріали, що входять до складу побутових відходів, є нерозчинними у воді і стійкими до дії зовнішніх природних чинників. Така їх властивість дає змогу забезпечувати вивільнення компонентів мінерального добрива через полімерну оболонку із заданою інтенсивністю упродовж усього встановленого періоду дії.

Згідно корисної моделі спосіб переробки побутових пластикових відходів із кінцевим біорозкладом, за яким збирають, сортують пластик, з подальшою механічною та термічною обробкою подрібнюють до 0,5мм, створюють плівкоутворюючу композицію, якою капсулюють гранульовані мінеральні добрива на основі нітроамофоска в апараті псевдозрідженого шару, капсульовані гранульовані добрива вносять в ґрунтове середовище для живлення рослин, з подальшим біорозкладом у ґрунтового середовищі, з виділенням безпечних для довкілля речовин таких як двоокису вуглецю та води.

Комплексна деструкція полімерної оболонки під дією ультрафіолетового випромінювання, механічних та температурних впливів та ґрунтових організмів-деструкторів. Руйнівна дія УФ променів, температури та механічної дії розглядається як початковий етап розкладу полімерного ланцюга, який як правило загальмовується на стадії утворення мікропластику. Це створює сприятливі умови для діяльності організмів-деструкторів, які розкладають пластик до вуглекислого газу та води. Одночасно, надаючи пластиковим відходам здатності до безпечної утилізації, реалізується можливість отримання доступних для масового сільськогосподарського виробництва капсульованих мінеральних добрив. Такі добрива характеризуються дозованим вивільненням елементів живлення рослин, та є беззаперечною екологічною альтернативою традиційним гранульованим синтетичним мінеральним добривам.

Суть запропонованого способу полягає в наступному. Спосіб переробки побутових пластикових відходів із кінцевим біорозкладом, за яким збирають, сортують пластик з подальшою механічною та термічною обробкою подрібнюють до 0,5мм, який відрізняється тим, що створюють плівкоутворюючу композицію, капсулюють гранульовані мінеральні добрива в апараті псевдозрідженого шару, капсульовані гранульовані добрива вносять в ґрунтове середовище для живлення рослин з подальшим біорозкладом у

грунтовому середовищі з виділенням екологічно безпечних для довкілля речовин: двоокису вуглецю та води.

Найбільш доцільним екологічним способом знешкодження таких залишків є деструкція пластику з отриманням кінцевих, абсолютно нешкідливих для довкілля речовин – води та вуглекислого газу. Прискорювачами біологічної деструкції пластиків можуть бути природні полісахариди, включені до складу полімерних композицій.

Приклад переробки побутових пластикових відходів із кінцевим біорозкладом.

1. Збирають і п відходів ПЕТФ займаються спеціалізовані підприємства. Частина вторинного ПЕТФ заготовлюється в компактних джерелах утворення, тобто на промислових підприємствах, де утворюються промислові відходи в процесі лиття преформ чи під час видування пляшок. Основний об'єм сировини отримують через збір використаних пляшок заготівельниками через приймальні пункти вторинної сировини, а також методом розрізеного збору у місцях утворення.

2. Первинна переробка ПЕТФ відходів на підприємстві: спресовані тюки розбивають на окремі пляшки і одночасно видаляють зовнішні важкі забруднення, сортують за кольором, подрібнюють, миють у спеціальних ваннах із використанням лужних розчинів та мийних засобів. На завершальному етапі матеріал подрібнюють на товарну фракцію, проходить систему вторинної повітряної сепарації, та упаковують.

3. Приготування плівкоутворюючу композицію. З метою покращення розчинності проводять хімічне модифікування відходів ПЕТФ реакцією алкоголізу за допомогою діетиленгліколю. Після закінчення реакції продукт подрібнюють до розмірів < 0,5 мм. Подрібнений модифікований ПЕТФ подають у змішувач, де також завантажують розчинник та (за потреби) композиційні добавки. Як розчинник використовують етилацетат. Модифікований поліетилтерефталат, розчинений та опудрений твердими порошкоподібними речовинами, при наступному співвідношенні компонентів, мас, %:

- Етилацетат: 90-95
- Модифікований поліетилтерефталат 5-10.

4. Капсулюють мінеральні добрива (нітроамофоска): відбувається в апараті псевдозрідженого шару на 1 кг добрив:

- Напір, мм Н₂O 150
- Швидкість повітря, м/с 6,1
- Витрата плівкоутворювача, 10⁴ кг/(с×кг) 11,43

- Маса покриття, 10%
- Час капсулювання, 37,0 хв
- Температура повітря на вході в апарат, °С 70

Під час капсулювання для уникнення злипання гранул проводять періодичне опудрювання.

Для опудрення, використовують суміш меленого цеоліту та крохмалю при наступному співвідношенні компонентів до маси капсули, мас. %:

- Цеоліт: 0,5-1
- Крохмаль 0,5-1.

5. Застосовують капсульовані добрива, вносячи їх в ґрунт, для підживлення сільськогосподарських культур, під час вирощування с/г культур із повною деструкцією полімерної оболонки до початку наступного вегетаційного періоду.

На фіг.1 зображена блок-схема способу переробки пластикових відходів із завершальним біорозкладом полімеру.

Спосіб переробки побутових пластикових відходів із кінцевим біорозкладом, полягає в тому, що спочатку збирають та сортують пластик 1 з подальшою механічною та термічною обробкою 2, до створення плівкоутворюючої композиції 3 для капсулювання готових мінеральних добрив 4, використовують капсульовані мінеральні добрива для живлення рослин 5 з подальшим біорозкладом у ґрунтового середовищі 6 з подальшим біорозкладом у ґрунтового середовищі, з виділенням безпечних для довкілля речовин таких як двоокису вуглецю та води.

Використання запропонованого способу застосування побутових пластикових відходів у технологіях створення екологічно безпечних засобів живлення рослин, дасть можливість суттєво знизити забруднення довкілля, а саме використання їх як полімерної основи функціональної оболонки мінеральних добрив пролонгованої дії із кінцевим її біорозкладом під впливом чинників ґрунтового середовища.

ЗАЯВНИК

Національний університет
«Львівська політехніка»

Проректор
з наукової роботи



Демидов І.В.

Додаток 2

Проректор

Науково-педагогічної роботи
Національного університету
«Львівська політехніка»

Давидчак О.Р.

_____ 2022 р.

АКТ

про використання у навчальному процесі
Національного університету «Львівська політехніка»
результатів досліджень та розробок,
одержаних при виконанні дисертаційної роботи
«Екобезпечна утилізація побутових пластикових відходів
в технологіях із завершальним біорозкладом»
Крилової Галини Василівни

Комісія у складі:

- голова науково-методичної ради ІСТР ім. В'ячеслава Чорновола,
к.е.н., доц. Данько Т.І.
- зав. каф. ЦБ д.т.н., проф. Нагурський О.А.
- д.т.н., проф. Болібрух Б.В.
- к.т.н., доц. Васійчук В.О.

цим актом підтверджує, що основні положення та результати дисертаційної роботи «Екобезпечна утилізація побутових пластикових відходів в технологіях із завершальним біорозкладом» Крилової Галини Василівни на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 101. Екологія будуть використані:

1. У програмі лекційного курсу «Промислова екологія», а саме у розділі «Захист довкілля від забруднення твердими відходами», оскільки отримані результати стосуються поводження із побутовими пластиковими відходами у частині їх безпечної утилізації.

2. У програмі лекційного курсу «Ідентифікація, знешкодження та утилізація небезпечних речовин», тема «Повторне використання відходів» та в програмі практичних занять цього курсу.

3. Рекомендується за результатами дисертаційної роботи розробити лабораторну роботу щодо дослідження біорозкладу полімерів під впливом умов ґрунтового середовища.

Голова НМР ІСТР

к.е.н., доц.



Данько Т.І.

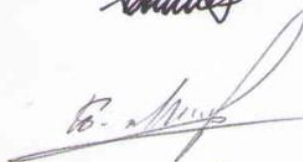
Члени комісії:

зав. каф. ЦБ д.т.н., проф.



Нагурський О.А.

д.т.н., проф.



Болібрух Б.В.

к.т.н., доц.



Васійчук В.О.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор

ТОВ «ВТОРСИРЕКСПОРТ»

Цюра І.І.

2022 р.

А К Т

передачі результатів дисертаційної роботи Крилової Г.В.
«Екобезпечна утилізація побутових пластикових відходів із завершальним біорозкладом»

Ми, які нижче підписалися: від Національного університету «Львівська політехніка» аспірант Крилова Г.В., завідуючий кафедрою цивільної безпеки д.т.н., проф. Нагурський О.А., від Товариства з обмеженою відповідальністю «ВТОРСИРЕКСПОРТ» директор Цюра І.І. підтверджуємо, що результати дисертаційної роботи Крилової Г.В. передані для впровадження у ТОВ «ВТОРСИРЕКСПОРТ», а саме:

1. Результати дослідження щодо можливості застосування побутових відходів поліетилентерефталату і полістиролу як полімерної основи функціональної оболонки капсульованих мінеральних добрив.
2. Принципова схема поводження із відходами поліетилентерефталату та полістиролу у технологіях створення капсульованих гранульованих мінеральних добрив із завершальним біорозкладом полімеру під впливом умов ґрунтового середовища.

На основі аналізу отриманих матеріалів встановлено:

1. Використання для капсулювання гранульованих мінеральних добрив побутових відходів поліетилентерефталату та полістиролу дає змогу розширити сферу застосування відходів як вторинних матеріальних ресурсів.
2. Впровадження розробленої схеми поводження із пластиковими відходами дає змогу знизити забруднення довкілля відпрацьованими полімерами та залишковими мінеральними добривами.

3. Результати дисертаційної роботи Крилової Г.В. будуть застосовані ТОВ«ВТОРСИРЕКСПОРТ» для виготовлення дослідно-промислових партій капсульованих мінеральних добрив.

Від Товариства з обмеженою відповідальністю «ВТОРСИРЕКСПОРТ»

Директор



Цюра І.І

Від Національного університету «Львівська політехніка»

Аспірант

A handwritten signature in blue ink, likely belonging to G.V. Krylova.

Крилова Г.В.

Зав. кафедрою цивільної безпеки

Д.т.н., проф.

A handwritten signature in blue ink, likely belonging to O.A. Nagurskiy.

Нагурський О.А.

**Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про
апробацію результатів дисертації**

В яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Nagursky O. Study of the properties of anp fertilizer encapsulated with the use of modified waste of pet/O.Nagursky, M.Malovanyu, S.Sinelnikov, I.Tymchuk, G.Krylova. *Environmental problems*. Vol.5, № 1. – 2020. – P. 35-38. *Особистий внесок – дослідження властивостей капсульованого добрива.*
2. Технологічні аспекти капсулювання нітроамфоски плівкою на основі модифікованого ПЕТФ/ О.А. Нагурський, І.С.Тимчук, М.С.Мальований, С.Д. Синельніков, Г.В. Крилова. *Науковий вісник НЛТУ України*. Т.30, №2 – 2020. – С. 77-82. *Особистий внесок – аналіз технології капсулювання нітроамфоски плівкою на основі модифікованого ПЕТФ.*
3. Nagursky O., Krylova H., Vasiichuk V., Kachan S., Dziurakh Y., Nahursky A., Paraniak N. Safety usage of encapsulated mineral fertilizers based on polymeric waste // *Ecological Engineering & Environmental Technology*. – 2022. – Vol. 23, iss. 1. – С. 156–161. (SCOPUS). *Особистий внесок – виконання експериментальних досліджень та математичне опрацювання результатів.*
4. Nahursky O., Krylova H., Vasiichuk V., Kachan S., Nahursky A., Paraniak N., Sabadash V., Malovanyu M. Utilization of household plastic waste in technologies with final biodegradation// *Ecological Engineering & Environmental Technology*. – 2022. – Vol. 23, iss. 4. – P. 94–100. (SCOPUS). *Особистий внесок – виконання експериментальних досліджень та математичне опрацювання результатів.*
5. Sabadash V., Gumnitsky J., Nowik-zajac A., Zawierucha I., Krylova G. Use of modified adsorbents to remove pesticides from wastewater // *Environmental Problems*. – 2022. – Vol. 7, № 2. – P. 103–108. *Особистий внесок – виконання*

експериментальних досліджень та математичне опрацювання результатів.

Які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. Мальований М. С., Крилова Г. В., Нагурський О. А. Екологічні аспекти застосування відходів ПЕТФ для капсулювання мінеральних добрив // VI-й Всеукраїнський з'їзд екологів з міжнародною участю : збірник наукових праць, Україна, Вінниця, 20-22 вересня 2017 р. – 2017. – С.72. *Особистий внесок – виконання експериментальних досліджень.*
7. Нагурський О., Крилова Г., Васійчук В., Качан С. Проблеми нагромадження та утилізації пластикових відходів // Безпека життя і діяльності людини – освіта, наука, практика : матеріали XVI Міжнародної науково-методичної конференції БЖДЛ-2018, (25–27 квітня 2018 року, Львів, Україна). – 2018. – С. 203–204. *Особистий внесок – аналіз проблеми нагромадження пластику.*
8. Нагурський О. А., Крилова Г. В., Качан С. І., Васійчук В. О. ПЕТ-вироби одноразового використання, застосування та утилізація // Безпека життя і діяльності людини – освіта, наука, практика : матеріали XVII Міжнародної науково-методичної конференції, м. Рівне, 18–19 квітня 2019 р. – 2019. – С. 124. *Особистий внесок – аналіз використання та утилізації ПЕТ-виробів.*
9. Нагурський О., Барабаш О., Крилова Г., Нагурський Н., Качан С., Васійчук В., Вічистий С. Екологічні проблеми органічного землеробства в концепції сталого розвитку // Сталий розвиток – стан та перспективи : матеріали II Міжнародного наукового симпозіуму SDEV'2020, 12–15 лютого 2020 року, Львів-Славське, Україна. – 2020. – С. 458–459. *Особистий внесок – аналіз екологічних проблем органічного землеробства.*
10. Нагурський О. А., Крилова Г. В., Васійчук В. О., Качан С. І. Безпека використання мінеральних добрив, капсульованих оболонкою на основі модифікованих ПЕТ-відходів // Проблеми надзвичайних ситуацій: матеріали міжнародної науково-практичної конференції (Харків, 20 травня

- 2021р.). – 2021. – С. 309–310. *Особистий внесок – розроблення методики досліджень.*
11. Нагурський О.А., Крилова Г.В., Васійчук В.О., Качан С.І. Біоіндикація стану ґрунту в умовах застосування мінеральних добрив, капсульованих полімерною оболонкою // Проблеми сталого розвитку : матеріали міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 10-й річниці створення інституту (Львів-Зозулі, 22–23 жовтня 2021 р.). – 2021. – С. 192–193. *Особистий внесок – дослідження впливу мінеральних добрив на мікробіоценоз ґрунту.*
12. Нагурський О.А., Крилова Г.В., Васійчук В.О., Качан С.І. Утилізація полімерних побутових відходів в технологіях із завершальним біорозкладом // Проблеми сталого розвитку : матеріали міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 10-й річниці створення інституту (Львів-Зозулі, 22–23 жовтня 2021 р.). – 2021. – С. 194–195. *Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень.*
13. Нагурський О.А., Крилова Г.В., Васійчук В.О., Качан С.І., Вихівська К.М. Екологічна ефективність утилізації пластикових відходів у технологіях виробництва капсульованих добрив // Сталий розвиток – стан та перспективи : збірник матеріалів III Міжнародного наукового симпозиуму (Львів-Славське, 26–29 січня 2022 р.). – 2022. – С. 95–96. *Особистий внесок – аналіз агроекологічних аспектів застосування капсульованих добрив.*

Які додатково відображають наукові результати дисертації:

14. Нагурський А.О. Утилізація відходів – основа відповідального споживання ресурсів: колективна монографія / А.О. Нагурський, Б.О. Корчак, О.Б. Гринишин, Н.М. Витрикуш, І.П. Полюжин, В.О. Васійчук, О.Г. Курилець, Бабаджанова Ольга, О.О. Мацьків, О.Є. Федевич, М.О. Токарева, Г.О. Огар, В.С. Токарев, О.А. Нагурський, О.М. Вахула, Ю.В. Кіт, Г.В. Крилова, М.С. Мальований, Сербов Микола, Павленко Олена, Н.Г. Георгіаді. – Київ: Яроченко Я.В., 2021. – 173 с. *(Нагурський А.О., Крилова*

Г.В.). Особистий внесок – дослідження життєвого циклу мінеральних добрив та їх вплив на довкілля

15. Нагурський О.А. Безпека праці. Теорія і практика сучасного розвитку: колективна монографія / О.А. Нагурський, С.І. Качан, В.Б. Шепітчак, В.О. Васійчук, Б.В. Болібрух, Н.Г. Георгіаді, Л.А. Катренко, М.С. Ташак, В.І. Комаров, Ю.В. Кіт, Г.І. Корж, Р.А. Яцюк, Г.В. Крилова, О.М. Вахула, Р.Є. Стець, С.П. Шаповал, О.С. Дацько, І.Я. Почапська, А.С. Романів, Н.М. Витрикуш, О.П. Павленко, М.Г. Сербов, Н.В. Ступницька, М.О. Токарева, Г.О. Огар, О.Є. Федевич, Н.М. Параняк, О.Г. Чайка, Б.О. Корчак, О.Б. Гринишин, С.В. Пиш'єв, Т.І. Червінський, А.О. Нагурський, В.Є. Стаднік, Т.П. Кропивницька, І.М. Гев'юк, Р.А. Солтисік, І.І. Кіракевич, В.М. Сторожук, О.В. Мельников, С.М. Мохняк, Бабаджанова Ольга. – Львів: Видавництво Західно-Український консалтинг центр, 2021. – 270 с. *(Крилова Г.В., Нагурський А.О., Стаднік В.Є.) Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень*
16. Спосіб переробки побутових пластикових відходів із кінцевим біорозкладом. Патент на корисну модель UA 150849. Нагурський О.А., Крилова Г.В., Корчак Б.О., Васійчук В.О., Качан С.І. МПК (2022.01) B29B 17/00 B29B 17/04 (2006.01) B09B 3/00 C08J 11/00 Номер заявки u 2021 07066; дата подання заявки 09.12.2021; дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня 27.04.2022, Бюл. № 17 . *Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень.*