

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

На правах рукопису

ЛЮТА ОКСАНА ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 66.021.3: 615.015.14

**УДОСКОНАЛЕННЯ МЕТОДІВ ЗМЕНШЕННЯ
ТЕХНОГЕННОГО ЗАБРУДНЕННЯ ҐРУНТОВОГО
СЕРЕДОВИЩА**

Спеціальність 21.06.01 – екологічна безпека

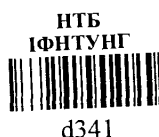
ДИСЕРТАЦІЯ

на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Науковий керівник: **Гумницький Ярослав Михайлович**,
доктор технічних наук, професор

Івано-Франківськ – 2009

d 341



O. Lyuta

ЗМІСТ

Вступ	5
1. Огляд літератури з проблем техногенного забруднення довкілля азотними мінеральними добривами.....	11
1.1. Проблеми забруднення ґрунтового середовища на території України.....	11
1.2. Застосування добрив та проблеми забруднення природних вод.....	16
1.3. Зменшення забруднення навколишнього середовища шляхом капсулювання	23
1.4. Постановка проблеми дослідження та обґрунтування напрямку досліджень.....	31
2. Характеристика об'єктів і опис методики досліджень	35
2.1. Характеристика об'єктів дослідження	35
2.2. Експериментальні установки, які використовуються у дослідженнях	46
2.2.1. Дослідження міграції мінеральних добрив за умови постійної вологості середовища	46
2.2.2. Дослідження міграції мінеральних добрив за умови періодичного зволоження ґрунтового середовища	49
2.3. Методики дослідження міграції компонентів добрив у навколишньому середовищі	51
2.3.1. Дослідження міграції компонентів добрив у довкіллі за стаціонарних умов	51
2.3.2. Дослідження міграції компонентів мінеральних добрив у довкіллі під час періодичного зволоження ґрунтового середовища	52

2.4. Дослідження застосування капсульованих мінеральних добрив	53
2.4.1. Експериментальна установка для капсулювання частинок	53
2.4.2. Методики дослідження вивільнення компонентів капсульованих добрив у довкілля в залежності від рН середовища та вмісту легкорозчинної кристалічної речовини у полімерному покритті.....	55
2.5. Оцінка похибок вимірювання.....	56
3. Теоретичні аспекти прогнозування міграції мінеральних добрив у ґрунтовому середовищі (математичні моделі)	60
3.1. Постановка проблеми	60
3.2. Молекулярна дифузія компонентів мінеральних добрив за умови відсутності атмосферних опадів і вегетації рослин у випадку $C_n = const$	64
3.3. Міграція компонентів мінеральних добрив за умови засвоєння частини мінерального добрива рослинами у випадку $C_n = const$	70
3.4. Міграція компонентів мінеральних добрив за умови відсутності опадів і засвоєння речовин рослинами у випадку $C_n \neq const$	77
3.5. Міграція компонентів мінеральних добрив за умови часткового засвоєння їх кореневою системою рослин у випадку $C_n \neq const$	84
4. Експериментальні дослідження молекулярної дифузії компонентів гранульованих мінеральних добрив у ґрунті	90
4.1. Постановка проблеми	90
4.2. Міграція компонентів гранульованих мінеральних добрив у ґрунтовому середовищі за відсутності атмосферних опадів і	

вегетації рослин	92
4.3. Міграція мінеральних добрив за умови періодичного зволоження ґрунту	99
4.3.1. Швидкість фільтрації рідини крізь ґрунтове середовище ..	99
4.3.2. Піщане ґрунтове середовище	100
4.3.3. Суглинкове ґрунтове середовище	102
5. Методи запобігання забруднення ґрунтового середовища шляхом капсулювання мінеральних добрив	107
5.1. Постановка проблеми	107
5.2. Регулювання процесу вивільнення компонентів мінеральних добрив із капсульованих частинок	110
5.2.1. Вплив рН ґрунтового розчину на зміну коефіцієнту дифузії мінеральних добрив крізь полімерну оболонку	111
5.2.2. Вплив внесення легкорозчинної кристалічної речовини до складу оболонки на її проникність	119
5.2.3. Визначення товщини оболонки капсульованих добрив	124
5.3. Зменшення забруднення ґрунту у випадку застосування капсульованих мінеральних добрив	127
5.3.1. Піщаний ґрунт	127
5.3.2. Суглинковий ґрунт	130
5.4. Технологічна схема нанесення полімерних плівок на гранульовані мінеральні добрива та методика її розрахунку...	134
Загальні висновки	142
Список використаних джерел	144
Додатки	165

ВСТУП

Актуальність теми. Широке застосування гранульованих азотних мінеральних добрив у сільському господарстві крім позитивного ефекту збільшення врожайності спричиняє постійне забруднення навколишнього середовища. Це відбувається внаслідок великої рухомості нітратів, які входять до складу добрив, у ґрунтах. Відомо, що лише частина внесених азотних добрив засвоюється рослинами, а решта 30-60% добрива, вимивається атмосферними опадами у наземні та підземні водойми, виділяється до повітря у газоподібному вигляді, дифундує за рахунок молекулярної дифузії вглиб ґрунту. Усе це в комплексі створює повільне накопичення нітратів у нижніх шарах ґрунтового середовища, а також у підземних водних басейнах, які використовуються для забору питної води, що є особливо небезпечним для населення.

Пошук шляхів зменшення шкідливого впливу на ґрунтове середовище від застосування азотних гранульованих добрив може бути реалізованим на основі математичного аналізу та прогнозування міграції компонентів добрива вглиб ґрунту з врахуванням ґрунтово-кліматичних умов середовища, потреби сільськогосподарських культур у добриві тощо. Теоретичне прогнозування процесу проникнення добрив вглиб ґрунту дасть змогу попередити забруднення підземних вод, скорелювати внесення додаткових доз азотних добрив, розрахувати час їх перебування у родючому шарі ґрунту та визначити кількість добрив, які будуть проникати вглиб ґрунтового середовища.

Інший метод зменшення забруднення підземних вод та компенсування азотних добрив у родючому шарі ґрунту є створення добрив пролонгованої дії шляхом покриття їх полімерною оболонкою. Застосування такого типу добрив дасть змогу повільно, залежно від умов середовища, вивільняти компоненти із капсули. Дослідження законів регулювання вивільнення компонентів із капсульованих добрив є одним із методів попередження забруднення навколишнього середовища. Такі добрива можуть стати альтернативою застосуванню гранульованих добрив, оскільки їх дія є довготривалою і

прогнозованою. Наперед задані властивості оболонки дають змогу визначити тривалість вивільнення добрив, час можливого внесення добрив для повного їх засвоєння рослинами, а також значно розширить межі екологічно збалансованого застосування азотних добрив.

Зв'язок роботи із науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася згідно з планом науково-дослідної роботи кафедри Екології та охорони навколишнього середовища з проблем "Капсулювання мінеральних добрив з метою забезпечення екологічної безпеки навколишнього середовища", яка проводиться у відповідності з основними напрямками наукової діяльності Національного університету "Львівська політехніка" згідно з науково-технічною програмою Міністерства освіти і науки України, номер держреєстрації 0108U001392.

Мета і завдання досліджень. Метою роботи є удосконалення методів зменшення антропогенного навантаження на ґрунтове середовище і забруднення підземних вод азотними мінеральними добривами на основі запропонованих теоретичних закономірностей процесу їх проникнення вглиб ґрунту та створення капсульованих мінеральних добрив з регульованим вивільненням компонентів.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі задачі:

- виконати критичний аналіз літератури з проблем забруднення ґрунтового середовища та підземних вод компонентами мінеральних добрив;
- визначити шляхи зменшення забруднення навколишнього середовища від застосування азотних мінеральних добрив;
- розробити методикку на основі математичного моделювання для прогнозування процесу проникнення компонентів добрив вглиб ґрунтового середовища залежно від ґрунтово-кліматичних умов середовища та потреб рослин;

- експериментально дослідити процес проникнення компонентів добрив вглиб ґрунтового середовища залежно від умов навколишнього середовища;
- удосконалити шляхи регулювання вивільнення цільових компонентів із полімерних капсул в залежності від властивостей полімерного покриття і рН середовища.

Об'єкт дослідження – процеси забруднення ґрунтового середовища азотними мінеральними добривами та умови їх запобігання.

Предмет дослідження – теоретичні закономірності процесу забруднення ґрунтового середовища азотними мінеральними добривами та їх експериментальна перевірка; регульоване вивільнення цільового компоненту із капсульованих добрив.

Методи дослідження. Дослідження проводились на розроблених нами експериментальних установках, що моделюють ґрунтове природне середовище. В роботі використовуються аналітичні методи із застосуванням сучасної контрольно-вимірювальної техніки. Для визначення концентрації під час дослідження міграції компонентів добрив у ґрунтовому середовищі та під час дослідження кінетики вивільнення компоненту з капсульованих частинок застосовано іонометричний метод визначення концентрації вивільненої речовини. Обробку експериментальних даних виконували за допомогою комп'ютерної техніки і прикладних програмних пакетів (Excel, Grapher).

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Удосконалено концепцію прогнозування техногенного забруднення ґрунту та ґрунтових вод азотними сполуками з врахуванням молекулярної, конвективної та вегетаційної складових.
2. Дістав подальший розвиток метод прогнозування переміщення компонентів азотних добрив у ґрунті на основі математичного

моделювання для оцінки забруднення ґрунтового-водного середовища в осінньо-зимовий період.

3. Вперше для прогнозування рівня забруднення ґрунтового середовища азотними мінеральними добривами розроблено метод прогнозування їх міграції з врахуванням процесу вегетації рослин.
4. Вперше для оцінки міграції забруднень у ґрунтовому середовищі досліджено вплив атмосферних опадів, характерних для Львівської області, та визначено вплив конвективної складової на проникнення добрив у ґрунтовому середовищі.
5. Дістало подальший розвиток дослідження процесу регульованого вивільнення компонентів добрив із капсульованих частинок, що виключає забруднення ґрунтового середовища компонентами мінеральних добрив.

Практичне значення одержаних результатів:

1. Розроблені математичні моделі дають змогу прогнозувати забруднення ґрунтового середовища компонентами азотних добрив і на основі цього зменшувати їх транспорт у підземні водоносні горизонти за різних ґрунтового-кліматичних умов і різній потребі сільськогосподарських культур.
2. Узагальнення експериментальних досліджень конвективної і молекулярної дифузії дають змогу визначати міграцію компонентів гранульованих мінеральних добрив у залежності від середовища їх використання, кількості внесення та терміну їх перебування у ґрунті.
3. Наукові результати, що отримані на основі експериментальних досліджень регулювання вивільнення цільового компоненту із капсул покритих полімерною плівкою, до складу якої внесено легкорозчинну кристалічну речовину, дають змогу значно розширити межі застосування капсульованих добрив залежно від

грунтово-кліматичних умов середовища і мінімізувати кількість добрив, які будуть забруднювати довкілля.

4. Розроблена методика розрахунку товщини полімерної оболонки дає змогу зменшити забруднення ґрунтового середовища шляхом визначення відповідної товщини оболонки залежно від умов середовища застосування.
5. Практична реалізація теоретичних та експериментальних досліджень процесу забруднення ґрунтового середовища азотними мінеральними добривами полягає у передачі даних у Державне управління охорони навколишнього природного середовища у Львівській області для впровадження їх у західному регіоні, ВАТ Інститут ГІРХІМПРОМ, Інститут землеробства і тваринництва західного регіону УААН та їх впровадження у навчальний процес.

Особистий внесок здобувача полягає у критичному аналізі літературних джерел щодо забруднення навколишнього середовища та підземних водних басейнів компонентами азотних добрив, визначенні мети і задачі досліджень, підборі і розробці методик досліджень [165, 204], розробленні експериментальних установок для дослідження процесу міграції компонентів азотних добрив під час конвективного та молекулярно-дифузійного перенесення компонентів добрив у вертикальному профілі ґрунту, підготовці, плануванні та проведенні експериментальних досліджень [164, 165, 179, 180, 183-186, 201, 202, 204, 205], обробці отриманих результатів, математичному описі результатів досліджень [179-181, 201], формулюванні основних положень та висновків, підготовці статей до друку. Постановка задач, обговорення і обґрунтування результатів досліджень проводилися під керівництвом наукового керівника д.т.н., професора Гумницького Ярослава Михайловича. За результатами досліджень дисертантом у співавторстві із науковим керівником отримано патент на корисну модель [203].

Апробація результатів досліджень. Основні положення дисертації та її результати доповідалися та обговорювалися на: міжнародних науково-практичних конференціях "Підвищення енергетичної ефективності харчових і хімічних виробництв", Одеса, 2006, 2007, 2008; українській науково-технічній конференції "Сучасні проблеми технології неорганічних речовин", Дніпропетровськ, 2006; XIX Всепольській науковій конференції хімічної і процесної інженерії, Жешув, 2007; науково-практичній конференції "Екологічна безпека: моніторинг, оцінка ризику, перспективні природоохоронні технології", Львів, 2007.

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 14 наукових працях, з яких 9 статей у наукових фахових виданнях, рекомендованих ВАК України, 4 тез доповідей на всеукраїнських і міжнародних конференціях, 1 патент на корисну модель.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел, який включає 205 найменувань, та додатків. Робота викладена на 133 сторінках основного тексту, містить 34 рисунки, 4 таблиці і 7 додатків.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ З ПРОБЛЕМ ТЕХНОГЕННОГО ЗАБРУДНЕННЯ ДОВКІЛЛЯ АЗОТНИМИ МІНЕРАЛЬНИМИ ДОБРИВАМИ

1.1. Проблеми забруднення ґрунтового середовища на території України

Погіршення екологічної ситуації в Україні, що викликане постійним забрудненням природного навколишнього середовища, складається протягом тривалого періоду часу. Це стосується як забруднення повітряного середовища, що виникає внаслідок викидання у повітря шкідливих речовин, які спричиняють випадання кислотних дощів, виникнення парникового ефекту тощо, так і водного середовища: зменшення кількості джерел питного водопостачання, а також забруднення ґрунтового середовища, що призводить до втрати цінних видів ґрунтів, погіршення якості підземних вод та до виникнення цілого ряду екологічних проблем [1-4].

Оцінка екологічної ситуації безпосередньо пов'язана з питанням забруднення ґрунтів, самоочищення яких відбувається значно повільніше, ніж води і повітря. Забруднення ґрунтового середовища може бути локальним, займати великі території, а у деяких випадках навіть усю територію України. В основному це стосується забруднення довкілля мінеральними добривами, органічними речовинами, важкими металами тощо. До локальних забруднень відносяться забруднення спричинені діяльністю промислових підприємств (гірничодобувна, хімічна, металургійна, машинобудівна та інші види промисловості викидають в навколишнє середовище значну кількість твердих і газоподібних речовин), а до широкомасштабних – застосування мінеральних добрив [5-14].

Перенесення забруднень у навколишньому середовищі відбувається в основному за рахунок процесів міграції, що спричиняє розповсюдження забруднень на великі території, а особливо, коли ці забруднення переносяться за рахунок міграції у водному середовищі. Швидкість міграції у ґрунтах визначається ґрунтово-кліматичними умовами регіону, типом ґрунту, коефіцієнтом фільтрації води крізь цей ґрунт тощо [15-19].

На території України налічується близько 700 видів ґрунтів, які в основному розміщені в трьох природних зонах, де переважають певні типи ґрунтів: Полісся, Лісостеп і Степ [4, 11, 20-26]. До зони Полісся входить більшість районів Волинської, Рівненської, Житомирської та Чернігівської областей і північні райони Львівської, Тернопільської, Київської та Сумської областей. Тут переважають дерново-підзолисті ґрунти, які мають різний ступінь оглеєння та різний гранулометричний склад. Основну частину становлять піщані та глинисто-піщані ґрунти. Ці ґрунти добре забезпечені вологою [4, 20].

Дерново-слабопідзолисті піщані ґрунти мають високу водопроникність. Вміст мулової фракції не перевищує 2%. Реакція ґрунтового розчину кисла ($pH_{KCl} = 4...5,2$). Дерново-слабопідзолисті глинисто-піщані ґрунти становлять близько 30% всіх площ дерново-підзолистих ґрунтів. Вони містять від 6 до 10% глинистої фракції, 2-5% – мулу. Дерново-середньопідзолисті супіщані та легкосуглинкові становлять 52% і 8% площі відповідно. Вони містять 4-10% і 10-20% глинистих часток [4, 12, 20].

У зоні Лісостепу переважають підвищені елементи рельєфу, ґрунти є значно дреновані, добре і задовільно забезпечені вологою. Вони є основним об'єктом сільськогосподарського використання. На території Лісостепу розташовані майже повністю Львівська, Хмельницька, Вінницька, Черкаська, Полтавська області, південна частина Рівненської, Волинської, Житомирської, Київської, Чернігівської і Сумської, а також частина Івано-Франківської, Чернівецької, Одеської, Кіровоградської та Харківської областей [4, 12, 20, 24].

Основну частину Лісостепу до 55% становлять чорноземи типові. Реакція цих ґрунтів близька до нейтральної. Це є найбільш родючі ґрунти України. За гранулометричним складом чорноземи поділяють на супіщані, легко-, середньо- і важкосуглинкові. Залежно від характеру ґрунтоутворюючих порід їх поділяють на чорноземи на лесах і на лесовидних суглинках. Інший тип ґрунтів, які тут переважають, є світло-сірі та сірі лісові ґрунти, які займають 13% площі. Реакція ґрунтів слабкокисла ($pH_{KCl} = 5,2 \dots 5,9$). Реакція ґрунтового розчину чорноземів опідзолених та темно-сірих лісових слабко кисла ($pH_{KCl} = 5,5 \dots 6,5$) [4, 12, 20].

Чорноземи звичайні поширені у північному степу. Їх гранулометричний склад коливається від супіщаного до глинистого, проте близько 32%, як правило, важкосуглинкові та легкосуглинкові види. Вони мають високу потенційну родючість, проте недостатня кількість опадів обмежує їх широке використання. Чорноземи південні переважають у південному степу. Темно-каштанові солонцюваті ґрунти є легкосуглинистих і важкосуглинкових типів, а також легкосуглинкових та супіщаних. Реакція ґрунтового розчину нейтральна або слаболужна. У каштанових ґрунтах чіткіше виражені ознаки солонцюватості [4, 12, 24, 25].

Основними забрудниками довкілля, а зокрема ґрунтового та водного середовища, на сьогоднішній день, є мінеральні солі, органічні речовини, важкі метали. Дослідженню забруднення ґрунтів мінеральними добривами присвячено багато наукових праць. Великий вклад у вирішення проблеми забруднення навколишнього середовища мінеральними добривами, важкими та радіоактивними металами, відходами під час розроблення різного роду родовищ, нафтопродуктами внесли українські та зарубіжні вчені: Адаменко О.М., Семчук Я.М., Шкіца Л.Є., Пляцук Л.Д., Рудько Г.І., Гумницький Я.М., Мальований М.С., Медведєв В.В., Kowalik P., Kladiwko E. J., Van Scoyos G.E.,

Rup K., Orzechowski Z., Prywer J., Charbeneau R.J., Wilcock P.R. та ін. [10, 16, 27-31].

Однією з відмінностей між цими забрудненнями є території їх локалізації та методи усунення наслідків після виявлення перевищення їх концентрації у довкіллі. До забруднення навколишнього середовища органічними речовинами відноситься забруднення нафтою, нафтопродуктами, фенолами тощо [8, 32-34]. Нафта може проникати у водне та ґрунтове середовище під час буріння свердловин, аваріях танкерів, протікання нафтопроводів, транспортування, переробці сирової нафти, очистці відстійників і танкерів від старої нафти. Під час просочування нафти у ґрунт, не зважаючи на її високу в'язкість, вона проникає аж до ґрунтових вод, переміщується у напрямку руху підземних вод і може поширюватися на великі відстані. Через гідрофобність нафта утворює тонку плівку на поверхні води чи ґрунту; при попаданні 1 л нафти на 10^6 л води вона стає непридатною до споживання [34-38].

Що стосується важких металів, то існує велика кількість галузей промисловості, які викидають в навколишнє середовище важкі метали. Сюди відносяться елементи, атомна маса яких більша 50: Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Sn, Zn, Mo, Co, Ti, V, At, F. Особливо небезпечними для навколишнього середовища є ртуть, свинець, кадмій, миш'як, селен і фтор [7, 39-46]. Під час попадання важких металів у ґрунт та воду, вони досить швидко розповсюджуються на великі відстані і осаджуються у вигляді сульфатів, карбонатів, сульфідів тощо [11, 46, 47]. Присутність важких металів у воді є дуже шкідливою, оскільки при попаданні в організм людини вони накопичуються у кістках і тканинах та звідти не виводяться. Вапнування ґрунтів, внесення органічних і мінеральних добрив також значною мірою закріплюють важкі метали в ґрунтах. Зменшення кислотності ґрунту знижує розчинність сполук свинцю, кадмію, миш'яку і цинку в результаті чого зменшується їх засвоєння рослинами. Органічні добрива адсорбують і утримують на поверхні колоїдів більшість важких металів [5, 34].

Застосування мінеральних добрив відбувається по всій території України для поповнення запасів поживних речовин у ґрунті, зміцнення рослин та підвищення їх стійкості до атмосферних впливів тощо. У ґрунти вноситься близько 500 млн. т мінеральних добрив і 4 млн. т пестицидів. За останні 50 років використання мінеральних добрив збільшилося в 45 разів, а отрутохімікатів – у 10 разів. Врожайність у цьому випадку підвищилася тільки на 15-20%, проте в багато разів зросла забрудненість природних вод і ґрунтів [48-52]. Основними забруднювачами довкілля виступають азотні добрива, які є добре розчинними солями. Оскільки вони розчиняються відразу після їх внесення у ґрунтове середовище, то виникає проблема забруднення навколишнього середовища, у першу чергу, нітратами. За тривалого внесення у ґрунт азотних добрив їх компоненти мігрують у поверхневі та підземні води і поширюються на великі відстані. Крім того разом із мінеральними добривами вноситься велика кількість баластових речовин. Небезпечними речовинами мінеральних добрив, а особливо фосфатних, є важкі метали (Cd, Pb, Ni, Zn, Mo, Co) та інші токсичні елементи (As, F, B).

Застосування, зберігання та транспортування гранульованих добрив та отрутохімікатів призводить до постійного забруднення довкілля їх компонентами. Наприклад, величезна промислова зона у Донецько-Дніпровському регіоні є однією із найнебезпечніших для навколишнього середовища не лише України, але й загалом Європи. Вона охоплює 18,6% території України, де проживає 28% населення. Тут близько 71% земель знищено, а забруднення ґрунтів хімічними добривами та пестицидами надзвичайно високе (понад 70% території, де переважають найбільш родючі українські чорноземи, забруднені пестицидами й нітратами) [1, 53, 54].

1.2. Застосування добрив та проблеми забруднення природних вод

Збільшення кількості використання мінеральних та органічних добрив у сільському господарстві пов'язане із збільшенням населення Земної кулі одночасно зі зменшенням загальних площ земельних угідь придатних для вирощування сільськогосподарських культур. Земельний фонд кожної країни зменшується за рахунок розширення території міст, виділення земель під різного роду забудови, ерозії земель та втрати їх родючості через неправильне землекористування, заболочення, техногенні катастрофи [51].

На вирощування 1 т зерна з ґрунту виноситься: до 70-75 кг/га NPK – з урожаєм, від 50 до 200 кг/га – бур'янами. Запаси поживних речовин у ґрунті компенсуються за рахунок внесення мінеральних та органічних добрив [21]. Елементи живлення, які містяться у добривах, навіть у рекомендованих дозах, діють як забрудники навколишнього середовища. Основними проблемами, пов'язаними з використанням добрив, є:

- 1) втрати компонентів мінеральних добрив у навколишнє середовище;
- 2) засолення і підкислення ґрунтів;
- 3) забруднення ґрунтів мікроелементами і баластовими речовинами, які містяться у добривах, особливо важкими металами, радіонуклідами тощо;
- 4) вимивання калійних та нітратних добрив і їх накопичення у ґрунтах та підземних водах;
- 5) перенасичення водойм мінеральними солями, що призводить до евтрофікації водойм;
- 6) забруднення навколишнього середовища сполуками азоту, фосфору, калію та іншими в результаті водної та вітрової ерозії [4, 38].

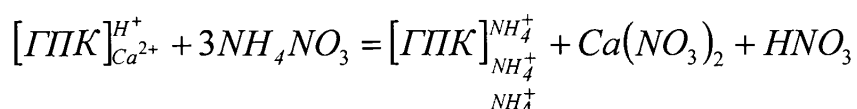
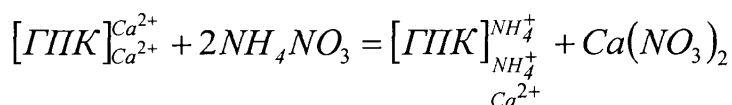
Усі добрива тією чи іншою мірою можуть бути шкідливими для навколишнього середовища. **Азотні добрива** в результаті їх вимивання із ґрунту, а це складає десятки тисяч тон в рік лише на Україні, призводять до

забруднення нітратами річок і морів, ґрунтових та підземних вод. Добрива, які залишаються у ґрунті, роблять свій внесок у руйнування озонового шару, а також накопичуються у продуктах харчування. Коефіцієнт використання азоту рослинами в польових умовах становить приблизно 60%, в той час як його втрати коливаються в межах 20-40%. У випадку повторного внесення добрив коефіцієнт використання азоту зменшується, а втрати зростають. За кількістю втрат компонентів добрив азотні добрива стоять на першому місці, а далі йдуть калійні і фосфорні добрива [4].

Як свідчать літературні джерела, протягом тривалого періоду часу практикувалося збільшення дози добрив для підвищення врожайності і компенсації їх втрат протягом вегетаційного періоду, але згідно з опублікованими даними існує певна межа концентрації добрив у ґрунті, вище якої вони стають потенційними забрудниками ґрунту [35]. Оптимальні умови для живлення рослин складаються тоді, коли в ґрунті є достатня кількість обмінних адсорбованих іонів та розчинних солей у відповідних співвідношеннях. Особливо важливим є дотримання співвідношення між азотними, фосфорними і калійними добривами, оскільки нестача і надлишок мінеральних речовин у ґрунті негативно впливає на засвоєння компонентів добрив рослинами [34, 38].

У азотних добривах дієвою речовиною є азот. Загальною особливістю цих добрив є те, що вони добре розчиняються у воді, тому легко вимиваються з орного шару ґрунту, але і разом з тим легко поглинаються рослинами. Діють азотні добрива лише протягом одного року, а кількість добрив, яка може залишити в ґрунті на другий рік не перевищує 10%. Вони застосовуються в період передпосівного обробітку ґрунту, при посіві в рядки та для підживлення рослин в період вегетації [4]. Слід врахувати, що під час внесення в ґрунт аміаково-нітратних добрив (NH_4NO_3), амонійний азот (NH_4^+) поглинається ґрунтовим поглинальним комплексом, стає малорухомим і не вимивається з

грунту, в той час як нітратний азот (NO_3^-) залишається у ґрунтовому розчині [21, 36]. Протікання цих процесів у ґрунті можна зобразити за допомогою наступних реакцій:



В орному шарі міститься 5-10% фіксованого амонійного азоту, в нижніх шарах – 30-40% (від загального вмісту). Доступність фіксованого амонійного азоту для рослин незначна (не більше 10%). Нітратний азот, що залишається в ґрунтовому розчині, здатний вимиватися на значну глибину, надходити в ґрунтові води та інші джерела, що і спричиняє збільшення кількості нітратів у водоймах. Вимивання нітратів із ґрунту коливається в межах від 18 до 70 кг/га. Кількість нітратів, які вимиваються із ґрунту, зростає в період випадання великої кількості опадів (осінньо-зимовий період), що пов'язано із вертикальним каналутворенням. Це також спричинює попадання шкідливих хімічних речовин глибоко у підземні горизонти [21, 36]. Допустима кількість нітратів в питній воді складає не більше 40 мг/л. Надлишок нітратів, який з продуктами поступає в людський організм, під впливом мікрофлори кишок перетворюється в нітрити, нітрозаміни та вторинні аміни, які майже в 10 разів токсичніші за нітрати. Усі ці сполуки руйнують гемоглобін крові [35].

Нітрати, які знаходяться у ґрунті, залишеному під пар, з одного боку, вимиваються опадами, а з іншого – відбувається їх нітрифікація і денітрифікація мікроорганізмами [4, 55]. В результаті цього втрати азоту на паровому полі різко зростають. З удобреного чистого пару виділяється оксидів азоту приблизно на 30% більше, ніж з неудобреного. У випадку з азотними

добривами в результаті денітрифікації у повітря виділяються оксиди азоту (NO_x), що руйнують озоновий шар. Іншою проблемою є аміак і аміачна вода азотних добрив, які є дуже леткими і попадають в навколишнє середовище. На утворення оксидів азоту впливають кліматичні умови, тип ґрунту, температура. Було досліджено, що кількість оксидів азоту, які виділяються у повітря, збільшується під час інтенсивного випадання атмосферних опадів і зменшується у сухий період. У випадку підвищеної вологості ґрунту виділяється молекулярний азот (N_2), а пониженої – оксиди азоту (N_2O та інші). На ґрунтах, які не зайняті рослинністю, звітрення внесених добрив відбувається інтенсивніше. Крім того підвищення температури також сприяє збільшенню втрат газоподібних сполук азоту у навколишнє середовище.

У випадку внесення великих доз азотних добрив посилюється міграція по профілю ґрунту фульвокислот і гумінових кислот, катіонів кальцію і магнію. Особливо сильно це явище спостерігається на кислих ґрунтах. Отже, внесення мінеральних добрив у ґрунт слід розглядати як потенційне джерело вимивання мінеральних речовин із ґрунту і забруднення довкілля їх компонентами. Азотні добрива, які вимиваються із ґрунту, призводять до накопичення нітратів у воді наземних водних об'єктів, а також у джерелах, які використовуються для забору питної води. Змив ґрунту складає 50 млн. т в рік, при цьому втрачається 1 млн. т гумусу, 54 тис. т азоту, 162 тис. т фосфору, 54 тис. т калію [38].

У природі усе між собою тісно пов'язано. Забруднення поверхневих вод значною мірою впливає на якість підземних вод. Як свідчать літературні джерела, наприклад [1], забруднення поверхневих і підземних вод збігається. На території України екологічно чисті водні джерела збереглися лише на Закарпатті, деякій частині Вінницької, Одеської та Харківської областей і АР Крим. Відмічається підвищена забрудненість поверхневих вод у Львівській області. Зокрема, перевищення ГДК по азоту амонійному, нітратному та нітритному, фосфатах, нафтопродуктах та деяких важких металах спостерігається практично у всіх річках області. Такі дослідження проводяться

щорічно для аналізу стану поверхневих вод Львівської області [56-61]. Так максимальне перевищення ГДК станом на 2008 рік становило [61]:

- іони амонію – 12,2 ГДК у р. Полтва, 1,63 ГДК у р. Рата, 1,72 ГДК у р. Солокія, 49,8 ГДК у р. Кам'янка, 5,04 ГДК у р. Західний Буг;
- азот нітратний – 12,1 ГДК у р. Полтва;
- азот нітритний – 15,75 ГДК у р. Полтва; 1,21 ГДК у р. Рата, 2,24 ГДК у р. Кам'янка, 7,1 ГДК у р. Західний Буг;
- нафтопродукти – 15,6 ГДК у р. Полтва, 47,2 ГДК у р. Кам'янка, 4,4 ГДК у р. Західний Буг.

Якщо проаналізувати екологічну ситуацію в Україні, то основне забруднення підземних вод спостерігається на півдні України. При цьому можна відмітити забруднення водних пластів пестицидами та мінеральними добривами, а зокрема нітратами. Нітратне забруднення, що перевищує ГДК спостерігається по всій території України [1]. Наприклад, якщо у воді артезіанських свердловин у Київській області в період з 1986 до 1990 р. середня концентрація нітратів помітно не змінювалася та коливалася в межах від 4,2 до 7,7 мг/л, то у воді шахтних колодязів вона за цей період збільшилася із 6,8 до 18,3 мг/л, тобто майже в 3 рази [20, 62-64]. Забруднена одна шоста підземних вод Дніпровсько-Донецького артезіанського басейну, який є одним із основних джерел для забезпечення питних потреб населення [1-3, 54, 65]. Крім того у багатьох районах Чернігівської області, на яку припадає близько 15% підземних вод України, у підземних водоносних горизонтах були виявлені нітрати, вміст яких перевищує норми Держстандарту, у деяких випадках навіть у 2 рази [1]. Зафіксоване збільшення вмісту у ґрунтових водах нітратів в районах, що примикають до Херсонського морського порту, де їх концентрація досягла в 2000 році 245 мг/л, що пов'язано із складуванням та перевантаженням мінеральних добрив на території порту [53, 66]. В Україні у 1228 сільських населених пунктах люди використовують привізну питну воду [67].

Концентрація нітратів у поверхневих водах змінюється протягом року: мінімальна у вегетаційний період, збільшується восени і досягає максимуму зимою, коли за мінімального споживання азоту відбувається розкладання органічних речовин і перехід азоту з органічних форм у мінеральні, а також відбувається вимивання залишків внесених мінеральних добрив. Підземні водоносні пласти більш схильні до нітратного забруднення, ніж поверхневі водойми (оскільки там відсутнє споживання нітратів мікроорганізмами) [37].

У фосфорних добривах діючою речовиною є P_2O_5 . Фосфор закріплюється у поглинальному комплексі ґрунту у вигляді осадів фосфатів, комплексних сполук з гумусовими речовинами, адсорбується ґрунтовими колоїдами і поглинається мікрофлорою ґрунту, що запобігає його вимиванню. Дози фосфорних добрив для основного внесення залежать від родючості ґрунту, попередника та біологічних особливостей культури. Хімічне та біологічне закріплення фосфору в ґрунті дещо зменшує інтенсивність використання його рослинами. В перший рік внесення використовується лише 30-35% діючої речовини. Дія фосфорних добрив триває протягом трьох років. В процесі підготовки агроруд (фосфоритів) – під час промивання, розмелювання, флотації тощо, втрати можуть сягати до 40%. Види фосфорних добрив вирізняються вмістом важких металів. Основними домішками в добривах є миш'як, кадмій, хром, кобальт, мідь, свинець, нікель, цинк, селен, ванадій, стронцій, фтор. Тому тривале застосування фосфорних добрив навіть у найменших кількостях також повільно забруднює довкілля [35, 68-70].

У калійних добривах діючою речовиною є K_2O . Загальною особливістю калійних добрив є порівняно висока їх розчинність у воді. В ґрунтовому розчині аніони і катіони калійних сполук мають різну поведінку. Катіони калію поглинаються ґрунтовим поглинальним комплексом, тому стають мало рухомими, особливо на ґрунтах важкого механічного складу. На легких ґрунтах, навпаки, залишається загроза вимивання калію з орного шару. Основні дози калійних добрив вносяться переважно під основний обробіток ґрунту. В

окремих випадках їх також вносять в період передпосівного обробітку та підживлення, що рекомендується робити на легких ґрунтах в умовах з підвищеною вологістю. Калійні і фосфорні добрива мають здатність накопичуватися в ґрунті внаслідок неповного їх використання рослинами, що є дуже шкідливим для рослин і навколишнього середовища в цілому.

На даний час різноманітність виробництва мінеральних добрив є дуже великою і вони мають свою індивідуальну дію на ґрунт і рослини зокрема [21, 35, 38, 71, 72]. Поверхневий стік води в основному зв'язаний з ґрунтами важкого механічного складу, а ґрунтовий стік зв'язаний з ґрунтами легкого механічного складу. Ґрунтові води є одним із основних джерел живлення річок. Із ґрунтового шару водами виносяться мінеральні і органічні компоненти ґрунту. Середній вміст мінеральних сполук у річковій воді складає 0,3-0,4 г/л. Кількість твердих речовин у зваженому стані у річковій воді досягає 2-10 г/л. Все це є частково причиною вітрової ерозії, а частково – наслідком сільськогосподарської діяльності. Хімічні компоненти добрив можуть попадати у поверхневі стоки у вигляді розчиненого матеріалу або зависів, при чому у розчиненому вигляді попадає, головним чином, азот, а у завислому стані – фосфор і калій. Вміст добрив у поверхневих водах залежить не лише від об'єму внесених добрив, але від ряду факторів, які визначають характер удобрення цієї території. Забруднення водойм залишками добрив має дуже негативні наслідки як для навколишнього середовища, так і для людства. В результаті попадання нітратів у водойми відбувається евтрофікація водойм, тобто їх цвітіння. До цього призводить збільшення концентрації поживних речовин у воді, в результаті чого починається надмірне розмноження планктону, а також різних водоростей. З часом це спричиняє зменшення площі водного дзеркала та посилення каламутності води. Крім того зі збільшенням кількості планктону, збільшується кількість відмерлих решток, тому посилюються процеси розкладання біомаси, на що витрачається величезна кількість кисню. З часом починається кисневе голодування живих організмів, що призводить до їх

загибелі [33]. Основними водоростями, які переважають у водоймі, є переважно синьо-зелені. Аеробні бактерії змінюються на анаеробні, котрі, в свою чергу, не потребують кисню і живляться продуктами розкладання. Все це викликає загнивання водойм.

Якщо проаналізувати втрати фосфорних добрив із ґрунту в залежності від природних умов (вітрової та водної ерозії), то вони також вимиваються із ґрунту, але їх кількість у водоймах є набагато нижчою, ніж азотних добрив. Гранично допустима концентрація фосфору у воді складає 10 мг/л, а їх зафіксована кількість у річковій воді складала 0,12-0,16 мг/л. Фосфор добрив набагато краще вимивається із самих добрив, ніж із ґрунту. Разом із азотом і фосфором атмосферні опади вимивають із ґрунту калій і не лише той, який вноситься разом із добривами. Калій, попадаючи у водойми, також спричиняє цвітіння природних водойм і забруднення підземних вод. Гранично допустима концентрація калію у питній воді становить 1-2мг/л. Калій із ґрунту вимивається в більшій мірі поверхневими водами, в той час як калій із добрив вимивається ґрунтовими водами [21].

1.3. Зменшення забруднення навколишнього середовища шляхом капсулювання

Забруднення довкілля компонентами гранульованих азотних мінеральних добрив відбувається внаслідок їх швидкого розчинення у вологому ґрунтовому середовищі. Саме тому одним із шляхів мінімізації втрат компонентів швидкокорозчинних добрив є їх капсулювання. Даний процес полягає у покриванні частинок добрива речовинами, які є інертними одна відносно одної і не агресивними для довкілля. Крім того за допомогою капсулювання забезпечується точне дозування вивільнення речовини із капсули. За розмірами капсул розрізняють макро-, мікро- і нанокapsули, які мають розміри 0,5 ÷ 5,0

мм, $1 \div 1000$ мкм та $50 \div 200$ нм відповідно [73-76]. У переважній більшості для капсулювання використовують речовини (плівкоутворювачі), які є інертними у звичайних умовах. Сюди відносяться: високомолекулярні сполуки тваринного або рослинного походження (наприклад, желатин, казеїн тощо), полісахариди, похідні целюлози, природні смоли, синтетичні полімери та олігомери, поліетилен, поліакриламід, поліефірні смоли, віск, парафіни, а також неорганічні матеріали – метали, вуглець, карбід тощо. Вибір матеріалу залежить від призначення продукту, способу вивільнення речовини із капсули, методу капсулювання тощо [76, 77]. Вміст капсульованої речовини в капсулі переважно може складати від 70 до 99% від маси капсул. Ця величина може змінюватися в залежності від умов капсулювання, співвідношення кількості матеріалу оболонки і капсульованої речовини, а також від інших параметрів процесу – степені диспергування, температури, в'язкості середовища та ін. Компонент, який знаходиться всередині капсул, – капсульована речовина – може знаходитися у будь-якому агрегатному стані. На сьогоднішній день проводиться капсулювання металів, різних хімічних речовин, миючих та відбілюючих засобів, інсектицидів, пестицидів, добрив, лікарських препаратів тощо [77]. У разі, якщо матеріал оболонки не може бути безпосередньо нанесеним на речовину, проводять проміжне капсулювання цієї речовини у зручний матеріал. Утворена таким чином оболонка має кілька шарову структуру. За необхідності можливим є виготовлення “капсул в капсулі”, коли в середині однієї великої капсули поміщено одну або декілька мікрокапсул іншої речовини. Вивільнення вмісту мікрокапсул у навколишнє середовище може здійснюватися шляхом механічного руйнування, під час взаємодії речовини з середовищем, а також в результаті дифузії вмісту капсули у навколишнє середовище [77].

Ізоляція капсульованої речовини від навколишнього середовища застосовується для:

- зниження розчинності добрив і різного роду ліків;

- зниження гігроскопічності та полегшення умов зберігання речовин;
- створення добрив і лікарських препаратів пролонгованої дії;
- забезпечення точного і зручного дозування речовин;
- зменшення забруднення навколишнього середовища шляхом мінімізації втрат компонентів добрив у період між їх внесенням;
- заміна роздрібного внесення добрив на внесення за один прийом;
- використання добре розчинних добрив в районах надмірного зволоження, на зрошуваних землях та під час удобрення культур з подовженим вегетаційним періодом;
- зниження токсичності речовин;
- зберігання летких шкідливих речовин [73, 74].

На даний час капсульовані речовини широко застосовуються у різних галузях промисловості і продукти мікрокапсулювання є досить поширеними [74, 77]. Основною галуззю, де застосовується капсулювання, є фармацевтика. Це дає змогу стабілізувати нестійкі препарати (вітаміни, антибіотики, вакцини, сировотки, ферменти), ліквідувати смак гірких лікарських препаратів, а також тих, які викликають рвоту (касторове масло, риб'ячий жир, екстракт алое), перетворити рідкі речовини в сипучі, регулювати швидкість вивільнення, або створити препарати, які вивільняються із капсул у потрібному місці, наприклад, у кишково-шлункового тракту, ізолювати несумісні між собою препарати тощо [77].

Серед інших прикладів застосування капсульованих продуктів є: одержання мікрокапсульованих волокон та виробів з них, харчових продуктів та косметичних засобів, парфумерних речовин, засобів побутового призначення, а також деяких технічних матеріалів. Мікрокапсулювання целюлозних, синтетичних і неорганічних волокон ставить за мету модифікацію волокна для надання йому нових властивостей, а також покращення його технічних характеристик. Найбільш успішно ведеться мікрокапсулювання

целюлози, шляхом полімеризації етилену в присутності каталізатора Цігlera [77].

У сільському господарстві мікрокапсулювання застосовується для отримання капсульованих добрив, пестицидів, родентицидів, кормових добавок тощо. Такі продукти мають покращені властивості для їх застосування і зберігання, а також зменшується їх шкідлива дія на довкілля [77]. Капсульовані мінеральні добрива створюються для отримання продукту із певною розчинністю та пролонгованою дією. Це створюється з метою вирішення ряду складних екологічних проблем пов'язаних із зберіганням, транспортуванням та застосуванням гранульованих мінеральних добрив. У даному випадку в залежності від особливостей і потреб рослин, а також умов внесення добрив, вибирають речовини, якими покривають гранульовані добрива. Під час створення капсульованих добрив доцільно вибирати матеріали, які є не токсичними або інертними для навколишнього середовища, або мають здатність розкладатися під дією навколишнього середовища, тобто біодеградуєчі. Метод капсулювання доцільно використовувати для добрив, які є добре водорозчинними і мають високий ступінь злежуваності. У випадку з погано розчинними добривами, такими як суперфосфат та його аналоги, цей метод має свої недоліки оскільки отримана оболонка обмежує доступ води і розчинення таких добрив.

Тому важливим є застосування цього методу для капсулювання швидкорозчинних азотних добрив. Одним із основних показників, які необхідно враховувати під час виготовлення капсульованих добрив, є час вивільнення компонентів добрив із капсули, оскільки швидке і передчасне їх вивільнення, по-перше, спричиняє перенасичення ґрунтового розчину добривами, а по-друге, знижує ефективність створених добрив. Під час використання капсульованих добрив надходження в ґрунт необхідних елементів проходить в результаті дифузії компонентів добрив крізь оболонку капсули у випадку використання нерозчинних речовин, та розчинення

оболонки у ґрунтовому розчині або її руйнування мікроорганізмами, які присутні у ґрунті. У всіх вище приведених випадках забезпечується сповільнене вивільнення добрива у ґрунт, що дає змогу більш рівномірно проводити підживлення рослин протягом тривалого періоду часу, а також знизити кількість добрив, які будуть вимиватися із родючого шару ґрунту під час випадання опадів, що неможливо забезпечити під час використання гранульованих легкорозчинних добрив.

Капсульовані речовини, а особливо мінеральні добрива, досить широко застосовуються у розвинених країнах, про що свідчать отримані численні патенти і опубліковані наукові праці. Найбільше добрив пролонгованії дії виробляється в США, країнах Європи та Японії. Основними вченими, які займаються даною тематикою в Україні та за її межами є Солодовник В.Д., Кувшинников И.М., Кондратов А.П., Ali Wahid R., M. Rodson, H. B. Scher, D. Waldman, E. Polyansky, P. H. Markusch, J. W. Rosthauser, V. Babtsov, Y. Shapiro, E. M. Aksnes, L. Kilaas, M. Buiser, S. P. Baldwin та ін.

Як свідчить аналіз літературних джерел, найбільш поширені добрива пролонгованії поділяються на дві групи. До першої групи відносяться важкорозчинні у воді добрива, компоненти яких стають доступними для рослин лише в результаті поступового хімічного і мікробіологічного розкладання в ґрунті. Наприклад, конденсати сечовини і різних альдегідів, амонієві гумати – азотні сполуки на основі лігнінсульфонової кислоти (сечовинформальдегідне добриво, сечовиноформацетальдегід, кротонілодендисечовина, оксамід та ін.). До другої групи – добрива, які є добре розчинними у воді, але їх гранули покриті тонкими важкорозчинними оболонками – фенолформальдегідною смолою, сіркою, амінами, стеарином, різного роду полімерами тощо.

Автори [77, 78] пропонують покривати карбамід оболонкою із сірки, який одержують у барабані, що обертається, розпилюючи над шаром карбаміду розплавлену сірку, наносячи після цього на шар сірки віск, який містить невелику кількість антисептичної смоли. Недоліком цього методу є, по-перше,

збільшення ціни, такого типу добрива будуть на 25-50% дорожчими від простого карбаміду. По-друге, під час використання цих добрив буде проходити вторинне забруднення ґрунтового середовища воском, який містить антисептичну смолу, та сіркою. Хоча й сірка є мікродобривом, але його надмірне внесення у ґрунт є токсичним і небезпечним для довкілля.

Автор [79] пропонує для капсулювання складних добрив використовувати карбамід-формальдегідну смолу. Такий метод застосовують для речовин із порівняно малим рівнем злежуваності, наприклад, карбаміду, нітрофоски тощо. Крім того застосовується спосіб покриття гранул складних добрив, особливо нітроамофосу, шаром амофосу, що наноситься на виході з апарату у вигляді пульпи. Для кондиціонування складних добрив пропонують використовувати також інші інертні матеріали, наприклад, фосфоритну муку або фосфогіпс, які наносяться із водної суспензії у псевдозрідженому шарі. Недоліками отриманих капсульованих добрив є збільшення їх ціни, а також значні втрати покривних композицій внаслідок поганої адгезії порошків фосфогіпсу та фосфоритної муки. Для фосфогіпсу це складає 15-23%, для фосфоритної муки – 35-50%.

Авторами [80] було запатентовано у Сполучених штатах Америки виготовлення капсульованих добрив пролонгованої дії, зокрема покритих шаром рідкої сірки і розчиненим бітумом, а зверху оброблених мінеральним порошком для усунення злипання частинок. Як мінеральний порошок використовували вапняк, крейду, тальк і кремнезем. Нанесення покриття, яке містило сірку вибрали тому, що сірка є додатковим мікродобривом для підживлення рослин. Процес покриття частинок здійснювали методом розпилення. Крім того було запропоновано покриття частинок такими матеріалами як парафіновий віск, синтетичні і природні гуми, ко-полімери, поліолефіни. Отримані капсульовані добрива є значно дорожчими, ніж гранульовані добрива, що обмежує їх використання. Крім того внесення сірки у великих кількостях, наприклад, під час застосування капсульованих добрив на

великих площах створює додаткове забруднення навколишнього середовища. Немає відомостей про товщину полімерного покриття за рахунок чого здійснюється регулювання вивільнення компонентів із капсульованих частинок. Внесення капсульованих мінеральних добрив із значною товщиною покриття спричиняє забруднення ґрунтового середовища нерозчинними полімерними плівками.

У 80-х роках авторами [81] було запропоновано метод капсулювання речовин з метою створення захисного колоїду для використання у процесі міжфазної полімеризації, в склад якого входить прищеплений ко-полімер полівінілового спирту і метилвінілового етеру. Такий метод було запропоновано для покращення технології капсулювання рідких матеріалів, в тому числі і для використання у сільськогосподарській галузі для капсулювання рідких добрив, пестицидів, гербіцидів тощо.

У 2001 році було запатентовано метод виготовлення капсульованих водорозчинних гранульованих хімікатів, зокрема мінеральних добрив і пестицидів. Авторами [82-88] було запропоновано використання капсульованих добрив, які повільно розчиняються у воді і ґрунті з вивільненням речовин, покритих термопластичним розплавом, інертним полімером або біодеградуючим полімером. Ці покриття створюються поєднанням процесу полімеризації нейтралізованих неосаджених карбоксильних кислот і процесу поліконденсації тіосечовини, та перехресне покриття отриманих мікрокапсул сіркою. Також запропоновано покривання гранульованих мінеральних добрив симетричним і несиметричним полісечоуретаном тощо. Недоліком запропонованих добрив є залежність швидкості вивільнення добрив із капсул від кількості випадання опадів, тобто кількості вологи у ґрунтовому середовищі. Чим вища буде вологість ґрунту, тим швидше капсульовані добрива будуть розчинятися, і тим швидше компоненти мінеральних добрив будуть надходити у ґрунт за рахунок їх хорошої водорозчинності. Це створює

нерівномірне забезпечення сільськогосподарських культур і можливість забруднення ґрунтового середовища компонентами мінеральних добрив.

Капсульовані мінеральні добрива також досить широко застосовуються у країнах Європи. Зокрема у Польщі авторами [89, 90] запропоновано використовувати полісульфон для капсулювання водорозчинних NPK гранульованих добрив методом розпилення, а також застосовувати біодеградуючі покриття. Основним недоліком отриманих капсульованих добрив є їх висока ціна.

Як видно із літературних даних, на практиці широко застосовується процес капсулювання мінеральних добрив для контрольованого вивільнення компонентів з різного роду покриттями, що дає змогу зменшити негативний вплив мінеральних добрив на довкілля і створити досить менш-більш рівномірне постачання необхідних речовин в ґрунт протягом всього періоду вирощування сільськогосподарських культур. Для цього застосовуються як нерозчинні, так і водорозчинні, і біодеградуючі матеріали. Основним показником, який впливає на швидкість вивільнення компонентів із капсул на даний час є товщина полімерного покриття і властивості покриття, що визначає швидкість дифузії компонентів добрив крізь оболонку. Проте необхідно удосконалювати технології виготовлення капсульованих добрив, по-перше, для створення добрив, вивільнення компонентів із яких можна регулювати у широких межах для мінімізації втрат добрив у довкілля на будь-яких типах ґрунтів, а по-друге, для отримання максимально якісної продукції та здешевлення її ціни.

На даний час в Україні капсульовані добрива не знайшли широкого застосування внаслідок недосконалості технологій їх виготовлення, а регулювання вивільнення компонентів із капсул здійснюється в основному за рахунок товщини полімерного покриття. Ціна таких добрив обмежує можливості їх масового використання. Оскільки відповідальність виробників

сільськогосподарської продукції за забруднення ґрунтового середовища та підземних водоносних горизонтів компонентами мінеральних добрив, які вони використовують, на даний час законодавством України не передбачено, тому для них економічно не вигідно витратити гроші на дорогі екологічно безпечні капсульовані мінеральні добрива.

1.4. Постановка проблеми дослідження та обґрунтування напрямку досліджень

Забруднення навколишнього природного середовища веде за собою низку проблем, які пов'язані із погіршенням екологічного стану середовища нашого існування. Екологічна небезпека застосування мінеральних добрив не проявляється відразу у перший рік після внесення добрив для отримання високих врожаїв сільськогосподарських культур. Натомість ми отримуємо повільне накопичення нітратів у ґрунтах, підземних водоносних горизонтах, продуктах харчування тощо.

Якщо виявлення нітратів у продуктах харчування здійснюється регулярно, то визначення вмісту нітратів у пробах підземних вод проводиться рідко. Це призводить до вимивання і накопичення компонентів добрив у глибинних горизонтах та ґрунтових і підґрунтових водах. Як відомо з літературних джерел, підґрунтові води мають більшу здатність накопичувати нітрати, ніж поверхневі водойми. Це пояснюється відсутністю мікроорганізмів і рослин, які здатні поглинати нітрати і тим самим зменшувати їх вміст. На території України, за статистичними даними, кількість колодязів, які придатні для забору питної води, з кожним роком зменшується, а це приводить до дефіциту чистої прісної води на великих територіях України. Наприклад, на Львівщині коефіцієнт споживання підземних вод для питного водопостачання становить приблизно 75%, що вимагає збереження чистоти підземних

водоносних горизонтів [91]. Основна увага у вітчизняній та зарубіжній літературі приділяється забрудненню ґрунтового та водного середовищ важкими та радіоактивними металами, нафтопродуктами тощо, а дослідженню забруднення ґрунтового середовища компонентами мінеральних добрив недостатньо. Тому на сьогоднішній день проблеми зменшення забруднення ґрунтового середовища азотними мінеральними добривами є актуальними.

Метою роботи є удосконалення методів зменшення антропогенного навантаження на ґрунтове середовище і забруднення підземних вод азотними мінеральними добривами на основі запропонованих теоретичних закономірностей процесу їх проникнення вглиб ґрунту та створення капсульованих мінеральних добрив з регульованим вивільненням компонентів у широких межах.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- визначити шляхи зменшення забруднення навколишнього середовища від застосування азотних мінеральних добрив через використання капсульованих добрив з регульованим вивільненням компонентів;
- розробити методіку на основі математичного моделювання для прогнозування процесу проникнення компонентів добрив вглиб ґрунтового середовища залежно від ґрунтово-кліматичних умов середовища та потреб рослин;
- експериментально дослідити процес проникнення компонентів добрив вглиб ґрунтового середовища залежно від умов навколишнього середовища;
- удосконалити шляхи регулювання вивільнення цільових компонентів добрив із полімерних капсул в залежності від властивостей полімерного покриття і рН середовища.

Основною проблемою захисту підґрунтових вод є неможливість діагностування і завчасного виявлення загрози, яка насувається, оскільки

можливо лише визначити фактичний вміст нітратів і забруднюючих речовин у відібраних пробах води. А це, в свою чергу, не дає змоги оцінити реальний стан проблеми забруднення нижніх шарів ґрунтового середовища і водних пластів.

Проникнення нітратів у глибинні горизонти проходить постійно не залежно від пори року та кліматичних умов, хоча їх кількість і швидкість перенесення залежить від ґрунтово-кліматичних умов середовища та кількості внесених азотних добрив. Таким чином процес міграції компонентів мінеральних добрив за рахунок молекулярної і конвективної дифузії триває безперервно, прискорюючись у осінньо-зимовий період, коли випадає велика кількість атмосферних опадів і відсутнє поглинання нітратів кореневою системою рослин, і сповільнюється у весняно-літній період, коли вони засвоюються коренями рослин під час вегетаційного періоду.

Саме тому, важливим є прогнозування процесів міграції нітратів у ґрунтовому середовищі, яке можливе на основі математичного моделювання, та попередження забруднення природного середовища у випадку застосування гранульованих азотних мінеральних добрив у сільському господарстві. Проблематикою математичного моделювання міграції забрудників у доквіллі займалися вчені Семчук Я.М., Булавацький В.М., Крайнов С.Р., Ситников А.Б., Zaradny H. та ін. [92-99]. Однак, здебільшого основна увага авторів приділена математичному моделюванню процесів міграції мінеральних солей, радіонуклідів і важких металів у ґрунтовому середовищі, забруднення якими відбувається від точкового джерела (наприклад, складування відходів на певній території), що призводить до проникнення частини забруднюючих речовин вглиб ґрунту та у підземні води. Як свідчить аналіз літературних джерел, забрудненню ґрунтового середовища нітратами та їх міграції ґрунтовим профілем приділено недостатньо уваги.

Тому напрямками досліджень зменшення забруднення доквілля є:

- дослідження закономірностей процесу проникнення добрив вглиб ґрунту;

- розроблення методів прогнозування забруднення довкілля на основі математичного моделювання з врахуванням засвоєння компонентів добрив рослинами та зміни концентрації добрива на поверхні ґрунту;
- створення добрив з регульованим у широких межах вивільненням речовини для мінімізації кількості добрив, які будуть забруднювати ґрунтове середовище.

Основним напрямком наших досліджень є зменшення забруднення ґрунтового середовища шляхом прогнозування міграції азотних добрив вертикальним профілем, що дасть змогу реально оцінити проникнення компонентів добрив крізь ґрунтове середовище за визначених ґрунтово-кліматичних умов з врахуванням потреби сільськогосподарських культур. Основним показником, який визначає інтенсивність проникнення добрив вглиб ґрунту, є коефіцієнт молекулярної дифузії, значення якого можливо визначити на основі математичних моделей та проведених експериментальних досліджень.

Висновки до першого розділу

Аналіз літературних джерел показав, що існує реальна проблема забруднення ґрунтового середовища залишками азотних мінеральних добрив, а саме нітратами, які, у свою чергу, мають здатність дифундувати аж до водоносних горизонтів, що використовуються для питного водопостачання. Натомість кількість теоретичних та експериментальних розробок прогнозування процесів конвективного та молекулярного перенесення компонентів азотних добрив вглиб ґрунтового природного середовища є обмеженою, що не дає змоги ефективно вирішити екологічні проблеми, пов'язані із забрудненням довкілля компонентами азотних добрив.

РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТІВ І ОПИС МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Характеристика об'єктів дослідження

У дисертаційній роботі досліджується забруднення ґрунту компонентами мінеральних добрив та їх міграція у ґрунтового середовищі за посередництвом водного середовища.

Міграція – це процес проникнення води, рідких забрудників та розчинених речовин у нижні шари ґрунтового середовища. Цей процес проходить постійно, частково під дією сил земного тяжіння, частково молекулярної дифузії та атмосферних опадів. Саме це спричиняє перенесення розчинених у ґрунтового розчині мінеральних речовин, нафтопродуктів, важких металів тощо на великі відстані [2, 53, 100-110].

Протягом усього часу перебування мінеральних добрив у ґрунтового середовищі проходить міграція їх компонентів. Постійний процес проникнення компонентів добрив вглиб ґрунту – це процес молекулярної дифузії, що створює неперервний потік добрив вертикальним профілем ґрунту і лімітується запасами ґрунтової вологи. Одним із основних процесів, які сприяють підвищенню швидкості міграції речовин вертикальним профілем ґрунту, є випадання атмосферних опадів. Під час проведення експериментальних досліджень місцем дослідження вибрали Львівську область, яка є добре забезпечена вологою і саме тут виникають ідеальні умови для проходження процесу міграції. З одного боку, цей процес є частково позитивним зокрема для сільського господарства, оскільки таким чином проходить вертикальне і горизонтальне перенесення внесених мінеральних добрив. З іншого боку, цей процес спричиняє швидке вимивання компонентів добрив у нижні горизонти,

що спричиняє забруднення підґрунтових та підземних вод, які мають особливу цінність як джерело питної води. Крім того разом із поживними речовинами із ґрунту вимиваються баластові речовини і забрудники, які не вступають у реакцію з компонентами ґрунту і не перетворюються на малорозчинні сполуки [2, 53, 65, 111-113].

Для того, щоб оцінити міграцію добрив у Львівській області, слід звернути увагу на метеорологічні умови області. Клімат області помірно-континентальний, що характеризується невеликими різницями температур літа і зими та високою відносною вологістю. Зима відносно тепла, з частими відлигами, літо тепле, але не жарке, іноді прохолодне (особливо у Карпатах). Для клімату Львівщини характерна висока хмарність, обложні дощі, інтенсивність яких досягає 0,10-0,30 мм/хв, та літньо-осінні паводки. Кількість опадів перевищує величину випаровування. Середньорічні температури повітря дорівнюють 5,2-8°C. Для усіх зимових місяців характерна велика мінливість температури повітря. Середня температура на Львівщині складає -4°C у січні і +18,2 ... +18,7°C у червні. Тривалість безморозного періоду 260-270 днів на рівнині й 140-150 днів у горах. Кількість опадів на малому Поліссі 641-742 мм на рік, Передкарпатті – 685-773 мм, у горах – до 1000 мм. Хмарність – 66% днів на рік. Основна кількість опадів (60%) випадає протягом травня – вересня. Найбільш дощові літні місяці. Випадання опадів по території нерівномірне і кількість їх зменшується з заходу на південний схід [114, 115].

Наприклад, протягом 2006 року кількість опадів у Львівській області становила 827,9 мм, що на 24% більше за середньорічний рівень. Найбільша кількість опадів припала на липень-серпень (90-140 мм за місяць), найменша – на січень – лютий (24-40 мм за місяць). Сніговий покрив нестійкий, встановлюється в грудні, сходить у березні. Тривалість стійкого снігового покриву на території області коливається від 1,5 до 2,5 місяців. В основному у другій половині березня територія області звільняється від снігового покриву.

Тривалість періоду сніготанення коливається в середньому від 20 до 30 діб [115, 116].

Отже, аналізуючи кліматичні умови, можна зробити висновок, що оскільки кількість опадів, включаючи сніг, є досить значною, існує велика ймовірність тощо, що мінеральні добрива, які залишилися у ґрунті на осінньо-зимовий період, будуть вимиті із родючого шару ґрунту під час випадання інтенсивних осінніх дощів і частих зимових відлигах. Крім того, період сніготанення триває близько місяця, що створює сприятливі умови міграції компонентів добрив, а особливо нітратів у весняний період. Через те, що основна кількість опадів припадає на травень-вересень, це сприяє вимиванню нітратів із добрив навіть під час проведення підживлення ними сільськогосподарських культур.

Під час дослідження процесу міграції не можливо розділити окремо компоненти ґрунтового середовища (ґрунт, вода і мінеральне добриво), оскільки вони тісно пов'язані між собою.

Виділимо, у першу чергу, воду, забруднення якої викликає екологічну небезпеку. Вода є основою життя усіх живих організмів на Землі, тому її якість і чистота є основними показниками безпечного існування. У природі постійно відбувається обмін вологою між гідросферою, атмосферою і земною поверхнею, що складається з процесів випадання опадів, які частково випаровуються, частково утворюють тимчасові та постійні водотоки й водойми, частково просочуються в землю і утворюють підземні води, а також перенесення водяної пари в атмосфері та її конденсація. Опади у будь-якому їх виді забезпечують зволоження ґрунтового середовища і поповнення водою наземних та підземних водних об'єктів. Згідно з літературними даними водний баланс опадів, які випадають на суходіл (ґрунтове середовище), можна розділити на [2, 67, 117, 118]:

1 – воду, яка затримується кронами дерев ($\approx 30\%$);

2 – поверхневий змив ($\approx 5\%$);

- 3 – випаровування і використання трав'янистою рослинністю ($\approx 10\%$);
- 4 – внутрішньо ґрунтовий стік ($\approx 10\%$);
- 5 – використовується кореневими системами ($\approx 30\%$);
- 6 – стікання у підґрунтові води ($\approx 15\%$).

Як видно із вище поданого, четверта частина опадів проникає крізь ґрунтове середовище і може доходити до підземних вод. Проникання води у глибинні горизонти лімітується водопроникністю ґрунтового середовища і умовами зволоження ґрунту [101, 119]. За високої зволоженості ґрунтового середовища, коли кількість опадів перевищує кількість випаруваної вологи, значно зростає поверхневий стік по ґрунтовому покриву, а проникнення води у глибинні горизонти зменшується, і навпаки. Внутрішньо ґрунтовий стік сприяє розповсюдженню мінеральних речовин по ґрунтовому середовищі у горизонтальній площині. Завдяки цьому згладжується проблема нерівномірного внесення мінеральних і органічних добрив у сільському господарстві, що дозволяє забезпечувати рослини по всій площині.

Згідно з літературними даними [2, 67, 111, 117] підземні води складають невелику частину від загальної кількості води планети. Вони є одним із основних джерел питної води. Зокрема лише у Львівській області, яка займає одне з перших місць за запасами підземних вод питного призначення, 75% забору питної води припадає на підземні джерела [91]. За мінералізацією ґрунтові води поділяють на прісні із щільним осадом до 1г в 1л, солонуваті – 1-10г, солоні – 10-50г і розсоли 50г в 1л [117]. У підземних водах також спостерігається певна шаруватість. Перший шар від земної поверхні, який постійно існує, на глибині від 3 до 30 м, цей безнапірний горизонт називається ґрунтовими водами. Підземні води, що залягають нижче ґрунтових і відділені від них пластами водонепроникних порід, називають міжпластовими. Вони звичайно знаходяться під гідростатичним тиском і в такому разі називаються напірними або артезіанськими. Крім того в залежності від чистоти підземних вод, їх мінералізації та різних додаткових властивостей вони використовуються

як лікувальні води, що застосовуються у санаторіях. Ще одне джерело застосування підземних вод – їх споживче використання через торговельну мережу [2, 5, 34, 118].

З огляду на те, що запаси підземних вод є обмеженими і очищення їх є надзвичайно проблематичним, виникає реальна задача захисту і охорони їх від різного роду забруднень, які відбуваються постійно, а ступінь забруднення вод залежить від глибини їх залягання. Забруднення підземних вод не можна відносити лише до діяльності промислових підприємств, які викидають свої шкідливі відходи у повітря і воду, але не можливо недооцінювати сільськогосподарську діяльність, яка пов'язана із розведенням тварин та інтенсивним веденням сільського господарства, що передбачає застосування великої кількості добрив і засобів захисту рослин [2, 53, 67, 120-122]. На даний час існують території, і в тому числі по Україні, де підземні води не придатні для використання як у господарстві, так і для постачання питної води [1, 5, 34, 67].

Основними забрудниками підземних вод є:

- а) Органічні речовини;
- б) Важкі метали;
- в) Мінеральні солі.

Що стосується перших двох випадків, то забруднення цими речовинами відбувається в окремих місцях, де зосереджено промислове їх видобування, транспортування, переробка, застосування тощо. Мінеральні солі, у свою чергу, відносяться до забрудників, які не локалізовані в одному місці, оскільки їх застосування відбувається по території всієї України.

Основними органічними забрудниками є нафта, нафтопродукти, феноли, галогенвмісні фенольні сполуки тощо [8, 32, 33, 123]. Що стосується важких металів, то сюди відносяться такі елементи як Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Sn, Zn, Mo, Co, Ti, V тощо [5, 7, 9, 46, 108, 110].

Ґрунт – тонкий верхній шар земної кори, який має природну родючість і має товщину від десятків сантиметрів до декількох метрів. Це є складна система, яка складається з трьох фаз: твердої, рідкої та газоподібної. Усі фази ґрунту перебувають у постійній взаємодії між собою, між ними безперервно відбуваються реакції обміну і поглинання [20, 23, 24, 124, 125].

Рідка фаза (ґрунтовий розчин) – це особлива фізико-хімічна активна система, яка перебуває у постійній взаємодії з твердою та газоподібною фазами ґрунту і з коренями рослин. Вона забезпечує фізичні та хімічні процеси в природі, а також є могутньою транспортною геохімічною системою переміщення речовин в природі. Елементи живлення рослини засвоюють із ґрунтового розчину. У ґрунті вода знаходиться у таких формах: гравітаційна, капілярна, пароподібна, зв'язана та ґрунтова [4, 117]. З усіх форм води рослинам доступна лише гравітаційна та рухома капілярна вода. Гравітаційна вода потрапляє у ґрунт після дощу, поливів, танення снігу, ґрунтової мерзлоти і силою своєї ваги рухається вниз. Гравітаційна вода добре доступна для рослин, але використання її дуже обмежене внаслідок великої рухомості. Вона швидко проникає через ґрунт і надходить у водоносний горизонт, а там зосереджується у вигляді ґрунтової води [4, 117]. Рухома капілярна вода є найбільш продуктивна для рослин. Гравітаційну і капілярну воду часто поєднують і розглядають як вільну вологу [4, 117]. Пароподібна вода міститься у ґрунті під час будь-якого його зволоження, займаючи щілини, які вільні від крапельно-рідинної води. Ця вода має велике значення у перерозподілі вологи у ґрунтовій товщі.

Тверда фаза ґрунту складається з мінеральних та органічних сполук. Майже половина твердої фази припадає на оксиди та гідроксиди мінералів. Азот майже повністю входить до складу органічних сполук, вуглець, сірка, фосфор і водень – як до складу органічних, так і мінеральних. Всі інші елементи містяться у різних сполуках мінеральної частини ґрунту. Органічні

сполуки представлені у ґрунті, в основному, гумусом та рослинними і тваринними рештками [4].

Однією з найважливіших властивостей ґрунту є його поглинальна здатність, тобто здатність ґрунту поглинати і утримувати розчинені або змулені у воді тверді речовини, гази, а також живі організми. Поглинальна здатність регулює поживний режим ґрунту, обумовлює накопичення багатьох елементів живлення рослин і мікроорганізмів, регулює реакцію ґрунту тощо. Розрізняють [117]:

- механічну поглинальну здатність – здатність ґрунту як пористого тіла затримувати частинки, які вимиваються із верхніх горизонтів у нижні, з розміром, більшим за діаметр пор (замулювання пісків);
- фізичну поглинальну здатність – це здатність ґрунту поглинати цілі молекули речовин завдяки електростатичному притягання (опріснення води під час пропускання її через ґрунт тощо);
- хімічну поглинальну здатність – це здатність ґрунту нагромаджувати нерозчинні у воді або ґрунтовому розчині сполуки, які утворюються в результаті хімічних реакцій (таким чином нагромаджуються фосфати, які випадають в осад, і стають доступними для рослин лише за рахунок зміни реакції середовища).

Поглиналий ґрунтовий комплекс характеризує сума увібраних основ, тобто кількість катіонів, увібраних ґрунтом, окрім водню. Величина комплексу коливається в межах $2 - 50 \text{ мекв}/100 \text{ г ґрунту}$.

Реакція ґрунтового розчину визначається співвідношенням у ньому іонів H^+ і OH^- . Існує дві основні форми кислотності ґрунту: актуальна і потенційна. Актуальна кислотність – це кислотність ґрунтового розчину. Її величина залежить від кількості органічних і мінеральних кислот у розчині. Виражають її величиною водного pH . Потенційна кислотність – це кислотність ґрунту, яка виникає під час взаємодії ґрунту з солями. Розрізняють обмінну і гідролітичну.

Обмінну кислотність, як і актуальну, виражають величиною pH , лише у цьому випадку необхідно вказувати pH сольової витяжки, а не водної. Згідно з величиною сольового pH ґрунти поділяють на наступні групи за ступенем кислотності: сильно-кислі (pH менше 4,5), кислі ($pH = 4,6 - 5,0$), слабо кислі ($pH = 5,0 - 5,6$), близькі до нейтральної ($pH = 5,6 - 6,0$), нейтральні ($pH = 6,1 - 7,0$). Залежно від величини водного pH ґрунти поділяють на слабо лужні (pH водної витяжки дорівнює 7,1–7,5), лужні ($pH = 7,6 - 8,5$) і сильно лужні (pH більше 8,5).

До загальних фізичних властивостей ґрунту належать: щільність твердої фази, щільність складення ґрунту і пористість [4, 126].

Щільність твердої фази (питома маса) ґрунту – це відношення маси його твердої фази до маси рівного об'єму води при температурі $+4^{\circ}C$. Її величина для мінеральних ґрунтів коливається в межах $2,4 \div 2,8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, а для органогенних – $1,25 \div 1,8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Значною мірою ця величина залежить від мінералогічного складу ґрунту і вмісту в ньому органічної речовини.

Щільність складення (об'ємна маса) ґрунту – це маса одиниці об'єму (переважно 1 см^3) сухого ґрунту в його природному стані. Вона змінюється в широких межах: у мінеральних ґрунтах – $0,9 \div 1,8 \text{ кг/м}^3$, у болотних і торфових – $0,15 \div 0,4 \text{ кг/м}^3$. На цю величину впливають мінералогічний і гранулометричний склад ґрунту, вміст гумусу, структурність тощо [4, 117].

Пористість – це сумарний об'єм усіх пор між частинками твердої фази ґрунту. Вона виражається у відсотках загального об'єму ґрунту. В різних горизонтах мінеральних ґрунтів пористість змінюється від 25 до 80%, у гумусових горизонтах звичайно становить 50-60%, а у болотних ґрунтах – 80-90% [4, 117].

Крім того важливою характеристикою ґрунтів є їх водно-фізичні властивості: вологоємність, водопідймальна здатність та водопроникність [117,

[27]. Вологоємність – це здатність ґрунту вміщувати й утримувати у собі певну кількість води. На величину вологоємності впливає гранулометричний склад ґрунту, структурність ґрунту, вміст в ньому органічної речовини.

Водопідіймальна здатність ґрунту – це здатність ґрунту підіймати воду по найменших порах. Максимальна висота капілярного підняття для піщаних ґрунтів складає 0,5-0,8 м, а для суглинкових – 3,5 м. Ця здатність ґрунтів дозволяє забезпечувати кореневу систему рослин вологою у тих випадках, коли немає опадів, а корені рослин не досягають до ґрунтової вологи, але, з іншого боку, це явище викликає додаткове випаровування вологи з ґрунту, що веде до його пересихання.

Водопроникність ґрунту – це здатність ґрунту пропускати атмосферні опади у глибші горизонти. Процес проникнення вільної вологи у ґрунт обумовлюється поглинанням її ґрунтом, що здійснюється силами капілярного тяжіння. Залежно від швидкості проникнення води у ґрунт на першу годину умовно розрізняють ґрунти на добре водопроникні (понад 150 мм), середньо водопроникні (50-150 мм) і слабо водопроникні (менше 50 мм) [117, 119].

Крім вище поданого поділу ґрунтів за їх властивостями існує географічний поділ ґрунтів в залежності від географо-кліматичних особливостей регіону. Так, по всій території України виділяють приблизно 650 видів ґрунтів. Найпоширенішими є чорноземи звичайні, чорноземи типові, чорноземи опідзолені та темно-сірі лісові ґрунти, дерново-підзолисті, темно-каштанові та каштанові ґрунти, які за гранулометричним складом змінюються від піщаних до важкосуглинкових. В основному усі ґрунти України розміщені в трьох природних зонах, де переважають певні типи ґрунтів: Полісся, Лісостеп і Степ [4, 20].

Під час проведення експериментальних досліджень основну увагу приділяли ґрунтам Львівської області. Як було подано у 1 розділі, майже вся територія Львівщини розташована у зоні Лісостепу і лише північні райони області розташовані у зоні Полісся. Отже, у північній частині Львівської

області переважають дерново-підзолисті ґрунти (основну частину складають піщані та глинисто-піщані), у північно-східній – чорноземи (від супіщаних до важкосуглинкових), в центральній – сірі лісові, опідзолені, в Карпатах – буроземні ґрунти. Найбільш поширені сірі лісові, темно-сірі опідзолені та чорноземи опідзолені (60% площі області) [56-61, 114, 115, 128].

Під час проведення експериментальних досліджень було вибрано 2 типи ґрунтів, які відрізняються між собою за властивостями. Першим типом ґрунтів було взято піщаний ґрунт (пористістю 0,4). У цьому ґрунті відсутня адсорбція компонентів мінеральних добрив ґрунтовим середовищем, і який володіє високою водопроникністю. Другий тип ґрунту – легкосуглинковий чорнозем. Цей тип ґрунту є слабо водопроникним. Ці ґрунти було вибрано для дослідження процесу міграції мінеральних добрив по профілю ґрунтового середовища.

Мінеральні добрива застосовуються по всій Україні, що створює загальне забруднення добривами всієї території [25, 95, 121, 129-134]. Це стосується добре розчинних у ґрунтовому середовищі добрив, які вимиваються із родючого шару під час випадання опадів. Сюди відносяться такі іони як NO_3^- , NH_4^+ , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} тощо. Особливо небезпечними є нітрати [100-104, 135-138], які найбільш інтенсивно вимиваються із ґрунту як відразу після внесення добрив, так і протягом усього періоду їх перебування у ґрунті, оскільки вони не адсорбуються ґрунтовим поглинальним комплексом і мають здатність дифундувати аж у підземні водойми (рис.2.1) [4, 21, 34, 35, 64, 111, 139, 140].

Гранично допустима концентрація нітратів у воді складає 40-45 мг/л, у ґрунті 130 мг/л; в овочах і фруктах коливається в межах від 60 до 500 мг/кг [141, 142]. Залежно від способів та форм внесення азотних добрив у ґрунт їх втрати можуть досягати до 70%. При цьому коефіцієнт використання азоту з добрив не перевищує 50% у перший рік та не більше 10% може залишитися на другий рік [4, 21]. Саме вони виступають основними забруднювачами ґрунту.



Рис.2.1. Схема перетворення азоту мінеральних добрив у ґрунті [4, 20, 21]

Іншим важливим моментом під час застосування азотних добрив є накопичення нітратів у сільськогосподарській продукції. Надлишок нітратів у ґрунті є шкідливим як для рослин: подовжується вегетативний період дозрівання, утворюється багато стебел і мало плодів [32, 143-147], так і для людей.

Під час проведення експериментальних досліджень як предмет дослідження вибрали аміачну селітру, оскільки саме це добриво широко

застосовується у сільському господарстві. Тут присутні іони NO_3^- , NH_4^+ , один з яких поглинається ґрунтовим комплексом, а інший, саме нітратний, ні. Основні дослідження були направлені на дослідження міграції амонійної селітри у ґрунтовому середовищі.

Амоній нітрат (NH_4NO_3) – це амонійна сіль азотної кислоти, концентроване азотне добриво, що містить 34-35 % азоту [141]. Аміачну селітру вважають універсальним добривом. Її застосовують різними способами під усі культури. Вона є незамінним добривом для підживлення озимих і просапних культур та для внесення в рядки під час сівби. Це фізіологічно слабо кисла сіль, що легко розчиняється у воді, у випадку підвищених доз внесення можливе незначне підкислення ґрунту. Випускають переважно у гранульованому вигляді [141, 142, 148].

2.2. Експериментальні установки, які використовуються у дослідженнях

2.2.1. Дослідження міграції мінеральних добрив за умови постійної вологості середовища

На рис. 2.2. представлено схему розробленої лабораторної установки для відбору проб води із ґрунтового середовища під час дослідження міграції азотних мінеральних добрив за постійної вологості ґрунтового середовища. Під час проведення експериментальних досліджень як експериментальне середовище використовували піщаний або суглинковий ґрунти, які повністю заповнювали дистильованою водою. У поверхневий шар ґрунту рівномірно вносили розчинені азотні добрива (амоній нітрат), а за допомогою пробовідбірників проводили відбір проб по глибині ґрунтового середовища.

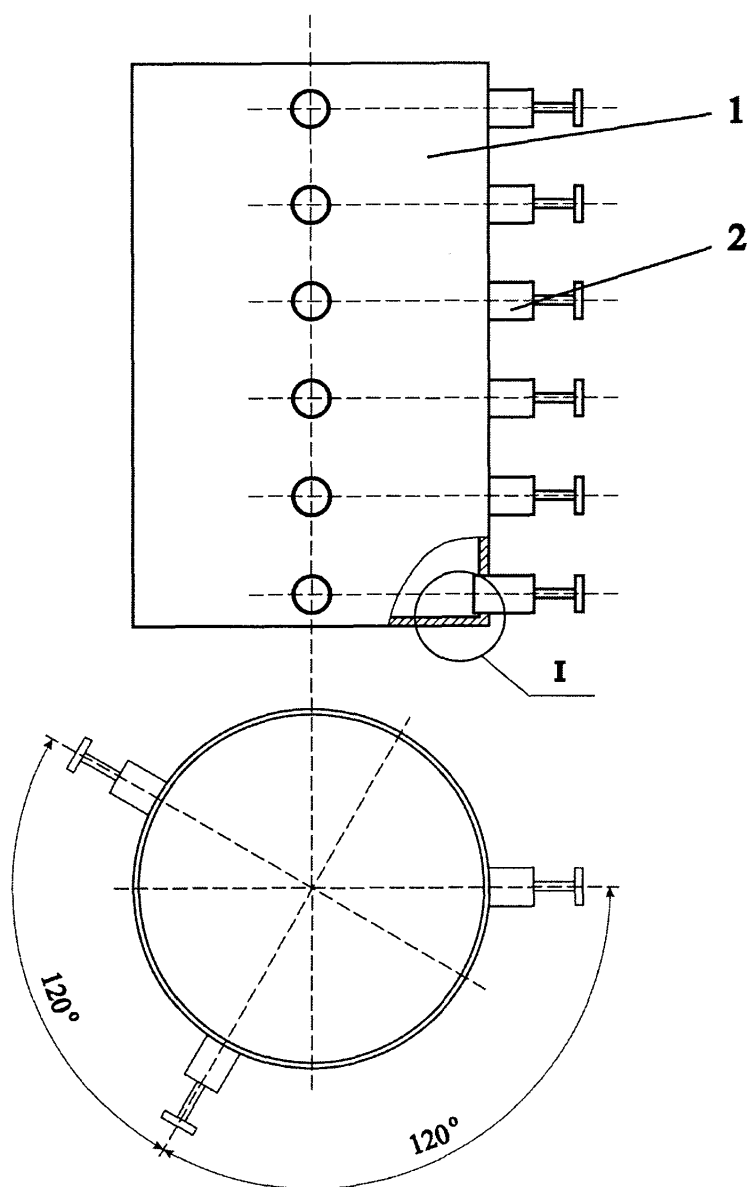


Рис.2.2. Репрезентативність відбору проб: 1 – контейнер, 2 – пробовідбірники

У контейнер 1 завантажували сухий піщаний ґрунт доведений до постійної маси, який повністю заливали дистильованою водою. У верхню частину контейнера 1 згідно з нормами приведеними в [21] вносили розчинений у дистильованій воді амоній нітрат. Рівень рідини над рівнем піщаного ґрунтового середовища складав 5 мм. Проби води із контейнера 1 відбирали за допомогою пробовідбірників 2, які герметично закріплені у контейнері 1. На початку експерименту пробовідбірники 2 знаходились у крайньому лівому положенні. У лівій стороні пробовідбірників 2 між двома стопорними кільцями 4 закріплена фільтрувальна перегородка 3 (рис. 2.3), яка попереджає попадання

грунтового середовища у відібрану пробу води. Для більш точного визначення дифузії добрив у ґрунтовому середовищі на кожному рівні по контуру контейнера 1 під кутом 120° розташовували по 3 пробовідбірники, які забезпечували репрезентативність відбору проб.

Відстань між вертикальними рівнями відбору проб становила 80 ± 2 мм. За допомогою пробовідбірників 2 через певні проміжки часу (від 1 до декількох діб) із ґрунтового середовища відбирали, починаючи із поверхневого шару, на кожному рівні по 15 ± 2 мл досліджуваного розчину у всі 3 пробовідбірники 2.

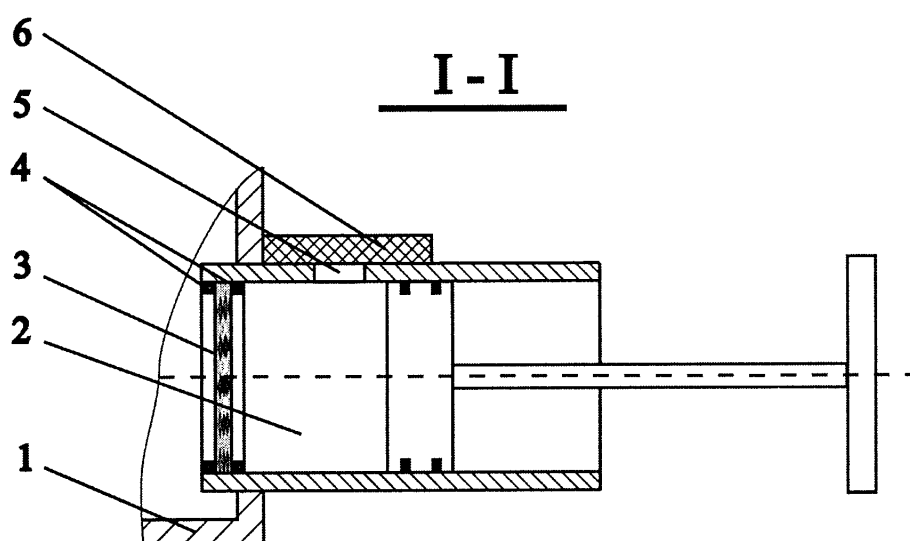


Рис.2.3. Вузол відбирання проби досліджуваного розчину: 1 – контейнер, 2 – пробовідбірник; 3 – фільтрувальна перегородка; 4 – стопорні кільця; 5 – отвір для відбору проб; 6 – ущільнююча гумова накладка

Для вимірювання концентрації іону NO_3^- окремим пробовідбірником з голкою через ущільнюючу гумову накладку 6 і отвір 5 з кожного із 3-х пробовідбірників відбирали по 15 мл розчину. Відібрану пробу аналізували на іономірі. Після аналізу досліджуваній розчин за допомогою пробовідбірника з голкою повертали назад у пробовідбірники 2 (аналогічно до відбору проб), який тоді дуже повільно повертали назад у ґрунтове середовище.

Аналогічно концентрацію іону NO_3^- вимірювали на кожному рівні зверху до низу. Враховуючи невеликий об'єм пробовідбірника (20 мл) порівняно із об'ємом контейнера 1 (15000 мл), збурення, викликані поверненням розчину назад у контейнер 1, не були зафіксовані.

2.2.2. Дослідження міграції мінеральних добрив за умови періодичного зволоження ґрунтового середовища

Представлену на рис. 2.4 лабораторну установку використовували для дослідження міграції мінеральних добрив вглиб ґрунтового середовища під час здійснення періодичних поливів середовища. Дослідження проводили шляхом внесення мінеральних добрив у поверхневий шар ґрунтового середовища і здійснення періодичних поливів ґрунтового середовища в залежності від кількості опадів, які випадають протягом вибраного для дослідження місяця [12]. Для визначення кількості добрив, які продифундували крізь шар ґрунту, відбирали фільтрат із збірної ємності 4. У якості ґрунтового середовища використовували піщане і суглинкове ґрунтове середовище.

У ємність 1 завантажували ґрунтове середовище 2 певної глибини (20 см), яке розміщували на перфорованій перегородці 3. З мірного баку 9 за допомогою крану 8 у дощувальну установку 7 подавали наперед визначену кількість води для здійснення поливу ґрунтового середовища (кількість води для поливу ґрунтового середовища брали згідно з метеорологічними даними випадання атмосферних опадів за місяць травень для Львівської області). Після поливу ґрунтового середовища фільтрат, який пройшов через ґрунт, збирали у збірній ємності для фільтрату 4. Зібраний фільтрат за допомогою крану 5 відбирали у мірну ємність 6 і проводили його аналіз.

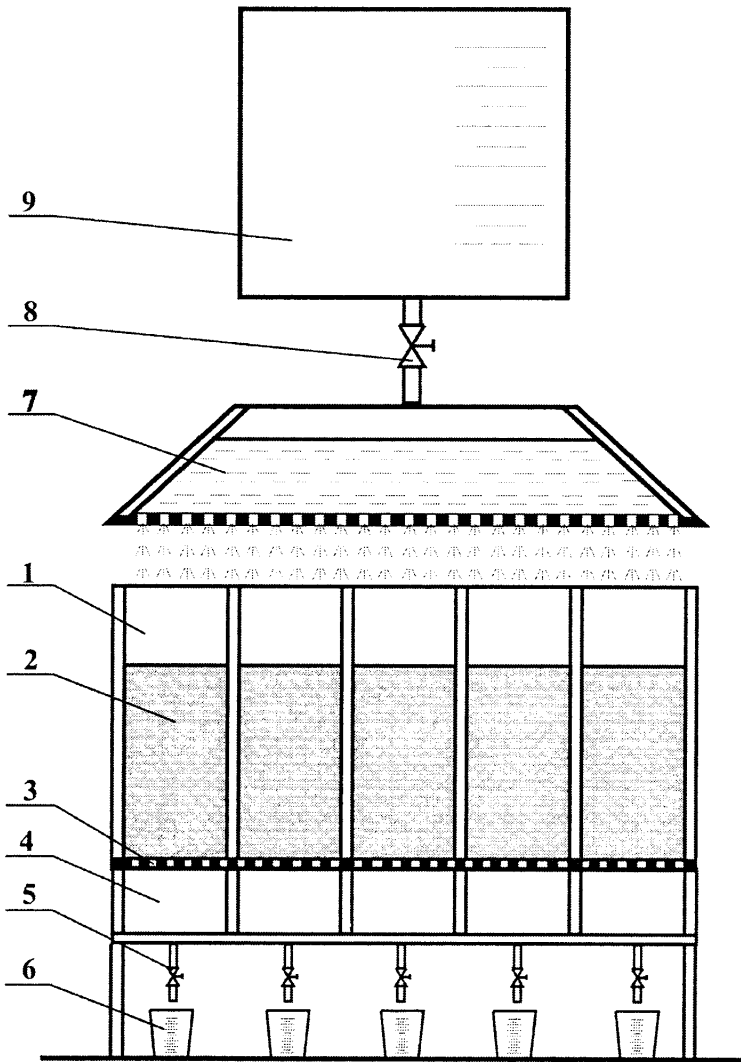


Рис.2.4. Схема експериментальної установки для дослідження міграції мінеральних добрив за умови періодичного зволоження ґрунтового середовища:

- 1 – ємність для завантаження ґрунтового середовища; 2 – ґрунтове середовище;
 3 – перфорована перегородка; 4 – збірна ємність для фільтрату; 5 – кран для відбору проб фільтрату; 6 – мірна ємність; 7 – дощувальна установка;
 8 – кран для подачі води у дощувальну установку; 9 – мірний бак

2.3. Методики дослідження міграції компонентів добрив у навколишньому середовищі

2.3.1. Дослідження міграції компонентів добрив у довкіллі за стаціонарних умов

Дослідження міграції компонентів мінеральних добрив у зернистому середовищі вертикальним профілем проводили з гранульованими мінеральними добривами, а саме з аміачною селітрою.

Під час проведення експериментальних досліджень у ємність глибиною 0,24 м поміщали піщаний ґрунт (висушений до постійної маси, пористістю 0,4), і створювали фіксовану вологість зернистого середовища, а саме 40%. Ємність на час проведення досліджень герметично закривали для підтримання постійної вологості середовища. Дослідження проводили на експериментальній установці приведений у розділі 2.2.1 (рис.2.2).

Кількість мінеральних добрив, які вносили у поверхневий шар ємності, розраховували згідно з нормами внесення добрив [4, 21]. Гранульовані добрива розчиняли у невеликій кількості дистильованої води для рівномірного розподілу добрив у поверхневому шарі. Через певні фіксовані проміжки часу за допомогою іономіру визначали концентрацію у поверхневому шарі середовища, а також міграцію добрив через кожні 8см від поверхні. Для визначення концентрації на кожній глибині ємності відбирали по 3 проби по колу ємності, які після аналізу повертали назад у експериментальну установку. Для подальших розрахунків використовували усереднене значення трьох проб. Для забезпечення вирівнювання концентрації у ємності наступний відбір проб проводили не швидше, ніж через добу.

Аналогічно проводили експериментальні дослідження у суглинковому середовищі.

Визначення концентрації іонів NO_3^- іонометричним методом.

Іонометричний метод полягає у визначенні нітратів у аналізованому розчині вимірюванням їх концентрації за допомогою іоноселективного електроду [149-153]. Для проведення аналізу застосовували іономір моделі И160-М з похибкою вимірювання не більше 5 мВ ($0,05 pNO_3^-$). Вимірювання концентрації іону нітрату проводили за допомогою електроду ЭЛИС – 121NO₃. Перед роботою прилад попередньо калібрували за методикою приведенною у паспорті приладу.

2.3.2. Дослідження міграції компонентів мінеральних добрив у довкіллі під час періодичного зволоження ґрунтового середовища

Для проведення досліджень використовували два види зернистого середовища, а саме піщаний ґрунт (пористістю 0,4) та суглинковий ґрунт.

У ємності з певним об'ємом поміщали піщаний та суглинковий ґрунти глибиною 20 см. У поверхневий шар ґрунту вносили гранульовані і капсульовані мінеральні добрива. Добрива вносили згідно з нормами приведеними в [4, 21]. Як добрива використовували амонійну селітру, а як плівкоутворювальний розчин для капсулювання – розчин полістиролу з додаванням 15% легкорозчинної кристалічної речовини, у нашому випадку це амонійна селітра. Покриття частинок проводили згідно з методикою приведенною у розділі 2.4.1.

Для визначення вимивання добрив із 20см шару моделювали опади у кількості згідно з метеорологічними даними по Львівській області [12]. Для досліджень вибрали місяць травень. Згідно з даними загальна кількість опадів за травень складає 70 мм. Розбивши ці опади по декадах, проводили полив середовища через певні проміжки часу, моделюючи випадання опадів протягом місяця. На час досліджень установку герметично закривали для усунення

випаровування рідини із поверхневого шару ґрунту. Дослідження проводили на лабораторній установці, схема якої зображена на рис. 2.4 (розділ 2.2.2). Ця установка дає можливість відбирати проби води, яка профільтровується через шар зернистого матеріалу. Концентрацію іонів NO_3^- у фільтраті визначали за допомогою іономіру.

2.4 Дослідження застосування капсульованих мінеральних добрив

2.4.1. Експериментальна установка для капсулювання частинок

У процесі проведення експериментальних досліджень використовували гранульовані кулясті частинки амонію нітрату діаметром 4 мм, які покривали нерозчинними полімерними плівками.

Як полімерне покриття використовували 4% ацетоновий розчин полістиролу, а також 4%-ий спиртово-ацетоновий розчин ацетилфталілцелюлози (АФЦ), у співвідношенні 96%-го етилового спирту до ацетону 1:4. Капсулювання частинок здійснювали як чистим полімером, так і з додаванням легкорозчинної кристалічної речовини до складу полімеру. Для забезпечення рівномірності покриття частинок полімерним розчином використовували апарат з псевдозрідженим шаром (рис. 2.5).

Установка складається з продуктового резервуару 1 циліндричного типу, всередині якого вмонтовано газорозподільну решітку 2 разом з пневматичною форсункою 3. Нагріте повітря нагнітається в апарат вентилятором 4 через калорифер 5. Заданий температурний режим підтримується автоматично за допомогою термопари 6 і вимірювального пристрою 7. Витрата повітря контролюється за допомогою похилого дифманометра 8, під'єданого до трубки Піто. Плівкоутворювальний розчин з мірника 9 насосом-дозатором 10

подається до розпилювальної форсунки 3. Розпилення розчину забезпечується стисненим повітрям, що поступає з компресора 11. Контроль його витрати здійснюється ротаметром 12. Температура на виході із апарату вимірюється термопарою 13. Процес покривання частинок здійснювали за робочої температури 305 – 315К, числі псевдозрідження 2,5 – 3,0 та інтенсивності зрошення розчином полімеру 0,0024 м³/(с кг).

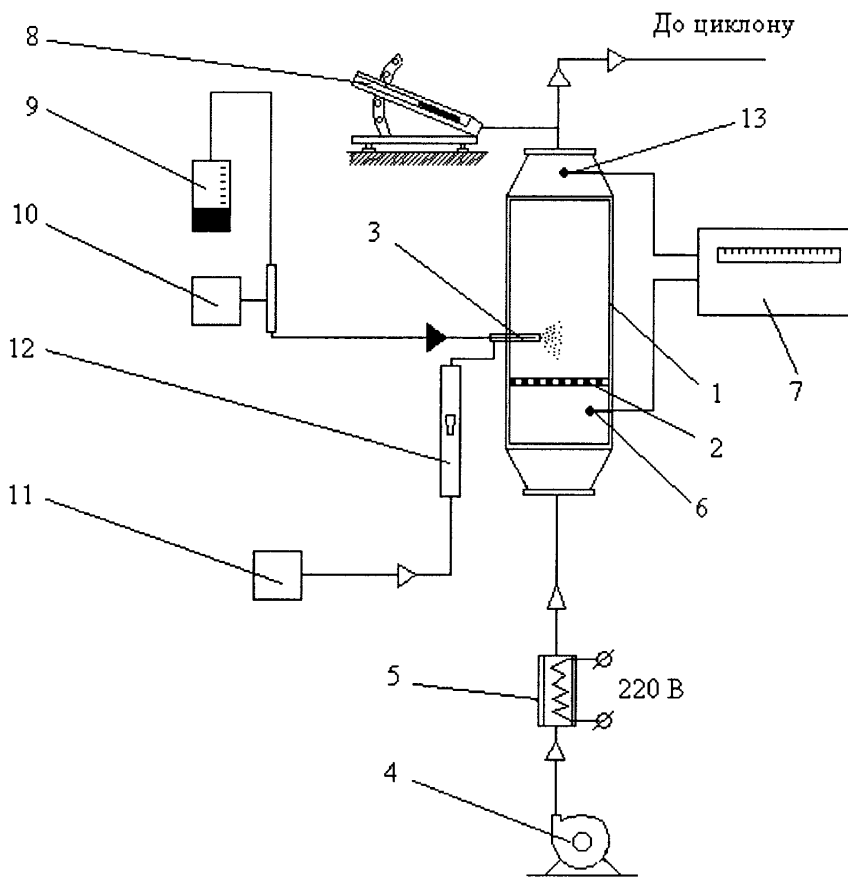


Рис.2.5. Схема експериментальної установки для нанесення плівкових покриттів на тверді частинки:

- 1 – продуктивний резервуар; 2 – газорозподільна решітка;
- 3 – форсунка; 4 – вентилятор; 5 – калорифер; 6 – термопара;
- 7 – вимірювальний пристрій; 8 – дифманометр; 9 – мірник;
- 10 – насос-дозатор; 11 – компресор; 12 – ротаметр; 13 – термопара

За допомогою вище наведеної методики вдалося виготовити капсульовані частинки кулястої форми з однорідним покриттям товщиною від 10 до 100 мкм. Робочу камеру апарату завантажували частинками загальною масою 0,25 кг, подавали повітря з швидкістю 3,6 м/с, встановлювали необхідний температурний режим та здійснювали введення плівкоутворювального розчину насосом – дозатором 10 до розпилювальної форсунки 3. Процес капсулювання тривав до отримання оболонки необхідної товщини. Розрахунок тривалості покриття частинок здійснювали за методикою, приведеною в [73, 154].

2.4.2. Методики дослідження вивільнення компонентів капсульованих добрив у докiлля в залежності від рН середовища та вмісту легкокорозчинної кристалічної речовини у полімерному покритті

Дослідження впливу водневого показника середовища на проникність оболонки капсульованих частинок проводили на частинках амоній нітрату кулястої форми, які були покриті ацетилфталілцелюлозною оболонкою [73, 77, 155, 156].

Для проведення експериментальних досліджень попередньо виготовлені капсульовані частинки поміщали у рідинне середовище з рН від 1 до 13. Об'єм середовища вибирали достатньо великим, щоб концентрація вивільненої речовини із частинки була значно меншою від концентрації насичення розчину. У нашому випадку це становило 500 мл.

Кислотність середовища в інтервалі рН від 1 до 6 створювали за допомогою соляної кислоти (HCl), нейтральне – дистильованою водою, а лужне середовище в інтервалі рН від 8 до 13 – за допомогою розчину гідроксиду натрію (NaOH). Досліди проводили до повного вивільнення цільового компоненту із капсульованої частинки. Аналіз відібраних проб проводили за допомогою іономіру.

Для дослідження впливу домішок легкокорозивної кристалічної речовини на зміну коефіцієнту дифузії полімерної оболонки використовували частинки амонію нітрату (амонійної селітри) з діаметром частинок $d = 4 \text{ мм}$, покриті нерозчинною полімерною плівкою, до складу якої вводили дрібнокристалічний амоній нітрат у кількостях 1, 5, 10, 15, 20, 25 та 30% від маси полімеру. Для порівняння було створено частинки мінеральних добрив покриті чистим полімером. Як полімерне покриття використовували полістирол.

Нанесення покриття здійснювалося згідно з розділом 2.4.1 розділу 2.

Під час проведення експериментальних досліджень капсульовані частинки поміщали у ємність об'ємом 500 мл, куди заливали дистильовану воду. Через певні проміжки часу капсульовану частинку обережно виймали із ємності, а досліджуваний розчин ретельно перемішували для вирівнювання концентрації. Після того проводили відбір проб із кожної ємності. Пробу аналізували на іономірі для визначення вмісту нітратного іону у досліджуваному розчині. Усі відібрані проби після аналізу повертали назад у ємність, куди поміщали попередньо витягнуту капсульовану частинку для подальшого вивільнення мінерального добрива із капсули. Досліди поводили протягом 30 діб.

2.5. Оцінка похибок вимірювання

Експериментальні дослідження проникнення компонентів гранульованих та капсульованих мінеральних добрив вертикальним профілем ґрунтового середовища, а також регулювання швидкості вивільнення компонентів добрив із капсул проводили з використанням різного роду вимірювальної техніки. Точність визначення величин в ході проведення експериментальних досліджень, залежить від точності вимірювання і визначається похибкою геометричних параметрів, а також особливостей процесу вивільнення

компонентів добрив із полімерної оболонки у навколишнє середовище та проникнення добрив вглиб ґрунтового середовища.

Похибки вимірювання поділяють на два види: випадкові і системні. За рахунок проведення серії повторних експериментальних досліджень проводилось згладжування впливу випадкових похибок на отримані результати.

Типові системні похибки виникають в результаті [157]:

- недосконалості вимірювальної апаратури, яка використовується в ході проведення експериментальних досліджень;
- впливу навколишнього середовища;
- недосконалості методу вимірювання тощо.

Порядок оцінки похибок експериментальних досліджень: інструментальні похибки (похибки прямих вимірювань); похибки оцінювання похідних величин (похибки опосередкованих вимірювань); похибки методу вимірювання [158].

Інструментальні похибки. Для визначення маси амонійної селітри, діаметру частинок, часу, об'єму розчину, товщини плівки, концентрації нітратного іону в розчині використовували прямі вимірювання. Межа допустимих похибок прямих вимірювань залежить від класу точності приладу і значення величини, яка вимірюється. Під час визначення відносної похибки приймали до уваги верхнє і нижнє значення вимірювальних величин.

Маса амонійної селітри визначалася на аналітичній вазі з похибкою вимірювання $\pm 0,001$ г. Діаметр частинок вимірювали за допомогою штангенциркуля з точністю 0,1 мм, товщину полімерного покриття за допомогою мікрометра – 0,01 мм. Максимальна похибка під час вимірювання часу за допомогою секундоміру складає 0,1 с. Об'єм розчину вимірювали за допомогою мірної ємності з точністю від 0,01 до 0,5 мл залежно від кількості розчину, який використовується. Концентрацію нітратного іону вимірювали за допомогою іономіру моделі И160-М з точністю вимірювання 0,05 pNO_3^- (табл. 2.1). Робота на приладі здійснювалась згідно з інструкцією з експлуатації.

Таблиця 2.1.

Межі можливих похибок вимірювання [158-163]

Вимірювана величина		Допустима похибка	
Назва	Позначення	Абсолютна	Відносна
Час, с	τ	0,1	$0,1 / 600 = 1,667 \cdot 10^{-4}$
			$0,1 / 2,592 \cdot 10^6 = 3,86 \cdot 10^{-8}$
Діаметр, мм	d	0,1	$0,1 / 2 = 0,05$
			$0,1 / 15 = 0,007$
Товщина плівки, мм	δ	0,01	$0,01 / 10 = 1 \cdot 10^{-3}$
			$0,01 / 100 = 1 \cdot 10^{-4}$
Вага, г	G	0,001	$0,001 / 0,5 = 2 \cdot 10^{-3}$
			$0,001 / 5 = 2 \cdot 10^{-4}$
Об'єм, м ³	V	$0,01 \cdot 10^{-6}$	$0,01 \cdot 10^{-6} / 10 = 1 \cdot 10^{-9}$
		$0,5 \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{-6} / 250 = 2 \cdot 10^{-9}$
Концентрація NO_3^- (прилад іономір моделі И160-М)	C	0,05 pNO_3^-	$0,05 / 0,5 = 0,1$
			$0,05 / 5 = 0,01$

Похибки оцінювання похідних величин. Середньоквадратичне відхилення розрахункових значень від експериментально отриманих визначали за формулою [158, 159]:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n-1}}$$

Відносну похибку між розрахованими і експериментальними значеннями визначали за формулою:

$$\Delta = \left| \frac{X_e - X_m}{X_e} \right|$$

Висновки до другого розділу

1. Приведено характеристику складного об'єкту дослідження, що поєднує одночасно ґрунт, воду та мінеральне добриво.
2. Створено дві експериментальні установки для моделювання процесу міграції азотних мінеральних добрив в умовах:
 - (а) постійної вологості ґрунтового середовища;
 - (б) під час випадання атмосферних опадів.
3. Розроблено методики для проведення експериментальних досліджень міграції мінеральних добрив вертикальним ґрунтовим профілем у стаціонарних умовах та під час періодичного зволоження середовища.
4. Розроблено методики для проведення експериментальних досліджень застосування та регулювання вивільнення цільового компоненту із капсульованих добрив і описано експериментальну лабораторну установку для капсулювання твердих частинок:
 - (а) дослідження вивільнення компонентів із капсульованих добрив в залежності від водневого показника середовища;
 - (б) дослідження вивільнення компонентів із капсульованих добрив в залежності від вмісту легкорозчинної кристалічної речовини у складі полімерного покриття.

Основні результати опубліковані у наступних працях [164-166].

РОЗДІЛ 3

ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ ПРОГНОЗУВАННЯ МІГРАЦІЇ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ У ҐРУНТОВОМУ СЕРЕДОВИЩІ (МАТЕМАТИЧНІ МОДЕЛІ)

3.1 Постановка проблеми

Мінеральні добрива, які широко застосовуються у сільському господарстві, приносять не лише позитивний ефект у випадку засвоєння їх компонентів рослинами для отримання великих врожаїв. Частина компонентів добрив проникає крізь ґрунтове середовище у глибинні горизонти і у підземні води, а частина змивається поверхневими водами у наземні водні об'єкти. Якщо засвоєння добрив кореневою системою рослин відбувається періодично (лише в період вегетації), то проникнення компонентів добрив в глиб ґрунтового середовища відбувається постійно не залежно від кліматичних умов регіону, типу середовища і присутності рослин. Хоча цей процес, залежно від вище перерахованих факторів, проходить із різною швидкістю і в різних масштабах, це створює постійне повільне забруднення нижніх шарів ґрунтового середовища. На відміну від техногенних небезпек, які виникають раптово за короткий період часу і приводять до катастрофічних змін у природному середовищі, екологічні небезпеки проявляються через тривалий період часу в результаті накопичення забруднення на певній території навколишнього природного середовища за довгий період часу.

Математичне прогнозування процесу міграції компонентів добрив дає змогу оцінити і вжити заходів до попередження забруднення ґрунтового середовища. В першу чергу, це стосується переміщення вертикальним профілем ґрунту нітратів, які не поглинаються ґрунтовым поглинальним комплексом і легко переносяться з ґрунтовым розчином у глибинні горизонти, і, як наслідок, забруднюють басейни підземних вод, одне з джерел питної води.

взом з тим відбувається постійне перенесення інших не менш шкідливих забруднюючих речовин, які мають здатність накопичуватися у ґрунтовому середовищі, переноситися на великі відстані, змінювати властивості ґрунтів, перетворювати ґрунти на непридатні до сільськогосподарського та іншого застосування.

По глибині ґрунтового середовища процеси переміщення компонентів добрив відбуваються по-різному, тому умовно ґрунт можна розділити на 2 шари.

Перший – це шар, де розміщується коренева система рослин ($z_0 \approx 60$ см). у даному випадку, відбуваються наступні процеси міграції компонентів добрив:

- 1) Молекулярною дифузією у періоди між випаданням атмосферних опадів.
- 2) Вимиванням компонентів мінеральних добрив атмосферними опадами, тобто фільтруванням дощової води через шар ґрунту.

Згідно з літературними даними існує наступний розподіл кореневої системи рослин (табл. 3.1) [167-170].

Таблиця 3.1.

Розподіл кореневої системи рослин по глибині

Глибина ґрунту, см	% розподіл кореневої системи
0-20	57
20-40	24
40-60	22
60-80	5
80-100	3

Основна маса коренів сільськогосподарських культур розміщується у дуже невеликому шарі ґрунту, що обмежує можливості поглинання внесених речовин рослинами. Основну функцію поглинання ґрунтового розчину виконують кореневі волоски. Зона їх розміщення складає кілька сантиметрів,

довжина сягає 0,2-1 см, а діаметр \approx 12-20 мкм, але їх кількість на 1 мм² складає кількості штук. Наприклад, якщо взяти для жита: загальна поверхня його коренів становить 237 м², в тому числі всисна активна зона складає 60 м² [168, 170-173]. За рахунок цього, коренева система може засвоїти певну визначену кількість ґрунтового розчину ($q_{\text{рос}}$).

Під час внесення мінеральних добрив у ґрунт відбувається їх швидке розчинення. У цьому випадку проходить перерозподіл добрива у ґрунті: частина добрива розподіляється між коренями рослин, яка далі засвоюється ($q_{\text{рос}}$), а частина ($q_{\text{мігр}}$) за рахунок молекулярної дифузії переміщується вниз по профілю ґрунту. Можна припустити, що $q_{\text{мігр}} > q_{\text{рос}}$. Оскільки засвоєння компонентів добрив рослинами є однаковим за сталих фізичних параметрів середовища (температура, вологість тощо), то проникнення добрив у глиб ґрунту буде визначатися властивостями ґрунтового середовища.

Під час випадання атмосферних опадів процес проникнення компонентів добрив за рахунок молекулярної дифузії замінюється процесом просочування або фільтрації. У цьому випадку цей процес лімітується коефіцієнтом водопроникності або фільтрації ґрунту (K_{ϕ}). Чим більша водопроникність ґрунту, тим інтенсивніше будуть вимиватися добрива за одне випадання опадів і тим менше їх буде засвоюватися.

Другий – це шар ґрунтового середовища, де відсутнє засвоєння речовин рослинами ($z > z_0$).

Під час випадання опадів кількість води, яка проникає у глиб ґрунту, лімітується інтенсивністю випадання опадів, тобто кількістю води, яка просочується у ґрунт, зволоженістю ґрунту, здатністю частинок ґрунтового середовища поглинати воду тощо. Тому у переважній більшості у нижніх шарах ґрунту переважає процес молекулярної дифузії. Цей шар ґрунту є постійно зволеним, що створює сприятливі мови для безперервного проходження процесу міграції.

З метою попередження і прогнозування забруднення ґрунтового середовища по вертикальному профілі та басейнів підґрунтових вод представлено розроблені нами математичні моделі, які дають змогу прогнозувати міграцію забруднень у ґрунті на різних глибинах і за різних ґрунтово-кліматичних умов.

Міграція компонентів добрив під час випадання атмосферних опадів та за їх відсутності. Розглядаються процеси молекулярної і конвективної дифузії компонентів добрив в часі по профілю ґрунтового середовища. Під час випадання опадів забезпечується швидке вимивання компонентів добрив із родючого шару за рахунок просочування води крізь ґрунтове середовище, що веде за собою швидке переміщення за рахунок конвективної дифузії не поглинутих рослинами і ґрунтовим поглинальним комплексом речовин. Процес лімітується величиною та інтенсивністю атмосферних опадів. Процес міграції за відсутності опадів забезпечується проникненням компонентів добрив за рахунок молекулярної дифузії, що відбувається постійно.

Міграція компонентів добрив в умовах вегетації рослин, коли йде засвоєння речовин рослинами, тобто у весняно-літній період, коли внесені мінеральні добрива поглинаються рослинами для підтримання їх життєдіяльності. Засвоєння добрив рослинами лімітується вбирною здатністю коренів і потребою рослин. Досліджували також процеси міграції добрив за відсутності вегетації, коли компоненти добрив проникають нижче кореневої системи, де стають потенційними забрудниками ґрунтового середовища. Це явище спостерігається в осінньо-зимовий період або на полях з відсутньою рослинністю, які були залишені поза сільськогосподарським виробництвом.

Міграція компонентів добрив за умови підтримання у поверхневому шарі ґрунту постійної концентрації (під час розчинення твердої фази) та під час зменшення поверхневої концентрації компоненту по завершенні розчинення.

Для наведених вище поділів формулюємо математичні моделі у вигляді системи диференціальних рівнянь та проводимо їх аналітичний розв'язок, який уможлиблює:

- Визначення концентраційного поля в ґрунтовому середовищі по глибині (одномірне поле) та в часі;
- Визначення масового потоку компонентів мінеральних добрив з поверхневого ґрунтового шару у глиб середовища;
- Прогнозування шляхів зменшення проникнення забрудників у підземні водні горизонти.

3.2. Молекулярна дифузія компонентів мінеральних добрив за умови відсутності атмосферних опадів і вегетації рослин у випадку $C_n = const$

Представлена математична модель міграції мінеральних добрив у ґрунтовому середовищі за відсутності атмосферних опадів і вегетації рослин за умови постійної концентрації у поверхневому шарі ґрунту. Ця умова виконується під час внесення мінеральних добрив у передпосівний період, коли відсутні рослини, а кількість добрив, яка проникає в глиб ґрунтового середовища, є достатньо малою, що не призводить до зміни поверхневої концентрації. Дана модель відповідає також періоду розчинення мінерального добрива у поверхневому ґрунтовому середовищі за умови вологого ґрунту. Математична модель представляється системою рівнянь, які описують міграцію добрив у ґрунтовому середовищі:

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial \tau} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} & (3.1) \\ C(z=0, \tau) = C_{n0} & (3.2) \\ C(\infty, \tau) = 0 & (3.3) \\ \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=\infty} = 0 & (3.4) \end{cases}$$

де C – концентрація речовини (мінеральних добрив) у будь-який момент часу τ на будь-якій відстані від поверхні ґрунтового середовища z , $\text{кг}/\text{м}^3$; τ – час, с ; D – коефіцієнт молекулярної дифузії у вологому ґрунтовому середовищі, $\text{м}^2/\text{с}$; z – відстань від поверхні ґрунтового середовища, м , C_{n0} – концентрація речовини на поверхні ґрунтового середовища у початковий момент часу τ , $\text{кг}/\text{м}^3$.

Диференціальне рівняння (3.1) описує зміну концентрації у просторі і часі, причому відносно простору маємо лише зміну у одному (вертикальному) напрямі, тобто одномірне концентраційне поле. Диференціальне рівняння молекулярної дифузії доповнене початковими умовами (3.2), граничними умовами (3.3) та умовою симетрії (3.4). Приймаємо, що фізико-хімічні властивості ґрунту залишаються незмінними до глибини z .

Розв'язок системи рівнянь оснований на перетвореннях Лапласа. У цьому випадку рівняння (3.1) у зображеннях представляється у вигляді залежностей:

$$C_L''(z, s) - \frac{s}{D} \cdot C_L(z, s) = 0 \quad (3.5)$$

$$C_L(z, s) = A_1 \cdot e^{\sqrt{\frac{s}{D}} \cdot z} + B_1 \cdot e^{-\sqrt{\frac{s}{D}} \cdot z} \quad (3.6)$$

де A_1 , B_1 – коефіцієнти, s – оператор Лапласа.

Якщо відстань від поверхні ґрунтового середовища є дуже великою, тобто $z \rightarrow \infty$, тоді значення $e^{\sqrt{\frac{s}{D}} \cdot z} = \infty$ у рівнянні (3.6) і відповідно коефіцієнт A_1 буде рівний 0.

Граничні умови у перетвореннях мають вид:

$$C_L'(\infty, s) = 0 \quad (3.7)$$

$$C_L(0, s) = \frac{C_{n0}}{s} \quad (3.8)$$

Згідно з вище приведеними залежностями постійну B_1 знаходимо з рівнянь (3.6) і (3.8):

$$\frac{C_{n0}}{s} = B_1 \quad (3.9)$$

Підставляємо значення B_1 у рівняння (3.6) і отримуємо диференціальне рівняння дифузійного перенесення у перетвореннях:

$$C_L(z, s) = \frac{C_{n0}}{s} \cdot e^{-\sqrt{\frac{s}{D}} \cdot z} \quad (3.10)$$

Розв'язок системи рівнянь для визначення розподілу концентрації у ґрунтовому середовищі у будь-який момент часу буде мати наступний вид:

$$\frac{C(z, \tau)}{C_{n0}} = \operatorname{erfc} \frac{k}{2 \cdot \sqrt{\tau}} = 1 - \operatorname{erf} \frac{k}{2 \cdot \sqrt{\tau}} \quad (3.11)$$

де $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^x e^{-y^2} \cdot dy$ – функція похибок [174]; $\frac{z}{\sqrt{D}} = k$.

Розв'язок математичної моделі дає змогу визначити час за який компоненти мінеральних добрив промігрують до глибини z_0 , де відсутнє засвоєння добрив рослинами, тобто глибини, де добрива стають забрудниками ґрунтового середовища.

Використавши число Фур'є $Fo = \frac{D \cdot \tau}{z^2}$, що характеризує нестационарність процесу, рівняння (3.11) можна записати у безрозмірній формі:

$$\frac{C(z, \tau)}{C_{n0}} = 1 - \operatorname{erf} \frac{1}{2 \cdot \sqrt{Fo}} \quad (3.12)$$

Згідно з поданими даними у підрозділі 3.1, основна маса кореневої системи рослин розташовується на глибині до 60 см. Таким чином можемо прийняти, що у нашому випадку $z_0 = 0,6$ м. Проводимо розрахунки по визначенню часу переміщення мінеральних добрив за допомогою молекулярної дифузії до глибини 0,6 м.

Виходячи із рівняння (3.12) можна визначити час, коли на глибині $z_0 = 0,6$ м з'явиться певна концентрація мінерального добрива.

Наприклад, візьмемо, що $\frac{C}{C_{n0}} = 0,0001$. Це відповідає концентрації, яку можливо визначити експериментально і яка є нижчою від гранично допустимої концентрації та не несе загрози водному середовищу. У цьому випадку приймаємо $z_0 = 0,6$ м, а коефіцієнт молекулярної дифузії $D = 7,065 \cdot 10^{-10} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$ (цей коефіцієнт дифузії взято із експериментальних досліджень, які наведені у 4 розділі).

$$\text{Значення числа Фур'є } Fo = \frac{7,065 \cdot 10^{-10}}{0,6^2} \cdot \tau = 1,9625 \cdot 10^{-9} \cdot \tau.$$

Для того, щоб отримати $\frac{C}{C_{n0}} = 0,0001$ необхідно щоб $\frac{1}{2 \cdot \sqrt{Fo}} = 2,75$.

$$\sqrt{Fo} = \frac{1}{2 \cdot 2,75} = \frac{1}{5,5} = 0,1818182;$$

$$Fo = (0,1818182)^2 = 0,033058;$$

$$Fo = 0,033058 = 1,9625 \cdot 10^{-9} \cdot \tau;$$

$$\tau = \frac{0,033058}{1,9625 \cdot 10^{-9}} = 1,68448 \cdot 10^7 \text{ c} = 4679,11 \text{ год} = 194,96 \text{ діб}.$$

Отже, згідно з вище приведеним розрахунком через 195 діб мінеральні добрива продифундують до глибини, де відсутнє поглинання речовин кореневою системою, за умови лише молекулярного перенесення. Очевидно, що дифузія на цій глибині не припиниться і забруднюючі субстанції і надалі будуть забруднювати нижні шари ґрунтового середовища.

Згідно з рівнянням (3.12) можемо теоретично розрахувати вертикальний розподіл концентрації, що відповідає різним значенням часу. Ці теоретичні розрахунки, виконані комп'ютерним способом, наведено на рис. 3.1, у вигляді залежності відносної концентрації C/C_{n0} на відстані z від поверхні ґрунту для різних проміжків часу τ . Концентрація C_{n0} відповідає значенню $1,38 \text{ кг/м}^3$ (дана концентрація визначена нами експериментально і приведена у 4 розділі).

Враховуючи, що концентрація азотних мінеральних добрив з часом по глибині ґрунту збільшується, очевидно, що через певний проміжок часу ця концентрація буде перевищувати гранично допустиму концентрацію нітратів у ґрунті, яка згідно з літературними даними складає 130 мг/дм^3 [141]. Значення

відносної концентрації $\frac{0,13}{1,38} = 0,0942$ наведено на графіку (рис.3.2) у вигляді прямої вертикальної лінії 1 як максимально допустиме, що дає змогу оцінити можливість забруднення ґрунтового середовища нітратами, коли відсутнє поглинання частини добрива кореневою системою рослин.

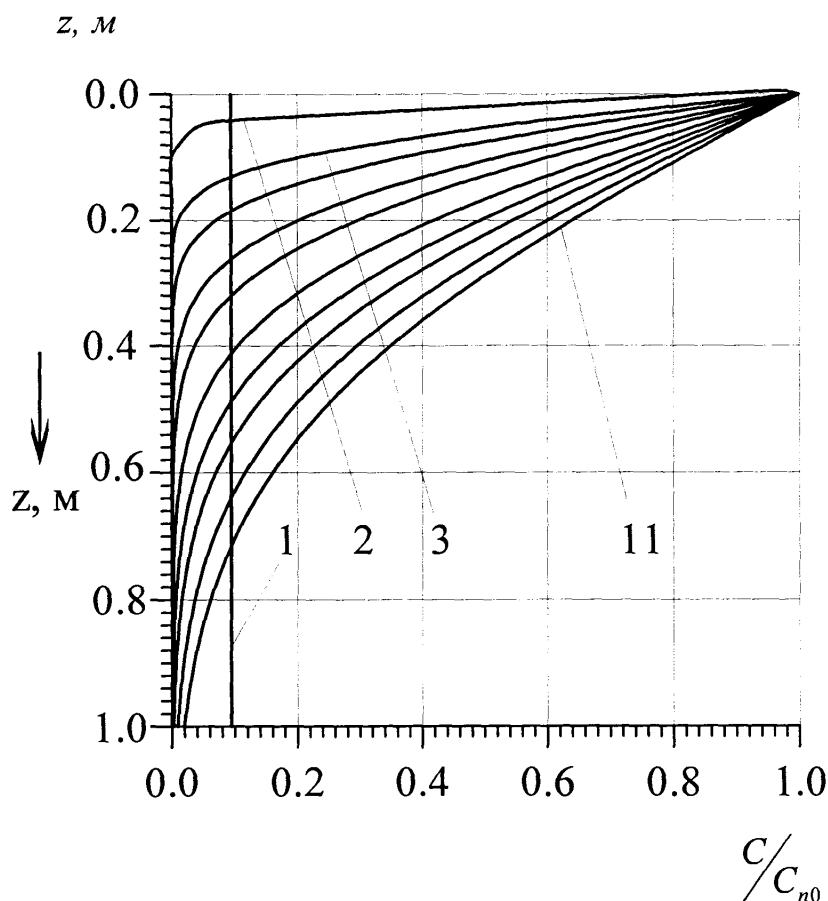


Рис. 3.1. Розподіл концентрації мінеральних добрив по глибині в часі у випадку

$$C_n = const :$$

1 – межа гранично допустимої концентрації нітратів у ґрунті, 2 – 5 діб, 3 – 50, 4 – 100, 5 – 200, 6 – 300, 7 – 500, 8 – 700, 9 – 900, 10 – 1200, 11 – 1500

Наприклад, на глибині 0,2 м від поверхні ґрунтового середовища перевищення концентрації буде спостерігатися вже через 50 діб, а на глибині 0,6 м – через 1200 діб. Однак за рахунок того, що процес молекулярної дифузії

є безперервним, він буде продовжуватися постійно до вирівнювання концентрації по всій глибині ґрунтового середовища, що веде за собою забруднення ґрунту нітратами, а, як наслідок, і підземних водних горизонтів.

3.3. Міграція компонентів мінеральних добрив за умови засвоєння частини мінерального добрива рослинами у випадку $C_n = const$

Представлена математична модель міграції мінеральних добрив у ґрунтовому середовищі за умови засвоєння рослинами частини мінерального добрива і за умови постійної концентрації у поверхневому шарі ґрунту. Ця умова виконується під час внесення мінеральних добрив на початковому періоді вегетації рослин, коли кількість добрив, яка вноситься, розрахована на тривалий період застосування, а кількість добрив, яка поглинається кореневою системою рослин і проникає в глиб ґрунтового середовища, є достатньо малою, що не призводить до зміни поверхневої концентрації. Дана математична модель представляється системою рівнянь, які описують міграцію добрив у ґрунті:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C}{\partial \tau} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - q \end{array} \right. \quad (3.13)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C(z = 0, \tau) = C_{n0} \end{array} \right. \quad (3.14)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C(\infty, \tau) = 0 \end{array} \right. \quad (3.15)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=\infty} = 0 \end{array} \right. \quad (3.16)$$

де C – концентрація речовини (мінеральних добрив) у будь-який момент часу τ на будь-якій відстані від поверхні ґрунтового середовища z , $кг/м^3$; τ – час, с;

D – коефіцієнт молекулярної дифузії, $м^2/с$; z – відстань від поверхні

грунтового середовища, m ; q – поглинання мінеральних добрив рослинами з одиниці об'єму середовища за одиницю часу, $\frac{кг}{м^3 \cdot с}$.

Величина q представляє собою стік дифундуючого компоненту, а рівняння (3.13) є з математичної точки зору диференціальним рівнянням зі стоком. Значення q вибирається на основі середньостатистичних величин засвоєваних мінеральних добрив рослинами, які наводяться в агротехнічній літературі, наприклад, [12, 21, 175].

Розв'язок системи рівнянь оснований на перетвореннях Лапласа. У цьому випадку рівняння (3.13) у перетвореннях представляється у вигляді залежностей:

$$s \cdot C_L(z, s) - 0 = D \cdot C_L''(z, s) - \frac{q}{s} = 0 \quad (3.17)$$

Поділивши обидві частини рівняння на D , отримаємо:

$$C_L''(z, s) - \frac{s}{D} \cdot \left[C_L(z, s) - \frac{0}{s} + \frac{q}{s^2} \right] = 0 \quad (3.18)$$

$$C_L(z, s) - \frac{0}{s} + \frac{q}{s^2} = A_1 \cdot e^{\sqrt{\frac{s}{D}} \cdot z} + B_1 \cdot e^{-\sqrt{\frac{s}{D}} \cdot z} \quad (3.19)$$

де A_1, B_1 – коефіцієнти.

Якщо відстань від поверхні ґрунтового середовища є дуже великою, тобто $z \rightarrow \infty$, тоді коефіцієнт A_1 буде рівний 0, оскільки значення $e^{\sqrt{\frac{s}{D}} \cdot z} = \infty$.

Граничні умови у перетвореннях мають вид:

$$C_L'(\infty, s) = 0 \quad (3.20)$$

$$C_L(0, s) = \frac{C_{n0}}{s} \quad (3.21)$$

Постійну B_1 знаходимо з рівнянь (3.19) і (3.21):

$$\frac{C_{n0}}{s} + \frac{q}{s^2} = B_1 \quad (3.22)$$

Підставляємо значення B_1 у рівняння (3.19) і отримуємо диференціальне рівняння дифузійного перенесення у перетвореннях:

$$C_L(z, s) - 0 = -\frac{q}{s^2} + \frac{C_{n0}}{s} \cdot e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}z} + \frac{q}{s^2} \cdot e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}z} \quad (3.23)$$

Розв'язок системи рівнянь буде мати наступний вид:

$$C(z, \tau) = -q \cdot \tau + C_{n0} \cdot \operatorname{erfc} \frac{z}{2 \cdot \sqrt{D \cdot \tau}} + q \cdot 4 \cdot \tau \cdot i^2 \cdot \operatorname{erfc} \frac{z}{2 \cdot \sqrt{D \cdot \tau}} \quad (3.24)$$

$$\frac{C(z, \tau)}{C_{n0}} = \operatorname{erfc} \frac{z}{2 \cdot \sqrt{D \cdot \tau}} - \frac{q}{C_{n0}} \cdot \tau + \frac{q}{C_{n0}} \cdot 4 \cdot \tau \cdot i^2 \cdot \operatorname{erfc} \frac{z}{2 \cdot \sqrt{D \cdot \tau}} \quad (3.25)$$

Для спрощення одержаного рівняння (3.25) введемо безрозмірні комплекси $Fo = \frac{D \cdot \tau}{z^2}$ і $E = \frac{q \cdot z^2}{C_{n0} \cdot D}$. Безрозмірний комплекс E є мірою відношення кількості компоненту, що засвоюється кореневою системою рослин, до молекулярного дифузійного потоку.

З врахуванням вище наведеного рівняння (3.25) буде мати вид:

$$\frac{C(z, \tau)}{C_{n0}} = \operatorname{erfc} \frac{1}{2 \cdot \sqrt{Fo}} - E \cdot Fo - 4 \cdot E \cdot Fo \cdot \operatorname{erfc} \frac{1}{2 \cdot \sqrt{Fo}}$$

або

$$\frac{C(z, \tau)}{C_{n0}} = \left(1 - \operatorname{erf} \frac{1}{2 \cdot \sqrt{Fo}} \right) - E \cdot Fo \cdot \left(1 + 4 \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \frac{1}{2 \cdot \sqrt{Fo}} \right) \right) \quad (3.26)$$

Розповсюдження компонентів добрив між коренями рослин у горизонтальному і вертикальному горизонтах у ґрунтовому середовищі відбувається за рахунок молекулярної дифузії, оскільки мінеральні добрива вносяться у поверхневий шар ґрунту. Залежність (3.26) (права сторона) складається з двох частин. Перша частина $\left(1 - \operatorname{erf} \frac{1}{2 \cdot \sqrt{Fo}} \right)$ представляє собою молекулярне перенесення речовини з поверхневого шару ґрунту вглиб ґрунтового середовища. Друга частина характеризує засвоєння добрива кореневою системою рослин.

Розв'язок математичної моделі (3.26) справедливий, коли молекулярне перенесення є більшим за величину засвоєння:

$$\left(1 - \operatorname{erf} \frac{1}{2 \cdot \sqrt{Fo}} \right) > E \cdot Fo \cdot \left(1 + 4 \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \frac{1}{2 \cdot \sqrt{Fo}} \right) \right)$$

Під час розрахунків необхідно прийняти до уваги, що величина засвоєння речовин рослинами q визначається також молекулярною дифузією їх переміщення по горизонтальному профілю ґрунту і перенесенням компонентів через поверхневий шар кореневої системи. Зона всмоктування розташована у верхній частині кореня. У цій зоні корінь покритий корневими волосками, через які відбувається поглинання з ґрунту води і мінеральних речовин. Її довжина дорівнює $0,5 \div 2$ см. Засвоєння рослинами лише 50-60% добрив свідчить, що чисто молекулярна дифузія перенесення добрив є більшою, ніж засвоєння рослинами добрив за цей проміжок часу.

Засвоєння кореневою системою рослин мінеральних речовин відбувається лише в шарі $z_0 = 0,6$ м, а отже надалі обмежимося цією глибиною. Оскільки до $z_0 = 0,6$ м за рахунок молекулярної дифузії добрива продифундують приблизно за 195 діб, то під час розрахунків час, за який на цій глибині появиться добриво, буде значно більший, оскільки частина добрива буде поглинатись кореневою системою.

Визначаємо потік речовини з поверхні $j \left[\frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} \right]$. Згідно з законом Фіка [200] цей потік буде рівний:

$$j = -D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (3.27)$$

З рівняння (3.11) знаходимо градієнт концентрацій на поверхні ґрунту:

$$\frac{dC}{dz} = -C_{n0} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{z^2}{4 \cdot D \cdot \tau}} \cdot \frac{1}{2 \cdot \sqrt{D \cdot \tau}} \quad (3.28)$$

$$\frac{dC}{dz} = -\frac{C_{n0}}{\sqrt{D \cdot \tau \cdot \pi}} \cdot e^{-\frac{z^2}{4 \cdot D \cdot \tau}}$$

$$\left(\frac{dC}{dz} \right)_{z=0} = -\frac{C_{n0}}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot \tau}} \quad (3.29)$$

Отже, потік речовини з поверхні складає величину:

$$j = D \cdot \frac{C_{n0}}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot \tau}} \quad (3.30)$$

Визначений за залежністю (3.30) потік компоненту є загальним, який на глибинах, що не дорівнюють $z = 0$, під час вегетації розгалужується на два

ПОТОКИ (засвоєння рослинами та потік вглиб ґрунтового середовища). Як впливає з залежності (3.30), з часом потік зменшується (обернено пропорційно $\sqrt{\tau}$). Зменшення потоку з часом пояснюється тим, що під час зростання концентрації речовини у ґрунті зменшується градієнт концентрацій $\frac{dC}{dz}$, що викликає відповідно зменшення потоку речовини.

Згідно з рівнянням (3.30) проводимо розрахунки потоку речовини з поверхні в часі, що показано графічно на рис. 3.2. Як видно з рис. 3.2, з часом потік речовини з поверхні зменшується, що пояснюється тим, що на однаковій глибині у різні періоди часу концентрація речовини є різною (рис. 3.3) і зростає.

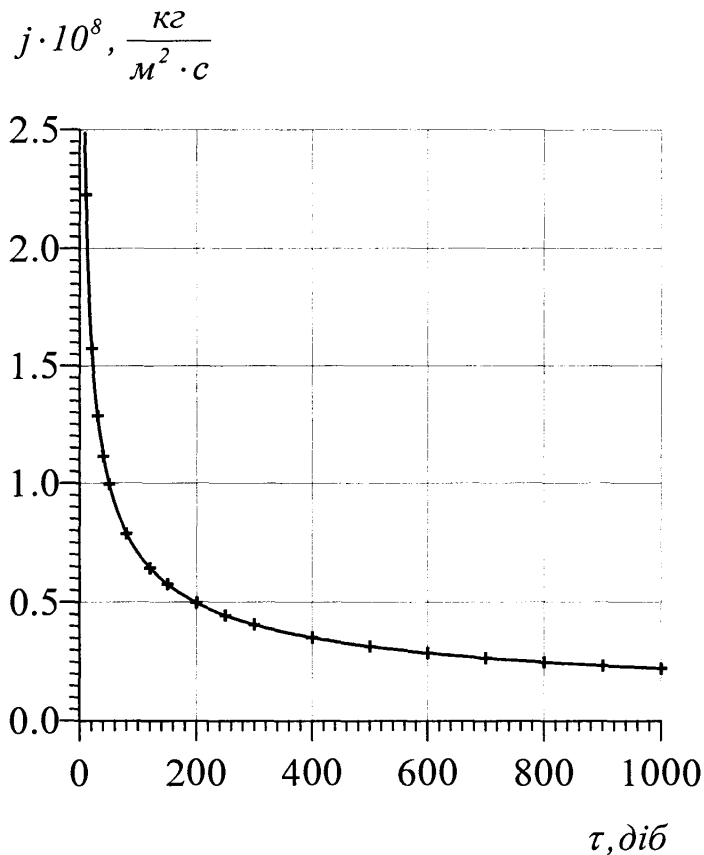


Рис. 3.2. Кінетика зміни потоку речовини з поверхні ґрунтового середовища

Вертикальний розподіл концентрації у родючому шарі ґрунту, де відбувається засвоєння речовин кореневою системою рослин, розраховували теоретично згідно з рівнянням (3.26), який графічно представили на рис. 3.3 у

вигляді залежності відносної концентрації C/C_{n0} на відстані z від поверхні ґрунтового середовища для різних проміжків часу τ . Величина засвоєння речовин рослинами q є різною для різних сільськогосподарських культур. Для проведення розрахунків ми вибрали озиму пшеницю, величина засвоєння речовин якою становить $q = 3,375 \cdot 10^{-9}$ кг/с [12].

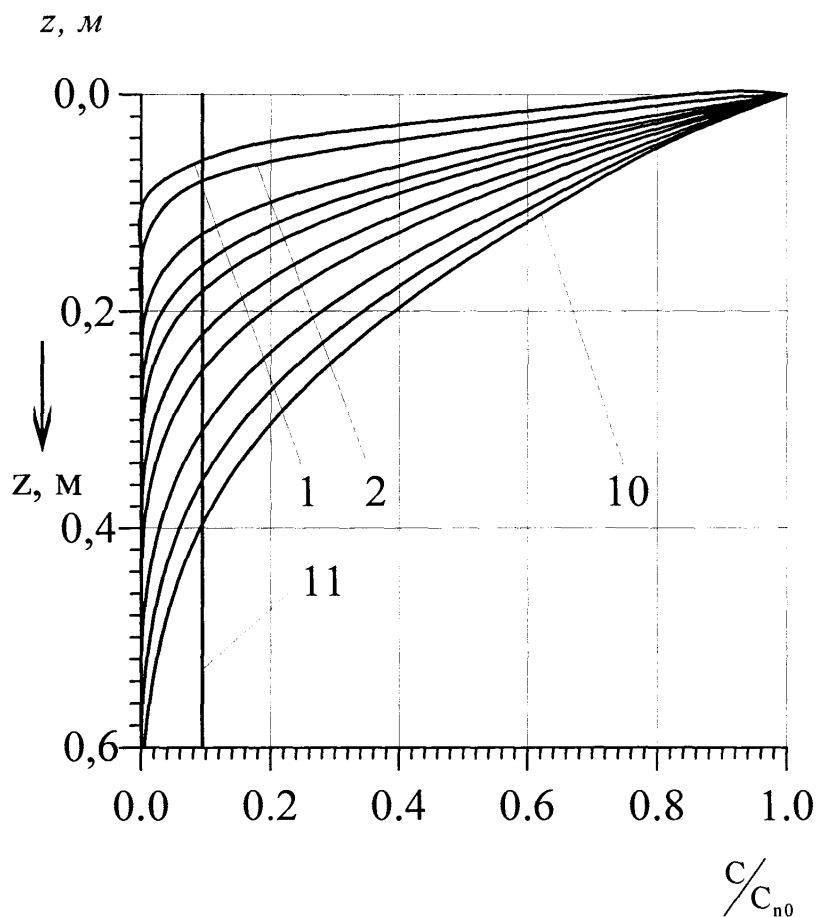


Рис. 3.3. Розподіл концентрації мінеральних добрив по глибині в часі за умови часткового засвоєння речовин рослинами і $C_n = const$:

1 – 10 діб, 2 – 20, 3 – 50, 4 – 75, 5 – 100, 6 – 150, 7 – 200, 8 – 300, 9 – 400, 10 – 500, 11 – межа гранично допустимої концентрації нітратів у ґрунті

Початкову концентрацію на поверхні ґрунтового середовища C_{n0} і коефіцієнт молекулярної дифузії брали із проведених нами експериментальних досліджень, які наведені у 4 розділі.

Як видно із рис. 3.3, під час засвоєння речовин кореневою системою рослин дифузія компонентів мінеральних добрив у глиб ґрунтового середовища проходить значно повільніше. З часом зона насичення ґрунтового розчину мінеральними добривами зростає і просувається вглиб, так само як і зона поглинання речовин кореневою системою. Через те, що поглинання речовин проходить повільніше, ніж процес молекулярної дифузії, внесені мінеральні добрива не повністю поглинаються рослинами. У нашому випадку до глибини 0,6 м лише за рахунок молекулярної дифузії розчинені мінеральні добрива продифундують через 500 діб після їх внесення у ґрунтове середовище. Надалі компоненти добрив, а саме нітрати, стають забрудниками, які з плином часу продифундують до водних горизонтів. З літературних джерел відомо [117], що глибина залягання водних пластів підґрунтових вод коливається в межах від 3 до 30 м, що створює сприятливі умови для швидкого попадання забрудників у підґрунтові води і їх розповсюдження на великі відстані з потоком цих вод.

3.4. Міграція компонентів мінеральних добрив за умови відсутності опадів і засвоєння речовин рослинами у випадку $C_n \neq const$

Міграція компонентів мінеральних добрив за умови відсутності вегетації рослин і атмосферних опадів зумовлюється процесом молекулярної дифузії, який проходить по всій глибині ґрунтового середовища.

Для прогнозування процесу міграції компонентів мінеральних добрив за умови відсутності атмосферних опадів і засвоєння частини компонентів рослинами складаємо математичну модель, яка представляє собою однопараметричну дифузійну модель для напівнескінченного тіла з наступними граничними умовами:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C}{\partial \tau} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \end{array} \right. \quad (3.31)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C(z=0, \tau=0) = C_{n0} \end{array} \right. \quad (3.32)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C(z=\infty, \tau=0) = 0 \end{array} \right. \quad (3.33)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial C}{\partial \tau} \right)_{z=\infty} = 0 \end{array} \right. \quad (3.34)$$

де C – концентрація речовини (мінеральних добрив) у будь-який момент часу τ на будь-якій відстані від поверхні ґрунтового середовища z , $\text{кг}/\text{м}^3$; τ – час, с; D – коефіцієнт молекулярної дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$; z – відстань від поверхні ґрунтового середовища, м.

Концентрація мінеральних добрив на поверхні ґрунтового середовища ($z=0$) не є постійною і змінюється у часі. З метою визначення зміни цієї концентрації записуємо потік речовини з поверхні, який визначається згідно із законом Фіка [176]:

$$J_F = -D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} \cdot \varepsilon \cdot F \quad (3.35)$$

де J_F – масовий потік речовини, $\text{кг}/\text{с}$; ε – пористість ґрунтового середовища, $\frac{\text{м}^3 \text{ пор}}{\text{м}^3 \text{ шару}}$; F – площа ґрунтового середовища, через яку відбувається дифузія мінеральних добрив, м^2 .

Паралельно записуємо густину масового потоку речовини J , що представляє собою масу речовини, яка проходить через одиницю поверхні за одиницю часу. Величина J прямопропорційна градієнту концентрації речовини

$$\frac{\partial C}{\partial z}:$$

$$J = -D \cdot \varepsilon \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (3.36)$$

де J – густина масового потоку, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

Для поверхні $F = 1 \text{ м}^2$ існує очевидне співвідношення

$$\frac{M}{M_0} = \frac{C_n}{C_{n0}} \quad (3.37)$$

де M – кількість речовини, що залишається на поверхні ґрунтового середовища через певний період часу τ , кг ; M_0 – початкова кількість речовини, кг ; C_n – концентрація речовини на поверхні ґрунтового середовища у будь-який момент часу τ , $\text{кг}/\text{м}^3$; C_{n0} – концентрація речовини на поверхні ґрунтового середовища у початковий момент часу τ , $\text{кг}/\text{м}^3$.

Записуємо рівняння маси речовини у початковий момент часу і в момент часу τ , вважаючи, що компоненти мінеральних добрив розчинені у шарі ґрунту глибиною dz :

$$M_0 = F \cdot dz \cdot C_{n0} \quad (3.38)$$

Відповідно

$$M = F \cdot dz \cdot C_n \quad \text{або} \quad M = J \cdot F \cdot \tau \quad (\text{в момент часу } \tau) \quad (3.39)$$

Масу речовини, яка проникла вниз по ґрунтовому середовищі, визначаємо за формулою:

$$M_0 - M = M_0 - J \cdot F \cdot \tau \quad (3.40)$$

Ділимо обидві частини рівняння (3.40) на M_0 , використовуючи рівняння (3.38) і (3.39):

$$1 - \frac{M}{M_0} = 1 - \frac{C_n}{C_{n0}} = 1 - \frac{J \cdot F \cdot \tau}{M_0} \quad (3.41)$$

або рівняння (3.40) і (3.41) можна представити в інтегральній формі, використовуючи рівняння (3.36):

$$M_0 - M = \int_0^\tau -D \cdot \varepsilon \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} \cdot d\tau \quad (3.42)$$

$$1 - \frac{M}{M_0} = \frac{1}{M_0} \cdot \int_0^\tau -D \cdot \varepsilon \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} \cdot d\tau \quad (3.43)$$

З врахуванням вище поданих співвідношень, зміна концентрації добрива на поверхні ґрунтового середовища з часом буде рівна

$$\frac{C_n}{C_{n0}} = 1 - \frac{1}{M_0} \cdot \int_0^\tau -D \cdot \varepsilon \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_{z=0} \cdot d\tau \quad (3.44)$$

Враховуючи, що процес протікає повільно (молекулярна дифузія) для деякого невеликого відрізка часу $d\tau$, рішення системи (3.31)-(3.34) буде [176]:

$$\frac{C_n - C}{C_n} = 1 - \frac{C}{C_n} = \operatorname{erf} \left(\frac{z \cdot \varepsilon}{2 \cdot \sqrt{D \cdot \tau}} \right) \quad (3.45)$$

Продиференціюємо рівняння (3.45). Диференціал від правої частини рівняння дорівнює [174]

$$d \left[\operatorname{erf} \left(\frac{z}{2 \cdot \sqrt{D \cdot \tau}} \right) \right] = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{z^2}{4 \cdot D \cdot \tau}} \cdot \frac{1}{2 \cdot \sqrt{D \cdot \tau}} \quad (3.46)$$

Продиференціювавши залежність (3.45) для поверхневого шару ґрунту ($z=0$), одержуємо $-\frac{1}{C_{n0}} \left(\frac{dC}{dz} \right)_{z=0} = \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot \tau}}$ і, підставивши одержане значення у рівняння (3.44), рівняння матиме вид:

$$\frac{C_n}{C_{n0}} = 1 - \frac{l}{M_0} \cdot \int_0^\tau C_{n0} \cdot \varepsilon \cdot D \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot \tau}} \cdot d\tau \quad (3.47)$$

Про інтегрувавши рівняння (3.47) в межах від 0 до τ , отримаємо:

$$\frac{C_n}{C_{n0}} = 1 - \frac{C_{n0}}{M_0} \cdot \varepsilon \cdot D \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot D}} = 1 - \frac{2 \cdot C_{n0}}{M_0} \cdot \varepsilon \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \sqrt{\tau} \quad (3.48)$$

Одержаний розв'язок системи рівнянь (3.31)-(3.34) дає змогу визначити концентрацію речовини на поверхні ґрунтового середовища.

Визначення концентрації речовини на поверхні ґрунтового середовища у будь-який момент часу τ :

$$C_n = C_{n0} - \frac{C_{n0}^2 \cdot 2 \cdot \varepsilon}{M_0} \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \sqrt{\tau} \quad (3.49)$$

де $\frac{M_0}{\varepsilon}$ – концентрація речовини, що припадає на м^3 пор, що знаходяться в 1 м^3

шару. Позначимо $\frac{M_0}{\varepsilon} = C^*$.

Тоді рівняння (3.49) матиме вигляд:

$$C_n = C_{n0} - \frac{C_{n0}^2 \cdot 2}{C^*} \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \sqrt{\tau} \quad (3.50)$$

Розподіл концентрації в ґрунтовому середовищі з визначається системою (3.1)-(3.4), у якій концентрація на поверхні (3.2) буде замінена залежністю (3.50), яка може бути представлена залежністю:

$$C_n = C_{n0} - \alpha \cdot \sqrt{\tau}, \quad (3.51)$$

$$\text{де } \alpha = \frac{2 \cdot C_{n0}^2}{C^*} \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi}}.$$

Диференціальне рівняння (3.1) у зображеннях має вид:

$$C_L(z, s) - \frac{C_{n0}}{s} = B_1 \cdot e^{-\sqrt{\frac{s}{D}} \cdot z} \quad (3.52)$$

Зображення умови на поверхні ґрунтового середовища :

$$C_{nL}(0, s) = \frac{C_{n0}}{s} - \frac{\alpha}{2 \cdot s} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{s}} \quad (3.53)$$

Прирівнявши залежності (3.52) і (3.53), визначимо значення B_1 із рівняння:

$$B_1 = -\frac{\alpha}{2 \cdot s} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{s}} \quad (3.54)$$

Тоді розв'язок рівняння (3.1) у зображеннях запишеться:

$$C_L(z, s) - \frac{C_{n0}}{s} = -\frac{\alpha \cdot \sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{1}{s \cdot \sqrt{s}} \cdot e^{-k \cdot \sqrt{s}} \quad (3.55)$$

$$\text{де } k = \frac{z}{\sqrt{D}}.$$

Виконуючи обернене перетворення Лапласа, одержуємо розв'язок системи (3.1)-(3.4):

$$C(z, \tau) = C_{n0} - \frac{\alpha \cdot \sqrt{\pi}}{2} \cdot \left[2 \cdot \sqrt{\frac{\tau}{\pi}} \cdot e^{-\frac{k^2}{4\tau}} - k \cdot \operatorname{erfc} \frac{k}{2 \cdot \sqrt{\tau}} \right] \quad (3.56)$$

Отриманий розв'язок дає змогу визначити концентрацію речовини на будь-якій відстані z від поверхні у будь-який момент часу τ .

Для того, щоб скористатися вищевказаною математичною моделлю, необхідно визначити коефіцієнт молекулярної дифузії D компонентів мінеральних добрив у ґрунтовому середовищі. Визначення коефіцієнту молекулярної дифузії проводиться експериментальним шляхом на основі зміни концентрації у поверхневому шарі, а експериментальні дані можуть бути представлені у виді графічної залежності:

$$1 - C_n / C_{n0} = f(\sqrt{\tau}) \quad (3.57)$$

Експериментальні точки згідно із залежністю (3.50) повинні апроксимуватися прямою лінією, що може служити для визначення коефіцієнту молекулярної дифузії за значенням тангенса кута нахилу прямої до осі абсцис.

Для теоретичного визначення розподілу концентрації по вертикальному ґрунтовому профілю (рис. 3.4) використовуємо рівняння (3.56). Для цього приймаємо, наприклад, що початкова концентрація мінерального добрива $C_{n0} = 2 \text{ кг/м}^3$, а коефіцієнт молекулярної дифузії $D = 7,065 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, визначений експериментальним шляхом (розділ 4.1.2).

Як видно із рис. 3.4, проникнення компонентів мінеральних добрив відбувається в напрямку до вирівнювання концентрації добрив вертикальним профілем ґрунту.

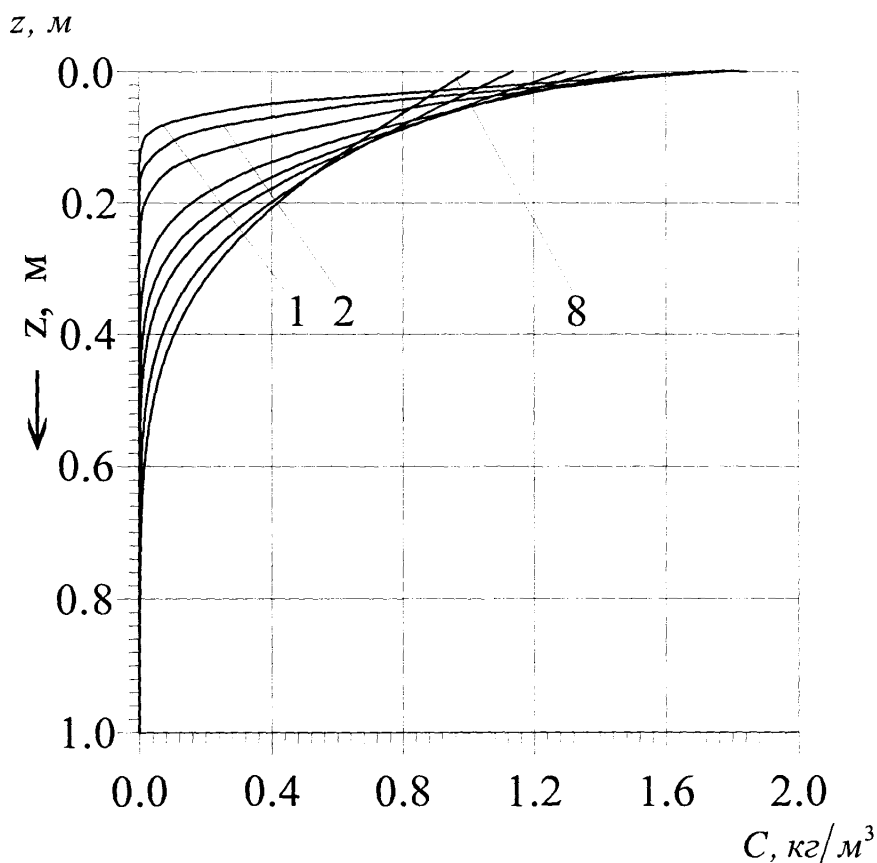


Рис.3.4. Розподіл концентрації по глибині ґрунтового середовища за умови молекулярно-дифузійної міграції компонентів добрив в умовах зменшення концентрації добрива на поверхні ґрунту:

1 – 5 діб, 2 – 10, 3 – 20; 4 – 50, 5 – 75, 6 – 100, 7 – 150, 8 – 200

3.5. Міграція компонентів мінеральних добрив за умови засвоєння їх кореневою системою рослин у випадку $C_n \neq const$

У розділі 3.3 наведено математичну модель міграції мінеральних добрив у ґрунтовому середовищі за умови часткового їх засвоєння кореневою системою рослин і за умови постійної концентрації добрив на поверхні ґрунтового

середовища. Ця умова може виконуватись лише у певні періоди часу, коли маса розчиненого мінерального добрива не перевищує масу добрива, що засвоюється кореневою системою та дифузійний потік в глибину ґрунтового середовища.

Аналіз досліджень зміни поверхневих концентрацій добрива у часі на поверхні ґрунтового середовища за умови виникнення лише молекулярно-дифузійного потоку показав, що зміну концентрацій на поверхні можливо описати експоненціальною залежністю:

$$C(0, \tau) = C_0 \cdot e^{-a \cdot \tau}$$

де C – концентрація речовини (мінеральних добрив) у будь-який момент часу τ на будь-якій відстані від поверхні ґрунтового середовища z , $\text{кг}/\text{м}^3$; τ – час, с ; C_{n0} – початкова концентрація мінерального добрива у ґрунтовому середовищі, $\text{кг}/\text{м}^3$; a – коефіцієнт, який характеризує швидкість зміни концентрації на поверхні.

Таким чином система рівнянь, що описує міграцію добрив у ґрунтовому середовищі з врахуванням вище поданих умов має вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C}{\partial \tau} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - q \end{array} \right. \quad (3.58)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C(z, 0) = 0 \end{array} \right. \quad (3.59)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C(0, \tau) = C_0 \cdot e^{-a \cdot \tau} \end{array} \right. \quad (3.60)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C(0, 0) = C_0 \end{array} \right. \quad (3.61)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C(\infty, \tau)}{\partial z} = 0 \end{array} \right. \quad (3.62)$$

де D – коефіцієнт молекулярної дифузії, $\text{м}^2/\text{с}$; z – відстань від поверхні ґрунтового середовища, м ; q – поглинання мінеральних добрив рослинами з одиниці об'єму за одиницю часу, $\text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$.

Розв'язок системи оснований на перетвореннях Лапласа. Рівняння (3.58) у

перетвореннях має вид:

$$s \cdot C_L(z, s) - 0 = D \cdot C_L''(z, s) - \frac{q}{s} = 0,$$

яке може бути записане у формі:

$$C_L''(z, s) - \frac{s}{D} \cdot \left[C_L(z, s) + \frac{q}{s^2} \right] = 0 \quad (3.63)$$

Граничні умови у перетвореннях представляються наступним чином:

$$C_L'(\infty, \tau) = 0 \quad (3.64)$$

$$C_L(0, s) = \frac{C_0}{s + a} \quad (3.65)$$

Використовуючи загальний розв'язок диференціального рівняння (3.63) [176], який має вигляд:

$$C_L(z, s) + \frac{q}{s^2} = B_1 \cdot e^{-\sqrt{\frac{s}{D}} \cdot z}, \quad (3.66)$$

визначаємо коефіцієнт B_1 за граничних умов (3.64), (3.65):

$$B_1 = \frac{C_{n0}}{s + a} + \frac{q}{s^2} \quad (3.67)$$

Підставляємо коефіцієнт B_1 у розв'язок (3.66) та одержуємо записане диференціальне рівняння дифузійного перенесення маси у зображеннях:

$$C_L(z, s) = -\frac{q}{s^2} + \frac{C_{n0}}{s+a} \cdot e^{-\sqrt{\frac{s}{D}} \cdot z} + \frac{q}{s^2} \cdot e^{-\sqrt{\frac{s}{D}} \cdot z} \quad (3.68)$$

Використовуючи табличні значення оберненого перетворення Лапласа [98, 177], отримаємо розв'язок математичної моделі:

$$C(z, s) = -\frac{q}{s^2} + \frac{C_{n0}}{s+a} \cdot e^{-k \cdot \sqrt{s}} + \frac{q}{s^2} \cdot e^{-k \cdot \sqrt{s}}$$

$$C(z, \tau) = -q \cdot \tau + \frac{C_{n0} \cdot e^{-k^2 \cdot \tau}}{2} \cdot \left[\exp(-i \cdot k \cdot \sqrt{a}) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{k}{\sqrt{\tau}} - i \cdot k \cdot \sqrt{\tau}\right) + \right. \\ \left. + \exp(i \cdot k \cdot \sqrt{a}) \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{1}{2} \cdot \frac{k}{\sqrt{\tau}} + i \cdot k \cdot \sqrt{\tau}\right) \right] + q \cdot 4 \cdot \tau \cdot i^2 \cdot \operatorname{erfc} \frac{k}{2 \cdot \sqrt{\tau}} \quad (3.69)$$

Для спрощення отриманого розв'язку математичної моделі позначимо

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{k}{\sqrt{\tau}} = \alpha \text{ і } k \cdot \sqrt{\tau} = \beta.$$

Тоді вираз під *erfc* можна записати наступним чином:

$$\operatorname{erfc}(\alpha + i \cdot \beta) = \operatorname{erfc} \alpha + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\alpha^2} \cdot \int_0^\beta e^{y^2} \cdot \sin 2\alpha y \cdot dy + \\ + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\alpha^2} \cdot i \cdot \int_0^\beta e^{y^2} \cdot \cos 2\alpha y \cdot dy \quad (3.70)$$

Позначимо складові рівняння (3.70), які містять тригонометричні функції через I_1 і I_2 та запишемо їх окремо:

$$I_1 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\alpha^2} \cdot \int_0^\beta e^{y^2} \cdot \sin 2\alpha y \cdot dy \quad (3.71)$$

$$I_2 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\alpha^2} \cdot \int_0^{\beta} e^{y^2} \cdot \cos 2\alpha y \cdot dy \quad (3.72)$$

Отже рівняння (3.70), враховуючи рівняння (3.71) та (3.72), матиме наступний вид:

$$\operatorname{erfc}(\alpha + i \cdot \beta) = 1 - \operatorname{erf}\alpha - I_1 - i \cdot I_2 \quad (3.73)$$

$$\operatorname{erfc}(\alpha - i \cdot \beta) = 1 - \operatorname{erf}\alpha - I_1 + i \cdot I_2 \quad (3.74)$$

Значення експонент комплексних чисел представимо тригонометричними функціями [176]:

$$\exp(i \cdot k \cdot \sqrt{a}) = \cos k\sqrt{a} + i \cdot \sin k\sqrt{a} \quad (3.75)$$

$$\exp(-i \cdot k \cdot \sqrt{a}) = \cos k\sqrt{a} - i \cdot \sin k\sqrt{a} \quad (3.76)$$

Об'єднуючи по дві частини рівняння (3.69) і враховуючи проведені виведення (3.73-3.76), отримаємо:

$$\exp(i \cdot k \cdot \sqrt{a}) \cdot \operatorname{erfc}(\alpha + i \cdot \beta) = (\cos k\sqrt{a} + i \cdot \sin k\sqrt{a}) \cdot (1 - \operatorname{erf}\alpha - I_1 - i \cdot I_2) \quad (3.77)$$

$$\exp(-i \cdot k \cdot \sqrt{a}) \cdot \operatorname{erfc}(\alpha - i \cdot \beta) = (\cos k\sqrt{a} - i \cdot \sin k\sqrt{a}) \cdot (1 - \operatorname{erf}\alpha - I_1 + i \cdot I_2) \quad (3.78)$$

Об'єднуємо рівняння (3.77) і (3.78) в одне для підстановки у рівняння (3.69):

$$\begin{aligned} & \cos k\sqrt{a} \cdot (1 - \operatorname{erf}\alpha - I_1) + i \cdot \sin k\sqrt{a} \cdot (1 - \operatorname{erf}\alpha - I_1) - i \cdot \cos k\sqrt{a} \cdot I_2 + \\ & + \sin k\sqrt{a} \cdot I_2 + \cos k\sqrt{a} \cdot (1 - \operatorname{erf}\alpha - I_1) - i \cdot \sin k\sqrt{a} \cdot (1 - \operatorname{erf}\alpha - I_1) + \\ & + i \cdot \cos k\sqrt{a} \cdot I_2 + \sin k\sqrt{a} \cdot I_2 = 2[\cos k\sqrt{a} \cdot (1 - \operatorname{erf}\alpha - I_1) + \sin k\sqrt{a} \cdot I_2] \end{aligned} \quad (3.79)$$

Отже, розв'язок математичної моделі з врахуванням рівняння (3.79)

має вид:

$$\frac{C(z, \tau)}{C_0} = e^{-k^2 \cdot \tau} \cdot [\cos k\sqrt{a} \cdot (1 - \operatorname{erf} \alpha - I_1) + \sin k\sqrt{a} \cdot I_2] - \frac{q \cdot \tau}{C_0} \cdot \left(1 + 4 \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \frac{k}{2 \cdot \sqrt{\tau}} \right) \right) \quad (3.80)$$

Одержаний розв'язок математичної моделі дає змогу визначити розподіл концентрації по профілю ґрунтового середовища в часі у випадку часткового засвоєння мінеральних добрив кореневою системою рослин за умови зміни концентрації мінеральних добрив у поверхневому ґрунтовому шарі, використовуючи комп'ютерні рішення.

Висновки до третього розділу

1. Розроблені математичні моделі міграції компонентів мінеральних добрив у ґрунтовому середовищі для теоретичного опису процесу проникнення забрудників у глибинні ґрунтові горизонти і підземні водоносні басейни та одержано їх аналітичні розв'язки.
2. Розглянуто можливі випадки міграції мінеральних добрив у ґрунтовому середовищі:
 - постійна концентрація на поверхні ґрунтового середовища;
 - змінна концентрація на поверхні ґрунтового середовища;
 - часткове засвоєння компонентів добрив під час вегетації.
3. Одержано теоретичні графічні залежності розподілу концентрації речовини по глибині ґрунтового середовища.

Основні результати опубліковані в наступних працях [178-180].

РОЗДІЛ 4

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИФУЗІЇ КОМПОНЕНТІВ ГРАНУЛЬОВАНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРІВ У ГРУНТІ

4.1. Постановка проблеми

Застосування азотних мінеральних добрив у сільському господарстві передбачає їх внесення під основні культури навесні або для підживлення в період вегетації рослин. Незважаючи на час внесення добрив у ґрунт, постійно відбувається їх переміщення вниз по ґрунтовому профілю, що призводить до втрати частини компонентів азотних добрив. Проблема винесення мінеральних речовин із ґрунтового середовища завжди буде виникати під час застосування гранульованих азотних мінеральних добрив в результаті їх швидкого розчинення під час внесення у вологе ґрунтове середовище. Оскільки нітратна частина азотних добрив не поглинається ґрунтовим поглинальним комплексом, то з кожним випаданням опадів і за їх відсутності, частина добрив буде проникати у глибинні шари ґрунтового середовища, які є недоступними для коренів рослин.

Міграція компонентів мінеральних добрив із родючого шару ґрунту проходить за рахунок вимивання атмосферними опадами, під час танення снігового покриву, що відбувається періодично у певні проміжки часу, а між ними постійно проходить за рахунок молекулярної дифузії. Це пояснює факт, що кількість добрив, які використовуються рослинами за вегетаційний період, складає не більше 70% від внесеної кількості. У той час як післядія, тобто використання залишкових добрив на наступний рік, складає для азотних добрив не більше 10% [4, 21]. Вимивання добрив опадами відбувається лише до певної глибини, оскільки потік води з поверхні поглинається на своєму шляху

частинками ґрунтового середовища або попадає у потік ґрунтових вод, що визначає глибину його проникнення. Але основною проблемою міграції добрив у ґрунті є їх просочування нижче родючого шару, де коренева система рослин може поглинати речовини. У цьому випадку міграція компонентів у глибинні горизонти проходить в основному за рахунок молекулярної дифузії, оскільки вологість ґрунтового середовища на глибині є постійно високою, що створює сприятливі умови для дифузії компонентів добрива.

Як відомо з літературних джерел [166, 167], коренева система деяких сільськогосподарських культур може сягати до 2 м, але основна маса коренів, а саме 60% їх маси, які мають здатність поглинати мінеральні речовини, знаходяться на глибині 30-60см. Це свідчить про те, що залишки мінеральних добрив, які були вимиті або продифундували нижче 0,6 м від поверхні ґрунтового середовища і не були використані рослинами в період їх вегетації, будуть мігрувати вниз по профілю ґрунту, тим самим спричиняючи серйозні екологічні проблеми в залежності від кількості добрив, які були внесені або залишились у ґрунті від попереднього використання. Основною проблемою у даному випадку є неможливість діагностування накопичення нітратів у нижніх шарах ґрунтового середовища вчасно, що в кінцевому результаті спричиняє повільне забруднення басейнів підземних вод, які можуть знаходитися на досить незначній глибині від поверхні ґрунтового середовища (від 3 до 30 м і більше). Крім того існує проблема нерівномірного забезпечення сільськогосподарських культур протягом вегетаційного періоду розвитку рослин: спершу перенасичення ґрунтового розчину мінеральними речовинами, що є шкідливим для нормального розвитку рослин, а згодом – нестача мінеральних речовин у ґрунті у період, коли це найбільше необхідно для дозрівання рослин. Особливо це стосується районів України, де переважає надмірне зволоження ґрунту або використовується зрошування для поповнення запасів вологи [181]. До таких областей відноситься і Львівська область, що

створює сприятливі умови для проникнення залишків нітратів із ґрунтового середовища у глибинні горизонти.

4.2. Міграція компонентів гранульованих мінеральних добрив у ґрунтовому середовищі за відсутності атмосферних опадів і вегетації рослин

Дослідження міграції компонентів добрив за рахунок молекулярної дифузії проводили у піщаному та суглинковому ґрунтовому середовищі. Дані два типи ґрунтів є досить поширеними на території Львівської області. Крім того піщаний ґрунт вибрали з погляду усунення впливу засвоєння компонентів добрив рослинами і адсорбції компонентів добрив ґрунтовым середовищем. Такі умови створюються у ґрунтовому середовищі у осінньо-весняний період і під час проникнення компонентів добрив нижче родючого шару.

Експериментальні дослідження проводились за постійної вологості середовища для створення умов, які домінують на глибині ґрунтового середовища. Дослідження проводилися згідно з пунктом 2.4.1 розділу 2.

Результати експериментальних досліджень для піщаного ґрунту представлені на рис. 4.1 у напівлогарифмічній системі координат, що відображає міграцію компонентів мінеральних добрив по глибині ґрунтового середовища у часі, а для суглинкового – на рис. 4.2.

Як видно з рис.4.1, протягом перших трьох діб діюча речовина проникає лише на глибину 8 см від поверхні ґрунтового середовища. Це забезпечує, з одного боку, розповсюдження добрив між кореневими системами сільськогосподарських культур, а з іншого, зменшення концентрації внесених мінеральних добрив у поверхневому шарі ґрунтового середовища.

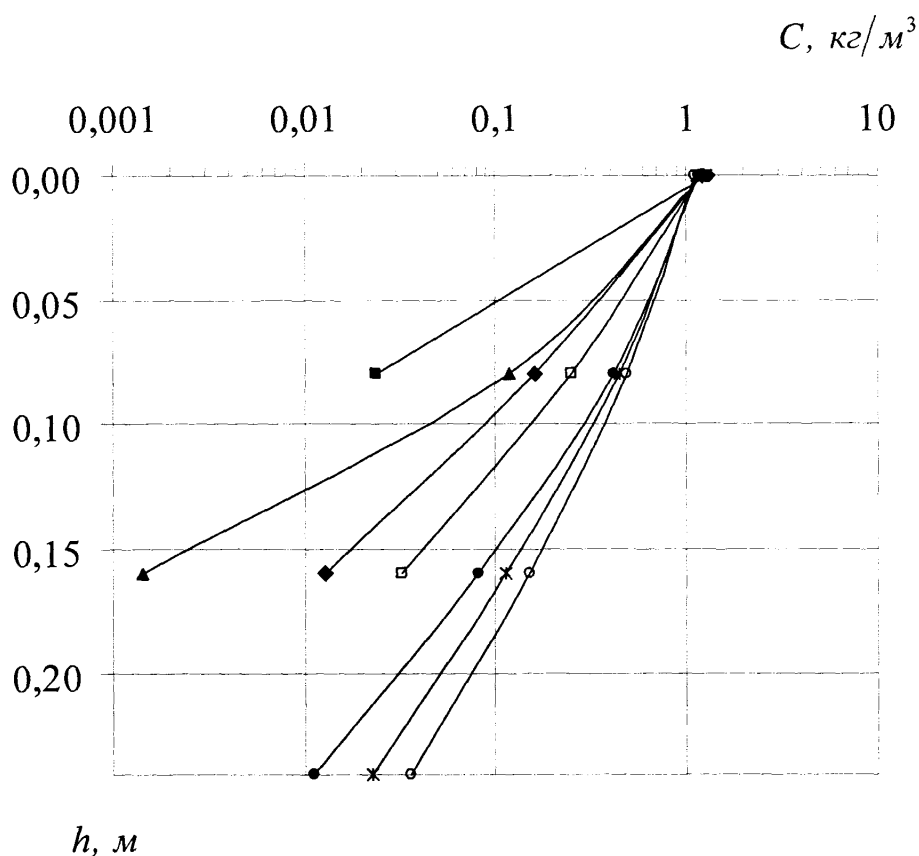


Рис.4.1. Кінетика міграції компонентів азотних добрив по профілю піщаного ґрунту:

■ – 3 доби; ▲ – 7 діб; ◆ – 10 діб; □ – 15 діб; ● – 20 діб; * – 25 діб; ° – 30 діб

З часом, а саме за період 7–15 діб, діюча речовина проникає на глибину 16 см, що свідчить про безперервну тривалість процесу міграції добрив за рахунок молекулярної дифузії. Після 20 діб проведення експерименту компоненти добрив проникають на всю глибину піщаного ґрунтового шару, який був розміщений у лабораторній експериментальній установці. Отримані результати експериментальних досліджень свідчать, що міграція компонентів мінерального добрива відбувається у напрямку досягнення рівноважної концентрації по всій глибині ґрунтового шару.

З метою усунення зменшення концентрації мінерального добрива на поверхні суглинкового ґрунтового середовища внаслідок відбирання проб ґрунту, відбір проб проводили на глибині 1 см. Зафіксувати точно дуже низькі

концентрації у суглинковому ґрунті, є досить складно, тому під час проведення експериментальних досліджень у поверхневому шарі створювали значно вищу концентрацію добрива, ніж у піщаному ґрунті. Як видно з рис. 4.2, у суглинковому ґрунті зменшення концентрації добрив на поверхні ґрунту і дифузія їх вглиб відбувається значно повільніше.

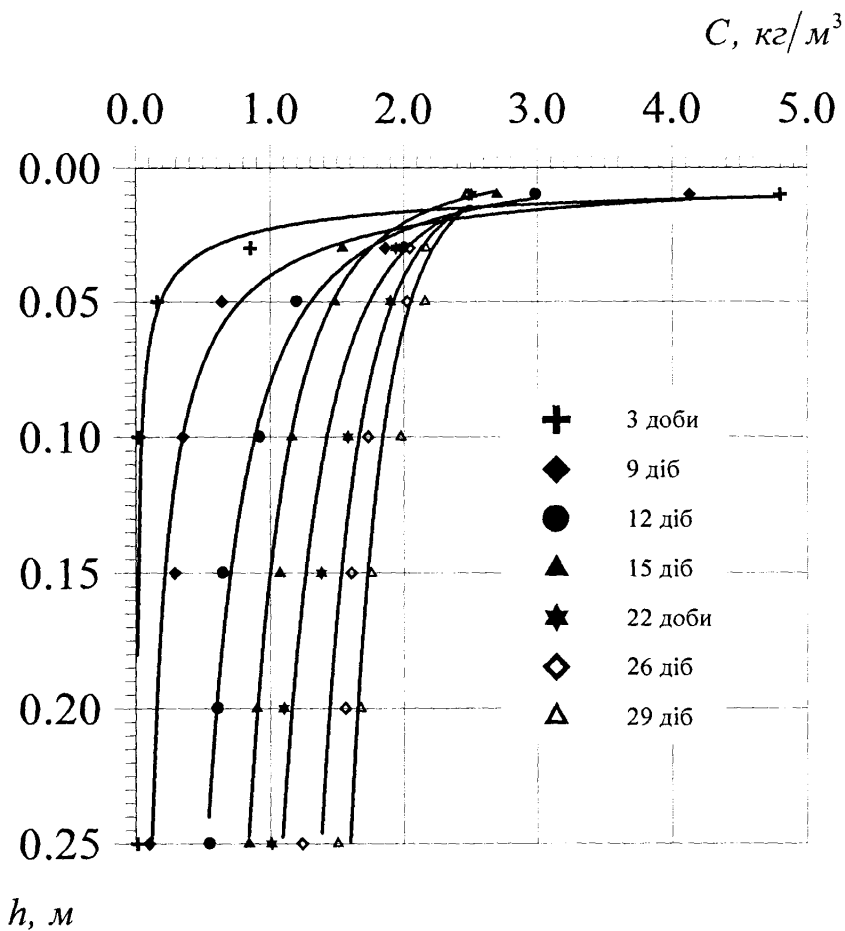


Рис.4.2. Кінетика міграції компонентів азотних добрив по профілю суглинкового ґрунту

З математичної точки зору, описати даний процес у суглинковому ґрунті є досить складно, що пояснюється властивостями ґрунту і процесами, які в ньому відбуваються. Однак за рахунок того, що забруднення компонентами мінеральних добрив нижніх шарів ґрунтового середовища найшвидше

відбувається на піщаних типах ґрунтів, то для визначення коефіцієнту молекулярної дифузії ми використовували дані отримані у піщаному ґрунті.

Визначення зміни поверхневої концентрації. З проникненням компонентів мінеральних добрив вглиб ґрунтового середовища проходить зменшення концентрації речовини на поверхні ґрунту. Концентрацію речовини в поверхні ґрунту визначаємо експериментальним шляхом (рис. 4.3).

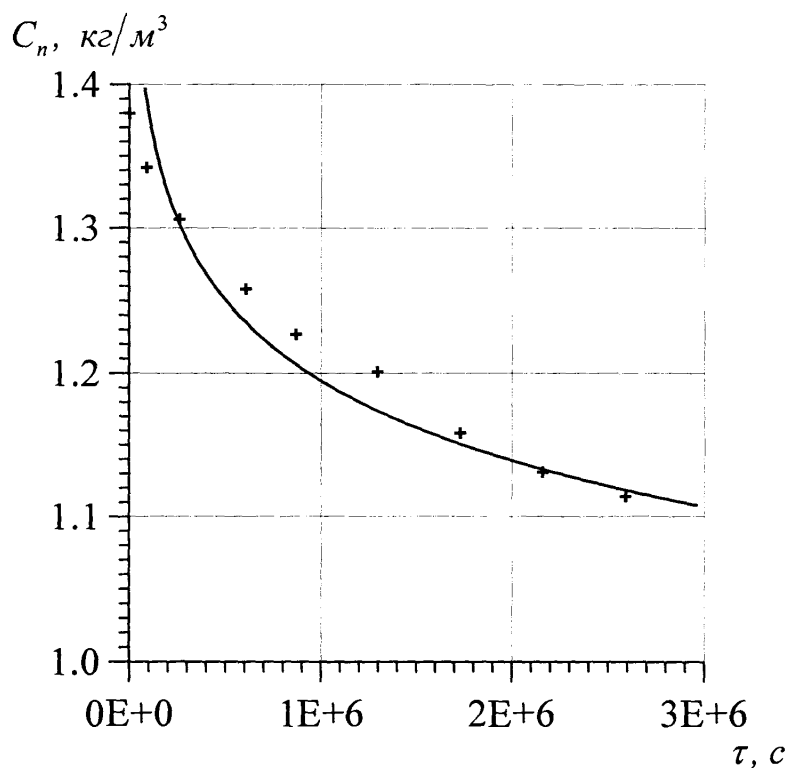


рис.4.3. Зміна концентрації азотних добрив у поверхневому шарі піщаного ґрунту з часом

Одержані значення поверхневої концентрації представлено у вигляді графічної залежності $C_n = f(\tau)$ рис.4.3, яка може бути апроксимована залежністю:

$$C_n = 2,38 \cdot \tau^{-0,05}$$

$$R^2 = 0,93$$

Визначення коефіцієнту молекулярної дифузії. Значення коефіцієнту молекулярної дифузії для компоненту добрива у вологому ґрунтовому середовищі знаходимо з отриманих експериментальних даних за допомогою математичної моделі, яка приведена у пункті 3.4, розділу 3.

Для визначення коефіцієнту молекулярної дифузії використовуємо рівняння (3.47), справедливе для поверхневого шару ґрунту ($z=0$):

$$C_n = C_{n0} - \frac{C_{n0}^2 \cdot 2}{C^*} \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \sqrt{\tau}$$

де C_n – концентрація речовини на поверхні ґрунтового середовища у будь-який момент часу τ , $кг/м^3$; C_{n0} – концентрація речовини на поверхні ґрунтового середовища у початковий момент часу τ , $кг/м^3$; C^* – концентрація речовини, що припадає на $м^3$ пор, що знаходяться в $1 м^3$ шару; D – коефіцієнт молекулярної дифузії, $м^2/с$;

Представивши записане вище рівняння у виді

$$1 - \frac{C_n}{C_{n0}} = \frac{2 \cdot C_{n0}}{C^*} \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \sqrt{\tau},$$

видно, що дана залежність повинна представляти пряму лінію у координатах $1 - \frac{C_n}{C_{n0}} = f(\sqrt{\tau})$, так як значення C_{n0} , D і C^* є величинами постійними. Експериментальні дані наведені на рис. 4.3 у записаних координатах представлено на рис. 4.4. Отримані експериментальні точки апроксимували прямою лінією, а коефіцієнт дифузії визначали за значенням тангенса кута нахилу прямої до осі абсцис.

Залежність для визначення коефіцієнту молекулярної дифузії у поверхневому шарі має вид:

$$D = \frac{(\operatorname{tg} \alpha)^2 \cdot C^{*2} \cdot \pi}{4 \cdot C_{n0}^2}$$

$$D = \frac{(1,2 \cdot 10^{-4}) \cdot 0,345^2 \cdot 3,14}{4 \cdot 1,38^2} = 7,065 \cdot 10^{-10}$$

Згідно з експериментальними дослідженнями коефіцієнт молекулярної дифузії мінерального добрива у поверхневому шарі піщаного ґрунтового середовища становить величину $D = 7,065 \cdot 10^{-10} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$.

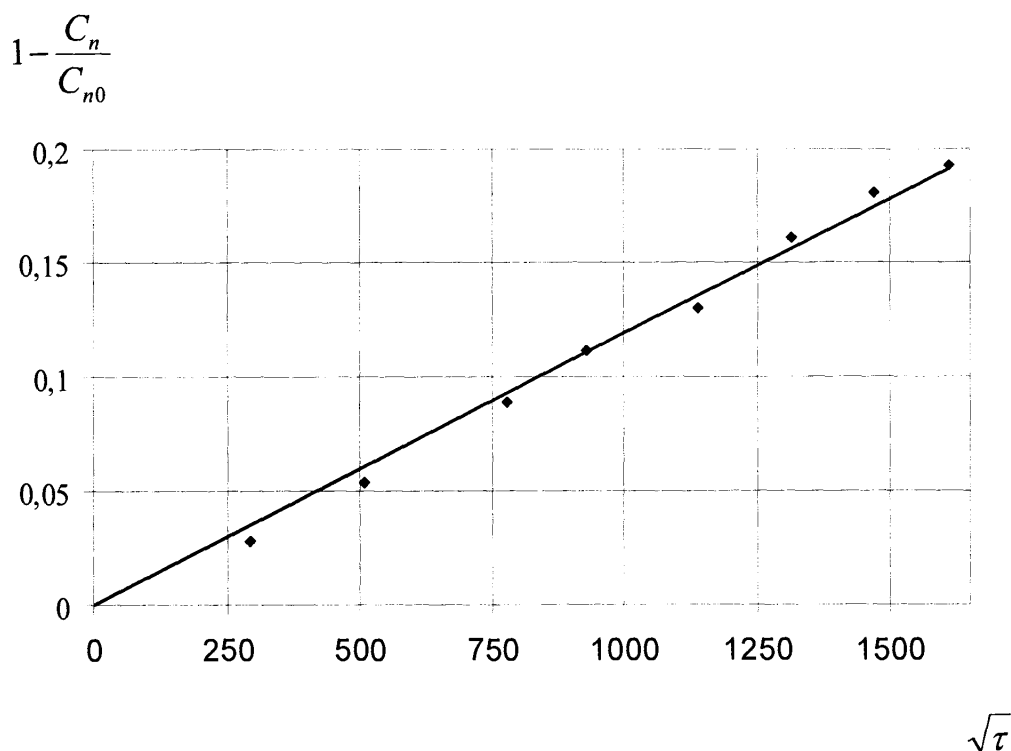


Рис.4.4. Залежність $1 - \frac{C_n}{C_{n0}} = f(\sqrt{\tau})$ для визначення коефіцієнту молекулярної дифузії D у поверхневому шарі ($R^2 = 0,9917$)

Після визначення коефіцієнту дифузії ми провели порівняння теоретичних даних, розрахованих згідно із математичною моделлю, та експериментально отриманих (рис.4.5).

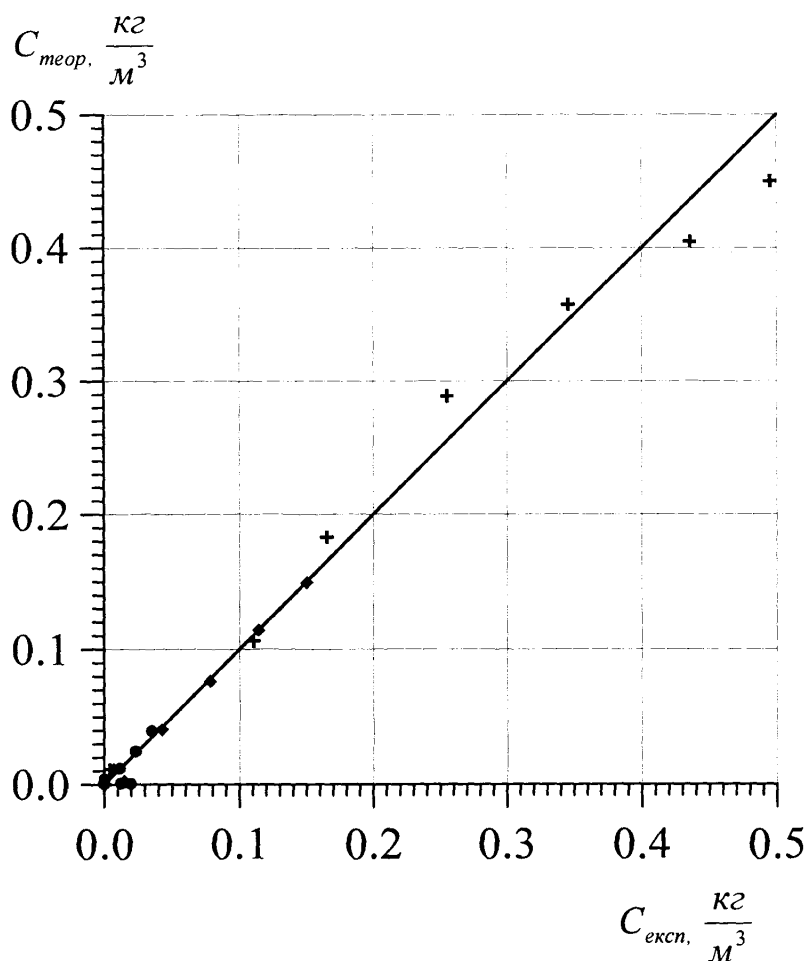


Рис.4.5. Кореляційна залежність між теоретично розрахованими та експериментальними значеннями концентрації мінеральних добрив у піщаному середовищі: — теоретичні дані, точки – експериментальні дані

Максимальна відносна похибка теоретично розрахованих і експериментально отриманих даних не перевищує 9%, що свідчить про адекватність запропонованої математичної моделі для опису процесу міграції добрив вертикальним профілем ґрунту і може використовуватися для прогнозування проникнення компонентів мінеральних добрив у підґрунті води з метою попередження його забруднення. Отримані значення коефіцієнту молекулярної дифузії корелюються із даними отриманими іншими авторами, зокрема Семчуком Я.М. і Камаєвою І.О. [182].

4.3. Міграція мінеральних добрив за умови періодичного зволоження ґрунту

Дослідження міграції компонентів добрив в умовах періодичного зволоження ґрунтового середовища проводили на двох типах ґрунтів, імітуючи випадання атмосферних опадів. Згідно з літературними даними підживлення ільськогосподарських культур для забезпечення їх повноцінного росту проводять у місяці травні. Саме тому під час проведення експериментальних досліджень здійснювали поливи ґрунтового середовища згідно з даними метеорологічних станцій за місяць травень. При цьому опади розраховували згідно з нормами випадання опадів для клімату Львівської області у перерахунку на площу експериментальної установки (табл.4.1) [12].

Таблиця 4.1

Норма випадання опадів у Львівській області за травень місяць

	Декади місяця		
	I	II	III
Норма опадів, мм	21	24	25

4.3.1. Швидкість фільтрації рідини крізь ґрунтове середовище

Основним фактором, який впливає на вимивання компонентів добрив із ґрунтового середовища, є його водопроникність. Саме водопроникність ґрунтів лімітує швидкість профільтрування води крізь шар. Для визначення швидкості фільтрації води крізь шар аналізованого ґрунту фіксуємо час профільтрування рідини крізь шар ґрунту. У цьому випадку швидкість фільтрації v_{ϕ} визначаємо за формулою:

$$v_{\phi} = \frac{V}{\varepsilon \cdot S \cdot \tau} \quad (4.1)$$

V – об'єм рідини, яка проходить крізь шар ґрунту, m^3 ; ε – пористість середовища, m^3/m^3 ; S – площа ґрунтового середовища, m^2 ; τ – час, за який рідина профільтровується через шар ґрунтового середовища, с.

У нашому випадку існує 2 періоди фільтрації води крізь ґрунтове середовища:

1. безпосередньо під час випадання опадів, коли на поверхні ґрунтового середовища, підтримується певний рівень води;
2. після припинення випадання опадів, коли вода під дією сили земного тяжіння профільтровується до певної глибини ґрунтового середовища.

В обох випадках швидкість фільтрації буде різною. Експериментально встановлено, що швидкість фільтрації під час випадання атмосферних опадів у піщаному середовищі становить $15,8 \pm 0,4$ м/добу, а у суглинковому – $0,06 \pm 0,02$ м/добу.

4.3.2. Піщане ґрунтове середовище

Дослідження міграції азотних мінеральних добрив проводили у піщаному ґрунтовому середовищі для чого використовували експериментальну лабораторну установку приведену на рис. 2.4 розділу 2. Піщане середовище вибирали для дослідження міграції азотних добрив за умови відсутності сорбції компонентів добрив ґрунтом. Крім того дослідження проводили без участі рослин, які поглинають частину внесеного добрива. Для імітування випадання опадів створювали по два поливи протягом кожної декади. Результати експериментальних досліджень приведені на рис. 4.6.

Як видно із рис. 4.6, максимальна концентрація добрива у ґрунті наступає через 10 день після внесення добрива, що створює перенасичення ґрунтового середовища добривами, що негативно впливає на рослинний організм. Однак за 30

дiб спостерiгалося майже повне вимивання гранульованих азотних добрив iз пiщаного ґрунту, що свiдчить про забруднення нижнiх шарiв ґрунтового середовища компонентами добрив, оскiльки доза добрив розрахована на весь перiод вегетацiї сiльськогосподарських культур, а це складає близько 120 дiб (цей термiн залежить вiд особливостей сiльськогосподарських культур [12]).

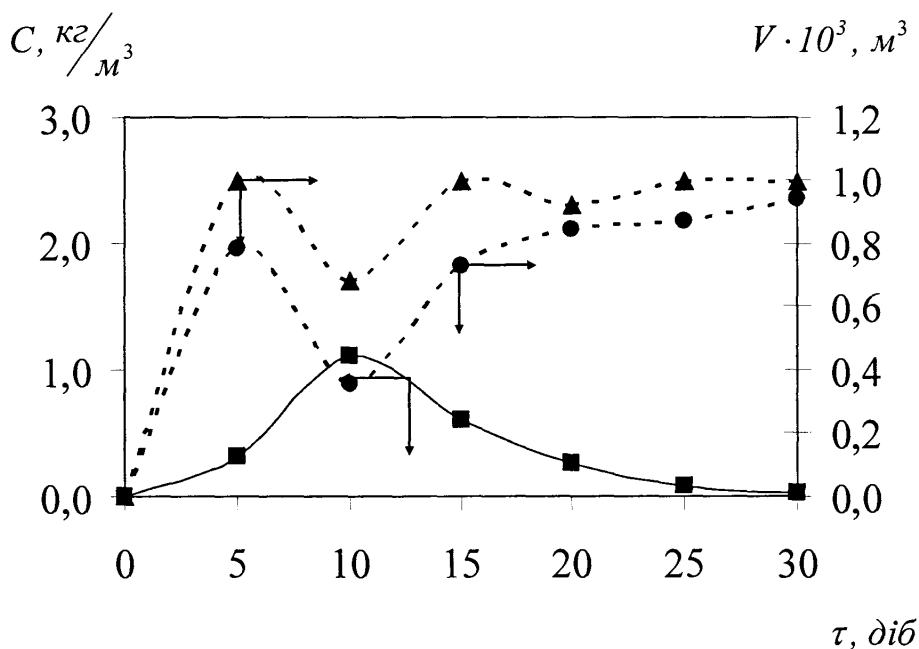


Рис.4.6. Кінетика вимивання компонентів гранульованих азотних добрив із піщаного ґрунтового шару:

■ – концентрація добрива у фільтраті, $\text{кг}/\text{м}^3$; ▲ – об'єм опадів, м^3 ; ● – об'єм фільтрату, м^3

Накопичення амонію нітрату у фільтраті визначали за формулою (рис. 4.7):

$$\sum M = V_1 \cdot C_1 + V_2 \cdot C_2 + \dots + V_n \cdot C_n,$$

де V_1, V_2, \dots, V_n – об'єм фільтрату, м^3 ; C_1, C_2, \dots, C_n – концентрація добрива у фільтраті після кожного поливу ґрунтового середовища, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Ступінь вимивання мінеральних добрив із ґрунтового середовища визначали за весь період проведення експериментальних досліджень, який для піщаного ґрунту за 30 днів склав: $\eta=96,84\%$.

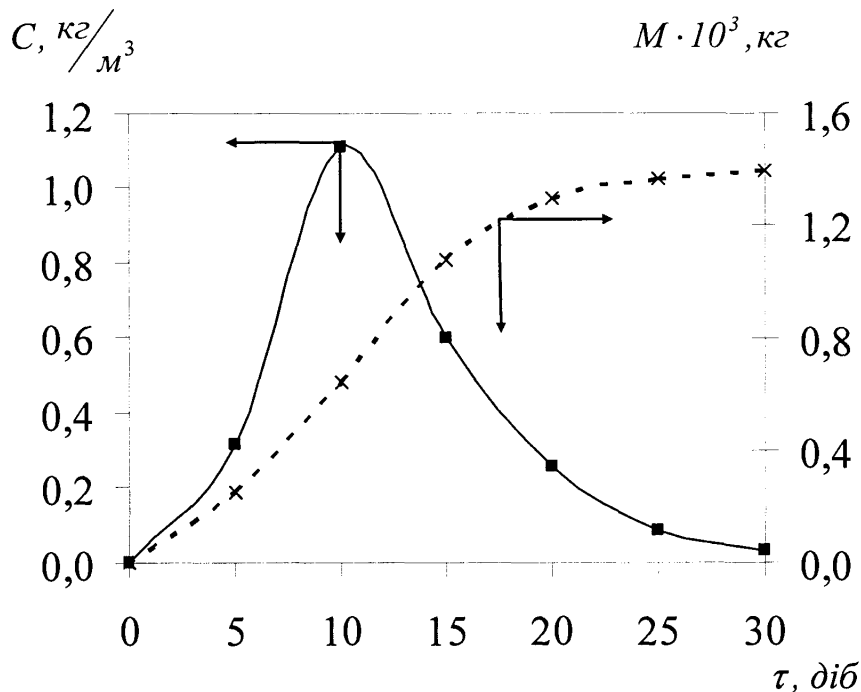


Рис.4.7. Кінетика накопичення компонентів гранульованих азотних добрив у фільтраті (піщаний ґрунт): ■ – концентрація добрива у фільтраті, $\text{кг}/\text{м}^3$; × – накопичення амонію нітрату у фільтраті, кг

4.3.3. Суглинкове ґрунтове середовище

Для порівняння швидкості вимивання азотних добрив із ґрунтового середовища проводили експериментальні дослідження із суглинковим ґрунтом, який є слабководоникним і у якому можливе явище адсорбції компонентів добрив ґрунтовым середовищем, що зменшує втрати внесених мінеральних добрив і подовжує тривалість надходження речовин до кореневої системи. Поливи ґрунтового середовища проводили згідно з нормами, які подані у

пункті 4.2.1 розділу 4. Результати експериментальних досліджень представлені на рис.4.8.

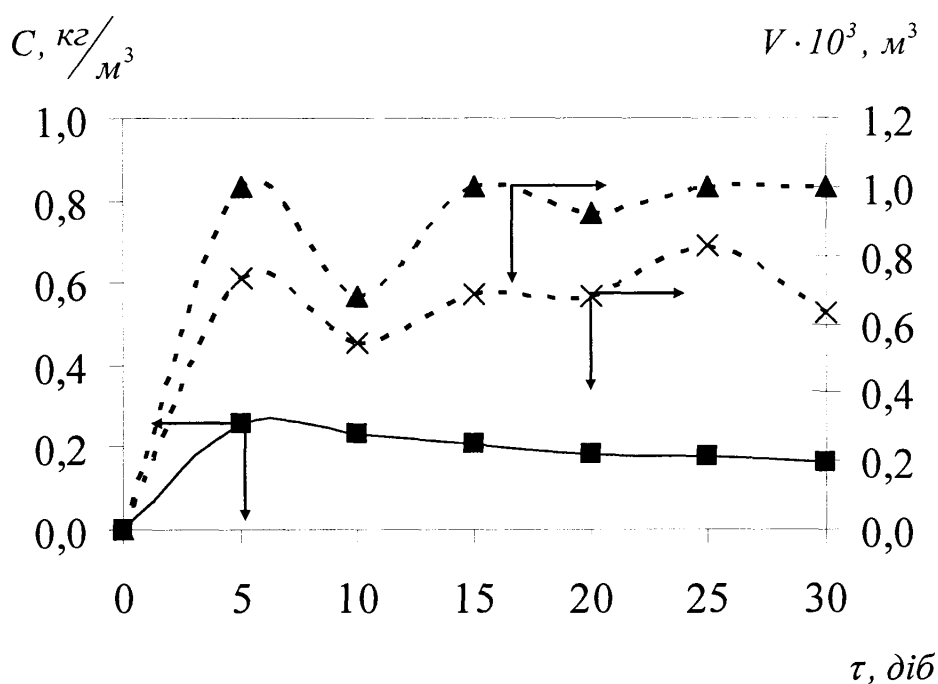


Рис.4.8. Кінетика вимивання компонентів гранульованих азотних добрив із суглинкового ґрунтового шару:

■ – концентрація добрива у фільтраті, $\text{кг}/\text{м}^3$; ▲ – об'єм опадів, м^3 ; × – об'єм фільтрату, м^3

Аналіз результатів експериментальних досліджень свідчить, що максимальна концентрація добрива у ґрунті настає через 5-10 діб від початку експерименту. За рахунок процесу адсорбції частини добрива ґрунтовим середовищем зменшується кількість добрив, які вимиваються у глибинні шари ґрунту під час випадання опадів, що дещо сповільнює процес і лімітує кількість добрив, які за певний час вимиваються з ґрунтового середовища. Як видно із рис.4.8, міграція добрив відбувається постійно і адсорбовані ґрунтовим комплексом компоненти добрив будуть і в подальшому вимиваються під час випадання наступних опадів.

Аналогічно до пункту 4.2.1 проводимо розрахунок накопичення амонію нітрату у фільтраті (рис.4.9).

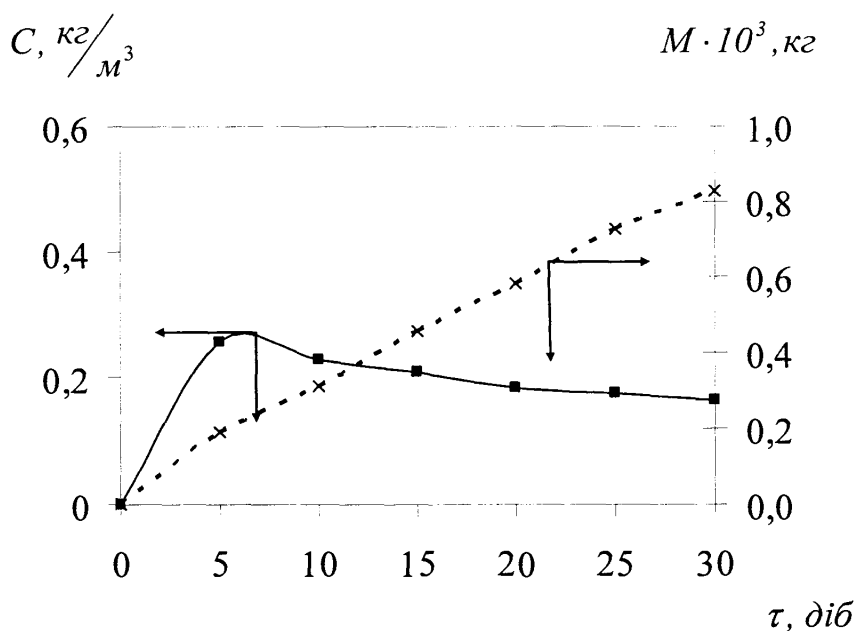


Рис.4.9. Кінетика накопичення компонентів гранульованих азотних добрив у фільтраті (суглинковий ґрунт):

■ – концентрація добрива у фільтраті, $\text{кг}/\text{м}^3$, × – накопичення амонію нітрату у фільтраті, кг

Згідно з експериментальними дослідженнями ступінь вимивання гранульованих добрив із суглинкового ґрунтового середовища за 30 діб складає: $\eta=57,64\%$.

Порівняння вимивання добрив із піщаного і суглинкового ґрунтового шару. Вимивання азотних мінеральних добрив у глибинні горизонти відбувається на усіх типах ґрунтів, які є на території України. Кількість і швидкість вимивання добрив із ґрунтів визначається властивостями самих ґрунтів. Сюди відноситься водопроникність, вміст глинистої фракції, щільність, гранулометричний склад, присутність явища адсорбції компонентів добрив ґрунтовим поглинальним комплексом тощо. Залежно від наведених властивостей, ґрунти мають різну швидкість профільтовування рідини у

глибинні горизонти, що лімітує кількість добрив, які будуть переноситися у нижні шари під час випадання атмосферних опадів. Як свідчать експериментальні дослідження (рис. 4.10), існує велика різниця вимивання компонентів добрив із різного роду ґрунтового середовища.

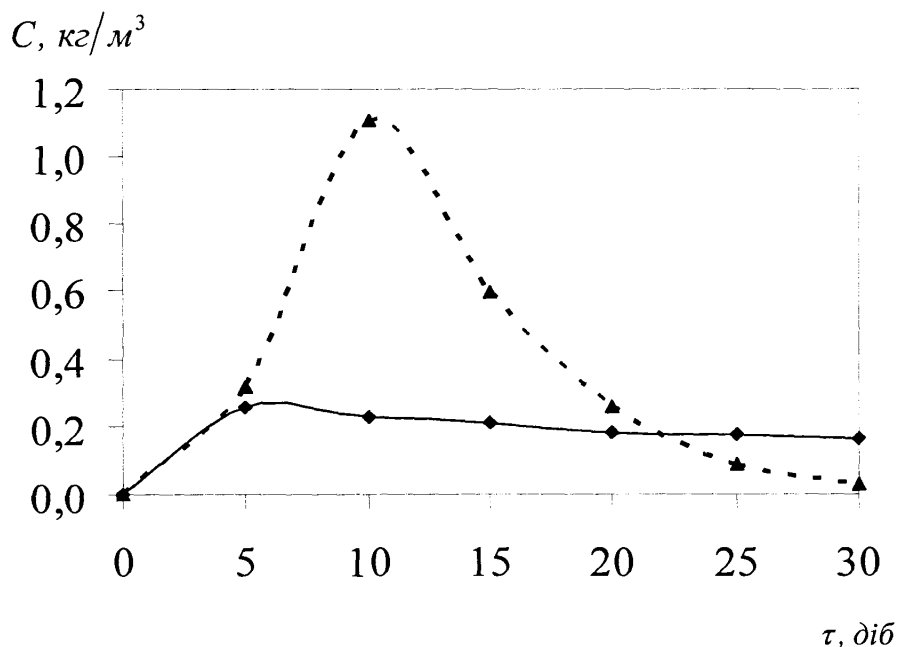


Рис.4.10. Кінетика вимивання компонентів гранульованих азотних добрив із піщаного та суглинкового шару:

- ▲ – концентрація добрива у фільтраті із піщаного середовища, $\text{кг}/\text{м}^3$,
- ◆ – концентрація добрива у фільтраті із суглинкового середовища, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Як видно із вищеподаних графіків, під час застосування гранульованих добрив основна маса добрив на піщаних ґрунтах вимивається із ґрунту до 10 днів після їх внесення, а до 30 днів проходить майже повне вимивання компонентів добрив із ґрунту. В той же час із суглинкового ґрунтового середовища добрива вимиваються значно повільніше, ніж з піщаного середовища, що пояснюється швидкістю фільтрації води крізь ґрунтове середовище і адсорбційними властивостями ґрунту, що дещо сповільнює процес.

Висновки до четвертого розділу

1. Досліджено процес міграції гранульованих мінеральних добрив у ґрунтовому середовищі за відсутності атмосферних опадів і постійної вологості середовища.

2. Визначено зміну концентрації мінерального добрива на поверхні ґрунтового середовища та коефіцієнт молекулярної дифузії міграції компонентів мінеральних добрив вглиб середовища.

3. Досліджено міграцію компонентів гранульованих мінеральних добрив під час випадання атмосферних опадів на двох типах ґрунтів. Ступінь вимивання мінеральних добрив із піщаного ґрунтового шару за 30 діб досліду склав 96,84%, а з суглинкового – 57,64%. Це свідчить про швидке вимивання азотних добрив у глибинні ґрунтові горизонти, особливо із піщаних ґрунтів, і можливість забруднення підземних ґрунтових вод їх компонентами.

4. Визначено коефіцієнти фільтрації води крізь ґрунтовий шар: піщаний ґрунт – $15,8 \pm 0,4$ м/добу, суглинковий – $0,06 \pm 0,02$ м/добу.

5. Основні результати опубліковані у наступних працях [166, 180, 181, 183-186].

РОЗДІЛ 5

МЕТОДИ ЗАПОБІГАННЯ ЗАБРУДНЕННЯ ҐРУНТОВОГО СЕРЕДОВИЩА ШЛЯХОМ КАПСУЛЮВАННЯ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРІВ

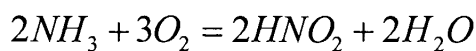
5.1. Постановка проблеми

Негативний вплив мінеральних добрив на навколишнє природне середовище полягає у погіршенні властивостей і зниженні родючості ґрунту, забрудненні підземних та поверхневих вод, повітря хімічними елементами та сполуками, погіршенні якості сільськогосподарської продукції тощо. Усе це в кінцевому результаті приводить до погіршення екології, що відбивається на здоров'ї людей.

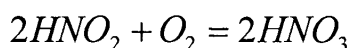
Як було подано вище (розділ 1), втрати компонентів мінеральних добрив спостерігаються, починаючи від стадії їх виробництва до внесення у ґрунтове середовище. З одного боку, це відбувається за рахунок використання застарілого обладнання для виробництва мінеральних добрив, а також недосконалих технологій їх транспортування, зберігання, підготовки та внесення, а з другого – в результаті ґрунтових процесів, які відбуваються за рахунок життєдіяльності ґрунтових мікроорганізмів, міграції, вимивання атмосферними опадами тощо.

У ґрунтовому середовищі постійно проходять процеси перетворення одних речовин у інші за рахунок діяльності ґрунтових мікроорганізмів. З одного боку, процес нітрифікації є позитивним процесом, оскільки відбувається перетворення азоту солей амонію та аміаку до нітратів (солей азотної кислоти), які поглинаються рослинами. Це відбувається під впливом нітрифікуючих бактерій, для яких окислення є джерелом енергії. Спершу за допомогою

бактерій *Nitrosomonas*, *Nitrosolobus* та інших проходить окислення аміаку до азотистої кислоти:



Надалі за допомогою бактерій *Nitrosobacter*, *Nitrococcus* та ін. відбувається окислення азотистої кислоти до азотної:



З іншого боку, цей процес сприяє утворенню нітратів, які не поглинаються ґрунтовим поглинальним комплексом, на відміну від амонійного азоту, що є негативним у період, коли не відбувається вегетація рослин. Внаслідок цього створюються сприятливі умови для посилення міграції нітратів у глибинні горизонти. Для обмеження цього процесу використовуються інгібітори нітрифікації – хімічні сполуки, які пригнічують життєдіяльність нітрифікуючих бактерій та забезпечують зберігання азоту ґрунту і добрив у амонійній формі. Таким чином підвищується коефіцієнт використання добрив рослинами, зменшується вимивання азоту у нітратній формі і виділення газоподібних сполук в атмосферу. Як інгібітори нітрифікації використовують похідні піридинів, піримідинів, триазолів, ціанамідів тощо [4, 5, 11, 20, 21, 55].

Для підвищення коефіцієнту засвоєння азотних добрив рослинами необхідно також враховувати кліматичні умови району, родючість ґрунту та забезпеченість фосфором і калієм, реакцію ґрунту, потребу рослин та тривалість вегетаційного періоду.

Важливим методом запобігання забруднення навколишнього середовища є проведення підживлення сільськогосподарських культур у період найбільшої їх потреби у азоті, тобто роздрібно вносити азотні добрива під час вегетації та у фази найбільшого засвоєння азоту. Оскільки під час завчасного внесення

азотних добрив нітратний азот вимивається із ґрунту швидше, ніж засвоюється рослинами, а амонійний азот під час створення оптимальних умов в ґрунті нітрифікується бактеріями (оптимальні температура і вологість), що збільшує втрати азоту у глибинні горизонти. Доцільно також проводити сівозміни сільськогосподарських культур з врахуванням розмірів і глибини їх кореневих систем. Включаючи в сівозміну культури, які мають глибоко проникну кореневу систему (наприклад, багаторічні бобові та злакові трави) і мають здатність використовувати мінеральні речовини, а насамперед нітратний азот із глибоких шарів ґрунту (до 2м), можливо зменшити кількість нітратного азоту, який попадає у підземні водоносні горизонти.

Оскільки азотні добрива є переважно добре розчинними у воді солями, то одним із методів запобігання забруднення ґрунтового середовища є створення капсульованих добрив, тобто добрив пролонгованої дії, які здатні поступово протягом одного або кількох вегетаційних періодів віддавати свій азот. Вони поділяються на дві групи. Перша група об'єднує важкорозчинні у воді добрива, компоненти яких стають доступними для рослин лише в результаті поступового хімічного або мікробіологічного розкладання в ґрунті. Це конденсати сечовини і різних альдегідів, амонієві гумати – азотні сполуки на основі лігнінсульфонової кислоти тощо. Друга група — це добрива, добре розчинні у воді, але їх гранули покриті тонкими важкорозчинними оболонками, тобто капсульовані добрива. Як капсулюючі речовини використовуються фенолформальдегідні смоли, сірка, аміни, стеарин, полістирол тощо [21, 77, 79].

Основні переваги добрив пролонгованої дії:

- зменшення втрат речовин у осінньо-весняний період між внесенням добрив;
- повноцінне забезпечення сільськогосподарських культур компонентами мінеральних добрив протягом всього періоду вегетації та мінімізація забруднення навколишнього середовища;

- зменшення кількості мінеральних добрив, які будуть вноситися протягом року, що не лише обмежує втрати добрив у навколишнє середовище, але і зменшує затрати на виробництво сільськогосподарської продукції;
- застосування добре розчинних азотних добрив в районах, де переважає надмірне зволоження ґрунту або зрошуваних землях тощо.

5.2. Регулювання процесу вивільнення компонентів мінеральних добрив із капсульованих частинок

Під час застосування капсульованих мінеральних добрив у сільському господарстві одним із основних завдань є використання матеріалів, які є не шкідливими для навколишнього природного середовища, а також створення добрив, які володіють певними наперед визначеними властивостями. Основна дія капсульованих добрив – це поступове вивільнення компонентів із капсули, тому необхідним є регулювання проникності полімерної оболонки в залежності від фізико-хімічних та ґрунтово-кліматичних умов середовища для мінімізації втрат компонентів азотних добрив у довкілля. Час вивільнення у цьому випадку залежить від властивостей самого полімерного покриття, його товщини тощо. Створення полімерного покриття певної товщини дає змогу регулювати процес вивільнення цільового компоненту в досить широких межах, але інколи необхідно створювати плівки значної товщини для попередження швидкого вивільнення компонентів добрив в умовах надмірного зволоження і навпаки, створювати дуже тонкі полімерні капсули для застосування добрив в умовах недостатнього випадання атмосферних опадів. У цьому випадку доцільним є регулювання проникності полімерного покриття внесенням до складу полімеру легкокорозивної кристалічної речовини, що дасть змогу значно розширити межі застосування цих добрив.

5.2.1. Вплив рН ґрунтового розчину на зміну коефіцієнту дифузії мінеральних добрив крізь полімерну оболонку

Під час застосування мінеральних добрив дуже важливим фактором є вивчення фізико-хімічних властивостей середовища їх внесення. Як відомо, водневий показник ґрунтового середовища у різних регіонах країни змінюється в залежності від типу ґрунту, району розташування, а також від забрудненості ґрунтів різними шкідливими речовинами, які впливають на рН середовища. Реакція ґрунтового середовища визначає процеси, які відбуваються у ґрунті, впливає на життєдіяльність мікроорганізмів та процеси засвоєння і перетворення мінеральних речовин у ґрунті.

Основними типами ґрунтів, які переважають на Україні, є дерново-підзолисті, чорноземи, сірі лісові тощо. Реакція ґрунтового розчину усіх ґрунтів є різною і визначається співвідношенням водневих та гідроксильних іонів у ґрунті: сильнокисла (верхові болота, підзолисті ґрунти, де $pH < 4$), кисла (дерново-підзолисті ґрунти, сірі опідзолені, де $pH = 4,4 \div 5,8$), нейтральна (чорноземи, каштанові ґрунти, де $pH = 6,0 \div 7,0$), лужна і сильнолужна (солонці, особливо содові, де $pH = 7,6 \div 8,5$ і $pH > 8,5$) [4, 187-189].

Для зменшення забруднення середовища залишками мінеральних добрив доцільним є застосування капсульованих мінеральних добрив, вивільнення речовин із яких можна регулювати за допомогою фізико-хімічних властивостей самого покриття. Як покриття такого типу ми вибрали нерозчинну полімерну оболонку виготовлену із ацетилфталілцелюлози. Причиною вибору цього покриття були його нетоксичність, оскільки ця речовина використовується в медицині для капсулювання лікарських препаратів, а також чутливість полімерного покриття до зміни водневого показника середовища.

Для дослідження впливу водневого показника середовища на проникність оболонки капсульованих мінеральних добрив було використано гранульовану амонійну селітру (амонію нітрат) покриту ацетилфталілцелюлозною

оболонкою. Покриття частинок амонію нітрату проводили відповідно до пункту 2.5.1 розділу 2, що забезпечує рівномірність покриття частинок плівкоутворювальним розчином. Експериментальні дослідження проводили у межах $pH = 1 \div 13$ відповідно до пункту 2.5.2 розділу 2.

Результати експериментальних досліджень у вигляді залежності концентрації амонійної селітри від pH середовища у фіксовані інтервали часу представлено на рис. 5.1.

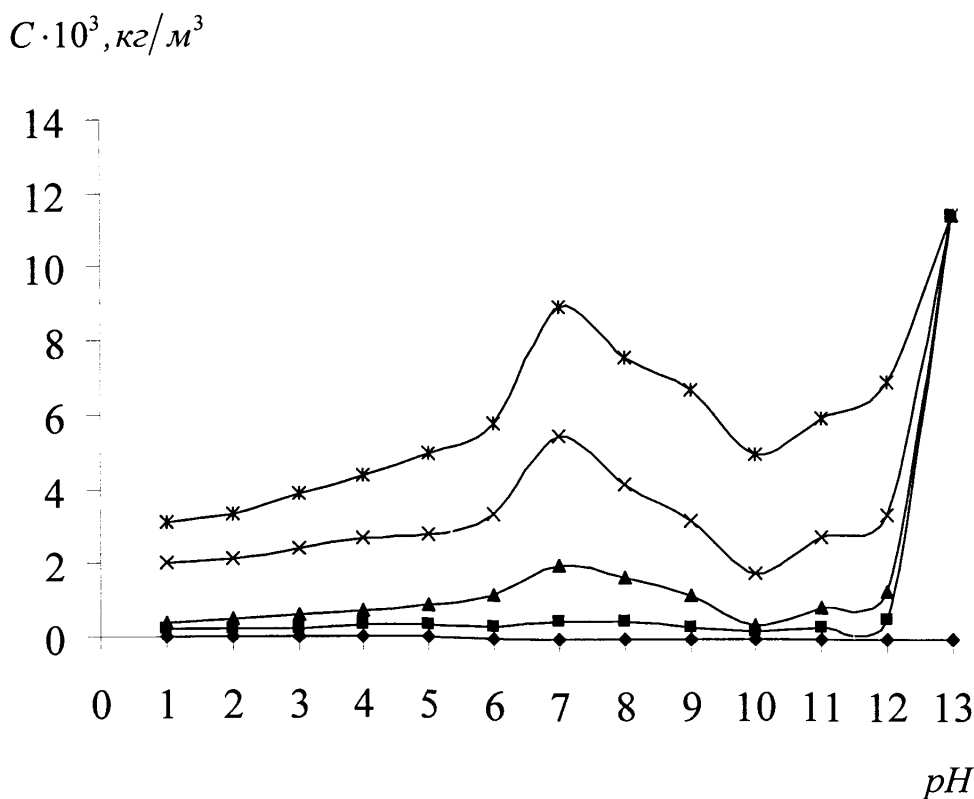


Рис. 5.1. Залежність концентрації вивільненої речовини із капсули від pH середовища вивільнення у фіксовані інтервали часу:

◆ – 0 год.; ■ – 1,5; ▲ – 3; × – 5; * – 7

Аналіз експериментальних даних показує тенденцію до зростання проникливості полімерної оболонки у кислому середовищі зі збільшенням pH до 7. В лужному середовищі швидкість вивільнення цільового компоненту із капсули зменшується до значення $pH=10$, проте надалі спостерігається збільшення швидкості вивільнення компоненту, а в інтервалі $pH > 12$

відбувається різке зростання швидкості екстрагування компоненту, що спричинене розчиненням оболонки добрива.

Пояснення зміни швидкості вивільнення компоненту в певних інтервалах рН середовища, розглянемо через будову фрагменту макромолекули ацетилфталілцелюлози, яка є ефіром целюлози, що містить кислотні залишки оцтової та фталевої кислот (рис. 5.2) [190-192].

Важливою характеристикою ацетилфталілцелюлози є її нерозчинність і стійкість до кислотного середовища та розчинність у водних розчинах з $pH > 7$. Як бачимо з рівняння реакції, зображеного на рис. 5.2, ацетилфталілцелюлоза проявляє кислотні властивості, що обумовлене дисоціацією вільної карбонільної групи фталевої кислоти. Із ростом рН від 1 до 7 дисоціація макромолекули зростає, в результаті чого негативно заряджені фталеві групи відштовхуються і макромолекула розпрямляється [155, 156, 193-195]. У цьому випадку ступінь набухання полімерної оболонки збільшується, внаслідок чого прискорюється швидкість вивільнення компоненту.

В лужному середовищі поступово послаблюється іонізація макромолекул, в результаті чого ланцюжки ацетилфталілцелюлози скручуються, що призводить до зменшення коефіцієнту масопровідності у полімерній оболонці і, тим самим, спричинює сповільнення вивільнення компоненту з капсульованих частинок. Таким чином, у випадку досягнення електронейтральності макромолекул полімеру, тобто ізоелектричної точки, проникність полімерної оболонки є мінімальною [196]. Але одночасне заміщення ацетильних та фталевих груп гідроксильними у лужному середовищі все-таки сприяє деякому збільшенню швидкості вивільнення компоненту, порівняно з кислим середовищем. Далі, за $pH > 12$ відбувається фізико-хімічний процес зміни просторової орієнтації (вирівнювання ланцюжка) макромолекул, хімічна взаємодія ефіру целюлози з гідроксидом та поступове розчинення полімерної оболонки.

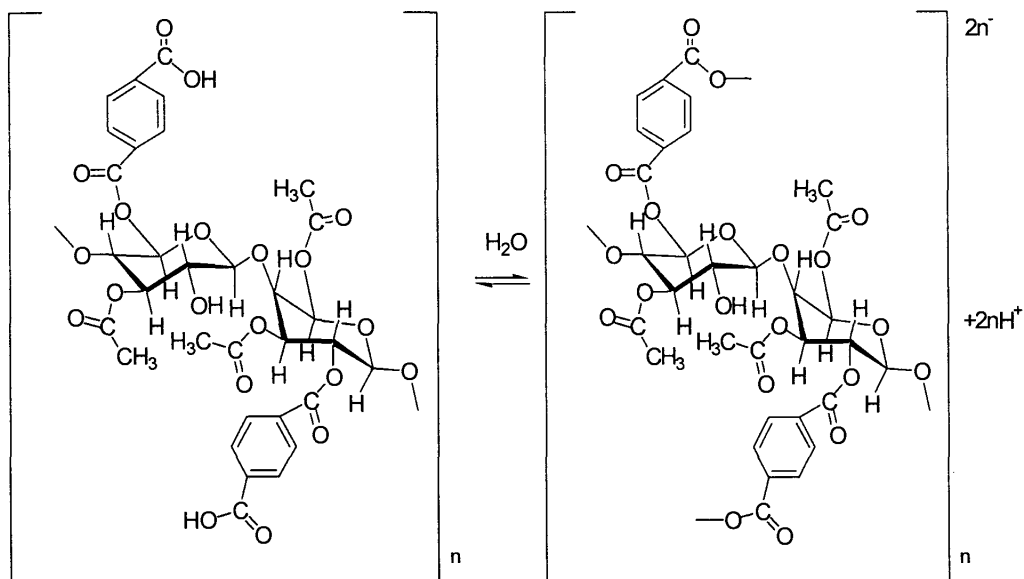


Рис. 5.2. Дисоціація макромолекули ацетилфталілцелюлози у водному середовищі [193]

Дослідження, які проводилися з частинками покритими ацетилфталілцелюлозою, довели, що швидкість вивільнення компонентів добрив із капсул в залежності від рН середовища є різною, а у сильно лужному середовищі плівка за певний час повністю розчиняється. Оскільки на території України реакція ґрунтового розчину ґрунтів у більшості випадків знаходиться в межах від слабо кислої до сильно лужної, то застосування капсульованих добрив, опираючись на фізико-хімічні властивості середовища, є дуже важливим. Як видно з результатів досліджень, водневий показник середовища має величезний вплив на кінетику вивільнення компонентів з капсульованих частинок, покритих оболонкою, яка здатна до фізико-хімічної та хімічної взаємодії у рідинному середовищі. У даному випадку спостерігається більш швидке вивільнення компонентів мінеральних добрив, покритих полімерною оболонкою на основі ефірів целюлози, у слабо кислому, нейтральному та сильно лужному середовищі. Саме тому є можливість регулювання оптимального вивільнення цільового компоненту із капсул за допомогою товщини оболонки в залежності від рН ґрунту. Крім того, внаслідок здатності

полімеру до поступового розчинення при $pH \geq 7$, ліквідується проблема забруднення ґрунту залишками оболонки.

Визначення коефіцієнту масопередачі k крізь полімерну оболонку та коефіцієнту дифузії компоненту в полімері. Дифузія компоненту мінерального добрива через полімерну оболонку може бути описана рівнянням масопередачі, яке враховує три дифузійні опори (всередині капсули, через оболонку і зовнішню дифузію).

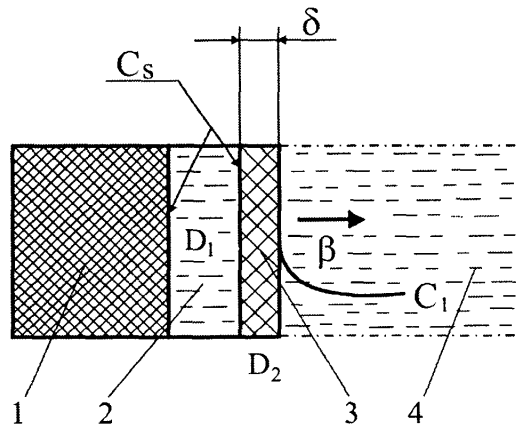


Рис. 5.3. Схема процесу вивільнення мінерального добрива через полімерну оболонку:

1 – мінеральне добриво у твердому стані; 2 – насичений рідкий розчин добрива; 3 – полімерна оболонка; 4 – навколишнє водне середовище

Враховуючи, що дифузійний опір всередині капсули є незначним, рівняння має вид:

$$M = k \cdot F \cdot (C_s - C_1) \quad (5.1)$$

де $k = \frac{1}{\frac{\delta}{D_2} + \frac{1}{\beta}}$ – коефіцієнт масопередачі мінерального добрива через

полімерну оболонку, m/c ; C_1 – концентрація компоненту у зовнішньому середовищі, $кг/м^3$; C_s – концентрація насичення, яка є рівною концентрації на

внутрішній поверхні оболонки, $\text{кг}/\text{м}^3$; D_2 – коефіцієнт дифузії компонента в полімері, $\text{м}^2/\text{с}$; β – коефіцієнт масовіддачі компонента із зовнішньої поверхні капсули у навколишнє середовище, $\text{м}/\text{с}$; δ – товщина оболонки, м.

Для визначення коефіцієнту масопередачі мінерального добрива через полімерну оболонку k використовуємо математичну модель вивільнення цільового компонента через нерозчинні оболонки у навколишнє рідинне середовище, яка наведена в [196].

Згідно з розв'язком цієї математичної моделі отримані дані можуть бути представлені у вигляді лінійної залежності:

$$\frac{1}{3} \cdot \ln \left(\frac{a^3 + R^3}{a^3 + r_0^3} \right) = k \cdot \frac{C_s}{\rho_T} \cdot \frac{R^2}{a^3 + r_0^3} \cdot \tau, \quad (5.2)$$

де $a^3 = \frac{3}{4} \cdot \frac{W \cdot C_s}{\pi \cdot (\rho_T - C_s)} - R^3$; τ – час, с; R – радіус частинки (внутрішній радіус оболонки), м; r_0 – радіус частинки в момент часу τ , м; W – об'єм рідини, м^3 ; C_s – концентрація насичення, $\text{кг}/\text{м}^3$; ρ_T – густина твердої частинки, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Залежність (5.2) є прямою лінією, якщо представити дослідні дані у вигляді залежності $\frac{1}{3} \cdot \ln \left(\frac{a^3 + R^3}{a^3 + r_0^3} \right) = f(\tau)$ (рис.5.4, 5.5). Тангенс кута нахилу прямої дозволяє визначити коефіцієнт масопередачі через полімерну оболонку.

Для визначення коефіцієнту масопередачі k дослідні дані в залежності від водневого показника середовища представлено на рис. 5.4, 5.5. Отримані значення коефіцієнту масопередачі k і коефіцієнти кореляції R^2 заносимо до таблиці А.1 (додатку А).

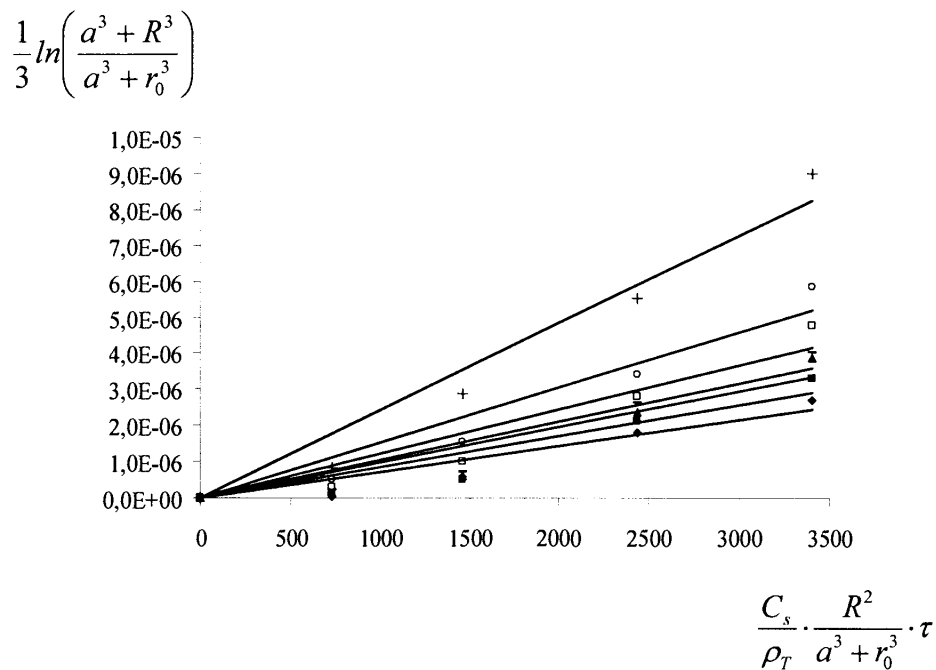


Рис.5.4. Залежність $\frac{1}{3} \cdot \ln\left(\frac{a^3 + R^3}{a^3 + r_0^3}\right) = f(\tau)$ при масоперенесенні через полімерну оболонку при значеннях рН середовища 1–7:
 ◆ – рН=1; ■ – 2; ▲ – 3; - - 4; □ – 5; о – 6; + – 7

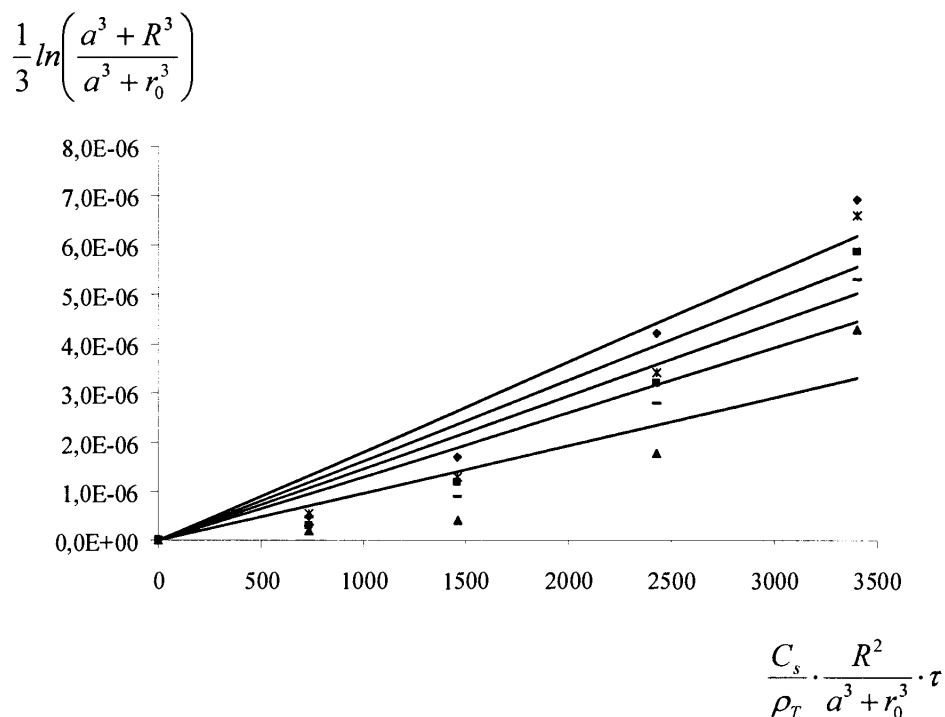


Рис.5.5. Залежність $\frac{1}{3} \cdot \ln\left(\frac{a^3 + R^3}{a^3 + r_0^3}\right) = f(\tau)$ при масоперенесенні через полімерну оболонку при значеннях рН середовища 8–12:
 ◆ – рН=8; ■ – 9; ▲ – 10; - - 11; * – 12

Для знаходження коефіцієнту масовіддачі β використовуємо відому критеріальну залежність для умов природної конвекції [197]:

$$Sh = 0.6 \cdot \sqrt[4]{Sc \cdot Gr} \quad (5.3)$$

У число Шервуда входить коефіцієнт масовіддачі β .

$$Sh = \frac{\beta \cdot d}{D_1} \quad (5.4)$$

У свою чергу, гідродинаміка та фізичні властивості системи визначаються добутком чисел Шмідта і Грасгофа:

$$Sc \cdot Gr = \frac{\rho_m - \rho}{\rho} \cdot \frac{g \cdot d^3}{\nu \cdot D}, \quad (5.5)$$

де ρ_m – густина твердої фази, у нашому випадку NH_4NO_3 , $\rho_m = 1725 \text{ кг/м}^3$; ρ – густина середовища, $\rho = 1000 \text{ кг/м}^3$; ν – коефіцієнт кінематичної в'язкості води, $\nu = 1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$; D_1 – коефіцієнт дифузії, $D_1(NH_4NO_3) = 1,92 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ [198].

Отже,

$$Sc \cdot Gr = \frac{1725 - 1000}{1000} \cdot \frac{9,81 \cdot 0,004^3}{1 \cdot 10^{-6} \cdot 1,92 \cdot 10^{-9}} = 2,37 \cdot 10^8$$

Критерій Шервуда знаходимо шляхом підстановки виразу (5.5) у формулу (5.3):

$$Sh = 0,6 \cdot \sqrt[4]{2,37 \cdot 10^8} = 74,44$$

Одержане значення критерію Шервуда підставляємо у рівняння (5.4) для знаходження коефіцієнту масовіддачі β :

$$\beta = \frac{74,44 \cdot 1,92 \cdot 10^{-9}}{0,004} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$$

Після отримання значення β і k розраховуємо значення коефіцієнтів дифузії D_2 згідно з рівнянням (5.1). Результати розрахунків заносимо у таблицю А.1 (додатку А).

Математична модель вивільнення цільового компонента через нерозчинні оболонки у навколишнє рідинне середовище дає змогу з достатньою для практичних цілей точністю прогнозувати час і швидкість вивільнення речовини з частинок мінерального добрива, покритих полімерними оболонками.

5.2.2. Вплив внесення легкокорозинної кристалічної речовини до складу оболонки на її проникність

Під час застосування добрив пролонгованої дії, тобто капсульованих добрив, для зменшення забруднення навколишнього природного середовища використовуються нерозчинні пористі полімерні плівки. Оскільки мінеральні добрива застосовуються на різних типах ґрунтів і кількості опадів, які випадають, є різною у різних регіонах, тому важливим є регулювати швидкість вивільнення цільового компонента із капсул у широких межах, для мінімізації втрат добрив у підземні водоносні горизонти. Це досягається за рахунок нанесення на частинки полімерної плівки різної товщини, але оскільки капсульовані добрива володіють дуже низькою швидкістю вивільнення цільового компонента із капсули, причому за незначної товщини покриття, то дуже важко забезпечити необхідну тривалість вивільнення лише за рахунок товщини капсули. Більш простіше швидкість вивільнення із капсул можна регулювати додаванням до складу полімерної плівки певної кількості легкокорозинної кристалічної речовини. Цей метод дає змогу створити капсульовані добрива з регульованим вивільненням компонентів із капсул, що

забезпечують рослини мінеральними речовинами відразу ж після їх внесення і значно зменшують кількість добрив, які будуть втрачатися із ґрунту. Це також дає можливість створювати добрива, призначені для певних типів ґрунтів і областей з різною кількістю випадання опадів у різні періоди вирощування сільськогосподарських культур. Вода, як розчинник, що проникає через полімерну оболонку, у цьому випадку, в першу чергу, розчиняє легкокорозивну кристалічну речовину (найбільш доцільно використовувати ці ж мінеральні добрива або будь-які інші, у яких є потреба рослин), яка розміщена в оболонці капсули. Це призводить до виникнення у капсулі пустот, за рахунок яких зростає дифузійний потік основного компоненту, що знаходиться у капсулі ($j_2 > j_1$). Отже, зі збільшенням кількості легкокорозивної кристалічної речовини у оболонці буде збільшуватися швидкість вивільнення компонентів мінеральних добрив із капсул.

На рис. 5.6. схематично зображено полімерну оболонку (товщиною δ) щільну (а) та з утвореними пустотами (б).

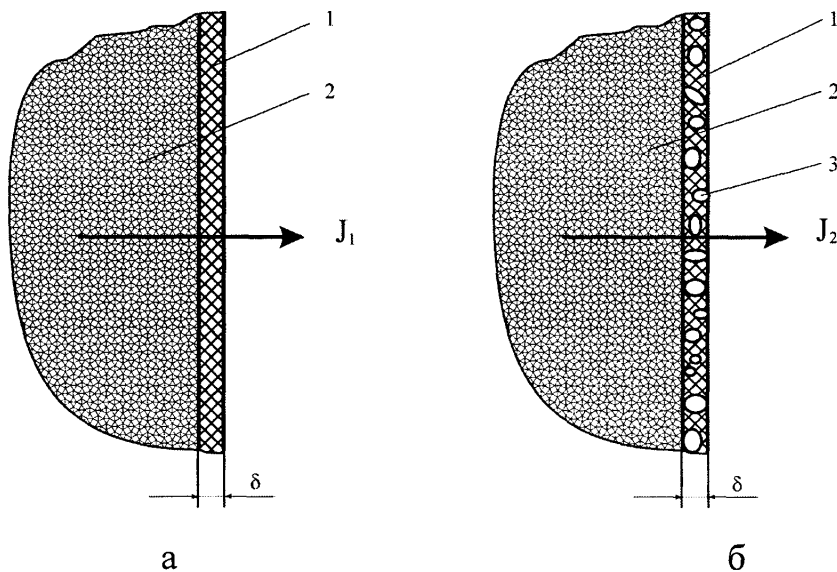


Рис. 5.6. Схема дифузійних потоків через суцільну полімерну оболонку (а) та оболонку з утвореними пустотами після розчинення легкокорозивної кристалічної речовини (б)

1 – полімерна оболонка; 2 – мінеральне добриво; 3 – утворені пустоти

Для проведення експериментальних досліджень використовували гранульовані мінеральні добрива (амонію нітрат). Як полімерне покриття використовували полістирол. До складу полістиролу для створення плівки з додатками легкокорозчинної кристалічної речовини було введено дрібнокристалічний амоній нітрат в кількостях 1, 5, 10, 15, 20, 25 та 30% від маси полімеру.

Для порівняння використовували капсульовані мінеральні добрива, оболонка яких не містила легкокорозчинної кристалічної речовини. Дослідження проводили відповідно до пункту 2.5.2 розділу 2.

Результати експериментальних досліджень представлені на рис. 5.7.

Екстрагування цільового компоненту із капсули проходить у три стадії. Перша стадія – просочування води у полімерну оболонку та розчинення внесених крапель кристалічної речовини. Друга стадія – просочування розчинника всередину капсули, розчинення мінерального добрива та дифузія розчиненої речовини в оточуюче середовище. Цей процес є найбільш тривалим і тому лімітує загальне вивільнення компоненту. Третя стадія починається після повного розчинення мінерального добрива всередині капсули та вивільнення компоненту до встановлення рівноваги, яка визначається рівністю концентрацій всередині та зовні капсули.

Швидкість вивільнення компонентів із капсул залежить від кількості легкокорозчинної речовини, яка вводилася до складу полімерної оболонки. Як свідчать результати експериментальних досліджень, застосування капсульованих добрив, які будуть містити у складі полімерного покриття частку легкокорозчинної кристалічної речовини, дасть змогу використовувати азотні добрива на всіх типах ґрунтів у будь-якому регіоні України не залежно від кількості випадання опадів, оскільки існує реальна можливість регулювати вивільнення компонентів добрив залежно від ґрунтово-кліматичних умов і тим самим зменшити кількість втрат компонентів добрив у довкілля.

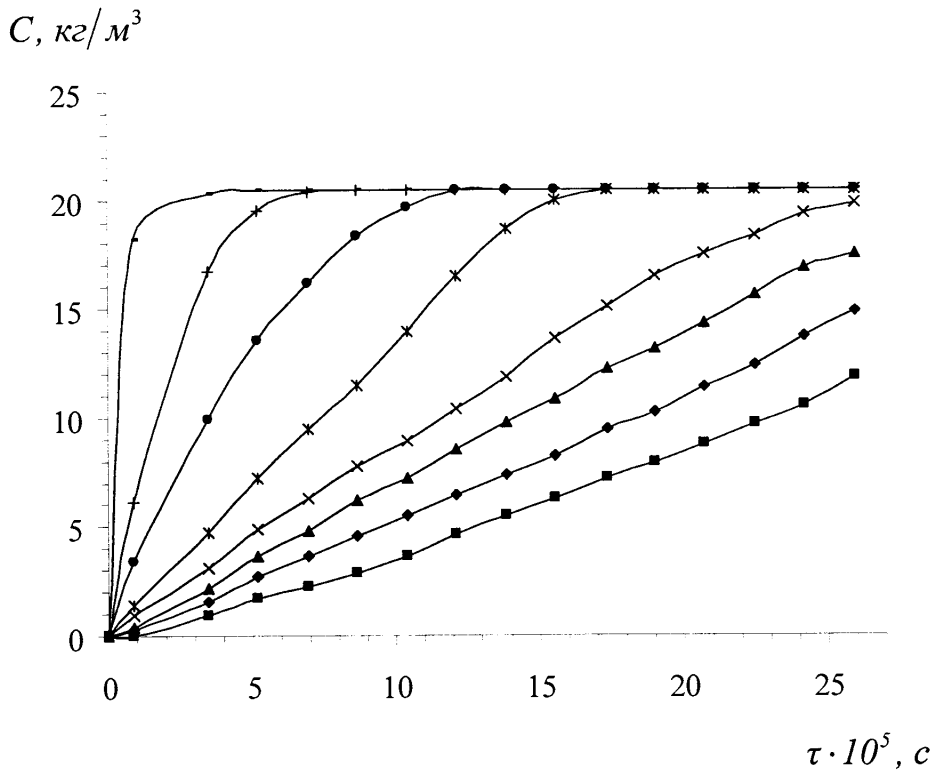


Рис. 5.7. Кінетика вивільнення компонентів капсульованих мінеральних добрив за умови внесення різної кількості амоній нітрату до складу полімерного покриття:

■ – 0 мас. част.; ♦ – 0,01; ▲ – 0,05; х – 0,10; * – 0,15; ● – 0,20; + – 0,25; – – 0,30

Визначення коефіцієнту масопередачі k крізь полімерну оболонку та коефіцієнту дифузії компоненту в полімері. Визначення коефіцієнту масопередачі мінерального добрива через полімерну оболонку k та коефіцієнту дифузії проводимо аналогічно до пункту 5.2.1, використовуючи математичну модель, яка наведена в [196].

Отримані експериментальні дані для визначення коефіцієнту масопередачі згідно з рівнянням (5.2) представлені на рис. 5.8. Як видно з графіку, експериментальні точки апроксимуються прямими лініями і за тангенсом кута нахилу цих ліній можна визначити коефіцієнти масопередачі k через полімерну оболонку.

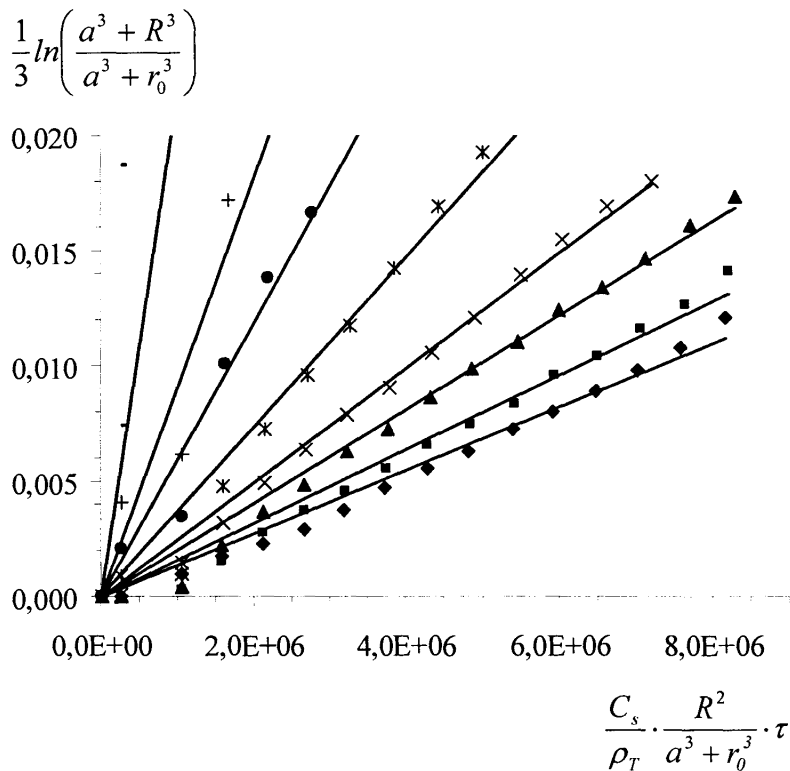


Рис.5.8. Залежність $\frac{1}{3} \cdot \ln\left(\frac{a^3 + R^3}{a^3 + r_0^3}\right) = f(\tau)$ при масоперенесенні через полімерну

оболонку з легкорозчинним наповнювачем концентрацією x : \diamond – 0 мас. част.;
 \blacksquare – 0,01; \blacktriangle – 0,05; \times – 0,10; $*$ – 0,15; \bullet – 0,20; $+$ – 0,25; $-$ – 0,30

Одержані значення коефіцієнтів масопередачі k представлено у вигляді графічної залежності $k = f(x)$ рис.5.9, яка може бути апроксимована залежністю коефіцієнта k від концентрації x :

$$k = 10^{-9} \cdot (1,159 + 5,5104 \cdot x + 44,127 \cdot x^2) \quad (5.6)$$

Ступінь детермінації складає $R^2 = 0,9989$.

де x – масова частка легкорозчинної кристалічної речовини у полімерній оболонці.

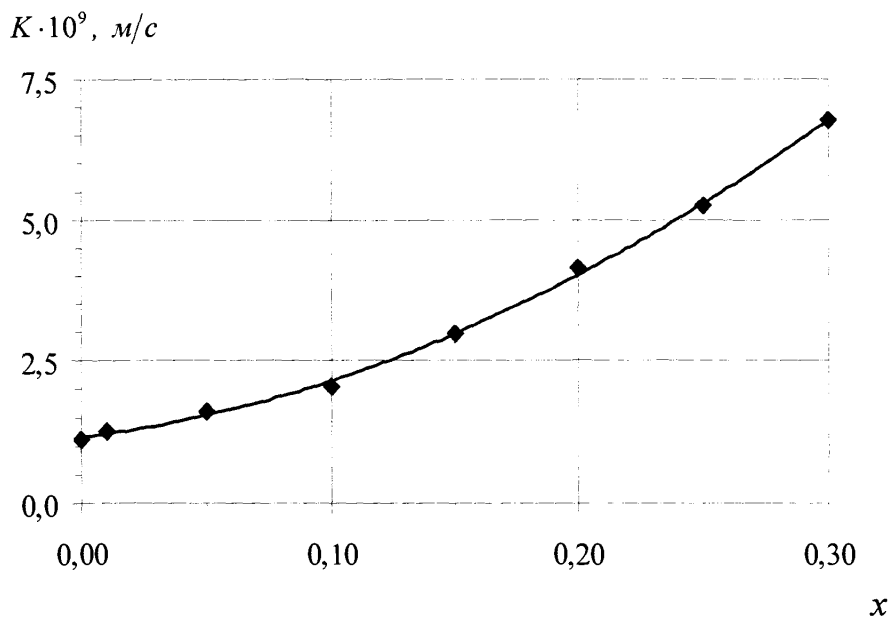


Рис.5.9. Кінетика зміни коефіцієнту масопередачі k в залежності від вмісту легкорозчинної кристалічної речовини у складі полімерного покриття:
 — розрахункове значення за формулою (5.6), точки – експериментальні значення.

Дана залежність враховує лише зміну коефіцієнта масопередачі k від концентрації легкорозчинної кристалічної речовини у полімерному покритті. Отримані дані коефіцієнту масопередачі використовуємо для знаходження коефіцієнту дифузії цільового компонента у полімері згідно з формулою (5.1), які заносимо до таблиці Б.1 (додатку Б).

5.2.3. Визначення товщини оболонки капсульованих добрив

Визначення товщини оболонки в залежності від потреби рослин проводимо із врахуванням коефіцієнтів дифузії, які були визначені експериментальним шляхом у пункті 5.2.2. У цьому випадку використовуємо рівняння, яке описує масовий потік речовини через полімерну оболонку у навколишнє середовище:

$$q = \frac{D_2}{\delta} \cdot F \cdot (C_s - C_n) \quad (5.6)$$

де q – поглинання мінеральних добрив рослинами з одиниці об'єму за одиницю часу, $q = 3,375 \cdot 10^{-9}$ кг/(м³ · с); D_2 – коефіцієнт дифузії компоненту в полімері, м²/с; δ – товщина полімерного покриття, м; F – площа, через яку дифундує компонент у ґрунтовому середовищі, м²; C_s – концентрація насичення компоненту в розчині, $C_s = 333$ кг/м³; C_n – концентрація компоненту на зовнішній поверхні оболонки, кг/м³. Оскільки $C_s \gg C_n$, то можемо прийняти, $C_n = 0$.

Площу, через яку дифундує компонент у ґрунтовому середовищі, розраховуємо за формулою:

$$F = N_{\text{част.}} \cdot \pi \cdot d^2 \quad (5.7)$$

де $N_{\text{част.}}$ – кількість частинок мінерального добрива необхідна для внесення на 1 м² для повноцінного забезпечення сільськогосподарських культур; d – діаметр частинок добрива, $d = 4 \cdot 10^{-3}$ м.

Кількість частинок знаходимо за формулою:

$$N_{\text{част.}} = \frac{G}{\rho_0 \cdot \frac{\pi \cdot d^3}{6}} \quad (5.8)$$

де ρ_0 – густина мінерального добрива, у нашому випадку $\rho_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 1725$ кг/м³; G – кількість добрив, які поглинаються рослинами за вегетаційний період, $G = 3,5 \cdot 10^{-2}$ кг/м² NH₄NO₃ (вегетаційний період триває приблизно 120 днів, залежно від особливостей сільськогосподарських культур).

Використовуючи формули (5.7) і (5.8) знаходимо площу, через яку дифундує амонію нітрат у ґрунтовому середовищі:

$$F = \frac{3,5 \cdot 10^{-2}}{1725 \cdot \frac{3,14 \cdot (4 \cdot 10^{-3})^3}{6}} \cdot 3,14 \cdot (4 \cdot 10^{-3})^2 = 0,030445 \text{ м}^2.$$

Товщину оболонки капсульованих добрив розраховуємо за формулою:

$$\delta = \frac{D_2}{q} \cdot F \cdot C_s \quad (5.9)$$

Розраховані значення товщини оболонки залежно від вмісту легкорозчинної кристалічної речовини у складі полімерного покриття заносимо у таблицю 5.1.

Таблиця 5.1

Визначення товщини оболонки капсульованих добрив

№ п/п	Масова частка ЛКР, x , мас. част.	Потреба рослин, q , кг/с	Коефіцієнт дифузії, D_2 , $\text{м}^2/\text{с}$	Розрахована товщина оболонки, δ , м
1	0	$3,375 \cdot 10^{-9}$	$1,12 \cdot 10^{-14}$	$3,37 \cdot 10^{-5}$
2	0,01	$3,375 \cdot 10^{-9}$	$1,27 \cdot 10^{-14}$	$3,80 \cdot 10^{-5}$
3	0,05	$3,375 \cdot 10^{-9}$	$1,60 \cdot 10^{-14}$	$4,79 \cdot 10^{-5}$
4	0,1	$3,375 \cdot 10^{-9}$	$2,04 \cdot 10^{-14}$	$6,12 \cdot 10^{-5}$
5	0,15	$3,375 \cdot 10^{-9}$	$2,96 \cdot 10^{-14}$	$8,90 \cdot 10^{-5}$
6	0,20	$3,375 \cdot 10^{-9}$	$4,14 \cdot 10^{-14}$	$1,24 \cdot 10^{-4}$
7	0,25	$3,375 \cdot 10^{-9}$	$5,26 \cdot 10^{-14}$	$1,58 \cdot 10^{-4}$
8	0,30	$3,375 \cdot 10^{-9}$	$6,78 \cdot 10^{-14}$	$2,04 \cdot 10^{-4}$

5.3. Зменшення забруднення ґрунту у випадку застосування капсульованих мінеральних добрив

У розділі 4.2. наводилися експериментальні дослідження міграції компонентів гранульованих азотних добрив із ґрунтового середовища за умови періодичного зволоження ґрунту. Ці дослідження свідчать, що процес вимивання компонентів гранульованих азотних добрив відбувається постійно під час випадання атмосферних опадів і лімітується лише інтенсивністю випадання опадів та властивостями самого ґрунтового середовища.

З метою зменшення негативного впливу на навколишнє середовище від застосування гранульованих мінеральних добрив ми проводили дослідження процесу міграції компонентів капсульованих азотних добрив. У цьому випадку процес вивільнення компонентів із капсул лімітується властивостями полімерного покриття, що дає можливість регулювати швидкість надходження компонентів добрив у ґрунт в залежності від потреби рослин і значно зменшити втрати внесених добрив у глибинні горизонти під час випадання атмосферних опадів.

Застосування капсульованих мінеральних добрив передбачає створення плівки певної товщини в залежності від властивостей ґрунтового середовища і потреби рослин. Під час проведення експериментальних досліджень ми використовували полімерне покриття із додаванням до складу полімеру легкорозчинної кристалічної речовини, яку в нашому випадку вибирали згідно із проведеними експериментальними дослідженнями (пункт 5.2.2, розділу 5).

5.3.1. Піщаний ґрунт

Під час проведення експериментальних досліджень аналогічно до розділу 4.2, ми вибрали два типи ґрунтового середовища, які за своїми властивостями сильно відрізняються між собою, а саме піщане, яке вирізняється високою

швидкістю інфільтрації води крізь ґрунтовий шар, і у якому відсутній процес адсорбції компонентів добрив ґрунтовим комплексом, і суглинкове, яке має частку глинистої фракції, що дещо утруднює процес інфільтрації води крізь шар ґрунту, і у якому відбувається процес адсорбції компонентів добрив ґрунтом. В обох випадках дослідження проводили за відсутності рослин, які мають здатність поглинати внесені мінеральні добрива.

Під час проведення експериментальних досліджень використовували як добриво амонію нітрат, а як полімерне покриття – полістирол з додаванням 15% мас. амонію нітрату до складу полімеру (розділ 5.2.2).

Для порівняння вимивання компонентів гранульованих і капсульованих азотних мінеральних добрив експериментальні дослідження проводили у однакових атмосферних умовах. Полив ґрунтового середовища проводили згідно з даними Гідрометцентру по Львівській області за місяць травень (розділ 4.2.1).

Результати експериментальних досліджень приведені на рис. 5.10. Як видно із рис. 5.10, вимивання компонентів добрив із піщаного ґрунтового середовища проходить значно повільніше, ніж під час застосування гранульованих азотних добрив. У нашому випадку під час проведення експериментальних досліджень максимальна концентрація добрива у фільтраті спостерігається на 20 день від початку експерименту.

У цьому випадку кількість добрив, які вимиваються із ґрунтового середовища лімітується властивостями полімерного покриття, що дає змогу в залежності від потреби сільськогосподарських культур створювати певну не високу концентрацію добрив у середовищі, що зменшує негативний вплив на довкілля від перенасичення компонентами мінеральних добрив ґрунтового розчину. Поступове вивільнення добрив із капсули (рис. 5.7, 5.10) створює сприятливі умови для більш рівномірного засвоєння компонентів добрив рослинами, що дозволяє не лише забезпечувати рослини мінеральними речовинами протягом тривалого періоду часу, але і мінімізувати кількість

розчинених компонентів добрив, які під час випадання атмосферних опадів будуть вимиватися у глибинні горизонти.

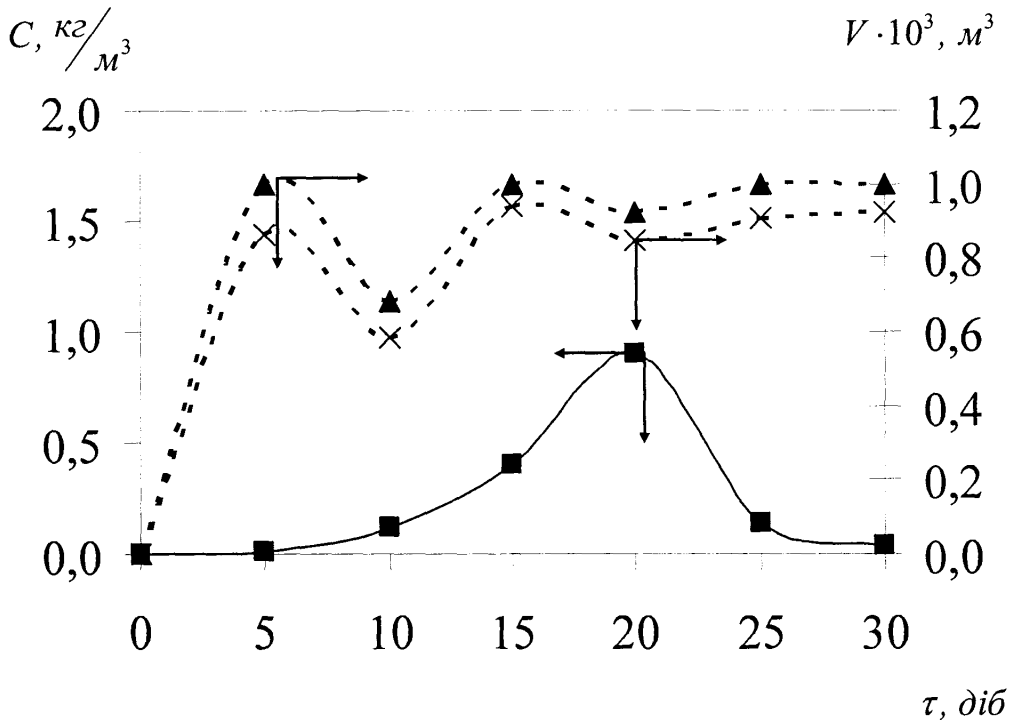


Рис.5.10. Кінетика вимивання компонентів капсульованих азотних добрив із піщаного ґрунтового шару: ■ – концентрація добрива у фільтраті, $\text{кг}/\text{м}^3$; ▲ – об'єм опадів, м^3 ; × – об'єм фільтрату, м^3

В наслідок того, що під час проведення експериментальних досліджень не враховується поглинання компонентів добрив рослинами, і оскільки у піщаному ґрунті відсутня адсорбція компонентів добрив ґрунтовим комплексом, то ступінь вимивання капсульованих добрив із піщаного середовища за 30 днів складає $\eta=95,14\%$.

Накопичення амонію нітрату у фільтраті (рис. 5.11) визначали аналогічно до розділу 4.2.1 за формулою:

$$\sum M = V_1 \cdot C_1 + V_2 \cdot C_2 + \dots + V_n \cdot C_n,$$

де V_1, V_2, \dots, V_n – об'єм фільтрату, м^3 ; C_1, C_2, \dots, C_n – концентрація добрива у фільтраті після кожного поливу ґрунтового середовища, $\text{кг}/\text{м}^3$.

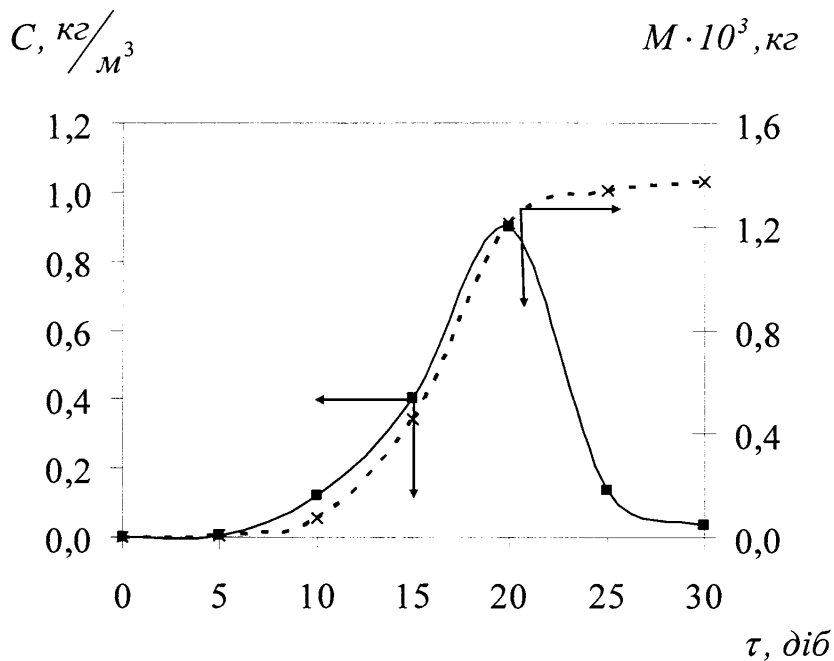


Рис.5.11. Кінетика накопичення компонентів капсульованих азотних добрив у фільтраті із піщаного ґрунтового шару: ■ – концентрація добрива у фільтраті, $\text{кг}/\text{м}^3$, × – накопичення амонію нітрату у фільтраті, кг

Під час застосування капсульованих добрив накопичення амонію нітрату у фільтраті відбувається досить повільно (рис. 5.11), що дає змогу вносити азотні добрива на початку вегетаційного періоду, коли поглинання речовин рослинами є досить повільним, і збільшується у процесі росту рослин, що дає змогу зменшити кількість прийомів внесення азотних добрив для підживлення рослин на певних етапах вегетаційного періоду, і тим самим зменшити кількість добрив, які будуть вимиватися у підземні водоносні горизонти.

5.3.2. Суглинковий ґрунт

Експериментальні дослідження у суглинковому ґрунтовому середовищі проводили аналогічно до розділу 5.3.1, як у піщаному середовищі. У цьому типі ґрунту присутнє явище поглинання компонентів добрив ґрунтовым комплексом,

що дещо зменшує кількість добрив, які будуть вимиватися із шару під час випадання атмосферних опадів. Крім того швидкість фільтрації води крізь суглинковий ґрунт є значно нижчою, ніж у піщаних ґрунтах.

Результати експериментальних досліджень представлені на рис. 5.12.

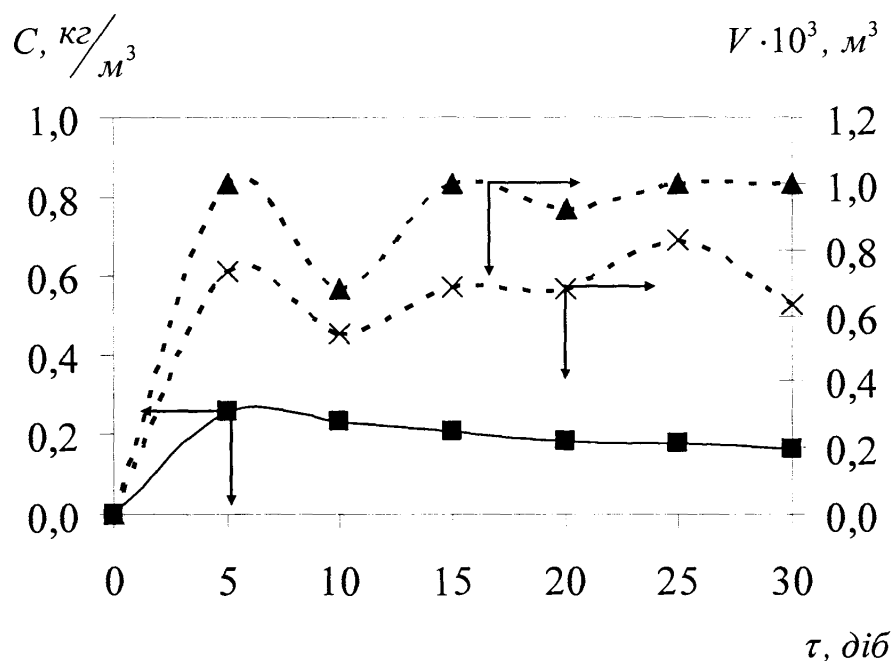


Рис.5.12. Кінетика вимивання компонентів капсульованих азотних добрив із суглинкового ґрунтового шару: ■ – концентрація добрива у фільтраті, kg/m^3 ;

▲ – об'єм опадів, m^3 ; × – об'єм фільтрату, m^3

Максимальна концентрація добрива у фільтраті спостерігається на 25 день від початку експерименту, що зменшує кількість компонентів добрив, які будуть вимиватися із ґрунтового середовища на початку періоду вегетації сільськогосподарських культур, і дає змогу забезпечувати рослини мінеральними компонентами протягом тривалого періоду часу. Згідно з експериментальними дослідженнями ступінь вимивання компонентів капсульованих добрив складає $\eta=42,57\%$. Якщо порівнювати ступінь вимивання компонентів гранульованих і капсульованих добрив, то ступінь вимивання компонентів капсульованих добрив із суглинкового середовища, за результатами експериментальних досліджень, зменшується на 15% у

порівнянні із вимиванням компонентів гранульованих добрив (рис. 4.7, розділу 4.2.2).

Накопичення амонію нітрату у фільтраті із суглинкового середовища представлено на рис. 5.13.

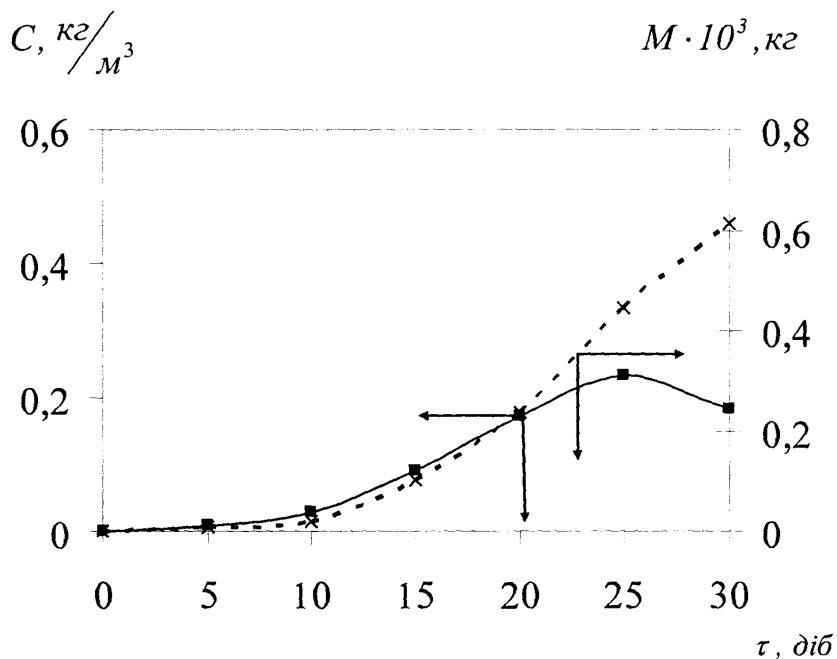


рис.5.13. Кінетика накопичення компонентів капсульованих азотних добрив у фільтраті із суглинкового ґрунтового шару: ■ – концентрація добрива у фільтраті, кг/м^3 , × – накопичення амонію нітрату у фільтраті, кг

У ґрунті, у якому відбувається адсорбція компонентів добрив ґрунтовим поглинальним комплексом, вимивання мінеральних добрив відбувається дещо повільніше, проте цей процес триває безперервно, і згідно з рис. 5.12, буде тривати до повного вимивання добрив із ґрунтового шару з подальшим випаданням атмосферних опадів. Але як свідчать результати експериментальних досліджень, застосування капсульованих азотних мінеральних добрив дає змогу значно збільшити час перебування компонентів добрив у ґрунтовому середовищі і мінімізувати забруднення довкілля.

Порівняння вимивання компонентів капсульованих мінеральних добрив із піщаного і суглинкового ґрунтового шару. За рахунок різних

властивостей ґрунтового середовища швидкість вимивання компонентів добрив із ґрунту значно відрізняється (рис. 5.14). У ґрунтах, у яких присутня адсорбція компонентів добрив ґрунтовим поглинальним комплексом, частина добрив фіксується у ґрунті і тим самим зменшується вимивання добрив із ґрунту, що дещо сповільнює негативний процес забруднення нижніх шарів ґрунтового середовища і підґрунтових вод нітратами.

Згідно з проведеними експериментальними дослідженнями (рис. 5.11, 5.13) ступінь вимивання компонентів капсульованих мінеральних добрив за 30 діб складає:

- для піщаних ґрунтів – $\eta=95,14\%$;
- для суглинкових ґрунтів – $\eta=42,57\%$.

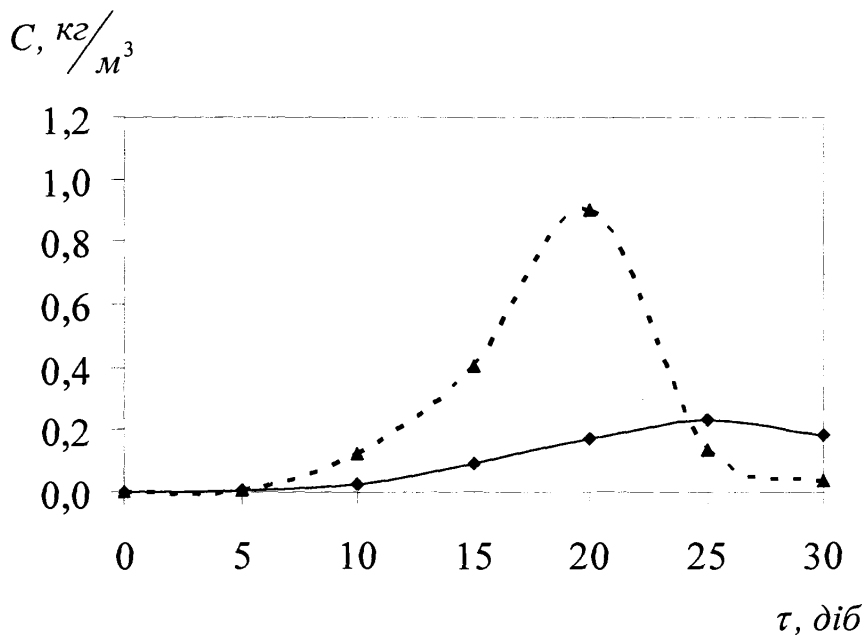


Рис.5.14. Кінетика вимивання компонентів капсульованих азотних добрив у піщаному та суглинковому шарі: \blacktriangle – концентрація добрива у фільтраті із піщаного середовища, $\text{кг}/\text{м}^3$; \blacklozenge – концентрація добрива у фільтраті із суглинкового середовища, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Це свідчить, що у процесі вимивання атмосферними опадами компонентів добрив, з одного боку, важливу роль відіграють властивості самого ґрунтового середовища (гранулометричний склад, присутність

глинистої фракції, водопроникність тощо), що визначає швидкість фільтрації води крізь шар ґрунту, а з іншого – швидкість розчинення або надходження компонентів добрив у ґрунтовий розчин.

Застосування капсульованих мінеральних добрив дає змогу повільно, залежно від проникності полімерного покриття, вивільняти компоненти із капсул протягом тривалого періоду часу, забезпечуючи рівномірне підживлення сільськогосподарських культур. Таким чином зменшується вимивання добрив із ґрунтового шару у підземні водоносні горизонти і, як наслідок, забруднення басейнів питних вод та нижніх шарів ґрунтового середовища, де відсутнє поглинання компонентів добрив кореневими системами рослин.

5.4. Технологічна схема нанесення полімерних плівок на гранульовані мінеральні добрива та методика її розрахунку

Для нанесення полімерної плівки на гранульовані мінеральні добрива нами розроблена технологічна схема зображена на рис. 5.15. Основним елементом схеми є апарат киплячого шару 1 оснащений блоком завантаження гранульованих мінеральних добрив 2 і блоком розвантаження 3, системою форсунок для нанесення плівкоутворюючого розчину 4, системою підготовки повітря, яка складається із фільтра 5 та калорифера 6, системою очищення відпрацьованого повітря, що включає циклон 7, газодувку 8 і теплообмінник-конденсатор 9. Для підготовки плівкоутворюючого розчину служить реактор 10, у який подають полімерний матеріал із мірника 11, легкорозчинну кристалічну речовину із мірника 12, а також розчинник. Підготовлений плівкоутворюючий розчин зберігається у збірнику 13 і насосом 14 подається у мірник 15, звідки за допомогою насосу-дозатору 16 подається до пневматичних форсунок 4, до яких також підведене стиснене повітря від компресора 17. Капсульовані мінеральні добрива вивантажуються у вагонетку 18.

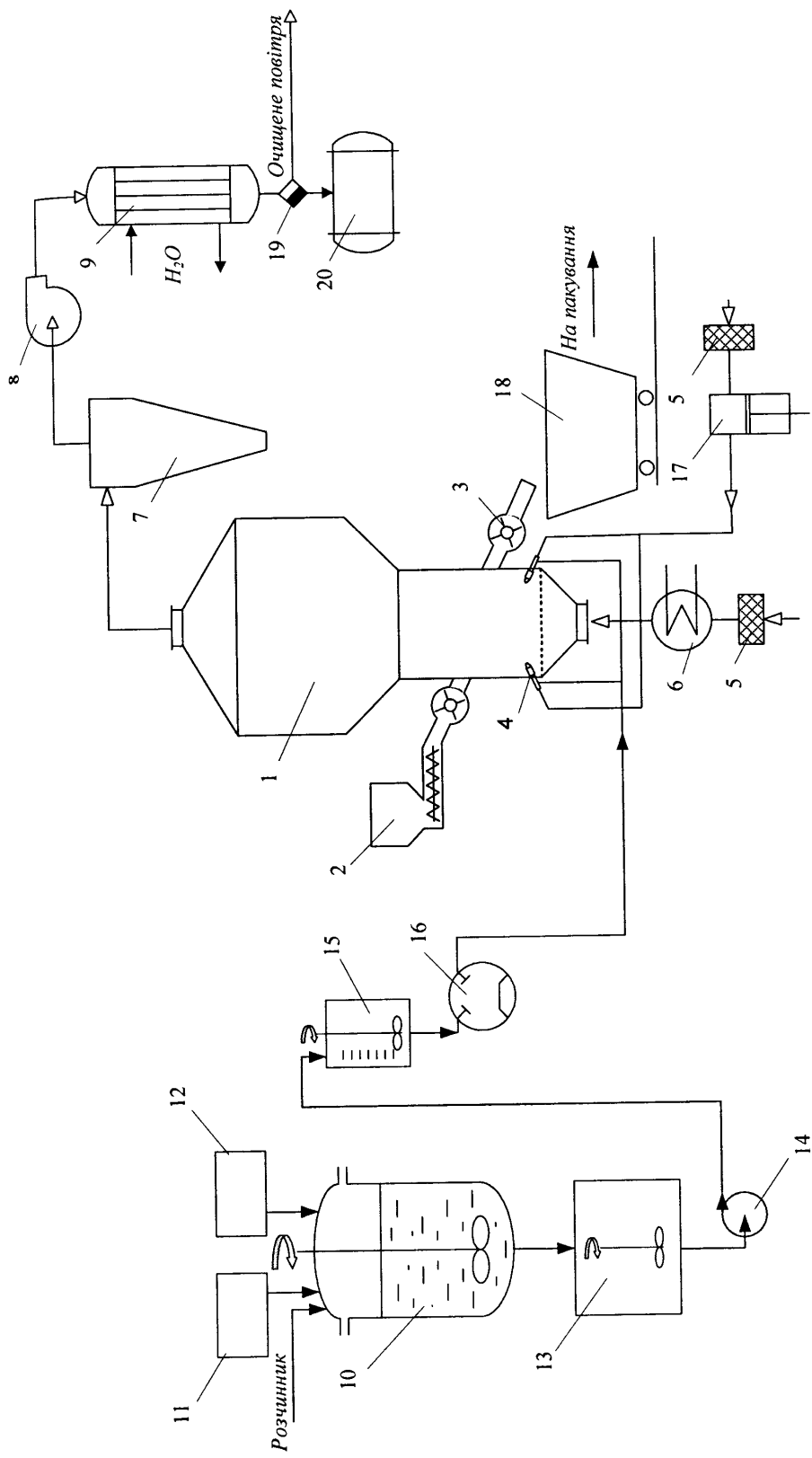


Рис. 5.15. Технологічна схема процесу виробництва капсульованих мінеральних добрив

1 – апарат киплячого шару; 2 – блок завантаження гранульованих мінеральних добрив; 3 – блок вивантаження;
 4 – пневматичні форсунки; 5 – фільтр; 6 – калорифер; 7 – циклон; 8 – газодувка; 9 – теплообмінник-конденсатор;
 10 – реактор приготування плівкоутворюючого розчину; 11 – мірник полімерного матеріалу; 12 – мірник додаткових компонентів (кристалічної легкорозчинної речовини); 13 – збірник плівкоутворюючого розчину; 14 – насос; 15 – мірник плівкоутворюючого розчину; 16 – насос-дозатор; 17 – компресор; 18 – вагонетка; 19 – роздільник конденсату;
 20 – збірник конденсату.

Конденсований розчинник із теплообмінника-конденсатора 9 через конденсаторороздільник 19 відводиться у збірник 20.

Установка працює наступним чином:

У реакторі 10 підготовлюють у необхідній кількості плівкоутворюючий розчин з відповідними характеристиками (концентрацію розчинника і кількість кристалічної речовини визначають у відповідності до технічного завдання на капсульовані мінеральні добрива, яке видає агрофірма). Включаємо газодувку 8 і калорифер 6, а після досягнення необхідної температури на вході в апарат псевдозрідження включаємо блок завантаження гранульованих мінеральних добрив 2, насос-дозатор 16 і блок вивантаження капсульованих добрив 3.

Враховуючи те, що виробництво мінеральних добрив є багатотоннажним, а технологічний процес відбувається безперервно, то для нанесення полімерної плівки доцільно застосувати апарат “киплячого шару”, який є надійним у роботі, характеризується великою продуктивністю, забезпечує необхідну рівномірність товщини плівки і легко піддається автоматизації.

Щоби розрахувати основні конструктивні розміри апарату “киплячого шару” необхідно:

1. Задаємося продуктивністю по твердій фазі G , $[кг/с]$.
2. На основі розрахункової залежності (5.9) і необхідних значень коефіцієнту дифузії компонентів мінеральних добрив (табл. 5.1) визначаємо товщину полімерної плівки δ .
3. Число частинок, що поступають в апарат за одиницю часу N_c буде :

$$N_c = \frac{G}{\rho_m \cdot \frac{\pi \cdot d^3}{6}} \cdot \left[\frac{1}{c} \right] \quad (5.10)$$

4. Число частинок, що одночасно знаходяться в апараті N :

$$N = N_c \cdot \tau, \quad (5.11)$$

де τ – час перебування частинки в апараті для забезпечення необхідної товщини покриття δ .

5. Розраховуємо об'єм частинок, які будуть завантажуватися у апарат для покривання їх полімерною плівкою. Приймаємо, що всі завантажені частинки гранульованого мінерального добрива однакового діаметра d , тоді об'єм всіх частинок:

$$V = N \cdot V_{1ч}, [M^3] \quad (5.12)$$

де $V_{1ч} = \frac{\pi \cdot d^3}{6}$ – об'єм однієї частинки.

6. Площа поверхні цих частинок:

$$F = N \cdot \pi \cdot d^2, [M^2] \quad (5.13)$$

7. Визначаємо параметри повітря, що подається на псевдозрідження та випаровування розчинника:

а) Температуру;

б) Концентрацію розчинника у повітрі: початкова $x_0 = 0$; кінцева

$$x_2, \left[\frac{\text{кг розч.}}{\text{кг сух.пов.}} \right];$$

в) $x_{нас}$ – максимальне насичення повітря парами розчинника.

8. Кількість розчинника, що видаляється з 1 частинки за одиницю часу визначаємо з рівняння масовіддачі [200]:

$$W_{1с} = \beta \cdot F_{1ч} \cdot (x_{нас} - \bar{x}) \cdot \rho_{нов}, \left[\frac{M^3 \text{ розч.}}{с} \right], \quad (5.14)$$

$$\text{де } \bar{x} = \frac{x_0 + x_2}{2}.$$

9. Визначаємо значення β – коефіцієнту масовіддачі під час випаровування розчинника у псевдозрідженому стані із залежності [199]:

$$Sh = 2 + 0,55 \cdot \sqrt{Re} \cdot \sqrt[3]{Sc} \quad (5.15)$$

де $Sh = \frac{\beta \cdot d}{D}$ – число Шервуда; $Re = \frac{w \cdot d}{\nu}$ – число Рейнольдса; $Sc = \frac{D}{\nu}$ – число Шмідта; D – коефіцієнт дифузії розчинника у повітрі.

10. Визначаємо витрату розчину на покриття 1 частинки полімерною плівкою товщиною δ :

а) Об'єм полімеру:

$$V_{1n} = \frac{\pi}{6} \cdot ((d + \delta)^3 - d^3), [m^3] \quad (5.16)$$

б) Об'єм розчинника, який необхідно буде випарувати

$$V_{1p} = \frac{V_{1n}}{\bar{C}}, \left[\frac{m^3 \text{ пол.}}{m^3 \text{ пол.} / m^3 \text{ розч.}} \right] \quad (5.17)$$

де \bar{C} – концентрація розчину полімеру, $\left[\frac{m^3 \text{ пол.}}{m^3 \text{ розч.}} \right]$.

11. Час випаровування цієї кількості розчинника буде рівний:

$$\tau_e = \frac{V_{1p}}{W_{1c}}, [c] \quad (5.18)$$

Цей час буде рівний часу перебування частинки в апараті $\tau_e = \tau$.

12. Кількість розчинника W , що потрібно випарити з цих частинок:

$$W = N \cdot V_{1p}, \left[\text{м}^3 \text{ розч.} \right] \quad (5.19)$$

13. Кількість повітря ℓ , що необхідне для випаровування 1 кг розчинника [200]:

$$\ell = \frac{1}{x_2 - x_1}, \left[\frac{\text{кг пов.}}{\text{кг розч.}} \right] \quad (5.20)$$

14. Кількість повітря $V_{нов.}$, для випаровування W , м^3 розчинника:

$$V_{нов.} = \frac{\ell \cdot W \cdot \rho_{розч.}}{\rho_{нов.}}, \left[\text{м}^3 \right], \quad (5.21)$$

де $\rho_{розч.}$ – густина розчинника.

15. Визначаємо об'ємну витрату повітря з умови, що час перебування повинен бути рівним або більшим за час випаровування розчинника $\left[\text{м}^3/\text{с} \right]$:

$$V_{с \text{ нов.}} = \frac{V_{нов.}}{\tau} \quad (5.22)$$

16. Визначаємо швидкість псевдозрідження шару $\omega_{кpl}$ за залежністю [200]:

$$Re_{кpl} = \frac{Ar}{1400 + 5,22 \cdot \sqrt{Ar}} \quad (5.23)$$

$$\text{де } Re_{кpl} = \frac{\omega_{кpl} \cdot d}{\nu_c}; \quad Ar = \frac{g \cdot d^3}{\nu^2} \cdot \frac{\rho_T - \rho_{нов.}}{\rho_{нов.}}.$$

Дійсна швидкість дорівнює першій критичній швидкості помноженій на число псевдозрідження K , яке лежить у межах $K = 2 \div 4$:

$$\omega = \omega_{кр1} \cdot K, \quad (5.24)$$

17. Визначаємо площу поперечного перерізу апарату псевдозрідження з умови нерозривності потоку [200]:

$$S = \frac{V_{c\text{ пов.}}}{\omega}, \quad (5.25)$$

а діаметр апарату:

$$D_a = \sqrt{\frac{4 \cdot S}{\pi}}. \quad (5.26)$$

18. Визначаємо висоту нерухомого шару частинок в апараті H_0 з умови [200]:

$$N \cdot \frac{\pi \cdot d^3}{6} = \frac{S \cdot H_0}{(1 - \varepsilon)} \quad (5.29)$$

де ε - пористість шару (для частинок кулястої форми $\varepsilon \approx 0,4$).

19. Визначаємо висоту псевдозрідженого шару [200]:

$$H = (3 \div 4) \cdot H_0 \quad (5.30)$$

20. Решту розмірів апарату псевдозрідження вибираємо на основі конструктивних міркувань.

Висновки до п'ятого розділу

1. Описано можливі методи запобігання забруднення природного ґрунтового середовища компонентами мінеральних добрив. Вибрано полімерні

покриття і досліджено процес регулювання вивільнення цільового компоненту із капсульованих мінеральних азотних добрив;

2. Досліджено вплив рН ґрунтового середовища на зміну коефіцієнту дифузії компонентів добрив крізь полімерну оболонку та визначено коефіцієнти дифузії крізь полімерну оболонку капсули.

3. Досліджено швидкість вивільнення цільового компоненту у рідинне середовище із капсули в залежності від кількості внесеної до складу полімерного покриття легкокорозчинної кристалічної речовини та визначено необхідну товщину полімерного покриття.

4. Досліджено процес міграції компонентів капсульованих мінеральних добрив у ґрунтовому середовищі за умови періодичного зволоження на різних типах ґрунтів. Проведені експериментальні дослідження дають можливість зменшити вимивання компонентів добрив у глибинні горизонти.

5. Розроблена технологічна схема процесу виробництва капсульованих мінеральних добрив та методика розрахунку установки киплячого шару.

6. Основні результати наведені в [164, 165, 180, 181, 201-205].

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Критичний аналіз джерел літератури свідчить про погіршення якості підземних вод, що використовуються як питні, внаслідок антропогенного забруднення ґрунтів нафтопродуктами, важкими та радіоактивними металами, мінеральними добривами, зокрема азотними, які щорічно вносяться в ґрунт. Разом з тим, кількість теоретичних та експериментальних досліджень, що дають змогу прогнозувати та зменшувати забруднення ґрунту компонентами мінеральних добрив є обмежена. Тому проблема теоретичного та експериментального дослідження міграції добрив у ґрунтового середовищі є важливою і актуальною.
2. Розроблені експериментальні установки для дослідження міграції добрив у різних ґрунтових середовищах дають змогу визначити вертикальне концентраційне поле під час молекулярно-дифузійного перенесення компонентів мінеральних добрив та конвективного під час імітації атмосферних опадів.
3. Розроблені теоретичні моделі молекулярно-дифузійного перенесення компонентів, основані на диференціальних рівняннях молекулярної дифузії з відповідними граничними умовами, дають змогу прогнозувати міграцію компонентів у вологому ґрунтового середовищі. Подано теоретичні графічні залежності для вертикального поля концентрацій компонентів добрив. Проведені експериментальні дослідження міграції мінеральних добрив у вологому ґрунтового середовищі дали змогу встановити коефіцієнт молекулярної дифузії на основі розроблених нами теоретичних моделей.
4. Вперше розроблено математичні моделі для прогнозування забруднення ґрунтових та підземних вод компонентами мінеральних добрив з врахуванням процесу вегетації, під час якого відбувається

часткове засвоєння компонентів мінеральних добрив кореневою системою рослин.

5. Вперше досліджено міграцію мінеральних добрив у ґрунтового середовищі за умови його періодичного зволоження, що імітує атмосферні опади згідно з даними Гідрометеоцентру Львівської області. Визначено швидкості фільтрації водного середовища крізь шар ґрунту.
6. Дослідні дані з кінетики накопичення компонентів гранульованих добрив у фільтраті показують, що у піщаному середовищі максимум концентрації припадає на 10 добу і є значно вищим за максимум концентрації у суглинковому середовищі. За час проведення досліду (30 діб) з піщаного ґрунту ступінь вимивання добрив склав 96,84%, а з суглинкового – 57,64% за однакової початкової концентрації добрива та умовах поливу.
7. Вперше запропоновано і запатентовано метод регулювання вивільнення добрив із полімерної оболонки через внесення в її склад легкорозчинних кристалічних речовин та визначено коефіцієнти дифузії в залежності від процентного складу легкорозчинної кристалічної речовини. Використання цих даних дає змогу прогнозувати товщину полімерної оболонки. Рекомендовано використовувати капсулювання мінеральних добрив як метод запобігання забруднення ґрунтового середовища мінеральними добривами за рахунок зменшення швидкості їх розчинення і виключення потреби їх повторного внесення.
8. Матеріали дисертаційної роботи передано у Державне управління охорони навколишнього природного середовища у Львівській області для впровадження їх у західному регіоні, ВАТ Інститут ГРХІМПРОМ, Інститут землеробства і тваринництва західного регіону УААН та впроваджено у навчальний процес.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Міненко С.М. Техногенні джерела забруднення підземних вод на території Чернігівської області / С.М. Міненко // Екологічний вісник. – 2004. – №2. – С. 19-21.
2. Хоружий П.Д. Шляхи збалансованого водокористування та водовідтворення в Україні / П.Д. Хоружий, Т.П. Хомутецька, А.Л. Котельчук // Екологічний вісник. – 2007. – №6. – С. 7-8.
3. Барановський В.А. Екологічні проблеми природних вод та їх картографування / В.А. Барановський // Екологічний вісник. – 2004. – №3. – С. 4-7.
4. Якість ґрунтів та сучасні стратегії удобрення / [Мельничук Д., Мельников М., Хофман Дж. та ін.]; під ред. Дж. Хофмана, Д. Мельничука, М. Городнього. – К.: Арістей, 2004. – 488с.
5. Почвенно-экологический мониторинг и охрана почв / [ред. Д.С. Орлова, В.Д. Васильевской]. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1994. – 272с.
6. Петренко Ж.А. Якість ґрунтів – основа ефективного господарювання / Ж.А. Петренко, С.Ф. Швидь // Вісн. Полтав. держ. аграр. акад. – 2006. – №3. – С. 143-146.
7. Бабейова Н.О. Экологические последствия загрязнения кадмием грунтов и почвенных вод (Обзор) / Н.О. Бабейова, О.Л. Главати // Экотехнология и ресурсосбережение. – 2001 – №1 – С. 39-48.
8. Максимов В.Г. Системні втрати нафтопродуктів як джерело нафтохімічного забруднення довкілля / В.Г. Максимов // Екологічний вісник. – 2003. – №1-2. – С. 11-14.
9. Козуля Т.В. Особливості розповсюдження і поведінки важких металів у ґрунтах природних і урболандшафтів (на прикладі викидів Зміївської ТЕС) / Т.В. Козуля, А.Б. Бланк, Л.В. Глушкова // Экотехнология и ресурсосбережение. – 2005 – №2 – С. 51-55.

10. Медведєв В.В. Взаємозв'язки між антропогенним навантаженням, деградацією та сталістю ґрунтів / В.В. Медведєв // Вісн. аграр. науки. – 2007. – №8. – С. 49-55.
11. Агрохимические методы исследования почв / [под ред. Соколова А.В.]. – [5-е изд.]. – М.: Наука, 1975. – 656с.
12. Довідник агронома / [під ред. Л.Л. Зіневича]. – К.: Урожай, 1985. – 672с.
13. Piotr Kowalik Obieg wody w ekosystemach lądowych. – Warszawa: Oficyna wydawnicza politechniki warszawskiej, 1995. – 82s.
14. Орлов Д.С. Химическое загрязнение и охрана почв: словарь-справочник / Д.С. Орлов, М.С. Малинина и др. – М.: Агропромиздат, 1991. – 303 с.
15. Boyer J.S. Water transport. Ann. Rev. of Plant Physiol. 36, 1985. – 473-516p.
16. Kowalik P., Miler A. Teoria ruchu wody glebowej. Arch. Hydrot. 24 (4), 1979. – 619-637s.
17. Kowalik P., Stopa M. Seepage flows in aeration zone in sandy soils. J. of Hydrol. Sci. 7 (1-2), 1980. – 25-34 s.
18. Jensen K.H. Simulation of water flows in the unsaturated zone including the root zone. Institute of Hydrodynamics and Hydraulic Engineering, Techn. Univ. of Denmark, Ser. Paper 33, Lyngby, 1983. – 257 p.
19. Dierckx J., Belmans C., Pauvels P. Swatrer a computer package for modeling the field water balance. Laborat. of Soil and Water Engin. Faculty of Agric. Sci., K. U. Leuven, 1986. – 114 p.
20. Агрохімія / [Карасюк І.М., Геркіял О.М., Господаренко Г.М. та ін.]; під ред. І.М. Карасюка. – К.: Вища школа, 1995. – 472с.
21. Агроєкологія / [Городній М.М., Шикуча М.К., Гудков І.М. та ін.]; під ред. М.М. Городнього. – К.: Вища школа, 1993. – 415с.
22. Булигін С.Ю. Тепловий режим ґрунту за різних технологій обробітку і Степу / С.Ю. Булигін, М.І. Байдюк // Вісн. аграр. науки. – 2007. – №4. – С. 11-14.

23. Шищенко П.Г. Агроекологічна оцінка ґрунтів України / П.Г. Шищенко // Екологічний вісник. – 2002. – №3/4. – С. 11-12.
24. Ґрунти України: властивості, генезис, менеджмент родючості: навч. посіб. / [В.І. Купчик, В.В. Іваніна, Г.І. Нестеров та ін.; Спільний європ. проект ТЕМПУС ТАСІС]. – К.: Кондор, 2007. – 414с.
25. Агрохімія і ґрунтознавство: [міжвід. темат. наук. зб. / ред. В.В. Медведєв]. – Ін-т ґрунтознавства та агрохімії ім. О.Н. Соколовського УААН. – К., 2000. – вип. 60. – 108с.
26. Назаренко І.І. До питання про класифікацію та номенклатурну приналежність “дерново-підзолистих” ґрунтів Передкарпаття / І.І. Назаренко, С.М. Польчина, І.С. Смага // Агрохімія і ґрунтознавство. – Ч.1. – Спец. Випуск до V з’їзду УТГУ. – Харків: Аграрна наука, 1998. – С. 22-23.
27. Рудько Г.І. Екологічна безпека та раціональне природокористування в межах гірничо-промислових і нафтогазових комплексів / Г.І. Рудько, Л.Є. Шкіца // Монографія, - К.: ЗАТ “Нічлава”, 2001. – 528 с.
28. Шкіца Л.Є. Математична модель формування ареалу забруднень довкілля шкідливими витоками // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – Івано-Франківськ, 2002. – №4 (5). – С. 65-66.
29. Шкіца Л.Є. Екологічна безпека гірничопромислових комплексів Західного регіону України: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д-ра техн. наук: спец. 21.06.01 / Л.Є. Шкіца; Івано-Франківський національний технічний ун-т нафти і газу. – Івано-Франківськ, 2006. – 36с.
30. Трунова И.А. Исследование подвижности тяжелых металлов в грунтах ландшафтов в районе отвалов фосфогипса / И.А. Трунова, С.В. Вакал, Л.Д. Пляцук // Вісн. Сум. Держ. ун-ту. Сер. Техн. науки. – 2004. – №2. – С. 170-174.
31. Пляцук Л.Д. Радиоэлементы в водах нефтяных месторождений / Л.Д. Пляцук, Э.Н. Осадчая // Хім. пром-сть України. – 2003. – N 5. – С. 37-39.

32. Мірошниченко М.М. Вплив забруднення нафтою на властивості ґрунтів різного гранулометричного складу / М.М. Мірошниченко // Агрохімія і ґрунтознавство: міжвід. темат. наук. зб. – К., 2000. – вип. 60. – С. 91-96.
33. Петик В.А. Влияние углеводородного загрязнения на естественную гидрогеохимическую обстановку в ґрунтового водоносном горизонте / В.А. Петик // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2006. – №6. – С. 18-25.
34. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию / Г. Фелленберг ; [пер. с нем. А.В. Очкина]; под ред. канд. хим. наук К.Б. Заборенко. – М.: Мир, 1997. – 232 с.
35. Бакка М.Т. Основи ведення сільського господарства та охорона земель / М.Т. Бакка, В.П. Стрельченко, П.Т. Божок. – Житомир: РВВ ЖІТІ, 2000. – 366с.
36. Ковда В.С. Экологические принципы применения удобрений / В.С. Ковда. – М.: Химия, 1984. – 195с.
37. Экологические проблемы применения минеральных удобрений / [Кудеяров В.Н., Башкин В.Н., Кудеярова А.Ю., Бочкарев А.Н.]. – М.: Наука, 1984. – 324с.
38. Сапрыкин Ф.Л. Геохимия почв и охрана природы / Сапрыкин Ф.Л. – Ленинград: Недра, 1984. – 231с.
39. Жовинський Е.Я. Рухомі форми металів у ґрунтах Карпатського біосферного заповідника (Угольсько-Широколужанський масив) / Е.Я. Жовинський, Н.О. Крюченко, Д.Д. Сухарюк, П.С. Папарига // Мінерал. журн. – 2006. – №4. – С. 53-58.
40. Крамарьов С.М. Екологічні та гігієнічні проблеми забруднення ґрунту рухомими формами важких металів / С.М. Крамарьов, С.В. Красенков, Т.Ф. Яковишина // Вісн. Полтав. держ. аграр. акад. – 2006. – №4. – С. 113-

41. Важкі метали у ґрунтах заповідних зон України / [Жовинський Е.Я., Кураєва І.В., Самчук А.І. та ін.] // Ін-т геохімії, мінералогії та рудоутворення НАН України. – К.: Логос, 2005. – 104с.
42. Лысенко Л.Л. Перспективы решения загрязнения почв тяжелыми металлами / Л.Л. Лысенко, М.И. Пономарев, Б.Ю. Корнилович // Экотехнология и ресурсосбережение. – 2001. – №4. – С. 58-63.
43. Мірошниченко М.М. Ґрунтово-екологічне нормування забруднення важкими металами / М.М. Мірошниченко // Вісн. аграр. науки. – 2002. – №5. – С. 62-66.
44. Довбиш Л.Л. Забруднення важкими металами дерново-підзолистих ґрунтів лісоаграрних ландшафтів Полісся: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. с.-г. наук: спец. 03.00.16 / Л.Л. Довбиш; Держ. агроєкол. ун-т. – Житомир, 2002. – 19с.
45. Засєкін Д.А. Моніторинг важких металів у довкіллі та способи зниження їх надлишку в організмі тварин: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д-ра вет. наук: спец. 16.00.06 / Д.А. Засєкін; Нац. аграр. ун-т. – К., 2002. – 40с.
46. Паращенко І.В. Акумуляція, міграція та транслокація свинцю за умов забруднення дерново-підзолистого ґрунту / І.В. Паращенко // Агроєкол. журн. – 2007. – №2. – С. 88-91.
47. Шильников И.А. Проблема снижения подвижности тяжелых металлов при известковании / И.А. Шильников, Н.И. Аканова // Химия в сельском хозяйстве. – 1995. – №4. – С. 29-35.
48. Городний Н.М. Агрохімія / Городний Н.М. – К.: Высшая школа, 1990. – 290с.
49. Красноха Є.Н. Деградація чорноземів південного заходу України / Є.Н. Красноха, В.П. Оніщук // Стан земельних ресурсів в Україні. Проблеми та шляхи вирішення. Зб. допов. Всеукр. наук.-практ. конф. – К.: центр екологічної освіти та інформації, 2001. – С. 60-62.

50. Сорокотяга Н.П. Трансформація сполук вуглецю і азоту в лучно-чорноземному карбонатному ґрунті Лісостепу України: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. с.-г. наук: спец. 06.01.04 / Н.П. Сорокотяга; Нац. аграр. ун-т. – К., 2004. – 17с.
51. Панас Р.М. Деградація ґрунтів: причини виникнення і шляхи усунення / Р.М. Панас // Екологічний вісник. – 2004. – №4. – С. 9-10.
52. Великий В.И. Некоторые эколого-гигиенические аспекты интенсивного применения азотных минеральных удобрений в сельском хозяйстве / В.И. Великий, И.В. Мудрый // Довкілля та здоров'я. – 1999. – №4. – С. 55-58.
53. Шевченко О.А. Гігієнічна оцінка впливу об'єктів довгострокового зберігання промислових відходів на ґрунт та ґрунтові води у межах територій промислового міста / О.А. Шевченко, Я.Я. Сердюк // Довкілля і здоров'я. – 2006. – №2. – С. 22-25.
54. <http://www.greenparty.ua/news/ecologic-safety/webmaster@greenparty.ua>
55. Лебідь Е.М. Агрохімічна ефективність нового інгібітора нітрифікації / Е.М. Лебідь, С.М. Крамарьов, О.С. Матросов, Т.Ф. Яковишина // Вісн. аграр. науки. – 2000. – №9. – С. 5-7.
56. Екологія Львівщини 1999: бюлетень / [укладачі Л. Тільман, О. Ковальчук]. – Львів: Сполом, 2000. – 123 с.
57. Екологія Львівщини 2004: бюлетень / [укладачі О. Ковальчук, О. Гембусь]. – Львів: Сполом, 2005. – 108 с.
58. Екологія Львівщини 2005: бюлетень / [укладачі О. Ковальчук, О. Гембусь]. – Львів: Сполом, 2006. – 118 с.
59. Екологія Львівщини 2006: бюлетень / [укладачі О. Ковальчук, Т. Задолина, І. Шпилька, В. Дідух]. – Львів: Сполом, 2007. – 156 с.
60. Екологія Львівщини 2007: бюлетень / [укладачі О. Ковальчук, І. Савчак, Т. Задолина]. – Львів: Сполом, 2008. – 181 с.

61. Екологія Львівщини 2008: бюлетень / [укладачі О. Ковальчук, І. Савчак, Т. Задолина]. – Львів: Сполом, 2009. – 138 с.
62. Добрива та їх використання / [Марчук І.У., Макаренко В.М., Розстальний В.Є., Савчук А.В.]. – Київ: ТОВ "Компанія"Юні вест Маркетинг", 2002. – 246 с.
63. Проданчук М.Г. Еколого-гігієнічні проблеми виробництва та безпечного застосування мінеральних добрив з зарубіжної сировини: методичне, законодавче та аналітичне забезпечення / М.Г. Проданчук, В.І. Великий, І.В. Мудрий, С.С. Світлий // Гигиена населенных мест. – 2001. – Т.1, №38. – С. 256-259.
64. Коваленко О.М. Нітрат-нітритна екологічна проблема та можливі шляхи її вирішення / О.М. Коваленко // Довкілля і здоров'я. – 2006. – №2. – С. 76-80.
65. Слюсар І.Г. Забруднення ґрунтових і річкових вод осушуваних заплав центрального Полісся і Лісостепу / І.Г. Слюсар, О.П. Соляник, О.А. Дащенко, М.І. Сацук // Меліорація і вод. госп-во: Міжвід. темат. наук. зб. – 2004. – Вип. 91. – С. 129-134.
66. www.library.kherson.ua/young/eco/2.htm
67. Тимочко Т.В. Всеукраїнська екологічна ліга: 10 років задля краси довкілля / Т.В. Тимочко // Екологічний вісник. – 2007. – №5. – С. 8.
68. Кочетков В.Н. Фосфорсодержащие удобрения: справочник / В.Н. Кочетков. – М.: Химия, 1982. – 255с.
69. Позин М.Е. Технология минеральных солей: (Удобрений, пестицидов, проиышленных солей, окислов и кислот) / М.Е. Позин. – 4 изд., испр. – Л.: Химия, 1974.
Т.1. – 1974. – 792с.
Т.2. – 1974. – 768с.

70. Дмитрук Ю.М. Вплив ландшафтно-екологічних умов на профільний розподіл важких металів у ґрунтах Покутсько-Буковинських Карпат / Ю.М. Дмитрук // Агроекол. журн. – 2005. – №2. – С. 28-37.
71. Прокошев В.В. Калийные удобрения. Значение, производство, применение, экология / В.В. Прокошев, И.М. Богдевич. – Международный институт калия, 1994. – 67с.
72. Мищенко В.А. Автоматизированная система диагностики плодородия почв / Мищенко В.А. – Минск: 1989. – 260с.
73. Литвинова Т.П. Медицинские капсулы / Литвинова Т.П., Грядунова Г.П., Давигора И.В. – М., 1974. – ___с.
74. Кондратов А.П. Капсулирование в полимерных пленках / А.П. Кондратов, А.Н. Громов. – М.: Химия, 1990. – 283 с.
75. Encyclopedia of polymer science and technology, v.1-16, N.Y.-[a. o.], 1964-72, Suppl. v.1-2, 1976-77.
76. Коновалов П.Г. Лабораторный практикум по химии пленкообразующих и по технологии лаков и красок / Коновалов П.Г., Жебровский В.В., Шнейдерова В.В. – М.: Росвузиздат, 1989. – 198с.
77. Солодовник В.Д. Микрокапсулирование / Солодовник В.Д. – М.: Химия, 1980. – 216с.
78. Gutcho M. Capsule technology and microencapsulation. – L., 1972.
79. Кувшинников И.М. Минеральные удобрения и соли. Свойства и способы их улучшения / Кувшинников И.М. – М.: Химия, 1987. – 255с.
80. United States Patent 4081264 Slow release fertilizers and processes for preparing same. Inv.: Ali, Wahid R. (Pointe-a-Pierre, TD), primary class: 71/28. Appl. number: 728322, filing date: 09/30/1976, publ. date: 03/28/1978.
81. United States Patent 4456569 Encapsulation process. Inv.: Rodson, Marius (El Cerrito, CA, US), Scher, Herbert B. (Moraga, CA, US), primary class: 264/4.7. Appl. number: 556670, filing date: 11/30/1983, publ. date: 06/26/1984.

82. US Patent 6284278 Controlled release chemicals. Inv.: Daniel Waldman, Emil Polyansky. Application No. 445794 filed on 2000-04-19, Current US Class 424/489, issued on September 4, 2001.
83. US Patent 2277513 Symmetrical polyurea-urethane fertilizer encapsulation. Inv: Markusch Peter H (US); Rosthauser James W (US). EC: C05G3/00B2G; C08G18/32C2; (+2), IPC: C05G3/00; C08G18/32; C08G18/76 (+4), publication date 2000-01-23.
84. US Patent 2273768 Unsymmetrical Polyurea-urethane fertilizer encapsulation. Inv.: Rosthauser James W (US); Markusch Peter H (US). EC: C05G3/00B2G; C08G18/32C; (+2), IPC: C05G3/00; C08G18/32; C09D175/00 (+7), publication date 2006-10-03.
85. US Patent 6932984 Method of microencapsulation. Inv.: Vladimir Babtsov, Yury Shapiro, Emma Kvitnitsky. Application No. 130529 filed on 2000-11-16, issued on August 23, 2005.
86. US Patent 7160707 Process. Inv.: Geir Fonnum, Nini Kjus Hofsløkken, Elin Marie Aksnes, Lars Kilaas, Arvid Trygve Berge, Ruth Schmid, Jon Olav Bjorgum. Application No. 11071720 filed on 2005-03-03, Current US Class 435/180. Issued on January 9, 2007.
87. US Patent 7094369 Processes for manufacturing polymeric microspheres. Inv.: Marcia Buiser, Samuel P. Baldwin. Application No. 10109966 filed on 2002-03-29, issued on August 22, 2006.
88. Coating of fertilizers by degradable polymers / M. Devassine, F. Henry, P. Guerin, X. Briand. International Journal of Pharmaceuticals #242, 2002. – 399-404pp.
89. [http://www.freepatentsonline.com/10.1016/S0011-9164\(04\)90196-8](http://www.freepatentsonline.com/10.1016/S0011-9164(04)90196-8)
90. www.niroinc.com/pharma_systems/tablet_coater.asp
91. Квасниця І.Ю. Історико-природничі нариси з краєзнавства: Львівська область / Квасниця І.Ю., Глічов І.О., Федик І.І. – Львів: Укрсервіс – ТОВ, 1994. – 238с.

92. Булавацький В.М. Математичне моделювання міграції водорозчинних забруднень у ґрунтовому шарі кореневої зони рослин / В.М. Булавацький, О.В. Войцехівська // Доп. НАН України. – 2006. – №10. – С. 188-194.
93. Крайнов С.Р. Современные проблемы изучения и моделирования миграции подземных вод и массопереноса, геохимические принципы / С.Р. Крайнов, Б.Н. Рыженко // Геоекология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 1995. – №3. – С. 12-22.
94. Харитонов М.М. Моделювання процесу міграції розчинних солей у насипному шарі чорнозему за рекультивації шахтних відвалів / М.М. Харитонов, В.Є. Колесник, В.Ю. Ґрунтова // Вісн. Полтав. держ. аграр. акад. – 2005. – №2. – С. 26-28.
95. Вергунова В.І. Чисельне моделювання розповсюдження забруднюючих речовин в ґрунтах / В.І. Вергунова, М.М. Москальков, Н.М. Москалькова // Журнал обчисл. та прикладн. математики. – 2004. – №2. – С. 78.
96. Протас Н.М. Моделювання міграції мікроелементів в системі ґрунт – рослина: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. с.-г. наук: спец. 03.00.16 / Н.М. Протас; Ін-т агроєкології та біотехнології УААН. – К., 2004. – 20с.
97. Ситников А.Б. Физико-математические модели миграции веществ в ґрунтах / А.Б. Ситников // Геол. журн. – 2000. – №3. – С. 82-89.
98. Zaradny H. Matematyczne metody opisu i rozwiązań przepływu wody w nienasyconych i nasyconych gruntach i glebach. Prace Instytutu Budownictwa Wodnego PAN nr 23, 1990. – 367 s.
99. Математична модель міграції речовини у підземних водах / І.О. Камаєва, Я.М. Семчук, Л.І. Камаєва, О.М. Лев // Вест. Херсон. нац. ун-та. – 2006. – Вып. 25. – С. 217-221.
100. Pesticide and nutrient movement into subsurface tile drains on a silt loam soil in Indiana // Kladiivko E. J., Van Scoyoc G. E., Monke E. J., Oates K. M., Pask W. // J. Environ. Qual. – 1991 – 20 №1. – С. – 264 – 270.

101. Kazimierz Rup Procesy przenoszenia zanieczyszczeń w środowisku naturalnym. – Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2006.
102. Z. Orzechowski, J. Prywer, R. Zarzycki Mechanika płynów w inżynierii środowiska. Warszawa: WNT, 2001.
103. Nawozenie uzytkow rolnuch jako zrodlo substancji chemicznych w wodach powierzchniowych / Pawlik – Dodrowolski Jacek, Kuezbauer Andrzej // Pocz. Nauk. Rol. F. – 1990 (1991). – 82, №1 – 2. – С. 101 – 113.
104. www.xumuk.ru/encyklopedia/2627.html
105. Скопецька О.В. Комплексний еколого-фізіологічний аналіз міграції та нагромадження свинцю в агроєкосистемах / О.В. Скопецька, М.М. Мусієнко // Физиология и биохимия культур. растений. – 2004. – 36, №1. – С. 27-35.
106. Якубовская З.Н. Исследование вертикального загрязнения многослойного грунта / З.Н. Якубовская // Вісн. Дніпропетр. Ун-ту. Сер. Механіка. – 2000-2001. – вип.3. – С. 150-154.
107. Корбут Г.О. Методи управління міграцією радіонуклідів у системі “грунт – рослина” / Г.О. Корбут, В.О. Зінченко // Екологічний вісник. – 2003. – №1-2. – С. 13-14.
108. Люта Н.Г. Основні напрямки міграції техногенних забруднень у грунтах та суміжних компонентах ландшафтів / Н.Г. Люта // зб. наук. пр. Укр. держ. геологорозв. ін-ту. – 2005. – №2. – С. 184-189.
109. Соловий В.Б. Розподіл Cs^{137} у вертикальному профілі ґрунтів / В.Б. Соловий, С.В. Козир // Вісн. аграр. науки. – 2005. – №7. – С. 49-52.
110. Подпур П.П. До питання забруднення ґрунтових вод ^{137}Cs і ^{90}Sr у різних ґрунтово-гідрологічних умовах / П.П. Подпур, М.М. Давидов // Лісівництво і агролісомеліорація: зб. наук. пр. / НДІ ліс. госп-ва. та агролісомеліорація. – Х.: Майдан, 2002 – вип. 103. – С. 48-52.

111. Гуцуляк Г.Д. Водні ресурси Карпат, джерела їх забруднення та його негативні наслідки / Г.Д. Гуцуляк, Ю.Г. Гуцуляк // Наук. вісн.: Зб. наук. техн. пр. / Укр. держ. лісотехн. ун-т. – 2004. – Вип. 14.3. – С. 252-258.
112. Водне господарство в Україні / [під ред. А.В. Яцика, В.М. Хорєва]. – К.: Генеза, 2000. – 456с.
113. Глущенко А.А. Розповсюдження забруднень в ґрунтових потоках з вільними поверхнями / А.А. Глущенко, Т.Л. Годинська // Журнал обчисл. та прикладн. математики. – 2004. – №2. – С. 88.
114. Географічна енциклопедія України: в 3 т. / [редкол.: М.Маринич (відп.ред.) та ін.]. – Київ: Вид-во “Українська Радянська Енциклопедія” ім. М.П.Бажана, 1990– .– Т.2: З-О. – 1990. – 479с.
115. Проць-Кравчук Г.Л. Клімат. Природа Львівської області / Проць-Кравчук Г.Л. – Львів: Вид-во Львів. ун-ту, 1972. – 151с.
116. <http://agroua.net/scienceeducation/index.php>
117. Панас Р.М. Ґрунтознавство: [навчальний посібник] / Панас Р.М. – Львів: Новий світ, 2006. – 372с.
118. Давыдов Л.К. Общая гидрология / Давыдов Л.К., Дмитриева А.А., Конкина Н.Г. – Ленинград: Гидрометеиздат, 1973. – 462с.
119. Медведєв В.В. Вплив структури ґрунту на фільтраційну здатність / В.В. Медведєв, Т.М. Лактіонова, Л.Г. Почепцова // Вісн. аграр. науки. – 2003. – №3. – С. 5-8.
120. Прокопов В.О. Вплив сульфату калію на процеси самоочищення води / В.О. Прокопов, О.В. Лотоцька, Л.М. Гунько // Гігієна населених місць: Зб. наук. пр. / Ін-т гігієни та медичної екології ім. О.М. Марзєєва АМН. – К., 2003. – вип.41. – С. 107-110.
121. Антропогенне забруднення геологічного середовища та ґрунтово-рослинного покриву: навч. посіб. для студентів ВНЗ / [Т.А. Сафранов,

- А.М. Польовий, Є.Т. Коніков та ін.]; Одес. держ. екол. ун-т. – О.: ТЭС, 2003. – 260с.
122. Лизогубов В.О. Моніторинг хімічного складу ґрунтово-інфільтраційних вод / В.О. Лизогубов // Вісн. аграр. науки. – 2003. – №9. – С. 81-83.
123. Chemical analysis of ecological materials // Edited by Allen Stewart E. // 2nd ed. – Blackwell Scientific Publications, 1989. – 368p.
124. Дмитрук Ю.М. Геохімічні особливості ґрунтів агроландшафтів Передкарпаття / Ю.М. Дмитрук // Вісн. аграр. науки. – 2005. – №5. – С. 51-55.
125. Медведєв В.В. Стан робіт з моніторингу ґрунтів в Україні / В.В. Медведєв, Т.М. Лактіонова // Екологічний вісник. – 2003. – №5/6. – С. 8-10.
126. Липець Е. Вплив щільності ґрунту на засвоєння сільськогосподарськими культурами поживних елементів / Е. Липець, В.В. Медведєв, Т.Є. Линдіна // Вісн. аграр. науки. – 2002. – №5. – С. 11-15.
127. Медведєв В.В. Основна гідрофізична характеристика як інтегральна оцінка особливостей вологопровідності ґрунту / В.В. Медведєв, Т.М. Лактіонова, Л.Г. Почепцова та ін. // Вісн. аграр. науки. – 2004. – №4. – С. 21-24.
128. www.loda.gov.ua/oda/structure/agricultural
129. Буджерак А.І. Азотний фонд і гумусний стан чорноземів реградованих при різних рівнях застосування добрив / А.І. Буджерак, Ю.І. Кривда // Вісн. аграр. науки. – 2005. – №9. – С. 15-19.
130. Шустерук Т.З. Екологічна оцінка антропогенного впливу на біологічну активність ґрунтів (на прикладі агроєкосистем України): автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. біол. наук: спец. 03.00.16 / Т.З. Шустерук. – К., 2007. – 20с.
131. Макаренко Н.А. Агроєкологічна оцінка мінеральних добрив за впливом на ґрунтову систему: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д-ра с.-г.

- наук: спец. 03.00.16 / Н.А. Макаренко; Ін-т агроекології та біотехнології УААН. – К., 2002. – 35с.
132. Махортов Ю.А. Еколого-економічна оцінка системи застосування мінеральних добрив / Ю.А. Махортов // Вісн. аграр. науки. – 2001. – №6. – С. 72-74.
133. Цвей Я.П. Вміст мінерального азоту і його міграція у чорноземних ґрунтах залежно від системи удобрення цукрових буряків / Я.П. Цвей // Вісн. аграр. науки. – 2005. – №2. – С. 14-17.
134. Опанасенко О.І. Міграція поживних речовин в осушених органогенних ґрунтах Лісостепу / О.І. Опанасенко // Вісн. аграр. науки. – 2003. – №11. – С. 18-20.
135. R.J. Charbeneau Groundwater Hydraulics and Pollutant Transport. New Jersey, Prentice Hall Inc., 2000.
136. G.V. Middleton, P.R. Wilcock Mechanics in the Earth and Environmental Sciences. UK, Cambridge Uni. Press, 1996.
137. W.W. Nazaroff, L. Alvarez-Cohen Environmental Engineering Science. New York, J. Wiley & Sons Inc., 2001.
138. Смаглій О.Ф. Агроекологія / Смаглій О.Ф. – К.: Вища школа, 2006. – 671с.
139. Савчук О.І. Баланс азоту в сівозмінах на дерново-підзолистому супіщаному ґрунті / О.І. Савчук, А.О. Мельничук, М.М. Єрмалаєв // Вісн. аграр. науки. – 2005. – №11. – С. 20-24.
140. Кравець І.С. Зміни в азотному фонді та баланс азоту чорнозему опідзоленого Правобережного Лісостепу України та тривалого застосування добрив у польовій сівозміні: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. с.-г. наук: спец. 06.01.04 / І.С. Кравець; Ін-т ґрунтознавства та агрохімії ім. О.Н. Соколовського УААН. – Х., 2001. – 20с.
141. Химическая энциклопедия в 5 т. Т1. Абл-Дар. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – 625с.

142. Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве. Т.1-3. – М.: Химия, 1980,1982, 1985.
143. Мудрий І.В. Деякі аспекти проблеми вирощування якісної рослинницької продукції при застосуванні мінеральних добрив та методичні підходи щодо токсиколого-гігієнічної їх оцінки / І.В. Мудрий, І.В. Лепьошкін // Проблеми харчування. – 2005. – №4. – С. 44-47.
144. Дудурич В.М. Екологічна безпека ґрунтового покриву та сільськогосподарського виробництва овочевої продукції в межах Лівобережного Лісостепу: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. геогр. наук: спец. 11.00.11 / В.М. Дудурич. – Х., 2007. – 18с.
145. Хохлов В.В. Вплив систем удобрення на врожайність і якість картоплі в сівозмінах Полісся / В.В. Хохлов // Вісн. аграр. науки. – 2007. – №8. – С. 82-83.
146. Богданець В.А. Агрохімічна оцінка нових видів добрив та продуктивність пшениці ярої на лучно-чорноземному ґрунті Правобережного Лісостепу України: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. с.-г. наук: спец. 06.01.04 / В.А. Богданець. – К., 2007. – 20с.
147. Коць С.Я. Мінеральні елементи і добрива в живленні рослин: навч. посіб. / С.Я. Коць, Н.В. Петерсон. – К.: Логос, 2005. – 150с.
148. Химический энциклопедический словарь. - М.: Советская энциклопедия, 1983. – 722с.
149. Васильев В.П. Аналитическая химия / В.П. Васильев. – М.: Высшая школа, 1989. Ч.2. – 1989. – 319с.
150. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье – М.: Химия, 1989. – 446с.
151. Русин Г.Г. Физико-химические методы анализа в агрохимии / Русин Г.Г. – М.: Агропромиздат, 1990. – 303с.

152. Дорохова Е.Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: учебник [для почвенно-агрохимических специальностей университетов и вузов] / Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова. – М.: Высшая школа, 1991. – 256с.
153. Пискарева С.К. Аналитическая химия: учебн. [для сред. спец. учебн. заведений] / С.К. Пискарева, К.М. Барашков, К.В. Ольшанова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1994. – 384с.
154. Демчук И.А. Разработка технологии и моделирования процессов капсулирования твердых лекарственных форм в псевдооживленном слое: дис. канд. техн. наук : 05.17.08 / Демчук И.А. – Львов, 1991. – 203с.
155. Роговин З.А. Химия целлюлозы / Роговин З.А. – М.: Химия, 1972. – 520 с.
156. Байклз Н. Целлюлоза и ее производные / Н. Байклз, Л. Сегал; [пер. с англ. под ред. З.А. Роговина. – М.: Мир, 1974.
Ч.1. – 1974. – 499 с.
Ч.2. – 1974. – 510 с.
157. Х.-И. Кунце Методы физических измерений / Кунце Х.-И. //пер. с нем. Б.Б. Страумала. – М.: Мир, 1989. – 214с.
158. Кудряшова Ж.Ф. Методы обработки результатов наблюдений при косвенных измерениях / Ж.Ф. Кудряшова, С.Г. Рабинович // Методы обработки результатов наблюдений при измерениях. – Л.: ВНИИМ, 1975. – № 172(234). – С. 3-58.
159. Рабинович С.Г. Погрешность измерений / Рабинович С.Г. – Л.: Энергия, 1978. – 261с.
160. Шенк Х. Теория инженерного эксперимента / Х. Шенк. – М.: Мир, 1972. – 381с.
161. Пфанцагль И. Теория измерений / И. Пфанцагль; [пер. с англ.]. – М.: Мир, 1976. – 248с.
162. Румшинский Л.З. Математическая обработка результатов экспериментов / Румшинский Л.З. – М.: Наука, 1997. – 132с.

163. Тойберт П. Оценка точности результатов измерений / П. Тойберт. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 89с.
164. Сабадаш В.В. Фізико – хімічна інтерпретація зміни кінетики вивільнення компонента з полімерних капсул під впливом водневого показника середовища / В.В. Сабадаш, О.В. Люта // Вісник НУ «Львівська політехніка» Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2005. – №536. – С. 136-139.
165. Гумницький Я.М. Регулювання інтенсивності вивільнення компонентів із капсульованих мінеральних добрив у навколишнє середовище / Я.М. Гумницький, О.В. Люта, В.В. Сабадаш // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2007. – №6. – С. 65–68.
166. Сабадаш В.В., Гумницький Я.М., Люта О.В. Дослідження міграції токсичних речовин у ґрунтового середовищі. Методичні вказівки до виконання лабораторної роботи №4 з курсу “Екологія людини” для базового напрямку 7.070801 “Екологія та охорона навколишнього середовища” – Львів: Національний університет “Львівська політехніка”, 2008. – 12с.
167. Стебленко І.М. Ботаніка. Анатомія і морфологія рослин / Стебленко І.М., Гончарова К.І., Запарко Н.Г.; під ред. М.І. Стебленко. – К.: Вища школа, 1995. – 384с.
168. Потульницький П.М. Ботаніка. Анатомія і морфологія рослин / Потульницький П.М., Первова Ю.А., Сакало Г.О. – К.: Вища школа, 1971. – 353с.
169. Григора І.М. Морфологія рослин / Григора І.М., Верхогляд І.М., Шаброва С.І. – К.: Фітосоціоцентр, 2004. – 142с.
170. Тутаюк В.Х. Анатомия и морфология растений / Тутаюк В.Х. – М.: Высшая школа, 1980. – 317с.

171. Лихочвор В.В. Технології вирощування сільськогосподарських культур. Рослинництво / Лихочвор В.В. – Львів: НВФ “Українські технології”, 2002. – 797с.
172. Чорний І.Б. Географія ґрунтів з основами ґрунтознавства / Чорний І.Б. – К.: Вища школа, 1995. – 240 с.
173. Абрамова Л.И. Анатомия, морфология и систематика растений / Л.И. Абрамова, Н.А. Березина. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 130с.
174. Янке Е. Специальные функции. Формулы, графики, таблицы / Янке Е., Эмде Ф, Лёш Ф. – М.: Наука, 1977. – 342с.
175. Словник-довідник з агроекології / [ред.: О.І. Фурдичко, В.І. Бондарь]. – К.: Основа, 2007. – 272с.
176. Лыков А.В. Теория теплопроводности / Лыков А.В. – М.: Высшая школа, 1967. – 599с.
177. Диткин В.А. Справочник по операционному исчислению / В.А. Диткин, А.П. Прудников. – М.: Высшая школа, 1965. – 466с.
178. Люта О.В. Математичне прогнозування міграції компонентів у вертикальному профілі ґрунту / О.В. Люта, В.В. Сабадаш, Я.М. Гумницький // Тези доповідей Міжнародної науково-практичної конференції “Підвищення енергетичної ефективності харчових і хімічних виробництв”. – Одеса, 2007. – С. 202.
179. Люта О.В. Математична модель процесу міграції мінеральних добрив у природному ґрунтовому середовищі / О.В. Люта, Я.М. Гумницький, В.В. Сабадаш // Вопросы химии и химической технологии. – Дніпропетровськ: – 2008. – №2. – С.195-198.
180. Гумницький Я.М. Математичні моделі міграції компонентів добрив у ґрунтовому середовищі / Я.М. Гумницький, О.В. Люта // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. – Одеса: – 2008. – вип. 32. – С. 6-9.

181. Пендак Н.В. Екологічно безпечне зрошення на основі оперативного планування поливних режимів / Н.В. Пендак // Екологічний вісник. – 2004. – №5. – С. 6-8.
182. Камаєва І.О. Екологічна безпека гірничо-хімічних виробництв в умовах аеротехногенного забруднення довкілля (на прикладі Калузького промислового району): автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 21.06.01 / І.О. Камаєва. – Івано-Франківськ, 2009. – 18с.
183. Гумницький Я.М. Дослідження міграції мінеральних добрив у ґрунтовому середовищі / Я.М. Гумницький, В.В. Сабадаш, О.В. Люта, О.В. Гебій // Вісник НУ «Львівська політехніка» Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2007. – №590. – С. 246-250.
184. Гумницький Я.М. Міграція забруднень у ґрунтовому середовищі / Я.М. Гумницький, О.В. Люта, В.В. Сабадаш // Збірка доповідей конференції Екологічна безпека: моніторинг, оцінка ризику, перспективні природоохоронні технології. НУЛП. – Львів, 2007. – С. 83–84.
185. Люта О.В. Вплив метеорологічних умов на міграцію компонентів мінеральних добрив у ґрунтовому середовищі / О.В. Люта, Я.М. Гумницький // Вісник НУ «Львівська політехніка» Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2008. – №609. – С. 250-253.
186. Гумницький Я.М. Вимивання компонентів мінеральних добрив із ґрунтового природного середовища / Я.М. Гумницький, О.В. Люта, В.В. Сабадаш // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – №1. – 2009. – С. 62-65.
187. <http://mosaicco.com.ua>
188. Введение в химию окружающей среды / [Дж. Андруз, П. Бримблекумб, Т. Джикелз, П. Лисс]; пер. с англ. под ред. Г.А. Заварзина. – М.: Мир, 1999. – 271 с.
189. Саэт Ю.Е. Геохимия окружающей среды / Ю.Е. Саэт, Б.А. Раевич, Е.П. Янин. – М.: Недра, 1990. – 335 с.

190. Домбровський А.В. Органічна хімія / А.В. Домбровський, В.Н. Найдан. – К.: Вища школа, 1992. – 503с.
191. Ластухін Ю.О. Органічна хімія / Ю.О. Ластухін, С.А. Воронов. – Л.: Центр Європи, 2001. – 863с.
192. Мороз А.С. Фізична та колоїдна хімія / А.С. Мороз, А.Г. Ковальова. – Львів: Світ, 1994. – 280с.
193. Целлюлоза, сложные эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе / [Манушин В.И., Колесов С.В., Никольский К.С., Минксер К.С.]. – [2-е изд.]. – Владимир, 2002. – 107с.
194. Гуревич Д.А. Фталевий ангидрид / Гуревич Д.А. – М.: Химия, 1968. – 232с.
195. Косторов Ю.А. Производство ацетилцеллюлозного волокна / Косторов Ю.А. – М.: Высшая школа, 1966. – 71с.
196. Гумницький Я.М. Вплив фізико-хімічних показників середовища на швидкість розчинення мінеральних добрив / Я.М. Гумницький, В.В. Мельничук, О.А. Нагурський // Экотехнология и ресурсосбережение. – 2004. – №6. – С. 54-58.
197. Зайцев И.Д. Физико – химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ / И.Д. Зайцев, Г.Г. Асеев. – М.: Химия, 1988. – 416с.
198. Павлов К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической промышленности / К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков. – Л.: Химия, 1987. – 575с.
199. Аэров М.Э. Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым флюидом / М.Э. Аэров, О.М. Тодес. – Л.: Химия, 1968. – 510 с.
200. Касаткин Л.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / Касаткин Л.Г. – М.: Химия, 1971. – 783 с.

201. Гумницький Я.М. Регулювання швидкості вивільнення компонентів з капсульованих мінеральних добрив / Я.М. Гумницький, О.В. Люта, В.В. Сабадаш // Вісник НУ «Львівська політехніка» Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2006. – №553. – С. 187-190.
202. Гумницький Я.М. Регулювання масопровідності полімерної оболонки капсульованих добрив / Я.М. Гумницький, О.В. Люта, В.В. Сабадаш // Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій. – – 2006. – вип. 28. – Т.2. – С. 201.
203. Патент на корисну модель 32170 Україна, МПК 7 C05G 3/100. Полімерна дисперсія для капсулювання добрив / Сабадаш В.В., Гумницький Я.М., Люта О.В.; заявник і патентовласник НУ “Львівська політехніка”. – № 200713797; заяв. 10.12.2007, опубл. 12.05.2008, Бюл. №9. – 2с.
204. Гумницький Я.М. Регулювання проникливості полімерних оболонок капсульованих мінеральних добрив / Я.М. Гумницький, О.В. Люта, В.В. Сабадаш // Тези доповідей III Української науково-технічної конференції з технології неорганічних речовин ”Сучасні проблеми технології неорганічних речовин”. – Дніпропетровськ, 2006. – С. 80.
205. Gumnitsky Y., Lyuta O., Sabadash V. Regulated mass transfer through polymeric capsules // Materiały konferencyjne XIX Ogólnopolska konferencja Inżynierii Chemicznej i Procesowej. – Rzeszow, 2007. – p. 179-183.

Додатки

Додаток А

Таблиця А.1

Статистичний аналіз значень коефіцієнту масопередачі k та D_2 при різних значеннях рН середовища

№ п/п	рН	Товщина оболонки, δ , м	Коефіцієнт масовіддачі β , м/с	Коефіцієнт масопередачі k , м/с	Коефіцієнт дифузії, D_2 , м ² /с	Коефіцієнт кореляції R^2
1	1	$1 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$4,95 \cdot 10^{-10}$	$4,95 \cdot 10^{-14}$	0,906
2	2	$1 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$5,75 \cdot 10^{-10}$	$5,75 \cdot 10^{-14}$	0,8813
3	3	$1 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$6,78 \cdot 10^{-10}$	$6,78 \cdot 10^{-14}$	0,885
4	4	$1 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$7,83 \cdot 10^{-10}$	$7,83 \cdot 10^{-14}$	0,889
5	5	$1 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$9,045 \cdot 10^{-10}$	$9,045 \cdot 10^{-14}$	0,9141
6	6	$1 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,21 \cdot 10^{-9}$	$1,21 \cdot 10^{-13}$	0,9403
7	7	$1 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,99 \cdot 10^{-9}$	$1,99 \cdot 10^{-13}$	0,9623
8	8	$1 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,44 \cdot 10^{-9}$	$1,44 \cdot 10^{-13}$	0,9351
9	9	$1 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,06 \cdot 10^{-9}$	$1,06 \cdot 10^{-13}$	0,9016
10	10	$1 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$6,36 \cdot 10^{-10}$	$6,36 \cdot 10^{-14}$	0,8014
11	11	$1 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$9,31 \cdot 10^{-10}$	$9,31 \cdot 10^{-14}$	0,8819
12	12	$1 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,24 \cdot 10^{-9}$	$1,24 \cdot 10^{-13}$	0,8974

Додаток Б

Таблиця Б.1

Статистичний аналіз значень коефіцієнту масопередачі k та D_2 при різних значеннях легкорозчинної кристалічної речовини

№ п/п	Масова частка ЛКР, x , мас.ч.	Товщина оболонки δ , м	Коефіцієнт масовіддачі, β , м/с	Коефіцієнт масопередачі k , м/с	Коефіцієнт дифузії, D_2 , м ² /с	Коефіцієнт кореляції R^2
1	0	$1 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,123 \cdot 10^{-9}$	$1,12 \cdot 10^{-14}$	0,9856
2	0,01	$1 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,265 \cdot 10^{-9}$	$1,27 \cdot 10^{-14}$	0,9825
3	0,05	$1 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$1,596 \cdot 10^{-9}$	$1,60 \cdot 10^{-14}$	0,9885
4	0,1	$1 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$2,037 \cdot 10^{-9}$	$2,04 \cdot 10^{-14}$	0,9908
5	0,15	$1 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$2,963 \cdot 10^{-9}$	$2,96 \cdot 10^{-14}$	0,9837
6	0,20	$1 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$4,138 \cdot 10^{-9}$	$4,14 \cdot 10^{-14}$	0,9591
7	0,25	$1 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$5,264 \cdot 10^{-9}$	$5,26 \cdot 10^{-14}$	0,934
8	0,30	$1 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$6,775 \cdot 10^{-9}$	$6,78 \cdot 10^{-14}$	0,8977

ПОГОДЖЕНО:

Проректор з наукової роботи
Національного університету
"Львівська політехніка"



проф. Ігн. З.Г.

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Директор Інституту землеробства і
тваринництва західного регіону УААН



Г.М. Седіло,

член-кор.УААН

2009 р.

АКТ

передачі результатів дисертаційної роботи Лютої О.В.

Ми, які нижче підписалися: від Національного університету "Львівська політехніка": завідувач кафедри Екології та охорони навколишнього середовища, д.т.н., проф. Мальований Мирослав Степанович, д.т.н., проф. Гумницький Ярослав Михайлович, аспірант Люта Оксана Володимирівна; від Інституту землеробства і тваринництва західного регіону УААН: завідувач лабораторії землеробства і відтворення родючості ґрунтів Качмар О.Й., кандидат с.-г.наук, завідувач лабораторії агроекології Скорохід І.В., кандидат біол.наук, завідувач лабораторії рослинництва Шувар А.М., кандидат с.-г. наук підтверджуємо, що результати дисертаційної роботи Лютої О.В. передані для використання під час вирощування зернових культур на піщаних типах ґрунтів, а саме:

1. Математичні моделі дифузії компонентів азотних мінеральних добрив у піщаному ґрунтовому середовищі з врахуванням засвоєння частини добрива кореневою системою рослин;
2. Результати експериментальних досліджень вимивання компонентів капсульованих добрив із піщаних ґрунтів;
3. Методика розрахунку товщини полімерної оболонки для мінімізації забруднення навколишнього середовища компонентами мінеральних добрив.

На основі аналізу отриманих матеріалів встановлено:

1. Визначений Лютою О.В. коефіцієнт молекулярної дифузії азотних добрив у ґрунтовому середовищі дає змогу розрахувати необхідну кількість капсульованих мінеральних добрив на весь вегетаційний період розвитку зернових культур, забезпечуючи необхідне їм підживлення та зменшуючи забруднення навколишнього середовища та підземних вод.
2. Методика розрахунку товщини полімерного покриття дає змогу розробити технічне завдання на виготовлення дослідної партії капсульованих добрив відповідно до кліматичних умов і агротехнології вирощування зернових культур.
3. Застосування капсульованих добрив дасть змогу зменшити витрату мінеральних добрив, що знизить собівартість сільськогосподарської зернової продукції та підвищить екологічну безпеку агросистем.

Висновок: рекомендувати результати дисертаційної роботи Лютої О.В. для застосування на піщаних типах ґрунтів.

Від Інституту землеробства і тваринництва західного регіону УААН:

Зав.лабораторії землеробства
і відтворення родючості ґрунтів

 О.І. КАЧМАР

Зав.лабораторії агроекології

 І.В. СКОРОХІД

Зав.лабораторії рослинництва

 А.М. ШУВАР


Від Національного університету "Львівська політехніка"

Завідувач кафедру Екології
та охорони навколишнього
середовища

 д.т.н., проф. Мальований М.С.

аспірант

 д.т.н., проф. Гумницький Я.М.

 Люта О.В.

ПОГОДЖЕНО:

Проректор з наукової роботи
Національного університету
“Львівська політехніка”

**ЗАТВЕРДЖУЮ:**

Голова правління ВАТ Інститут
гірничохімічної промисловості
к.т.н., академік АГН України, лауреат
державної премії України 2008 р.

**АКТ**

передачі результатів дисертаційної роботи Лютої О.В.

Ми, які нижче підписалися: від Національного університету “Львівська політехніка”: завідуючий кафедрою Екології та охорони навколишнього середовища, д.т.н., професор Мальований Мирослав Степанович, д.т.н., професор Гумницький Ярослав Михайлович, аспірант Люта Оксана Володимирівна; від ВАТ Інститут гірничохімічної промисловості: головний інженер Ковалишин В.В. та головний технолог Нечай Б.І. підтверджуємо, що результати дисертаційної роботи Лютої О.В. передані для впровадження, а саме:

1. Математичні моделі міграції компонентів азотних мінеральних добрив у ґрунтовому середовищі.
2. Результати експериментальних досліджень інтенсивності вивільнення компонентів капсульованих мінеральних добрив у ґрунтовому середовищі залежно від кількості кристалічної речовини в полімерній плівці та її товщини, а також ґрунтово-кліматичних умов.
3. Методика розрахунку товщини полімерної оболонки для мінімізації забруднення навколишнього середовища компонентами мінеральних добрив.
4. Схема установки нанесення полімерного покриття на гранульовані мінеральні добрива з механізмом регулювання інтенсивності нанесення полімерної плівки.

На основі отриманих матеріалів встановлено:

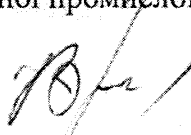
1. Рекомендації наведені у дисертаційній роботі дають змогу виготовляти капсульовані мінеральні добрива, які враховують потреби сільськогосподарських культур, ґрунтово-кліматичні умови та зменшують техногенне навантаження на ґрунтове середовище.
2. Методика розрахунку товщини плівки дає змогу автоматизувати безперервний процес виробництва капсульованих мінеральних добрив для різних сільськогосподарських культур і району їх вирощування, створюючи екологічну безпеку агросистем.
3. На основі технологічної схеми та схеми установки нанесення полімерного покриття можна виготовити пілотну установку для нанесення полімерного покриття і дослідну партію капсульованих мінеральних добрив з наперед заданими властивостями.

Висновок:

Отримані результати рекомендуються до використання під час виробництва капсульованих мінеральних добрив.

Від ВАТ Інститут гірничохімічної промисловості:

головний інженер



Ковалишин В.В.

головний технолог



Нечай Б.І.

Від Національного університету "Львівська політехніка"

Завідувач кафедри Екології
та охорони навколишнього
середовища



д.т.н., проф. Мальований М.С.



д.т.н., проф. Гумницький Я.М.


аспірант



Люта О.В.



ЗАТВЕРДЖУЮ:
 Начальник Державного управління
 охорони навколишнього природного
 середовища в Львівській області


 Б. Матолич
 "23" січня 2009 р.

АКТ

передачі результатів дисертаційної роботи Лютої О.В.

Ми, що нижче підписалися: від Національного університету "Львівська політехніка": завідуючий кафедрою Екології та охорони навколишнього середовища, д.т.н., проф. Мальований Мирослав Степанович, д.т.н., проф. Гумницький Ярослав Михайлович, аспірант Люта Оксана Володимирівна; від Державного управління охорони навколишнього природного середовища в Львівській області начальник відділу регуляторної політики в землекористуванні і експлуатації надр Жук Ігор Євгенович, начальник відділу інформації, моніторингу та зв'язків з громадськістю, к.с.-г.н. Ковальчук Оксана Зіновіївна підтверджуємо, що результати дисертаційної роботи Лютої О.В. рекомендовані для широкого застосування у Західному регіоні України, а саме:

1. Результати експериментальних досліджень забруднення компонентами гранульованих азотних мінеральних добрив ґрунтового середовища внаслідок їх міграції залежно від ґрунтово-кліматичних умов;
2. Математичні моделі міграції компонентів азотних мінеральних добрив у ґрунтовому середовищі;
3. Результати експериментальних досліджень застосування капсульованих мінеральних добрив, покритих полімерною плівкою, до складу якої внесена легкорозчинна кристалічна речовина, що дає змогу регулювати кількість вивільненої речовини залежно від умов середовища;
4. Методика розрахунку товщини полімерної оболонки, для мінімізації забруднення навколишнього середовища компонентами мінеральних добрив.

На основі отриманих матеріалів встановлено:

1. Визначений Лютою О.В. коефіцієнт молекулярної дифузії азотних добрив у ґрунтовому середовищі дає змогу прогнозувати забруднення ґрунту компонентами мінеральних добрив;
2. Використання запропонованих математичних моделей міграції компонентів добрив за різних ґрунтово-кліматичних умов дають змогу прогнозувати можливе забруднення ґрунту;

3. Узагальнення експериментальних досліджень регулювання вивільнення цільового компоненту із капсул, до складу полімерної плівки яких внесено легкорозчинну кристалічну речовину, дають змогу зменшити забруднення ґрунтового середовища компонентами мінеральних добрив, які не засвоїлися сільськогосподарськими культурами.

Від

Державного управління охорони навколишнього природного середовища в Львівській області

Начальник відділу регуляторної політики в землекористуванні і експлуатації надр



Жук І. Є.

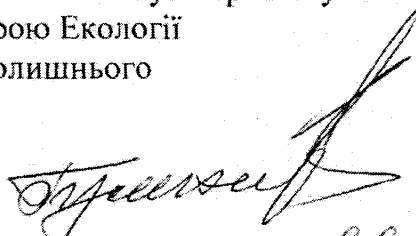

Начальник відділу інформації, моніторингу та зв'язків з громадськістю



к.с.-г.н. Ковальчук О. З.

Від Національного університету "Львівська політехніка"

Завідувач кафедру Екології та охорони навколишнього середовища

д.т.н., проф. Мальований М.С.

д.т.н., проф. Гумницький Я.М.

Люта О.В.

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Проректор з наукової роботи
Національного університету
"Львівська політехніка"

проф. Піх З.Г.

2009 р.



АКТ

"20" січня 2009р.

Ми, які нижче підписалися, представники Національного університету "Львівська політехніка", начальник відділу планування та інформаційного супроводу навчального процесу Антонович Валентина Миколаївна, завідувач кафедру Екології та охорони навколишнього середовища, д.т.н., проф. Мальований М.С., д.т.н., проф. Гумницький Я.М., к.т.н., ст.вик. Сабадаш В.В., аспірант Люта О.В., склали даний акт про те, що у навчальному процесі підготовки фахівців за спеціальністю "Екологія та охорона навколишнього середовища" використовуються результати кандидатської дисертації аспіранта кафедри Екології та охорони навколишнього середовища Лютої Оксани Володимирівни.

Результати наукової роботи використовуються у лекційних курсах та лабораторному практикумі, зокрема у лабораторній роботі №4 "Дослідження міграції токсичних речовин у ґрунтовому середовищі" з курсу "Екологія людини" для базового напрямку 7.070801 "Екологія та охорона навколишнього середовища", а також під час курсового та дипломного проектування.

Використання результатів дисертаційної роботи Лютої О.В. сприяє вдосконаленню підготовки фахівців.

Голова комісії

Антоневич В.М.

Члени комісії:

Мальований М.С.

Гумницький Я.М.

Сабадаш В.В.

Люта О.В.

УКРАЇНА

UKRAINE



ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

№ 32170

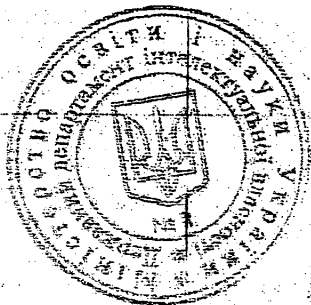
ПОЛІМЕРНА ДИСПЕРСІЯ ДЛЯ КАПСУЛЮВАННЯ ДОБРИВ

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

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі 12 травня 2008 р.

Голова Державного департаменту
інтелектуальної власності

М.В. Паладій



(21) Номер заявки: u 2007 13797

(22) Дата подання заявки: 10.12.2007

(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 12.05.2008

(46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: 12.05.2008, Бюл. № 9

(72) Винахідники:
Сабадаш Віра Василівна (UA),
Гумницький Ярослав Михайлович (UA),
Люта Оксана Володимирівна (UA)

(73) Власник:
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА",
вул.С.Бандери, 12, м.Львів,.79013,
UA

(54) Назва корисної моделі:

ПОЛІМЕРНА ДИСПЕРСІЯ ДЛЯ КАПСУЛЮВАННЯ ДОБРІВ

(57) Формула корисної моделі:

Полімерна дисперсія для капсулювання добрив, що містить органічний розчинник, наприклад ацетон, та полістирол з біодеградуючою добавкою, яка відрізняється тим, що вона додатково містить регулятор проникності полімерної оболонки з ряду, що включає: нітрати амонію, натрію, калію, кальцію, карбамід, магній сульфат, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

органічний розчинник	45-95,2
полістирол	4-44
біодеградуюча добавка	0,4-5
регулятор проникності полімерної оболонки	0,4-10.

(11) 32170

Пронумеровано, прошито металевими
люверсами та скріплено печаткою
2 арк.
12.05.2008



Уповноважена особа

(підпис)



УКРАЇНА

(19) UA (11) 32170 (13) U
(51) МПК (2006)
C05G 3/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

**ОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

видається під
відповідальність
власника
патенту

ПОЛІМЕРНА ДИСПЕРСІЯ ДЛЯ КАПСУЛЮВАННЯ ДОБРИВ

1

2

200713797

0.12.2007

2.05.2008

2.05.2008, Бюл. № 9, 2008 р.

АБАДАШ ВІРА ВАСИЛІВНА, UA, ГУМНИЦЬ-

ЯРОСЛАВ МИХАЙЛОВИЧ, UA, ЛЮТА ОКСА-

НІДИМИРІВНА, UA

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА
ТЕХНІКА", UA

Полімерна дисперсія для капсулювання доб-
ри до містить органічний розчинник, наприклад

ацетон, та полістирол з біодеградуючою добав-
кою, яка відрізняється тим, що вона додатково
містить регулятор проникності полімерної оболон-
ки з ряду, що включає: нітрати амонію, натрію,
калію, кальцію, карбамід, магній сульфат, при на-
ступному співвідношенні компонентів, мас. %:

органічний розчинник	45-95,2
полістирол	4-44
біодеградуюча добавка	0,4-5
регулятор проникності полімер- ної оболонки	0,4-10.

корисна модель відноситься до галузі вироб-
а мінеральних добрив, а саме суміші кількох
з речовинами, які не є добривами і може
використана в сільському господарстві.

дома полімерна дисперсія для капсулюван-
ня добрив, що містить розчинник та полімер, здат-
ний біологічно розкладатися [патент України
№ 25, 6C05G3/00 Полімерна дисперсія для на-
ня оболонок на гранули добрив. Хорьхлер
окквенгіен, DE, Ерхард Клау, DE, Нгуем Кім
ДЕ, Варцельхан Фолькер, DE //Промислова
власність. Офіційний бюлетень №10, 2002]. Як
вважається, здатний біологічно розкладатися, вона
є поліестер, що містить структурні оди-
нці походять від аліфатичних та ароматичних
(наприклад карбонових кислот, а як розчинник ви-
тано воду, при наступному співвідношенні
компонентів, мас. %:

розчинник 20-90

полімер, здатний біологічно розкла-
датися 10-80

те складність технологічного процесу одер-
жання полімерної дисперсії, який полягає у ство-
рення розчину полімеру у воді при тем-
пературі 110°C в спеціально обладнаних
апаратах, та необхідність синтезувати нові речо-
вини для створення полімерної композиції обумо-
влює високу вартість відомої дисперсії, а відповід-
но високу ціну добрив. Крім того в склад оболонки входять
речовини, які забруднюють навколишнє середо-
вись саме ізоціанатні сполуки, алкандіоли (ети-
ленгліколь), тощо.

Відома полімерна дисперсія для капсулюван-
ня добрив [Патент №68811А, Україна, МПК
7C05G3/00 Полімерна дисперсія для капсулюван-
ня добрив. Мельничук В.В., Гумницький Я.М., На-
гурський О.А. заявл.30.10.2003., опубл. бюл. №8. -
2004. - с.4.122.], що містить органічний розчинник -
ацетон та полістирол з біодеградуючою добавкою.

Але дана дисперсія дозволяє одержати капсу-
льовані добрива з оболонкою, що має суцільну
однорідну аморфну структуру. Така структура
оболонки забезпечує достатньо тривалий час ви-
вільнення компоненту, який можна регулювати
лише за допомогою зміни товщини полімерної
оболонки. Мінеральні добрива, виготовлені на базі
такої дисперсії не забезпечують рослини пожив-
ними елементами відразу ж після внесення їх у
грунт.

В основу корисної моделі поставлено завдан-
ня створити полімерну дисперсію для капсулю-
вання добрив, в якій використання нових компо-
нентів забезпечило би утворення пористої структури
оболонки, що дозволить ефективно регулювати
тривалість вивільнення мінерального добрива
протягом вегетаційного періоду.

Поставлена задача вирішується тим, що полі-
мерна дисперсія для капсулювання добрив, що
містить органічний розчинник, наприклад, ацетон,
та полістирол з біодеградуючою добавкою, згідно з
корисною моделлю, вона додатково містить регу-
лятор проникності полімерної оболонки з ряду, що
включає: нітрати амонію, натрію, калію, кальцію,

UA (19) 32170 (11) 32170 (13) U

807
04.06.08

карбамід, магній сульфат, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %:

Органічний розчинник	45-95,2
Полістирол	4-44
Біодеградуюча добавка	0,4-5
Регулятор проникності полімерної оболонки	0,4-10

Такий склад дисперсії забезпечує утворення пор в оболонці після того, як в плівці під дією ґрунтової вологи відбувається розчинення вкраплених в неї кристалів регулятору проникності оболонки капсульованих добрив, а рослинні отримують поживні речовини вже з першого дня внесення добрив у ґрунт. Така оболонка дозволяє ефективно регулювати тривалість вивільнення мінерального добрива протягом вегетаційного періоду.

Дослідження біодеградації оболонки капсульованих добрив проводили згідно стандартної методики [Охрана окружающей среды при производстве пластмасс и гигиена применения пластмасс // Охтинское научно-производственное объединение «Пластмассполимер» под ред. Т.Н. Земковой. Л.: 1978 с.87-93]. Після внесення добрив, у ґрунті досліджували вміст кожного з компонентів оболонки добрив. Визначення ацетону проводили згідно стандартної методики [Технические

условия на методы определения вредных веществ в воздухе. Вып. IV 1965, с.130-145], [Технические условия на методы определения вредных веществ в воздухе. Вып. VIII 1972, с.110-126]. Визначення стиrolу проводили згідно стандартної методики [Технические условия на методы определения вредных веществ в воздухе. Вып. II 1962, с.22-50].

Приклади 1-6.

Дисперсії одержували простим змішуванням компонентів (таблиця 1). Дисперсія наносилася на поверхню гранульованого добрива (азофоска, амонійна, натрієва, калієва селітра, карбамід) в апараті псевдозрідженого шару. З метою додаткового зменшення схильності покритих оболонками гранул добрив до склеювання і спікання на утворену оболонку наносять порошкоподібні тверді речовини, такі як тальк, SiO₂, Al₂O₃ або TiO₂.

Зменшення кількості регулятора проникності полімерної оболонки нижче 0,4% недоцільне.

Ступінь біодеградації оболонки добрив всіх складів через шість місяців, тобто протягом вегетаційного періоду становив 80%. Вміст розчинника та стиrolу в досліджуваних зразках був нижчим від порогу чутливості методу визначення. Отже застосування заявленої полімерної дисперсії не створює загрози для довкілля.

Таблиця 1

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

Компоненти мас. %/ Приклад	1	2	3	4	5	6
Ацетон	95,2	45	80	56	67	54
Полістирол (вторинний)	4	44	10	35	20	40
Біодеградуюча добавка	0,4	1	5	5	3	4
Регулятор проникності полімерної оболонки						
нітрат амонію	0,4	-	-	-	-	-
нітрат натрію	-	10	-	-	-	-
нітрат калію	-	-	5	-	-	-
нітрат кальцію	-	-	-	4	-	-
карбамід	-	-	-	-	10	-
магній сульфат	-	-	-	-	-	2
Тривалість вивільнення мінеральних речовин з капсульованих добрив при товщині оболонки 100мкм, діб	90	20	40	50	15	70

Комп'ютерна верстка В. Мацело

Підписне

Тираж 26 прим.

Міністерство освіти і науки України

Державний департамент інтелектуальної власності, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ - 42, 01601

НТБ
ІФНТУНГ



d341

Handwritten signature