

## ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМЫХ СВОЙСТВ МНОГОСЛОЙНЫХ ГРАНУЛ УДОБРЕНИЙ, КАПСУЛИРОВАННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Х. А. ГАРАМАМЕДОВ, Ш. Г. МАМЕДОВА

Сумгаитский государственный университет,  
г. Сумгаит, Республика Азербайджан, AZ5000,  
e-mail: huseyn.qaramamedov@mail.ru; samata-mamedova@mail.ru

(Поступила в редакцию 27.06.2022)

Для повышения урожая сельскохозяйственных культур широко используются минеральные удобрения. Однако известно, что всего 40 % от общего количества удобрения, внесенного в почву, усваивается растениями. Остальная часть вымывается дождевыми и почвенными водами, которые загрязняют окружающую среду: источники питьевой воды, реки и моря. Для предотвращения указанных явлений гранулы минеральных удобрений капсулируются биологически разлагаемыми полимерами. Капсулированные удобрения имеют ряд преимуществ по качественным показателям и предотвращают вышеуказанные недостатки. Поэтому изучение механизма растворимых свойств многослойных гранул удобрений, капсулированных различными полимерами, имеет теоретическое и практическое значение.

В статье рассмотрено изучение растворимых свойств гранул многослойных удобрений, капсулированных различными полимерами. При этом в качестве полимерного материала были взяты калий-карбоксиметилцеллюлоза (К-КМС), аммоний-карбоксиметилцеллюлоза-NH<sub>4</sub>-КМС и кальций-карбоксиметилцеллюлоза-Ca-КМС, синтезированные нами [3, 4]. Процесс капсулирования проведен в цилиндрическом коническом аппарате псевдосжиженного слоя. Сначала получили однослойные гранулы, затем, путем чередования, двух- и трехслойные. Капсулированные гранулы проанализированы по известным методикам, результаты указаны в таблице.

Анализ качества гранул с различными полимерами показывает, что с увеличением количества слоев механическая прочность гранул изменялась в пределах от 2,06 до 4,04 МПа, она связана с увеличением межмолекулярной силы сцепления полимеров. Процесс растворения многослойных гранул удобрений состоит из смачивания, набухания и фильтрации растворенного удобрения через капилляры, образованные при растворении гидрофильных групп, имеющихся в полимерной цепи, а также приведены уравнения для определения времени и скорости периода полного растворения.

Результаты исследования могут быть использованы в сельском хозяйстве и в различных отраслях промышленности.

**Ключевые слова:** капсула, слой, капиллярное отверстие, гигроскопичность, многослойность, инкапсулирование.

Mineral fertilizers are widely used to increase crop yields. However, it is known that only 40 % of the total amount of fertilizer applied to the soil is absorbed by plants. The rest is washed away by rain and groundwater, which pollute the environment: sources of drinking water, rivers and seas. To prevent these phenomena, mineral fertilizer granules are encapsulated with biodegradable polymers. Encapsulated fertilizers have a number of advantages in terms of quality and prevent the above disadvantages. Therefore, the study of the mechanism of soluble properties of grains of multilayer fertilizers encapsulated by various polymers is of theoretical and practical importance.

The article considers the study of soluble properties of grains of multilayer fertilizers encapsulated by various polymers. In this case, potassium-carboxymethylcellulose (K-CMC), ammonium-carboxymethylcellulose (NH<sub>4</sub>-CMC) and calcium-carboxymethylcellulose (Ca-CMC) synthesized by us were taken as a polymeric material. The encapsulation process was carried out in a cylindrical conical apparatus operating in a fluidized bed. First, single-layer granules were obtained, then, by alternation, two- and three-layer ones. Encapsulated granules were analyzed according to known methods, the results are shown in the table.

An analysis of the granules with various polymers shows that with an increase in the number of layers, the mechanical strength of the grains varied from 2.06 to 4.04 MPa; it is associated with an increase in the intermolecular adhesive force of the polymers. The dissolution process of multilayer fertilizer granules consists of wetting, swelling and filtering the dissolved fertilizer through capillaries formed by the dissolution of hydrophilic groups present in the polymer chain, and equations are given to determine the time and rate of the complete dissolution period.

The results of the study can be used in agriculture for various calculations in the production of medicines and in various industries.

**Key words:** capsule, layer, capillary hole, hygroscopicity, multilayer, encapsulation.

### Введение

Инкапсулирование гранул удобрений полимерными материалами является одной из передовых технологий, используемых для обеспечения растений питательными веществами в течение вегетационного периода, а также для повышения качества удобрений и предотвращения экологического дисбаланса. Инкапсулированные гранулы растворяются постепенно, но в ряде случаев из-за трещин на поверхности гранул также по разным причинам происходит внезапное растворение капсулы, это приводит к потере питательных веществ и отравлению рек, морей, питьевых водоемов и вызывает дисбаланс [1, 2].

Чтобы преодолеть эти недостатки, гранулы инкапсулируют в два, а иногда и в три слоя с использованием различных полимеров. Для этой цели часто используют полимеры, содержащие питательные вещества, что позволяет обеспечить растения дополнительное питание растений. Изучение этого процесса имеет теоретическое и практическое значение, так как в литературных источниках недостаточно информации о растворимости гранул удобрений, инкапсулированных в двухслойный и трехслойный полимер [3–7].

**Целью исследования** является изучение растворяющих свойств гранул многослойных удобрений, инкапсулированных различными полимерами.

**Основная часть**

В качестве объекта опыта было взято товарное гранулированное двойное суперфосфатное удобрение диаметром 1,2,3 мм. По 50 грамм каждого из видов этих удобрений брали отдельно и инкапсулировали в лабораторном приборе с цилиндрическим коническим днищем (рис. 1)

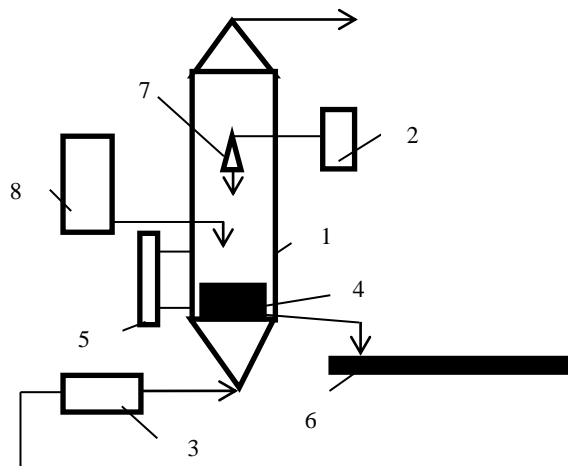


Рис. 1. Аппарат кипящего слоя:

- 1) аппарат кипящего слоя; 2) сборник; 3) калорифер; 4) кипящий слой; 5) манометр;
- 6) транспортерная лента; 7) пневмораспылитель; 8) бункер

Капсулирование осуществляли 15%-ным раствором синтезированных нами биоразлагаемых полимеров: калий-карбоксиметилцеллюлоза (К-КМС), Na-КМС и Ca-КМС [8, 9].

Капсульную операцию проводили поэтапно. На первом этапе гранулы инкапсулировали 15%-ным раствором К-КМС при температуре 80–100 °С. После полного высыхания гранул из рабочей зоны аппарата отобрали пробу 300 граммов гранул, инкапсулированных стержнем, прикрепленным к концу специальной ложки. После охлаждения образца до комнатной температуры отобрали 5 шт. капсулированных гранул удобрений размером 1 мм, а остальную часть образца возвращали в аппарат. После возобновления процесса смешивания процесс капсулирования повторяется сначала с NH<sub>4</sub>-KMS, а затем с Ca-KMS для формирования второго и третьего слоёв капсулы. После сушки от каждого капсулированного двух- и трехслойного образца отбирают по 5 шт. проб, как описано выше. Для изучения растворимости взятых проб берем стакан, наполненный 100 мл воды, и наблюдаем за процессом растворения. Результаты представлены в таблице ниже.

**Однослойные и многослойные гранулы удобрений, инкапсулированные в полимер, свойства растворимости**

Основные показатели капсулированных гранул	Размеры гранул удобрений (d= 1,2,3) · 10 <sup>-3</sup> м														
	однослойные капсулированные гранулы					двухслойные капсулированные гранулы					трёхслойные капсулированные гранулы				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
1. Угол смачивания θ°град	10	10	10	0	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2. Продолжительность набухания, мин	20	20,5	195	21	20	21	21,5	20	21	21,5	25	25,7	25	25,3	25
						20	20	19,8	20	20	20	21	21	20,5	20
											20	19,5	20	19,7	20
Продолжительность полного растворения, мин.	32	30,5	31	32	30	53	54	53	52	53,5	68	70,3	70	72,4	71
Механическая прочность, 1,8 МПа	2,2	2,0	2,1	2	2	3	3,1	3,2	3	2,8	4	3,7	4	4,5	4
Время сохранения на складе, месяц	6	6	6	6	6	8	8	8	8	8	12	12	12	12	12
Гигроскопичность капсулированных гранул, %	30	39	35	30	31	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Загрязнение окружающей среды и источников питьевой воды, %	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Анализ результатов, представленных в таблице, показывает, что на поверхности гранул удобрения формируется достаточно прочный капсульный слой полимерного материала.

Механическая прочность гранул, покрытых однослойной капсулой, составляет 2,06 МПа; гранул, покрытых двухслойной капсулой, составляет 3,02 МПа; покрытых трехслойной капсулой – 4,04 МПа. Такое увеличение механической прочности обусловлено силой сцепления молекул полимерного раствора на поверхности гранул и между слоями. Молекулы отличаются тем, что раствор полимера расплывается на одну поверхность, смачивание неполное и адгезия относительно низкая, а в двух- и трехслойных гранулах смачивание полное, потому что молекулы подобны, что приводит к более высокой адгезии [5]. Срок хранения гранул соответственно 6, 8, 12 месяцев. Это является подтверждением того, что сила сцепления выше у двух- и трехслойных гранул. Гигроскопичность гранул составляет 33 % у однослойных капсул и 0 % у двухслойных и трехслойных, что обусловлено их плотностью. Этим можно объяснить постепенное растворение гранул. Одним из основных вопросов является изучение свойств проводимости полимерных слоев [6]. Для этого из двух- и трехслойных гранул берем по 5 образцов размером  $d = 1 \div 3 \cdot 10^{-3}$ , м и на каждом из них отмечаем элементарную площадь  $ds$  вокруг точки  $M$ .

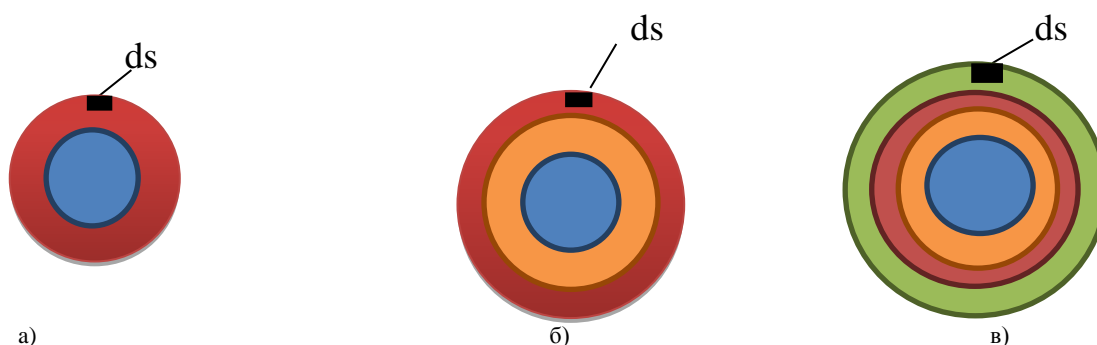


Рис. 2. Гранулы удобрения с капсульным покрытием  $d = 3 \cdot 10^{-3}$  м:  
а) однослойная гранула, б) двухслойная гранула, в) трехслойная гранула,  
элементарное поле вокруг точки  $ds-M$

Затем помещаем каждый образец отдельно в стакан на 100 мл, добавляем воду до тех пор, пока он не будет покрыт жидкостью, и наблюдаем в электронный микроскоп. Под действием жидкости начинается частичное смачивание во всем (втором) слое, и только после того, как верхний слой растворился, при полном смачивании второго слоя происходит набухание [9]. Затем жидкость фильтруется внутри капсулы и растворяет гранулу, а полученный раствор удобрения постепенно начинает выходить наружу. Время растворения слоев составляет около 41 минуты.

Аналогичным образом происходит процесс растворения трехслойных гранул удобрения, который заканчивается через 65 минут. Наблюдения показывают, что время растворения слоев различно. Это связано с различиями в толщине слоев и силе сцепления между частицами. Для определения скорости растворения гранул удобрений, инкапсулированных биоразлагаемыми полимерами, с учетом вышеперечисленных характеристик можно записать следующее выражение:

$$V_h = \frac{DNS\Pi_d}{h\mu}, \quad (1)$$

где  $D$  – средний диаметр капсулированных гранул,  $d \cdot 10^{-3}$  м; количество капилляров на площади  $N$  единиц;  $ds$  – элементарная площадь поверхности капсулированных гранул,  $m^2$ ;  $h$  – толщина капсульного слоя, м;  $\mu$  – концентрация раствора удобрения из капсулы,  $Pz$ ;  $\Pi_d$  – степень полимеризации полимерного материала, %;  $V_h$  – скорость растворения в воде капсулированных гранул, кг/с.

Регулирование времени растворения гранул удобрений, инкапсулированных различными полимерами, также зависит от количества гидрофильных групп полимерного материала. Уменьшение количества гидрофильных групп ускоряет его растворение или замедляет. Поэтому количество гидрофильных групп для первого слоя следует выбирать таким образом, чтобы полностью удовлетворить потребности растения при развитии зародыша. Второй период – после появления всходов растения. Затем растение цветет и начинает плодоносить. Третий период – это период созревания плодов. Результаты экспериментов показали, что каждый из этих периодов составляет около 1,5 месяцев. Поэтому количество питательных веществ для каждого слоя определяется специальным расчетом.

Обобщая вышеизложенное, можно написать следующее выражение для расчета периода полного растворения:

$$t = \tau_i + \tau_s + \tau_g, \quad (2)$$

где  $t$  – период увлажнения, набухания и выхода растворенного раствора удобрения из капилляров по  $\tau_i - \tau_i + \tau_s + \tau_g$ , с. Учитывая, что  $\tau_g = \frac{n^1}{n}$ , то выражение (2) можно записать в виде:

$$t = \tau_i + \tau_s + \frac{n^1}{n}, \quad (3)$$

Здесь  $n^1$  — количество гидрофильных групп,  $n$  – общее количество молекул [10].

#### **Заключение**

В результате исследований были изучены растворимые свойства многослойных гранул удобрений, капсулированных различными полимерами. Установлено, что с увеличением количества слоев механическая прочность гранул изменялась в пределах от 2,06 до 4,04 МПа. Процесс растворения капсулированных многослойных гранул удобрений состоит из смачивания, набухания и фильтрации растворенного удобрения через капилляры, образованные растворением гидрофильных групп, имеющих в полимерной цепи, а также приведены уравнения для определения времени и скорости периода полного растворения. Результаты исследования могут быть использованы в сельском хозяйстве и в различных отраслях промышленности.

#### *ЛИТЕРАТУРА*

1. Брук, М. А. Использование полимерных материалов для капсулирования минеральных удобрений // ВКН: Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений / М. А. Брук, Ф. С. Якушин. – М.: ВНИИ-ТИ, 1980. – Т.13. – С. 210–241.
2. Соколовский, А. А. Технология минеральных удобрений и кислот / А. А. Соколовский, Е. В. Яшке. – М.: Химия, 1979. – 384 с.
3. Qaraməmmədov H.Ə.Kapsullaşdırılmış gübrələr / SDU «Elmi xəbərlər» jurnalı. – С.12. – №1. – 2012. – S. 56–61.
4. Пат.2012564, РФ, Б. И., 1994, №1.
5. Pat.960010, Az.R., 1996, il.
6. Pat.960011, Az.R., 1996, il.
7. Рустамов, Я. И. Некоторые аспекты технологии синтеза солей карбоксиметилцеллюлозы из различных природных материалов / Я. И. Рустамов, Р. В. Асадов, Г. Я. Рустамова // Узбекский химический журнал. – 2012. – №2. – С. 49–54.
8. Рустамов, Я. И. Синтез производных целлюлозы с особыми свойствами из целлюлозосодержащих природных материалов и приоритетные области их использования / Я. И. Рустамов, Г. Я. Рустамова, В. А. Насирова, У. Ф. Гулиева // Azərbaycan kimya jurnalı. – 2013. – №2. – С. 39–43.
9. Дейли Дж., Харлеман Д. Механика жидкости. Перевод с англ., под. Ред. чл. кор. АН СССР О. Ф. Васильева. М.: «Энергия» 1971, С. (44–45), 468 с.
10. Кинетическая модель и закономерности растворения натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы в воде / Я. И. Рустамов [и др.] // Химическая промышленность. – 1993. – №9. – С.4(413)–7(415).