

**Висновки.** Запропоновано принципову технологічну схему установки абсорбційного очищення гексафторпропілену від фторвуглеводневих сполук у присутності етилацетату. Розрахунковим методом визначено технологічні параметри процесу очищення, що дають змогу отримати мономерний гексафторпропілен з вмістом основної речовини 99,99 %.

1. Солодяк Л.Й., Левуш С.С., Кушина Й.Д. Температурна залежність розчинності деяких фторвуглеводнів в етилацетаті // 10-та наукова конференція „Львівські хімічні читання-2005”, Ф27. 2. Солодяк Л.Й., Левуш С.С., Кушина Й.Д., Яковлев В.М. Абсорбційне очищення гексафторпропілену // Вісник Національного університету „Львівська політехніка” “Хімічна інженерія та промислова екологія”. – 2005. – № 336. – С.134–136. 3. Яковлев В.М. Інтерація функції зсувом подібних трикутників вздовж її графіка в межах заданого відрізка осі абсцис // Вісник Національного університету „Львівська політехніка” “Прикладна математика”. – 1998. – №337. – Т. 2.

УДК 504.062:574, 504.7:574, 66.02

О.А. Нагурський, Ю.І. Бескова  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра екології та охорони навколишнього середовища

## ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ ПЕТФ У ВИРОБНИЦТВІ КАПСУЛЬОВАНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРІВ

© Нагурський О.А., Бескова Ю.І., 2009

Досліджено розчинність гранульованого вторинного ПЕТФ в органічних розчинниках. Розраховано приблизні величини основних технологічних параметрів процесу капсулювання нітроамофосу розчином на основі диметилформаміду плівкоутворювальною композицією. Проведені тестові дослідження отриманих капсульованих добрив показали прийнятну якість покриття, що дає можливість застосовувати відходи ПЕТФ у виробництві капсульованих мінеральних добрив.

Investigational solubility of granular second PETF in organic solvents. The approximate sizes of basic technological parameters of process of capsulating nitroamofosu solution are expected on the basis of dimethylformamide of shell by formative composition. Conducted the test of research of got kapsulated of fertilizers rotined acceptable quality of coverage, that allows to apply the offcuts of PETF in the production of kapsulated of mineral fertilizers.

**Постановка проблеми.** Проблема відходів в Україні є однією з найактуальніших як з екологічного, так і з економічного поглядів. Сьогодні відходи розглядають не тільки як чинник забруднення довкілля, але і як істотний потенціал вторинної сировини. Сьогодні виготовлення харчової тари є найістотнішою областю застосування ПЕТ грануляту.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Сьогодні у світі найпоширенішими є три основні методи переробки відходів ПЕТФ у виробі тривалого користування:

1. Хімічна переробка (гідроліз, гліколіз або метаноліз) з отриманням початкових речовин (диметилтерефталату, терефталевої кислоти, етилгліколю) і використанням їх як сировини для поліконденсації або як добавки до первинних матеріалів.

2. Перероблення однорідних за складом відходів ПЕТФ – передбачає збір, сортування і миття ПЕТФ-пляшок, які після дроблення, гранулювання, кристалізації і сушіння можуть використовуватися для повторного перероблення.

3. Перероблення з іншими полімерними матеріалами (адіабатичний режим екструзії профільних виробів: накопичення полімеру уздовж каналу шнека, виштовхування його в прес-форми і пряме пресування у гідравлічних пресах у двовимірні вироби або шляхом екструзії — у профільних).

Однак недоліком цього напрямку є технічна складність отримання вторинної сировини належної якості. У цей самий час багатократна переробка полімерів різко погіршує їх властивості. Враховуючи це, оптимальним, на наш погляд, виглядає повторне застосування полімерних відходів із застосуванням їх властивостей як високомолекулярних сполук із можливістю подальшої біологічної деструкції. Реалізувати це можна застосуванням відходів ПЕТФ у виробництві екологічно безпечних капсульованих мінеральних добрив.

**Мета роботи** – капсулювання мінеральних добрив полягає у нанесенні на поверхню гранул функціональної оболонки, за допомогою якої здійснюється контрольоване вивільнення елементів живлення.

Процес утилізації відходів ПЕТФ у виробництві капсульованих мінеральних добрив складається із таких стадій: збирання використаних виробів з ПЕТФ; первинної переробки зібраних відходів; створення плівкоутворювальної композиції; капсулювання гранульованих мінеральних добрив.

Збиранням і підготовкою відходів ПЕТФ у західному регіоні країни займається спеціалізоване підприємство «Галпет». У результаті первинної переробки відходи ПЕТФ перетворюються на гранульований матеріал, зручний для подальшого використання як сировини для приготування плівкоутворювальної композиції.

Нанесення функціональної оболонки на поверхню гранул мінеральних добрив потребує плівкоутворювальної композиції у рідкому агрегатному стані. Це завдання можна розв'язати двома шляхами:

- 1) розчиненням необхідних компонентів з використанням розчинників;
- 2) змішуванням компонентів композиції у розплаві ПЕТФ.

Використання розплавів як плівкоутворювальної оболонки вимагає відповідного обладнання, в якому забезпечується відповідна температура від резервної ємності до розпилювальної форсунки. Оскільки температура плавлення ПЕТФ становить 280 °С, то застосування розплавів призводить до додаткових затрат тепла. Застосування розчинів позбавлене цих недоліків, однак у цьому випадку зростають витрати на матеріали, випаровування і очищення відпрацьованого псевдозріджувального повітря від парів розчинника. З огляду на екологію та матеріальні витрати, найприйнятнішим в цьому випадку було б застосування водних розчинів. ПЕТФ не розчиняється у воді, тому в роботі були використані органічні розчинники.

ПЕТФ розчиняється під час нагрівання до температури 60 °С в таких розчинниках: чотирихлористий вуглець, толуол, метилен хлористий, етилацетат, диметилформамід. Вибір найприйнятнішого проводитимемо за розчинністю у ньому ПЕТФ та токсичністю. Визначення розчинності ПЕТФ в органічних розчинниках здійснювали за допомогою установки, зображеної на рис. 1.

Установка складається з магнітної мішалки 1, обладнаної пристроєм для підігрівання речовин, що перемішуються. Розчинник заливається в конічну колбу із термостійкого скла 3, всередині якої поміщається магнітний перемішувач. Для запобігання інтенсивному випаровуванню розчинника колба закривається корком, який за необхідності може легко виштовхуватися парою розчинника з метою запобігання її розриву. Через корок вмонтовано чутливий елемент 4 терморегулятора 5, за допомогою якого підтримується заданий температурний режим.

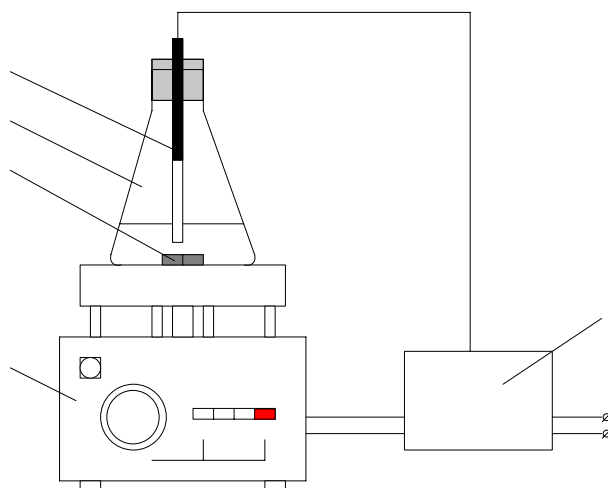


Рис. 1. Установка для визначення розчинності гранульованого вторинного ПЕТФ:

1 – магнітна мішалка з підігрівом; 2 – перемішувач; 3 конусна колба; 4 – чутливий елемент; 5 – термореле

Для визначення кінетики розчинності до колби заливали певну кількість розчинника  $M_p$ , зважену за допомогою електронної ваги з точністю до 0,01 г, включали підігрів і після досягнення заданої температури розчину засипали гранулят у кількості  $M_n$ . Через певні проміжки часу  $t$  акуратно зливали розчин, нерозчинені гранули витягували з колби і висушували до постійної маси та визначали вагу полімеру  $M$ . Потім розчин і гранули знову поміщали у колбу. Втрачений через випаровування розчинник доливали до колби, довівши загальну масу компонентів до початкового значення ( $M_s = M_p + M_n$ ). Розчинність полімеру у розчиннику визначали за формулою

$$P = \frac{M_n - M}{M_p} \quad (1)$$

З метою визначення розчинності ПЕТФ у конічну колбу заливали 100 г відповідного розчинника і засипали 10 г грануляту ПЕТФ, нагрівали суміш до температури 60 °С і за постійного перемішування витримували до насичення розчину. Насичення розчину визначали за масою нерозчиненого полімеру, яка залишалася незмінною протягом трьох замірів. Результати досліджень наведено у табл. 1

Таблиця 1

### Розчинність ПЕТФ в органічних розчинниках

Розчинник	Розчинність ПЕТФ, кг ПЕТФ/кг р-ка							
	Час досягнення насичення розчину, год							
	2	4	6	8	10	12	14	16
Вуглець чотирихлористий	0,009	0,017	0,024	0,028	0,030	0,030		
Толуол	0,075	0,120	0,120					
Метилен хлористий	0,006	0,010	0,015	0,018	0,020	0,021	0,021	
Етилацетат	0,002	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,009	0,009
Диметил формаїд	0,019	0,027	0,031	0,034	0,036	0,037	0,038	0,038

Як бачимо з табл. 1, найбільшу розчинність ПЕТФ має в толуолі. Однак за умови приблизної рівності теплоти пароутворення, толуол має найбільшу температуру кипіння. Крім того, толуол належить до ароматичних сполук, в його складі є бензолне кільце, що робить його застосування

найнебезпечнішим для обслуговуючого персоналу і вимагає високої герметичності обладнання та заходів пожежної безпеки. Враховуючи вищесказане, для подальшої роботи використовуємо диметилформамід.

З метою отримання функціональної оболонки, здатної до деструкції під дією ґрунтових мікроорганізмів, до її складу вводиться природний полісахарид – крохмаль. Кількість крохмалю становить 20 % мас. Для визначення робочої концентрації полімеру в розчиннику побудуємо графік залежності розчинності від часу (рис. 2).

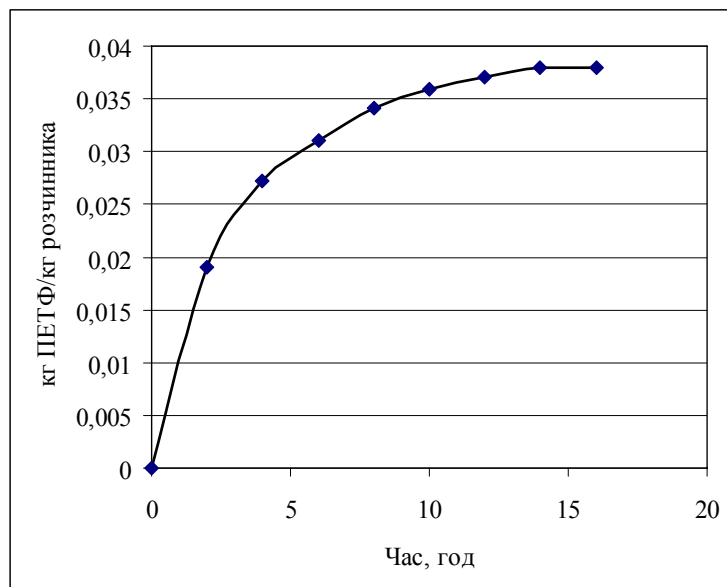


Рис. 2. Кінетика розчинення ПЕТФ у диметилформаміді

Враховуючи залежність, приймаємо робочу концентрацію розчину 0,036 кг ПЕТФ/кг-ка. Доведення розчину до стану насичення є не доцільним, оскільки швидкість цього процесу після 10 години різко знижується.

Для приготування плівкоутворювального розчину змішуємо диметилформамід і ПЕТФ у співвідношенні 1000:35, нагріваємо до температури 60 °С і витримуємо за постійного помішування 10 годин. Крохмаль до розчину додаємо безпосередньо перед капсулюванням, щоб уникнути його набрякання, тому що це може ускладнити розпилення розчину форсункою в робочій камері установки і змінити властивості отриманої оболонки.

Капсулювання мінерального добрива здійснюємо в апараті псевдозрідженого стану циліндричного типу періодичної дії. Основними технологічними параметрами цього процесу є: швидкість псевдозріджуючого повітря і його напір; температура псевдозріджуючого повітря; витрата плівкоутворювального розчину; маса завантаження добрив в апарат; час процесу.

Розраховані основні технологічні параметри капсулювання гранульованих мінеральних добрив (нітроамафос) наведено в табл. 2.

Таблиця 2

**Технологічні параметри капсулювання нітроамафоски розчином ПЕТФ**

Напір, мм Н <sub>2</sub> О	Швидкість повітря, м/с	Витрата плівкоутворювача, 10 <sup>3</sup> кг/с	Час капсулювання, хв	Маса матеріалу в апараті, кг	Маса покриття, % мас	Температура повітря в апараті, °С
750	3,5	2,0	75	0,5	20	65

За розрахованими параметрами проводили капсулювання гранульованого синтетичного добрива нітроамафос. Тестування отриманих капсульованих повільнодіючих мінеральних добрив здійснювали згідно з європейською нормою EN 13266:2001. Для цього у склянку наливали 500 мл

дистильованої води. Зважували 10 г добрива з точністю до 0,01 г, додавали до води і записували час. Далі зважували склянку разом із магнітною мішалкою, добривом і водою. Записували масу з точністю до 1 г, включали магнітну мішалку зі швидкістю близько 300 обертів на хвилину. Склянку накривали кришкою для запобігання випаровуванню води. Температуру води у склянці підтримували на рівні 25 °С. Для визначення вмісту добрива у розчині рідину обережно, щоб не перенести нерозчиненого добрива, зливали до іншої ємності. Далі розчин аналізували кондуктометричним методом. У склянку із досліджуваним добривом наливали свіжу порцію дистильованої води з температурою 25 °С до отримання раніше зафіксованої маси. Процес розчинення добрива проводили до моменту вивільнення із капсули 75 % компонентів добрива.

Результати тестових досліджень капсульованого сумішшю ПЕТФ-крохмаль нітроамофосу показано на рис. 3.

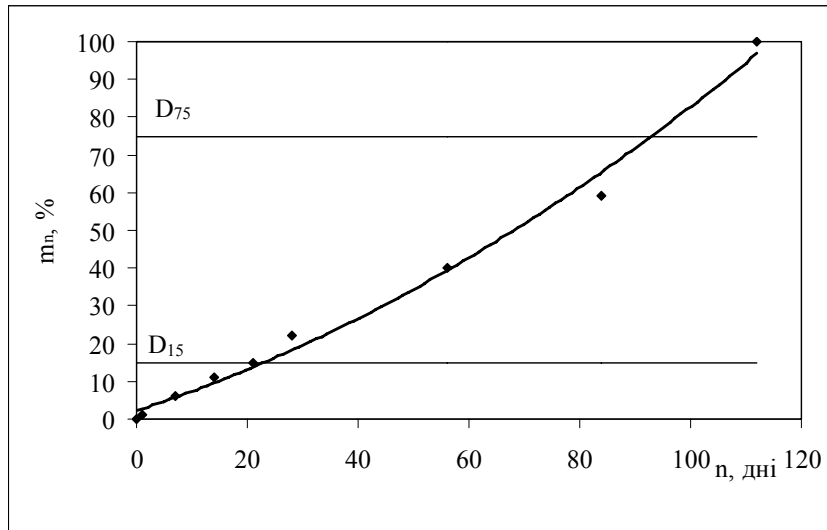


Рис. 3. Кінетичні залежності вивільнення нітроамофосу з капсульованих частинок, покритих оболонкою ПЕТФ-крохмаль

Як бачимо із наведених залежностей, капсульований плівкою в кількості 20 % від маси добрива на основі ПЕТФ-крохмаль нітроамофос може застосовуватись як добриво пролонгованої дії. Відсутність на кінетичній кривій різких зламів свідчить про рівномірність нанесеного покриття, що дає змогу отримувати добрива з прогнозованою розчинністю, використовуючи отримані технологічні параметри капсулювання.

**Висновки.** Розроблені технологічні аспекти застосування відходів ПЕТФ, які пройшли первинну переробку на спеціалізованому підприємстві, використовуються у виробництві екологічно безпечних капсульованих мінеральних добрив. Отримані результати дають змогу розширити можливості використання вторинного ПЕТФ, що знизить антропогенний тиск на довкілля високостійкими полімерними відходами.

1. Колесник К.І. Відходи з пляшок ПЕТФ і що з ними робити // Упаковка. – 1998. – № 4 (9). – С. 34–35. 2. Штильман М.И. Полимеры в биологически активных системах. – М.: Химия, 1998. 3. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1972. – 784 с. 4. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л.: Химия, 1981. 5. Демчук И.А. Разработка технологии и моделирование процессов капсулирования твердых лекарственных форм в псевдоожиженном слое: Дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.08. – Львов, 1991. – 203 с. 6. Nawozy wolnodzialajace. Oznaczenie uwalniania skladnikow odzywczych. Metoda dla nawozow otoczkowanych. Norma europejska EN 13266:2001. – Warszawa, 2003. – 12 s.