

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЦЕЛЕВОГО КОМПОНЕНТА ИЗ НАБУХАЮЩЕЙ ГРАНУЛЫ С ПОЛИМЕРНЫМ ПОКРЫТИЕМ

А.А. Липин, А.Г. Липин

Андрей Александрович Липин (ORCID 0000-0002-7984-1691)*, Александр Геннадьевич Липин (ORCID 0000-0003-2011-9503)

Кафедра процессов и аппаратов химической технологии, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: lipin.a@mail.ru*, 157lipin@mail.ru

Предложена математическая модель процесса высвобождения целевого компонента из капсулированной гранулы с набухающей полимерной оболочкой. Модель позволяет прогнозировать степень выделения целевого компонента и размер капсулы в произвольный момент времени. Модель базируется на двух дифференциальных уравнениях молекулярной диффузии с соответствующими граничными условиями. Первое уравнение описывает перенос воды через слой полимерного покрытия внутрь капсулы. Второе уравнение характеризует диффузию целевого компонента через слой покрытия в окружающую среду. Граничные условия изменяются в зависимости от периода процесса: пропитки слоя покрытия водой, растворения твердого ядра целевого компонента, окруженного насыщенным раствором, и уменьшения концентрации раствора внутри капсулы после исчезновения твердого ядра. В отличие от других, данная модель учитывает зависимость скорости высвобождения целевого компонента от влагосодержания слоя покрытия. Дополнительные соотношения позволяют рассчитать текущий объем и радиус капсулы, давление и растягивающее напряжение внутри оболочки. Модель позволяет также прогнозировать начало неконтролируемого выделения целевого компонента при достижении критического значения растягивающего напряжения и разрыва оболочки. Для проверки адекватности математической модели в лабораторном аппарате с фонтанирующим слоем получены гранулы карбамида с эластичным покрытием из акрилового полимера. Проведен эксперимент по высвобождению карбамида из капсулированных гранул в воде в статических условиях. Получены зависимости степени выделения карбамида и радиуса гранул от времени процесса. Сопоставление значений, прогнозируемых по математической модели, и экспериментальных данных показало их хорошее соответствие. Среднеквадратичное отклонение для степени высвобождения карбамида составило 0,011, для радиуса гранулы 0,027 мм.

Ключевые слова: математическая модель, капсулированная частица, целевой компонент, высвобождение, скорость, набухание, прогнозирование

Для цитирования:

Липин А.А., Липин А.Г. Математическое моделирование процесса высвобождения целевого компонента из набухающей гранулы с полимерным покрытием. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 11. С. 138–144. DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7058.

For citation:

Lipin A.A., Lipin A.G. Mathematical modelling an active component release from swelling polymer-coated granule. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 11. P. 138–144. DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7058.

MATHEMATICAL MODELLING AN ACTIVE COMPONENT RELEASE FROM SWELLING POLYMER-COATED GRANULE

A.A. Lipin, A.G. Lipin

Andrey A. Lipin (ORCID 0000-0002-7984-1691)*, Aleksandr G. Lipin (ORCID 0000-0003-2011-9503)

Department of Processes and Apparatus of Chemical Technology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: lipin.a@mail.ru*, 157lipin@mail.ru

A mathematical model of an active component release from swelling polymer-coated granule is proposed. The model predicts the degree of an active component release and the size of the capsule at any given time. The model is based on two differential equations of molecular diffusion with corresponding boundary conditions. The first equation describes the transfer of water through the polymer coating layer into the capsule. The second equation characterizes the diffusion of an active component through the coating layer into the environment. The boundary conditions vary depending on the release process period: impregnation of the coating layer with water, dissolution of the fertiliser solid core surrounded by a saturated solution and a decrease in the concentration of the solution inside the capsule after the total dissolution of the solid core. Unlike well-known models, this model takes into account the dependence of the release rate of an active component on the moisture content of the coating layer. Additional relationships allow to calculate the current volume and radius of the capsule, pressure and tensile stress inside the shell. The model also makes it possible to predict the onset of uncontrolled release of an active component when the critical value of the tensile stress and rupture of the shell is reached. Urea granules with an acrylic polymer elastic coating were obtained in a spouted bed laboratory apparatus in order to verify the adequacy of the mathematical model. Urea release experiment was carried out in water under static conditions. The dependences of the degree of urea release and the radius of granules on the process time are obtained. Comparison of the calculated and experimental data showed their good agreement. The standard deviation for the degree of urea release was 0.011 and for the granule radius it was 0.027 mm.

Keywords: mathematical model, coated particle, active component, release, rate, swelling, predicting

ВВЕДЕНИЕ

Ожидается, что растущее население мира увеличит спрос на минеральные удобрения для повышения урожайности сельскохозяйственных культур и обеспечения продовольственной безопасности. Однако существуют проблемы, связанные с низкой эффективностью использования питательных веществ минеральных удобрений и связанные с этим экологические риски. Потенциальным решением проблем могут стать удобрения с контролируемым высвобождением, поскольку их состав позволяет синхронизировать высвобождение питательных веществ в соответствии с потребностями растений. Это позволяет существенно снизить потери удобрений и повысить их эффективность [1-9]. Анализ кинетики высвобождения целевых компонентов из капсулированных гранул имеет первостепенное значение для разработки новых удобрений с регулируемым выделением питательных веществ. Од-

нако экспериментальные методы занимают много времени и трудоемки. Методы математического моделирования позволяют прогнозировать высвобождение питательных веществ из капсулированных удобрений за более короткое время и с меньшими затратами [10, 11].

Предложены как феноменологические, так и эмпирические математические модели этого процесса [12-20]. Однако эти модели были разработаны исходя из предположения, что покрытие не набухает. Поэтому они ограниченно применимы в отношении прогнозирования высвобождения целевого компонента из гранулы с набухающим полимерным покрытием. В работе [21] рассматривается математическая модель процесса высвобождения питательного компонента из гранулы удобрения с набухающим полимерным покрытием. Для расчета потока воды через слой покрытия внутрь гранулы авторы использовали уравнение, применяемое при моделировании процесса обратного осмоса. Оно

включает коэффициент гидродинамической проницаемости для воды, разность осмотического давления растворов по обе стороны мембраны, коэффициент отражения мембраной растворенного компонента. Таким образом, для определения потока воды требуется определение трех параметров. Высвобождение питательного компонента описывается законом Фика. Кроме того, модель не учитывает начальный период – пропитку полимерного покрытия водой.

В данной работе предлагается математическая модель процесса высвобождения целевого компонента из капсулированной гранулы, комплексно описывающая все периоды процесса и учитывающая увеличение размера капсулы вследствие набухания.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЦЕЛЕВОГО КОМПОНЕНТА ИЗ ГРАНУЛЫ С ЭЛАСТИЧНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ОБОЛОЧКОЙ

Для построения математической модели рассмотрим процесс выделения целевого компонента из гранулы с начальным радиусом R_0 , покрытой полимерной оболочкой толщиной δ_n (рис. 1). Принята следующая физическая картина процесса. В индукционный период в интервале времени от 0 до τ_0 происходит пропитка слоя покрытия водой. В этот период отсутствует перенос целевого компонента через слой покрытия. Данный процесс продолжается до достижения на внутренней поверхности пленки концентрации воды, соответствующей ее объемной доле в насыщенном растворе: $W_R = W_{нас} = \rho_w(1 - C_{нас}/\rho_k)$. Во второй период процесса выделения, когда на внутренней поверхности покрытия образуется пленка насыщенного раствора, начинается диффузия целевого компонента через слой покрытия. При этом диффузия воды внутрь гранулы продолжается. Вокруг твердого ядра растет слой насыщенного раствора целевого компонента. Поскольку полимерная оболочка обладает определенными селективными свойствами, диффузионный поток воды j_w внутрь гранулы больше, чем поток целевого компонента j_k из гранулы. Происходит накопление воды в полимерной капсуле. Радиус эластичной полимерной капсулы R увеличивается. Размер твердого ядра R_T уменьшается (рис. 1). Третий период процесса наступает после полного растворения ядра. В этот период концентрация раствора внутри капсулы $C_{тр}$ снижается с течением времени.

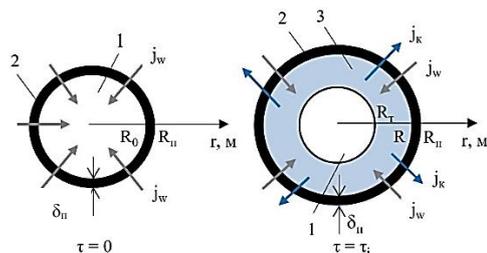


Рис. 1. Схема процесса выделения целевого компонента из гранулы, покрытой эластичной оболочкой: 1 – твердое ядро; 2 – эластичная оболочка; 3 – насыщенный раствор целевого компонента; j_w – поток воды; j_k – поток целевого компонента

Fig. 1. The scheme of an active component release from a granule coated with an elastic shell: 1 – solid core; 2 – elastic shell; 3 – saturated solution of an active component; j_w is the water diffusive flux; j_k – is an active component diffusive flux

Концентрация целевого компонента C_s в окружающей гранулу жидкости постоянно увеличивается. Ввиду малой толщины слоя покрытия по сравнению с размером гранулы ($\delta_n \ll R_0$) он рассматривается как плоская пластина. Диффузия целевого компонента возможна только в слое покрытия, пропитанном водой.

Диффузия воды через слой покрытия внутрь капсулы описывается уравнением

$$\frac{\partial W}{\partial \tau} = D_w \frac{\partial^2 W}{\partial r^2}, R < r < R_n, \quad (1)$$

где W – концентрация воды в слое покрытия, $\text{кг}/\text{м}^3$; D_w – эффективный коэффициент диффузии воды в слое покрытия, $\text{м}^2/\text{с}$; τ – время, с.

Для описания процесса диффузии целевого вещества через слой покрытия применено уравнение диффузии в пористой среде:

$$\frac{\partial(\varepsilon \cdot C)}{\partial \tau} = D_k \frac{\partial^2(\varepsilon \cdot C)}{\partial r^2}, R < r < R_n. \quad (2)$$

В этом уравнении C – концентрация целевого компонента в растворе, $\text{кг}/\text{м}^3$; D_k – эффективный коэффициент диффузии целевого компонента, $\text{м}^2/\text{с}$; $\varepsilon = W/\rho_w$ – объемная доля жидкости в покрытии; ρ_w – плотность воды.

При записи граничных условий для уравнения (1) предполагалось, что на внешней поверхности пленки покрытия устанавливается равновесное значение концентрации воды:

$$W(R_n, \tau) = K_w \rho_w \left(1 - \frac{C_s}{\rho_k}\right), \quad (3)$$

где K_w – коэффициент распределения, ρ_w – плотность воды, ρ_k – плотность целевого компонента, C_s – концентрация целевого компонента в растворе, окружающем твердое ядро, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Перенос влаги через внутреннюю поверхность слоя покрытия в течение периода пропитки отсутствует, т.е.

$$\frac{\partial W(R, \tau)}{\partial r} = 0 \text{ при } W < W_{нас}. \quad (4)$$

Перенос компонентов в растворе осуществляется значительно быстрее, чем в слое покрытия. Перенос в слое покрытия лимитирует суммарный процесс переноса. На основании этого предполагается, что во втором и третьем периодах процесса выделения целевого компонента на внутренней поверхности покрытия устанавливается равновесное значение концентрации воды:

$$W(R, \tau) = K_w \rho_w \left(1 - \frac{C(R, \tau)}{\rho_k}\right) \text{ при } C_{\text{гр}} < \rho_k. \quad (5)$$

При записи граничного условия для уравнения (2) на внутренней поверхности покрытия предполагается равенство концентраций раствора целевого компонента внутри капсулы и на поверхности покрытия:

$$C(R, \tau) = \rho_{\text{нас}} \text{ при } C_{\text{гр}} \geq \rho_{\text{нас}}, \quad (6)$$

$$C(R, \tau) = \rho_{\text{сп}} \text{ при } C_{\text{гр}} < \rho_{\text{нас}}. \quad (7)$$

Условие (6) справедливо в период растворения твердого ядра гранулы, а условие (7) после его полного растворения.

Граничное условие на наружной поверхности пленки покрытия записывается из предположения, что на ней происходит массообмен по закону массоотдачи:

$$j_k = -\frac{D_w}{\rho_w} \frac{\partial [W(R_n, \tau) \cdot C(R_n, \tau)]}{\partial r} = \beta [C(R_n, \tau) - C_s], \quad (8)$$

где j_k – плотность массового потока целевого компонента в окружающую гранулу жидкости, кг/(м²·с); β – коэффициент массоотдачи от наружной поверхности в объем жидкости, м/с. Из теории массопередачи известно, что для неподвижных частиц сферической формы $S_{\square} = \frac{\beta d_n}{D_{kw}} = 2$. Коэффициент массоотдачи выражаем из критерия Шервуда, получим: $\frac{\beta = 2D_{kw}}{d_n} = \frac{D_{kw}}{R_n}$, где D_{kw} – коэффициент диффузии целевого компонента в воде, d_n – наружный диаметр капсулы.

Концентрация целевого компонента в окружающей жидкости находится из уравнения:

$$\frac{\partial C_s}{\partial \tau} = \frac{j_k F_{zp}}{V_s}, \quad (9)$$

где $F_{zp} = 4R_n^2$ – площадь поверхности капсулированной гранулы, V_s – объем окружающей жидкости. При $\tau = 0$ $C_s = 0$.

Условная величина концентрации целевого компонента внутри капсулы $C_{\text{гр}}$, которая по физическому смыслу представляет собой отношение массы целевого компонента внутри капсулы к объему капсулы, используется для определения границ разных периодов процесса:

$$\frac{\partial C_{\text{гр}}}{\partial \tau} = \frac{-3j_k}{R}. \quad (10)$$

Уравнение для нахождения объема капсулы имеет вид:

$$\frac{dV_k}{d\tau} = 4\pi R^2 \left(\frac{D_k}{\rho_w \rho_k} \frac{\partial [W(R, \tau) \cdot C(R, \tau)]}{\partial r} + \frac{D_{kw}}{\rho_w} \frac{\partial W(R, \tau)}{\partial r} \right). \quad (11)$$

В этом уравнении первое слагаемое в правой части – объемный поток целевого компонента из капсулы, второе слагаемое – объемный поток воды внутрь капсулы.

Далее определяем текущий радиус капсулы

$$R = \sqrt[3]{\frac{3V_k}{4\pi}}. \quad (12)$$

Вследствие накопления воды внутри полимерной капсулы происходит увеличение ее объема, а внутри капсулы создается гидростатическое давление. Из-за сопротивления полимерной оболочки увеличению объема в ней возникает растягивающее напряжение. Для сферической геометрии давление внутри капсулы связано с растягивающим напряжением в оболочке в соответствии с уравнением [21]:

$$\Delta P = \frac{2 \cdot \delta \cdot \sigma}{R}, \quad (13)$$

где δ – толщина оболочки; R – радиус гранулы.

Растягивающее напряжение зависит от деформации в оболочке гранулы ξ . Для сферической гранулы имеет место следующая зависимость:

$$\sigma = E \frac{\xi}{1-\nu}, \quad (14)$$

где E – модуль упругости; ν – коэффициент Пуассона.

Деформация оболочки ξ представляет собой отношение прироста радиуса ΔR к начальному радиусу R_0 .

$$\xi = \frac{\Delta R}{R_0}. \quad (15)$$

Избыточное давление внутри капсулы с учетом этих соотношений может быть записано следующим образом:

$$\Delta P = \frac{2 \cdot \delta \cdot E (R - R_0)}{R \cdot R_0 (1 - \nu)}. \quad (16)$$

Определив давление внутри капсулы, можно рассчитать растягивающее напряжение:

$$\sigma = \frac{\Delta P \cdot R}{2 \cdot \delta}. \quad (17)$$

Таким образом, система уравнений (1)-(17) представляет собой математическую модель процесса выделения целевого компонента из капсулированной гранулы с набухающей полимерной оболочкой, описывающая все периоды этого процесса и прогнозирующая текущий размер капсулы. Для решения системы уравнений математического описания использовался метод конечных разностей.

ПРОВЕРКА АДЕКВАТНОСТИ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные для проверки математической модели получены при наблюдении за высвобождением карбамида из гранул с покрытием из акрилового полимера. Нанесение покрытия осуществлялось путем распыливания водной эмульсии полимера на псевдооживленный слой гранул [22]. Для обеспечения равномерности распределения материала покрытия по поверхности частиц использовался аэрофонтанный аппарат лабораторного масштаба [23-25]. Экспериментальное исследование кинетики выделения питательных веществ из капсулированных гранул карбамида проводилось в водной среде в статическом режиме. В закрытые емкости, содержащие 50 мл дистиллированной воды, помещались навески 5 г капсулированных гранул. С определенной периодичностью из этих емкостей отбирались пробы раствора карбамида для измерения его концентрации. Отбираемый объем, составляющий 1 мл, заменялся дистиллированной водой. Концентрация карбамида в растворе определялась рефрактометрическим методом. Применялся рефрактометр марки ИРФ-454 Б2М. Значения показателя преломления раствора, измеренные на рефрактометре, по калибровочному графику переводились в значения массовой концентрации карбамида в растворе. Для построения зависимости показателя преломления раствора карбамида от его концентрации предварительно были определены значения показателя преломления у растворов карбамида известных концентраций. Значения степени выделения карбамида из капсулированных гранул находились как отношение текущей концентрации раствора карбамида к его максимальной концентрации, достижимой при полном растворении ядра гранулы.

На рис. 2 представлены данные по кинетике выделения карбамида из гранул с набухающим покрытием из акрилового полимера в воде. Толщина оболочки 0,2 мм, начальный радиус гранул 2 мм, эффективный коэффициент диффузии карбамида через слой покрытия $6 \cdot 10^{-14}$ м²/с. Коэффициент диффузии воды через полимерную оболочку $6 \cdot 10^{-13}$ м²/с. Эффективные коэффициенты диффузии карбамида и воды определялись в соответствии с методикой, изложенной в работе [17]. Непрерывные линии – прогноз по математической модели, точки соответствуют экспериментальным данным.

Рассчитывалось среднеквадратичное отклонение опытных значений степени выделения от расчетных. Среднеквадратичная ошибка составила 0,011. Имеет место хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных.

Диаметр гранулы с покрытием определяли микрометром. При каждом определении измеряли три диаметра из разных осевых плоскостей и регистрировали средние значения. График рис. 3 характеризует изменение размера капсулы во времени. Предложенная модель прогнозирует линейную зависимость между рассчитанным радиусом гранул и временем. Измеренный радиус гранул очень близок к расчетному значению. Среднеквадратичная ошибка составила 0,027 мм. Увеличение радиуса гранулы тем больше, чем больше эффективный коэффициент диффузии воды в слое покрытия и тем меньше, чем меньше эффективный коэффициент диффузии целевого компонента.

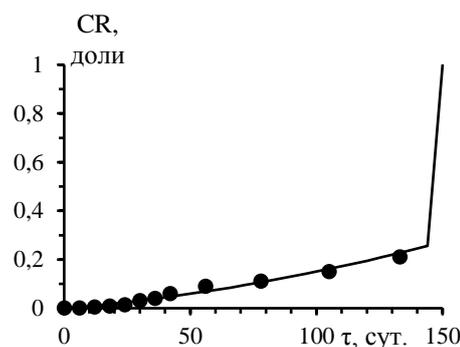


Рис. 2. Изменение степени выделения карбамида из капсулированных гранул во времени

Fig. 2. Changes in the degree of urea release from encapsulated granules over time

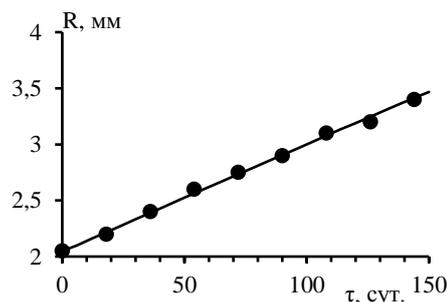


Рис. 3. Зависимость радиуса капсулы от времени. Непрерывная линия – расчет, точки – эксперимент

Fig. 3. The capsule radius vs. time. Solid line – simulation data, points – experimental data

Имеет место хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных.

С течением времени растет избыточное давление внутри капсулы (рис. 4).

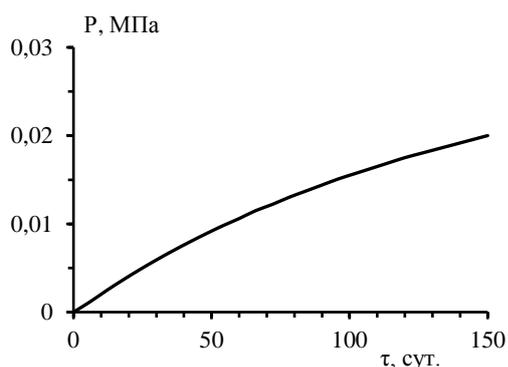


Рис. 4. Изменение избыточного давления внутри капсулы во времени

Fig. 4. Overpressure inside the capsule vs. time

При достижении критического значения растягивающего напряжения ($\sigma > \sigma_{кр}$) происходит разрушение капсулы и начинается неконтролируемое выделение целевого компонента – почти вертикальный участок кривой на графике рис. 2.

ВЫВОДЫ

Таким образом, разработана математическая модель процесса выделения целевого компонента из набухающей капсулированной гранулы, позволяющая прогнозировать степень выделения целевого вещества, радиус набухающей капсулы в заданный момент времени и начало режима неконтролируемого выделения. Проверка адекватности модели выполнена с помощью экспериментальных данных по кинетике выделения карбамида из покрытых полимерными оболочками гранул. Модель адекватно описывает экспериментальные данные, полученные авторами статьи.

Исследование выполнено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ и при финансовой поддержке государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, тема № FZZW-2023-0009.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The study was carried out using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the ISUCT and financially supported by the state assignment of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (grant No. FZZW-2023-0009).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Shanmugavel D., Rusyn I., Solorza-Feria O., Kamaraj S.-K.** Sustainable SMART fertilizers in agriculture systems: A review on fundamentals to in-field applications. *Sci. Total Environ.* 2023. V. 904. 166729. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.166729.
2. **Jariwala H., Santos R.M., Lauzon J.D., Dutta A., Chiang Y.W.** Controlled release fertilizers (CRFs) for climate-smart agriculture practices: a comprehensive review on release mechanism, materials, methods of preparation, and effect on environmental parameters. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2022. V. 29. P. 53967–53995. DOI: 10.1007/s11356-022-20890-y.
3. **Lawrencia D., Wong S.K., Low D.Y.S., Goh B.H., Goh J.K., Ruktanonchai U.R., Soottitantawat A., Lee L.H., Tang, S.Y.** Controlled Release Fertilizers: A Review on Coating Materials and Mechanism of Release. *Plants.* 2021. V. 10. N 2. 238. DOI: 10.3390/plants10020238.
4. **Beig B., Niazi M.B.K., Jahan Z., Hussain A., Zia M.H., Mehran M.T.** Coating materials for slow release of nitrogen from urea fertilizer: a review. *J. Plant Nutr.* 2020. V. 43. P. 1510-1533. DOI: 10.1080/01904167.2020.1744647.
5. **Wang X., Yang Y., Zhong Sh., Meng Q., Li Y., Wang J., Gao Y., Cui X.** Advances in controlled-release fertilizer encapsulated by organic-inorganic composite membranes. *Particuology.* 2024. V. 84. P. 236-248. DOI: 10.1016/j.partic.2023.06.019.
6. **Taran Yu.A., Fufaeva V.M.** Production of encapsulated controlled-release fertilizers based on prilled and granular urea. *Chem. Petrol. Eng.* 2022. V. 58. N 5-6. P. 499-504. DOI: 10.1007/s10556-022-01120-1.
7. **Qiao D., Liu H., Yu L., Bao X., Simon G.P., Petinakis E., Chen L.** Preparation and characterization of slow-release fertilizer encapsulated by starch-based superabsorbent polymer. *J. Carbohydr. Polym.* 2016. V. 147. P. 146–154. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.04.010.
8. **Chen Z., Wang Q., Ma J., Zou P., Jiang L.** Impact of controlled-release urea on rice yield, nitrogen use efficiency and soil fertility in a single rice cropping system. *Sci. Rep.* 2020. V. 10. P. 1-10. DOI: 10.1038/s41598-020-67110-6.
9. **Timilsena Y.P., Adhikari R., Casey P., Muster T., Gill H., Adhikari B.** Enhanced efficiency fertilisers: a review of formulation and nutrient release patterns. *J. Sci. Food Agr.* 2015. V. 95. P. 1131–1142. DOI: 10.1002/jsfa.6812.
10. **Irfan S.A., Razali R., KuShaari K., Mansor N., Azeem B., Ford Versypt A.N.** A review of mathematical modeling and simulation of controlled-release fertilizers. *J. Control. Release.* 2018. V. 271. P. 45-54. DOI: 10.1016/j.jconrel.2017.12.017.
11. **Duan Q., Jiang Sh., Chen F., Li Zh., Ma L., Song Y., Yu X., Chen Y., Liu H., Yu L.** Fabrication, evaluation methodologies and models of slow-release fertilizers: A review. *Ind. Crops Prod.* 2023. V. 192. 116075. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.116075.
12. **Trinh T. H., KuShaari K., Basit A., Azeem B., Shuib A.** Use of Multi-Diffusion Model to Study the Release of Urea

- from Urea Fertilizer Coated with Polyurethane-Like Coating (PULC). *APCBEE Procedia*. 2014. V. 8. P. 146 – 150. DOI: 10.1016/j.apcbee.2014.03.017.
13. **Trinh T. H., KuShaari K.** Dynamic of Water Absorption in Controlled Release Fertilizer and its Relationship with the Release of Nutrient. *Procedia Eng.* 2016. V. 148. P. 319 – 326. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.06.444.
 14. **Shaviv A., Raban. S., Zaidel E.** Modelling controlled nutrient release from polymer coated fertilizers: diffusion release from single granules. *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. N 10. P. 2251-2256. DOI: 10.1021/es011462v.
 15. **Trinh T.H., KuShaari K., Shuib A.S., Ismail L., Azeem B.** Modelling the release of nitrogen from controlled release fertiliser: Constant and decay release. *Biosyst. Eng.* 2015. V. 130. P. 34-42. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2014.12.004.
 16. **Kusters G.L.A., Canadell J., de Vos S., Storm C., van der Schoot P.** A mathematically tractable model for controlled release urea fertilisers. *Biosyst. Eng.* 2023. V. 228. P. 49-55. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2023.02.009.
 17. **Липин А.Г., Липин А.А.** Кинетика высвобождения азота из гранул мочевины с полимерным покрытием. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 7. С. 100-106.
Lipin A.G., Lipin A.A. Nitrogen release from polymer-coated urea granules. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 7. P. 100-106 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6635.
 18. **Lipin A.A., Lipin A.G.** Modelling nutrient release from controlled release fertilisers. *Biosyst. Eng.* 2023. V. 234. P. 81-91. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2023.08.015.
 19. **Vakal V., Pavlenko I., Vakal S., Hurets L., Ochowiak M.** Mathematical Modeling of Nutrient Release from Capsulated Fertilizers. *Period. Polytech. Chem. Eng.* 2020. V. 64. N 4. P. 562–568. DOI: 10.3311/PPch.14100.
 20. **Wang Sh., Alva A.K., Li Yu., Zhang M.** A Rapid Technique for Prediction of Nutrient Release from Polymer Coated Controlled Release Fertilizers. *Open J. Soil Sci.* 2011. V. 1. N 2. P. 40 – 44. DOI: 10.4236/ojss.2011.12005.
 21. **Shen Y.Z., Du C.W., Zhou J.M., Ma F.** Modeling nutrient release from swelling polymer-coated urea. *Appl. Eng. Agric.* 2015. V. 31. N 2. P. 247-254. DOI: 10.13031/aea.31.10733.
 22. **Липин А.Г., Небукин В.О., Липин А.А.** Оценка степени покрытия при капсулировании зернистых материалов в псевдооживленном слое. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 5. С. 84-90.
Lipin A.G., Nebukin V.O., Lipin A.A. Assessment of coverage degree during granular material encapsulation in fluidized bed. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 5. P. 84-90 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt201962fp.5793.
 23. **Lipin A.A., Lipin A.G.** Prediction of coating uniformity in batch fluidized-bed coating process. *Particuology*. 2022. V. 61. P. 41-46. DOI: 10.1016/j.partic.2021.03.010.
 24. **Lipin A.G., Lipin A.A., Wójtowicz R.** Calculation of degree of coverage in fluidized bed coating. *Dry. Technol.* 2022. V. 40. N 1. P. 30-41. DOI: 10.1080/07373937.2020.1777153.
 25. **Липин А.Г., Липин А.А.** Энерго- и ресурсосберегающие процессы с участием полимерной фазы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 203-213. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6836j.
Lipin A.G., Lipin A.A. Energy- and resource-saving processes involving the polymer phase. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 203-213 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6836j.

Поступила в редакцию 29.01.2024
Принята к опубликованию 09.04.2024

Received 29.01.2024
Accepted 09.04.2024