

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»

MINISTRY OF EDUCATION AND  
SCIENCE OF UKRAINE

National Technical University  
“Kharkiv Polytechnic Institute”

**Вісник  
Національного технічного  
університету «ХПІ»**

**Серія:  
Хімія, хімічна технологія  
та екологія**

**№ 1(11)'2024**

Збірник наукових праць

Видання засноване у 1961 р.

**Bulletin  
of the National Technical  
University “KhPI”**

**Series:  
Chemistry, Chemical  
Technology and Ecology**

**№ 1(11)'2024**

Collection of Scientific papers

The edition was founded in 1961

Харків  
НТУ «ХПІ», 2024

Kharkiv  
NTU “KhPI”, 2024

**Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія** = Bulletin of the National Technical University «KhPI». Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology : зб. наук.пр. / Нац. техн. ун-т «Харків. політехн. ін-т». – Харків : НТУ «ХПІ», 2024. – № 1(11)'2024. – 90 с. – ISSN 2079-0821(print) та ISSN 2708-5252(Online).

У збірнику надано результати теоретичних і експериментальних досліджень в галузі хімічної технології та інженерії, вогнетривів скла та емалей, видобутку та переробки нафти і газу, екології та ресурсозбереження. The collection presents the results of theoretical and experimental research in the field of chemical technology and engineering, refractories of glass and enamels, oil and gas production and refining, ecology and resource conservation.

Ідентифікатор медіа R30-01537 згідно з рішенням Національної ради України з питань телебачення і радіомовлення від 16.10.2023 р. № 1075.

**Мова статей** – українська та англійська.

«Вісник національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія» включено до категорії Б «Переліку наукових фахових видань України, в яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора наук, кандидата наук та ступеня доктора філософії», затвердженого Наказом МОН України № 409 від 17.03.2020 р. за спеціальностями: Екологія – 101; Хімічні технології та інженерія – 161; Біотехнологія та біоінженерія – 162; Харчові технології – 181; Нафтогазова інженерія та технологія – 185.

«Вісник національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія» включений до зовнішніх інформаційних систем, у тому числі в наукометричну базу даних IndexCopernicus (Польща), індексується пошуковими системами GoogleScholarCrossref; зареєстрований у світовому каталозі періодичних видань бази данихUlrich'sPeriodicalsDirectory (NewJersey, USA). Офіційний сайт видання: <http://ccte.kpi.edu.ua/>

**Засновник** Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».

**Редакційна колегія серії:**

*Відповідальний редактор:*

Рищенко І. М., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна.

*Відповідальний секретар:*

Гапонова О. О., к-т техн. наук, доц., НТУ «ХПІ», Україна.

*Члени редколегії:*

Авраменко В. Л., к-т техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Арсеньєва О. П., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Білецький В. С., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Близнюк О. М., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Ведь В. Є., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Гринь Г. І., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Крамаренко В. Ю., д-р хім. наук, доц., НТУ «ХПІ», Україна;

Краснопольський Ю. М., д-р фарм. наук, доц., НТУ «ХПІ», Україна;

Лісачук Г. В., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Мірошніченко Д. В., д-р техн. наук, с.н.с., НТУ «ХПІ», Україна;

Некрасов П. О., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Посохов Є. О., д-р хім. наук, НТУ «ХПІ», Україна;

Росіхін В. В., д-р мед. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Сахненко М. Д., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Товажнянський Л. Л., д-р техн. наук, чл.-кор. НАН України, НТУ «ХПІ», Україна;

Тулський Г. Г., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Циганков О. В., д-р хім. наук, НТУ «ХПІ», Україна;

Шабанова Г. М., д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

Fischer, Hans-Bertram, Dr.-Ing., Professor Werkstoffe des Bauens-Betriebsleiter, Bauhaus-Universität Weimar, Fakultät Bauingenieurwesen F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bundesrepublik Deutschland;

Ciak Marek J., Dr. hab. Inż., Prof. UWM, Zakład Inżynierii Materiałów i Procesów Budowlanych, UWM w Olsztynie, Polska;

Rusu Ion Vladimir, Doctor habilitat în Științe tehnice, Profesor, Universitatea Tehnică a Moldovei, Republica Moldova;

Denafas Gintaras, Dr., Profesor, Associate Prof., Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology, Lithuania;

Volker Hesse, Dr., Geschäftsführer bei Saint-Gobain Ceramic Materials, Germany.

Рекомендовано до друку Вченою Радою НТУ «ХПІ»

Протокол № 4 від 26 квітня 2024 р.

**Founder** National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”.

**Editorial staff:**

*Associate editor:*

Ryshchenko Igor, dr. tech. sc., prof. NTU “KhPI”, Ukraine.

*Executive secretary:*

Gaponova Olena, Ph.D., cd. tech. sc. prof., NTU «KhPI», Ukraine.

*Editorial staff members:*

Avramenko Vyacheslav, cd. tech. sc., prof, NTU “KhPI”, Ukraine;

Arsenyeva Olga, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Biletskyy Volodymyr, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Bliznjuk Olga, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Ved' Valeriy, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Gryn Grigoriy, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Kramarenko Viktor, dr. chem., asst. prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Krasnopolsky Yuriy, dr. Pharm. sc., prof, NTU “KhPI”, Ukraine;

Lisachuk Georgiy, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Miroshnichenko Denis, dr. tech. sc., NTU “KhPI”, Ukraine;

Nekrasov Pavlo, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Posokhov Yevgen, dr. chem. sc., asst. prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Rossikhin Vasil, dr. med. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Sakhnenko Mykola, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Tovazhnyansky Leonid, dr. tech. sc., member-cor. of National Academy of Science of Ukraine, NTU “KhPI”, Ukraine ;

Tulskiy Hennadii, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Tsygankov Alexander, dr. chem. sc, prof., NTU “KhPI”, Ukraine

Shabanova Galina, dr. tech. sc., prof., NTU “KhPI”, Ukraine;

Fischer, Hans-Bertram, Dr.-Ing., Professor Werkstoffe des Bauens-Betriebsleiter, Bauhaus-Universität Weimar, Fakultät Bauingenieurwesen F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bundesrepublik Deutschland;

Ciak Marek J., Dr. hab. Inż., Prof. UWM, Zakład Inżynierii Materiałów I Procesów Budowlanych, UWM w Olsztynie, Polska;

Rusu Ion Vladimir, Doctor habilitatîn Științe tehnice, Profesor, Universita tea Tehnică a Moldovei, Republica Moldova;

Denafas Gintaras, Dr., Professor, Associate Prof., Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology, Lithuania;

Volker Hesse, Dr., Geschäftsführer bei Saint-Gobain Ceramic Materials, Germany.

**E. V. MANOILO, Y. O. MANOILO, K. Y. REPKO, O. O. ZHUHA, D. V. DAVYDOV, T. M. ARSLANALIEV**

### **MASSTRANSFER FEATURES IN THE APPARATUSES WITH A MOVING NOZZLE IN A THREE-PHASE FOAM LAYER**

*The improvement of heat and mass exchange equipment for sorption processes in the countercurrent contact of gas and liquid in combined block elements with a weighted spherical nozzle, as well as a more in-depth study of this process, is an urgent task of chemical technology. A fundamentally new type of ball-shaped three-dimensional mesh fluidized nozzle was developed and researched, the bodies of which are made of polymer layers with holes, and a freely coiled metal or polymer mesh is located inside. The nozzle has a high specific surface area, developed free volume and low bulk density. The study of mass transfer in the liquid and gas phases was carried out and the corresponding calculation equations were obtained. Dependencies for the calculation of the mass transfer coefficients and the efficiency of the combined block element on the mode and design parameters are established. The results of calculations based on the obtained dependencies show a sufficient correlation with the experimental data. The proposed model of the desorption process of carbon dioxide from water, which allows predicting the values of the efficiency indicators of the decarbonization process. It was established that the use of a combined block element with a ball-shaped nozzle allows to increase the mass transfer coefficients compared to the failure plate. The industrial implementation of absorption processes in the foam layer and the use of the gas-liquid layer stabilization method significantly expands the scope of application of foam apparatuses and opens up new opportunities for intensifying technological processes. Previously expressed assumption about the perspective of using mesh materials for the manufacture of nozzle bodies was confirmed by experiments, but the peculiarity of the operation of devices with similar nozzles should be emphasized.*

**Keywords:** process engineering and design; masstransfer; combined block element; intensive apparatus; three-phase interaction; perforated plate; turbulence; moving nozzle; decarbonization; absorption and desorption processes; carbon dioxide

**Є. В. МАНОЙЛО, Ю. О. МАНОЙЛО, К. Ю. РЕПКО, О. О. ЖУГА, Д. В. ДАВИДОВ, Т. М. АРСЛАНАЛІЄВ**

### **ОСОБЛИВОСТІ МАСООБМІНУ В АПАРАТАХ З РУХОМОЮ НАСАДКОЮ В ТРИФАЗНОМУ ПІННОМУ ШАРІ**

*Удосконалення тепломасообмінного обладнання для сорбційних процесів при протитечійному контакті газу і рідини в комбінованих блочних елементах з обважненою сферичною насадкою, а також більш поглиблене дослідження цього процесу є актуальним завданням хімічної технології. Розроблено та досліджено принципово новий тип кулястої тривимірної сітчастої псевдозрідженої насадки, корпуси якої виконані з шарів полімеру з отворами, а всередині розташована вільно навита металева або полімерна сітка. Насадка має високу питому поверхню, розвинений вільний об'єм і низьку насипну густину. Проведено дослідження масообміну в рідкій і газовій фазах та отримано відповідні розрахункові рівняння. Встановлено залежності для розрахунку коефіцієнтів масовіддачі та ефективності комбінованого блочного елемента від режимних і конструктивних параметрів. Результати розрахунків за отриманими залежностями показують достатню кореляцію з експериментальними даними. Запропонована модель процесу десорбції діоксиду вуглецю з води, яка дозволяє прогнозувати значення показників ефективності процесу декарбонізації. Встановлено, що використання комбінованого блочного елемента з кулеподібною насадкою дозволяє підвищити коефіцієнти масопередачі в порівнянні з провальною тарілкою. Промислова реалізація процесів абсорбції в пінному шарі та використання методу стабілізації газорідного шару значно розширює сферу застосування пінних апаратів і відкриває нові можливості для інтенсифікації технологічних процесів. Раніше висловлене припущення про перспективність використання сітчастих матеріалів для виготовлення корпусів насадок підтвердилося експериментами, але слід підкреслити особливість роботи апаратів з подібними насадками.*

**Ключові слова:** технологічне проектування та дизайн; масообмін; комбінований блок-елемент; інтенсивний апарат; трифазна взаємодія; перфорована тарілка; турбулізація; рухома насадка; декарбонізація; процеси абсорбції та десорбції; вуглекислий газ

**Introduction.** Heat and mass transfer processes between gas and liquid are widely used in the chemical, oil refining, and energy industries. One of the promising directions of intensification of the mass transfer process is the development of devices using the principle of interaction of gas-liquid flows in a layer of moving bodies, so-called foam devices with a three-phase fluidized layer of an irrigated nozzle.

Compared to traditional plate and packed columns, foam devices with a three-phase fluidized bed have the following advantages:

- the possibility of working in a wide range of gas velocities without a significant increase in hydraulic resistance, which is especially important for gas purification processes in conditions with frequently changing flow velocities, both decreasing and increasing;
- practically uniform distribution of the liquid phase over the entire cross-section of the apparatus and complete washing of the surface of the nozzle with liquid,

which leads to an increase in the mass exchange surface;

- turbulence of gas and liquid flows, which ensures high heat and mass transfer coefficients;

- the possibility of intensifying the work of absorption columns equipped with falling plates by using fluidized nozzles.

The modern trend is to combine and combine plate and plug contact devices in one device. To increase the productivity of columns sectioned by plates, drop-type plates with a large free cross-section are used. However, such plates have low efficiency because they work at large values of splashing. In order to reduce the impact of splashing on the efficiency of the plate, in addition to the weighted nozzle, separators of a special design are placed in the separation space between the failed plates, which work as stabilizers of the three-phase foam layer when the apparatus is operating in the advanced bubbling mode [1].

**Current status of the problem.** There are also reports in the literature about laboratory studies of devices

with a fluidized bed of an irrigated nozzle of various configurations. For example, spherical nozzles were tested in works [2]. The work [3] describes nozzles in the form of rings. In the following years, research was conducted mainly on the ball nozzle, as it is the simplest in terms of design and manufacturing method. Such studies are described in works [4].

Different designs of devices with a three-phase layer of irrigated nozzle are known, which differ in the type of nozzle and the nature of its movement, in the design of the support and distribution grid, which holds the grid, nodes for supplying gas, liquid, etc [5].

Apparatuses with a three-phase layer are divided into apparatuses with cross-flow, counter-flow and upward direct-flow movement of phases according to the organization of movement of gas and liquid flows on the plate.

In work [4], the nature of the movement of the nozzle bodies in the working volume is the basis for the classification of countercurrent devices with a fluidized bed of the irrigated nozzle; according to which devices with a weighted nozzle, with a gushing nozzle, with a rotating nozzle and a circulating nozzle, with a regular moving nozzle and combined devices with a moving nozzle are distinguished.

Devices with a weighted nozzle [5] differ from others in the chaotic and pulsating nature of the movement of nozzle elements in a suspended state. Apparatus with a weighted nozzle can be sectionalized, that is, they use different partitions, inserts, stabilizers or grids of large free cross-section, which divide the cross-section of the apparatus and its working area into separate sections. In such devices, the issue of a large-scale transition from laboratory models to industrial columns is successfully solved without a particular change in the efficiency of mass and heat exchange.

Devices with a jet nozzle use zigzag or conical plates. In devices with a gushing nozzle with zigzag-shaped plates, the gushing of the nozzle occurs in the central part of each zigzag. To prevent accumulation of the nozzle in the depressions of zigzags, the perforated part of the plate can be made in the form of a perforated or slotted horizontal plate.

The basis of devices with a circulating nozzle and a rotating nozzle [6] is the circulating or rotary movement of the nozzle, which is organized with the help of additional paths, various methods and special devices.

In the working area of devices with a circulating nozzle, there is an upward movement of the nozzle, which returns to the grid through external transport paths or internal zones in the device body. The rotation of the nozzle is carried out in different ways in the working area of the device. One of them is a gas stream pre-swirled by means of directional grid nozzles.

In other cases, upper limiting grids or reflectors in the form of hemispheres, perforated inclined plates, etc. are used, which give the nozzles a rotational movement.

Devices with gushing and circulating nozzles work at high gas velocities and have high hydraulic resistance.

In devices with a regular movable nozzle, nozzle bodies can be freely mounted on rigid strings or, on the contrary, rigidly fixed on flexible strings. In the first case, the strings are stretched between the walls of the case or between the bars, the nozzle moves only along the string; at the same time, the run of each nozzle element along the string is limited. Flexible strings with a rigidly fixed regular movable nozzle are cantilevered to the wall of the device or to the bars.

A common design of the nozzle, in which one end of the string with the nozzle is fixed from above to the mounting grid, and the other end is freely passed through the opening of the distribution grates. The elasticity or flexibility of the strings allows the nozzle elements to perform transverse and longitudinal oscillating movements under the influence of the currents.

Regular movable nozzles are difficult to operate and work with increased gas loads.

Combined devices with a moving nozzle are even more complex designs that combine elements of fluidized bed and bubble devices.

The most common in industry are devices with a weighted fluidized nozzle, which are structurally simpler and can be improved in the direction of reducing energy consumption, which is important for gas purification processes [7].

Currently, in order to reduce the energy costs for carrying out the mass transfer process, it is advisable to use packing bodies made of foamed and mesh materials [8], since these materials make it quite easy to manufacture packing bodies with a highly developed phase contact surface, which at the same time have a low bulk density, which is confirmed studies presented in the work [9]

A new design of a stabilizer with a large free volume and a movable spherical nozzle was developed [1]. The advantage of the proposed design is the transition to a structured foam mode of operation at relatively low gas speeds, as well as a developed inner phase contact surface. The cellular structure of the stabilizer and movable nozzle makes it possible to achieve increased values of mass transfer coefficients due to the effect of film formation in small cells. The structure has high porosity and relatively low hydraulic resistance.

Placed between the dip plates, the stabilizers themselves are an additional phase contact zone. For stable operation in combination with drop-type plates of a large free section and a weighted nozzle, the design of the stabilizer must allow high gas and liquid performance, have relatively small hydraulic resistance and have good separation characteristics.

A fundamentally new three-dimensional spherical hollow nozzle was also developed, the advantage of which is the transition to a fluidized state at relatively low gas velocities, as well as a developed surface of phase contact both in a stationary position and in dynamic mode. The cellular structure from which the nozzle is made allows to achieve increased values of mass transfer coefficients due to the effect of film formation in small

cells [10]. The nozzle has a high porosity and relatively low hydraulic resistance. Depending on the selection of material, the nozzle can have different wettability.

The new movable nozzles are simple in design and have a relatively low cost, which allows them to be effectively used in absorption-desorption processes, including for the purification of gases from various industries, in cooling towers and for decarbonization in circulating water and heat supply systems, in a number of other heat processes - and mass exchange.

The section of the column apparatus has a wide working range, and is a combination of a mass exchange plate with a movable spherical nozzle in combination with a stabilizer of the foam layer, which is also a separator that reduces splashing between sections [11].

Such a combined block element with a weighted spherical nozzle and a stabilizer can work at high velocities of both gas and liquid phases, which allows increasing the productivity and efficiency of mass transfer columns. In devices with similar combinations of contact devices, higher values of mass transfer coefficients can be obtained with lower specific energy consumption, which determines their high energy efficiency. At the same time, the hydrodynamic and mass transfer processes for such sections in active hydrodynamic regimes have not been sufficiently studied, and there are no methods of their engineering calculation in the literature [12].

**Research methodology.** A new design of the stabilizer with a large free volume and spherical nozzles was developed. The advantage of the proposed design is the transition to a structured foam mode of operation at relatively low gas velocities, as well as a developed phase contact surface. The cellular structure of the stabilizer and the nozzle makes it possible to achieve increased values of mass transfer coefficients due to the effect of film formation in small cells. The structure has high porosity and relatively low hydraulic resistance. Depending on the material selection, the structure can have different wettability. The new designs are simple and have a relatively low cost, which allows them to be effectively used in the processes of purification of waste gases in various industries, in cooling towers of recycled water supply systems, in a number of other heat and mass transfer processes, including by modernizing existing plants.

To study the hydrodynamic parameters, contact elements were selected - stabilizers, which are packages or blocks assembled from steel flat and corrugated sheets of metal mesh at an angle of 30, 45, 60, 90°.

The combined contact block consists of a hole plate and one or two contact elements acting as stabilizers, and a movable ball-shaped nozzle located inside the block. The bubbling layer is formed on hole plates on which a movable nozzle is located. The design features and operating modes allow the system to self-clean from possible dispersed inclusions and operate for a long time without stopping for cleaning. The new designs are simple and have a relatively low cost, which allows them to be effectively used in the processes of gas cleaning in

various industries. The most suitable way to study mass transfer in the liquid phase is studying the process of desorption of CO<sub>2</sub> from a saturated liquid into an air stream. The methodology of such a study is fully presented in the work [13]. Experimental installation for gas-phase mass transfer is shown on Figure 1.

To monitor the mass yield in the gas phase, ammonia was collected in the container of the absorbed component, and water was collected in the clay container. The air looked like an inert gas that does not dissolve in the water. A combined block element 2 is located inside the column 1. An air-ammonia mixture was supplied from the bottom of the column, which was obtained by mixing ammonia from the cylinder 12 with air pumped by the gas blower 5. Irrigation water was supplied to the top of the column from the water supply system through a liquid distributor. Ammonia water of weak concentration, formed as a result of absorption, was discharged into the sewer, and the air was discharged into the atmosphere. The consumption of water and ammonia was regulated by valves 9 and measured, respectively, by rotameters 8.

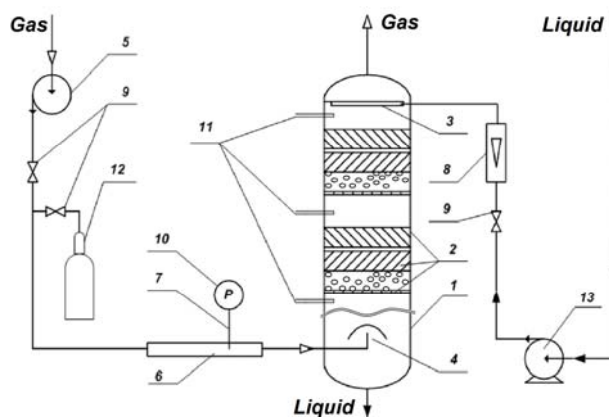


Figure 1 – Experimental equipment setup for studying mass transfer in the gas phase

- 1 – column; 2 – combined contact element block; 3 – liquid distributor; 4 – gas distributor; 5 – gas blower; 6 – measuring pipe; 7 – Pitot tube; 8 – rotameter; 9 – valves; 10 – diffmanometer; 11 – samplers; 12 – ammonia cylinder; 13 – pump

The mass yield in the gas phase was studied on a stand with a 0,24 m column under the conditions of ammonia absorption by water. Ammonia absorption was carried out at a gas velocity = 1 - 5 m/s using the stabilization of a three-phase foam layer on perforated plates with a weighted spherical nozzle. Liquid consumption was from 1 to 15 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·h. The stabilizer was installed above the canvas of the perforated plate at a height of 0,30 m.

Ammonia was determined by sampling followed by titration. The sampling procedure was carried out as follows: the water supply valve was opened and the required flow rates were set. Then the gas blower was started and the air flow was set, which corresponded to the visual foam mode. Valve 9 was opened for ammonia supply and its consumption was set. After 5 minutes, gas



samples were taken at the bottom and top of the column and a liquid sample at the bottom of the column. The temperature of the medium was 20°C. Then the sampling was repeated again. At the end of the measurements, the ammonia supply was closed, the gas blower was turned off, and the water was shut off. The experiment was performed at atmospheric pressure. The ammonia in the sample was determined according to the method [14] using phenolphthalein, sulfuric acid solution, and sodium hydroxide solution. The costs and amount of absorbed ammonia were determined by the material balance of absorption [15].

**Research results.** Effective operation of mass transfer devices is achieved with a certain combination of values of the mass transfer coefficient  $K$  and the efficiency coefficient  $\eta$ , which characterizes the efficiency of the process.

The research of mass transfer in the gas phase was presented in [13] by the propose of a mathematical model for calculating the efficiency of CO<sub>2</sub> extraction from water, and to perform calculations of new nozzles for which there is no experimental data on the effectiveness of decarbonization.

During the research of mass transfer in the gas phase, patterns of ammonia absorption from the main parameters of the experiment were revealed: gas velocity in the cross-section of the column, ammonia concentration, free cross-section of the perforated plate, loads on the liquid.

During experiments on ammonia absorption Figure 2, it was found that the efficiency of the apparatus depends on the change in gas velocity.

The efficiency coefficient is significantly higher when using stabilization with a plate with a smaller free cross-section, such a plate has a greater hydraulic resistance. This can be explained by the fact that plates with a smaller free cross-section contribute to a greater retention of liquid on the plate, as well as the formation of a higher height of the three-phase layer, increasing the mass transfer surface.

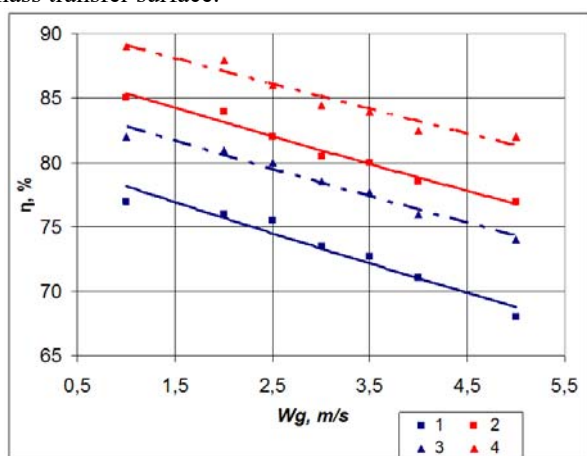


Figure 2 – Dependence of the efficiency factor for the ammonia-water system in a combined block element with a spherical nozzle on the gas velocity  $L_0 = 5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ ; 1 –  $S_0 = 0,217 \text{ m}^2/\text{m}^2$  (first modification); 2 –  $S_0$

$= 0,137 \text{ m}^2/\text{m}^2$  (first modification); 3 –  $S_0 = 0,217 \text{ m}^2/\text{m}^2$  (second modification); 4 –  $S_0 = 0,137 \text{ m}^2/\text{m}^2$  (second modification)

After considering the experimental data presented in Figure 3 it can be stated that an increase in the free cross-sectional area leads to a decrease in the efficiency of the block element.

From Figure 4 it can be seen that the irrigation density has an effect on absorption only up to  $10 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ , then its effect stabilizes and does not increase significantly. When installing the stabilizer, the values of the coefficient of useful action in the combined block element with a weighted spherical nozzle were observed to stabilize even when the concentration of ammonia changed Figure 5. Such a dependence of the efficiency coefficient confirms the proposition about the efficiency of the proposed design when changing the technological modes of the equipment, and makes it possible to use known methods for calculating the number of stages to achieve the given efficiency of the process.

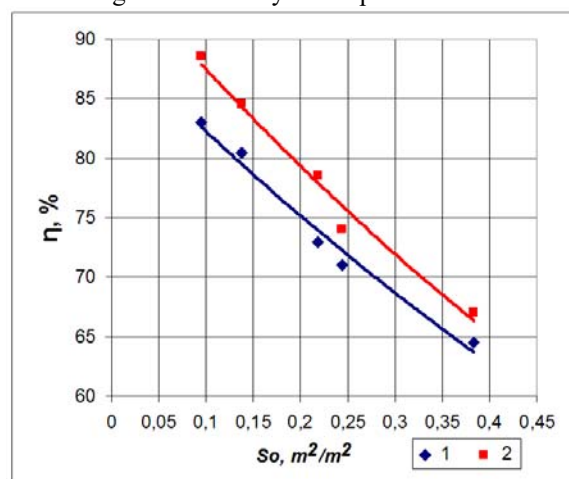


Figure 3 – Dependence of the efficiency factor in the ammonia-water system in the combined block element with a weighted spherical nozzle on the free cross-section of the perforated plate  $Wg = 3 \text{ m/s}$ ,  $L_0 = 5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ , concentration of  $\text{NH}_3 = 2\%$ . 1 – the first modification of the nozzle, 2 – the second modification of the nozzle

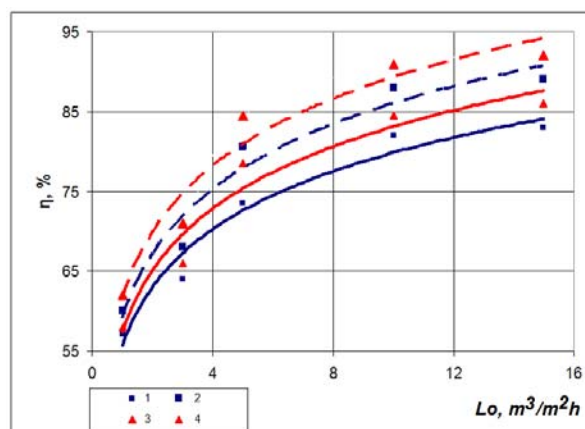


Figure 4 – The dependence of the efficiency coefficient for the ammonia-water system in the combined block element on the irrigation density

$W_g = 3 \text{ m/s}$ , concentration of  $\text{NH}_3 = 2\%$ : 1 –  $S_0 = 0,217 \text{ m}^2/\text{m}^2$ ,  
2 –  $S_0 = 0,137 \text{ m}^2/\text{m}^2$  (the first modification of the nozzle);  
3 –  $S_0 = 0,217 \text{ m}^2/\text{m}^2$ , 4 –  $S_0 = 0,137 \text{ m}^2/\text{m}^2$  (the second  
modification of the nozzle)

So, after analyzing Figure 6 it can be said that an increase in liquid irrigation increases the mass transfer coefficient. When the free cross-sectional area of the perforated plate increased Figure 7, a decrease in the ammonia absorption coefficient was observed. This can be explained by a decrease in the amount of liquid in the combined block element, a greater drop of liquid to the lower contact stages and a decrease in the contact surface of the phases.

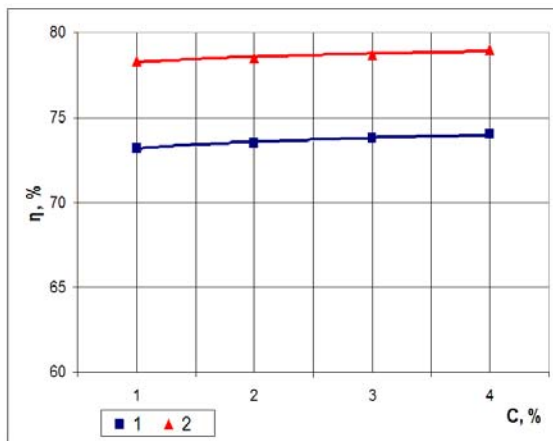


Figure 5 – Dependence of the efficiency coefficient for the ammonia-water system in a combined block element with a weighted spherical nozzle depending on the ammonia concentration

$W_g = 3 \text{ m/s}$ ,  $L_0 = 5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ ;  $S_0 = 0,217 \text{ m}^2/\text{m}^2$ : 1 – the first modification of the nozzle; 2 – the second modification of the nozzle

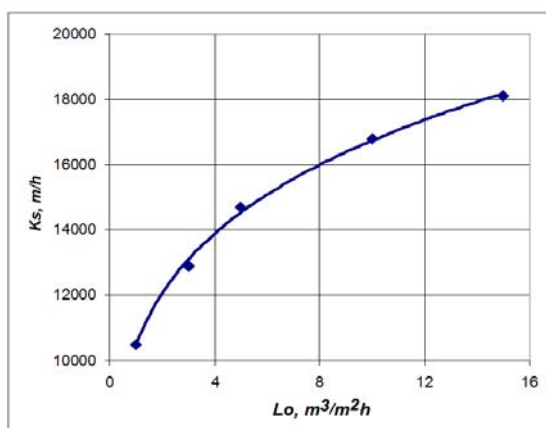


Figure 6 – Dependence of the mass transfer coefficient related to the area of the plate on the irrigation density on the combined block element with a spherical nozzle (second modification) Ammonia – water system,  $S_0 = 0,137 \text{ m}^2/\text{m}^2$ ,  $W_g = 3 \text{ m/s}$

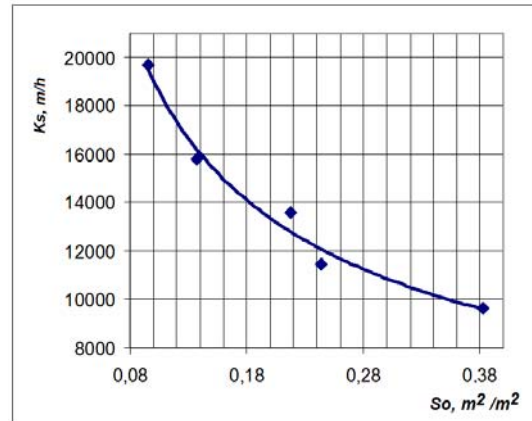


Figure 7 – Dependence of the mass transfer coefficient related to the area of the plate on the free cross-section of the perforated plate when using the nozzle of the second modification Ammonia – water system:  $L_0 = 5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ ,  $W_g = 3 \text{ m/s}$ .

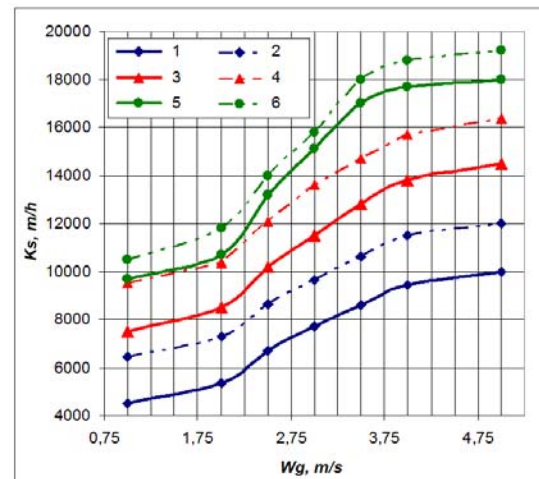


Figure 8 – Dependence of the mass transfer coefficient of the combined block element with a weighted spherical nozzle on the gas velocity

Ammonia – water system:  $L_0 = 5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ ; 1, 3, 5 – the first modification of the nozzle, 2, 4, 6 – the second modification of the nozzle; 1, 2 –  $S_0 = 0,383 \text{ m}^2/\text{m}^2$ ; 3, 4 –  $S_0 = 0,137 \text{ m}^2/\text{m}^2$ ; 5, 6 –  $S_0 = 0,217 \text{ m}^2/\text{m}^2$

As can be seen from Figure 8 gas velocity has a significant effect on the height of the gas-liquid layer and the mass transfer coefficient in the combined block element.

After processing the experimental data, empirical dependences were obtained for calculating the mass transfer coefficient in the gas phase m/h:

$$K_s = 1600 \cdot W_g^{1,5} L_0^{0,12} S_0^{-0,72} \quad (1)$$

and when determining the efficiency, %:

$$\eta = 715 \cdot W_g^{-1,75} L_0^{0,3} K_s^{1,25} \quad (2)$$

Formulas are used within the following limits:  $W_g = 1 - 5 \text{ m/s}$ ,  $L_0 = 1 - 15 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ ,  $S_0 = 0.09 - 0.4 \text{ m}^2/\text{m}^2$ . The error of calculations based on these equations did not exceed 15%.

So, the previously expressed assumption about the perspective of using mesh materials for the manufacture

of nozzle bodies was confirmed by experiments, but the peculiarity of the operation of devices with similar nozzles should be emphasized.

Therefore, the mass transfer process, both in the gas and liquid phases, is significantly influenced by hydrodynamic parameters - the gas velocity in the apparatus and the specific load on the liquid, which indirectly affect the height of the liquid layer on the plate and the gas content of the layer, as well as physical chemical properties of interacting systems [16, 17].

**Conclusions.** A promising direction for intensifying absorption/desorption processes is the development of devices with a three-phase stabilized pseudo-liquefied layer of an irrigated movable nozzle made of mesh materials. For gas purification systems for gaseous components, it is necessary to ensure low liquid loads while maintaining a high degree of purification. This can be achieved by using a slump plate with a small or medium free cross-section and a newly developed spherical nozzle and stabilizer when the device operates in an advanced foam mode with stabilization.

The analysis of a number of studies [2-6, 7, 9] shows that a promising direction for intensifying the mass transfer process is the development of devices with a three-phase fluidized bed of irrigated nozzles of complex shapes made of mesh materials. For gas purification systems from gaseous components, it is necessary to ensure low fluid loads while maintaining a high degree of purification. This can be achieved by using a slump plate with a small free cross-section and a newly developed nozzle.

The increase in the number of diverse and complex emissions into the atmosphere, which accompanies the growth of a number of industries, creates a need for efficient and reliable gas treatment plants [18].

The intensification of foam devices has become possible thanks to the use of new designs with a foam layer stabilizer. The wave mode does not occur on the stabilizer grids, so the gas velocity in the full cross-section of the unit can be more than doubled and reach 5 m/s. Elimination of the foam layer oscillations leads to a significant increase in the height of the foam and the outlet liquid layer, and the degree of poorly soluble gases capture increases over the entire range of gas velocities studied.

The range of stable operation of the devices under changes in gas and liquid loads is significantly expanded. This is crucial for the reliable and efficient operation of gas cleaning systems of technological lines with variable power load.

The industrial implementation of absorption processes in the foam layer and the use of the gas-liquid layer stabilization method significantly expands the scope of application of foam apparatuses and opens up new opportunities for intensifying technological processes. The use of modern designs of movable nozzles in combination with foam layer stabilizers makes it possible to modernize existing technological installations. At the same time, it is possible to simultaneously create low-

waste technologies.

### References

- Moiseev V., Manoilo E., Ponomaryova N., Repko K., Davydov, D.: Methodology of calculation of construction and hydrodynamic parameters of a foam layer apparatus for mass-transfer processes // Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies. 2018. Vol. 16 (1292), pp. 165-176. doi:10.20998/2413-4295.2018.16.25.
- Lieberman N. P., Lieberman E. T. A working guide to process equipment. NY, NY: McGraw-Hill, 2014. 751 p.
- Nikov, J. Solid - liquid mass transfer in three - phase fixed and fluidized beds // Chem. Eng. Sci. 1987. Vol. 42 (5), pp. 1089-1093
- Tabis, B. Hydrodynamiczna trajektoria zloza fluidalnego zraszanego olejem // Inz. Chem. I proces. 1992. Vol. 13 (4), pp. 593-604
- Palaty, Z. Mass transfer in liquid in an apparatus with mobile packing. Application of a dispersion model. Collect. Crechosi. Chem. Commun. 1993. Vol. 58 (5), pp. 1078-1086
- Kozii I. S., Plyatsuk L. D., Hurets L. L., Volnenko A. A. Capturing Aerosol Particles in a Device with a Regular Pulsating Nozzle // Journal of engineering sciences. 2021. Vol. 8 (2), F1-F5. doi: 10.21272/jes.2021.8(2).f1
- Pavlenko A.N., Zhukov V.E., Pecherkin N.I., Chekhovich V.Yu., Volodin O.A., Shilkin A., Grossmann C. Investigation of Flow Parameters and Efficiency of Mixture Separation on a Structured Packing // AIChE J. 2014. Vol. 60 (2), pp. 690-705
- Pavlenko A. N. Overview of methods to control the liquid distribution in distillation columns with structured packing: Improving separation efficiency // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2020. Vol. 132 (6), pp. 110092. doi:10.1016/j.rser.2020.110092
- Wang Z., Orejon D., Takata Y., Sefiane K. Wetting and evaporation of multicomponent droplets // Physics Reports. 2022. Vol. 960, pp. 1-37. doi: 10.1016/j.physrep.2022.02.005.
- Kubicki, J., Kopczyński, K., Mlyńczak, J. Absorption characteristics of thermal radiation for carbon dioxide // Informatyka, Automatyka, Pomiary w Gospodarce i Ochronie Środowiska. 2022. Vol. 12, pp. 4-7. doi: 10.35784/iagpos.2998.
- Sheng, Lin & Wang, Kai & Deng, Jian & Chen, Guangwen & Luo, Guangsheng. Gas-liquid microdispersion and microflow for carbon dioxide absorption and utilization: a review. // Current Opinion in Chemical Engineering. 2023. Vol. 40. doi:10.1016/j.coche.2023.100917.
- Heldebrant D.J, Kothandaraman J, Dowell N.M, Brickett L: Next steps for solvent-based CO<sub>2</sub> capture; integration of capture, conversion, and mineralisation // Chem Sci. 2022. Vol. 13, pp. 6445-6456. doi: 10.1039/D2SC00220E
- Moiseev, V., Manoilo, E., Manoilo, Y., Repko, K., Davydov, D. Improving the Reliability of Circulating Water Supply Installations of Thermal Power Plants. In: Ciobață, D.D. (eds) International Conference on Reliable Systems Engineering (ICoRSE) Lecture Notes in Networks and Systems. 2023. Vol. 762, pp. 318-327. doi: 10.1007/978-3-031-40628-7\_27
- Valcárcel Cases, Miguel., Valcarcel, Miguel. Principles of analytical chemistry: a textbook. Springer Berlin Heidelberg, 2000. 371 p.
- Kubicki J., Kopczyński K., Młyńczak J. Saturation of the absorption of thermal radiation by atmospheric carbon dioxide // IAPGOŚ. 2020. Vol. 10 (1), pp. 77-81. doi:10.35784/iapgos.826.
- Centi G, Perathoner S. The chemical engineering aspects of CO<sub>2</sub> capture, combined with its utilisation // Curr Opin Chem Eng. 2023. Vol. 39. doi:10.1016/j.coche.2022.100879
- de Meyer F, Jouenne S. Industrial carbon capture by absorption: recent advances and path forward // Curr Opin Chem Eng. 2022. Vol. 38. doi:10.1016/j.coche.2022.100868
- Zhu K, Yao C, Liu Y, Chen G. Using expansion units to improve CO<sub>2</sub> absorption for natural gas purification - a study on the hydrodynamics and mass transfer // Chin J Chem Eng. 2021. Vol. 29, pp. 35-46. doi:10.1016/j.cjche.2020.08.025

Надійшла (received) 01.03.2024



**Відомості про авторів / About the Authors**

**Манойло Євгенія Володимирівна (Manoilo Evgenia)** – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри хімічної техніки та промислової екології, м. Харків, Україна; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3666-5066>; e-mail: [bublikoval@gmail.com](mailto:bublikoval@gmail.com).

**Манойло Юрій Олександрович (Manoylo Yuriy)** – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0004-5223-7795>; e-mail: [fassto@gmail.com](mailto:fassto@gmail.com)

**Репко Каліф Юрійович (Repko Kalif)** – аспірант, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант кафедри хімічної техніки та промислової екології, м. Харків, Україна; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-9244-2660>; e-mail: [kehaneko@gmail.com](mailto:kehaneko@gmail.com)

**Жуга Олег Олексійович (Zhuga Oleg)** – аспірант, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант кафедри хімічної техніки та промислової екології, м. Харків, Україна; ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0000-9748-9129>; e-mail: [ozhuga@ukr.net](mailto:ozhuga@ukr.net)

**Давидов Денис Валерійович (Davydov Denis h)** – аспірант кафедри хімічної техніки та промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0712-0358>; e-mail: [den2013000@gmail.com](mailto:den2013000@gmail.com)

**Арсланалієв Тимур Мурадівич (Arslanaliiev Tumor)** – магістр кафедри хімічної техніки та промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0009-3264-4138>; e-mail: [arslanaliiev@gmail.com](mailto:arslanaliiev@gmail.com).

**О.В. БАБИЧ, О.В. САВВОВА, О.І. ФЕСЕНКО, А.О. ГОПКО**

**ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЕФІЦІЄНТУ ЛІНІЙНОГО РОЗШИРЕННЯ БІОСУМІСНИХ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$**

Встановлена перспективність застосування біосумісних скаффолдів із архітектонікою кісткової тканини для заміщення значних ділянок кісткової тканини. Встановлена необхідність створення зміцнених пористих біоактивних склокристалічних матеріалів, які експлуатуються в умовах змінних навантажень та характеризуються високими остеокондуктивними та остеоіндуктивними властивостями. Визначено основні критерії формування зміцненої ієрархічної пористої структури біоактивних склокристалічних матеріалів в умовах термічної обробки. Обґрунтовано вибір системи  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ , в межах якої обрані склади стекел серії ОС з вмістом основних компонентів та модифікуючих добавок, у мас. %:  $\text{CaF}_2$  0,5–2,5;  $\text{CeO}_2$  0,01–0,05;  $\text{SrO}$  0,01–0,05;  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0,01–0,1;  $\text{SrO}$  0,01–0,1 та зі співвідношенням  $\text{Ca:P} = 1,67$  та  $\text{SiO}_2:\text{Li}_2\text{O} = 4,0$  та розроблено склокристалічні матеріали, які характеризуються вмістом кристалічних фаз гідроксиапатиту та дисилікату літію для формування біоактивної зміцненої структури. Проаналізовано вплив хімічного та фазового складу модельних стекел на кристалізаційну здатність та термічні властивості склокристалічних матеріалів на їх основі. Визначено, що показник ТКЛР для дослідних скломатеріалів в температурному інтервалі 25–600 °C складає  $78-130,2 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  і визнається видом та вмістом кристалічних фаз та складом склофаз. Встановлено, що формування ситалізованої взаємозв'язаної структури з наявністю 50 об. % гідроксиапатиту та 10 об. % літію дисилікату з ТКЛР близько  $100 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , визначає можливість одержання якісних міцних та бездефектних пористих біосумісних матеріалів та покриттів по сплавам титану на основі кальційсилікофосфатних склокристалічних матеріалів для створення єдиної конструкції ендопротезу. Створення зміцнених наноструктурованих склокристалічних матеріалів з ієрархічною пористою структурою, здатністю до витримки термічного навантаження та формування міцного сполучення зі сплавами з титану дозволить вирішити нагальні проблеми заміщення значних ділянок кісткової тканини.

**Ключові слова:** склокристалічні матеріали; скаффолди, гідроксиапатит; дисилікат літію; термічний коефіцієнт лінійного розширення, термостійкість

**О.В. БАБИЧ, О.В. САВВОВА, О.І. ФЕСЕНКО, А.О. ГОПКО**

**STUDY OF THERMAL COEFFICIENT OF LINEAR EXPANSION OF BIOCOMPATIBLE GLASS CRYSTALLINE MATERIALS BASED ON THE SYSTEM  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$**

The prospect of using biocompatible scaffolds with bone tissue architecture to replace large areas of bone tissue has been established. The necessity of creating reinforced porous bioactive glass-crystalline materials, which are operated under conditions of variable loads and characterized by high osteoconductive and osteoinductive properties, has been established. The main criteria for the formation of a reinforced hierarchical porous structure of bioactive glass-crystalline materials under the conditions of heat treatment have been determined. The choice of the system is justified  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ , within which the compositions of the OS series glasses with the content of the main components and modifying additives are selected, wt. %:  $\text{CaF}_2$  0,5–2,5;  $\text{CeO}_2$  0,01–0,05;  $\text{SrO}$  0,01–0,05;  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0,01–0,1;  $\text{SrO}$  0,01–0,1 and with the ratio  $\text{Ca:P} = 1,67$  and  $\text{SiO}_2:\text{Li}_2\text{O} = 4,0$  and glass-crystalline materials were developed, which are characterized by the content of crystalline phases of hydroxyapatite and lithium disilicate for the formation of a bioactive reinforced structure. The influence of the chemical and phase composition of model glasses on the crystallization ability and thermal properties of glass-crystalline materials based on them was analyzed. It was determined that the indicator TCLE indicator for experimental glass materials in the temperature range of 25–600 °C is  $78-130,2 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  and is recognized by the type and content of crystalline phases and the composition of the glass phase. It was established that the formation of a sitalized interconnected structure with the presence of 50 vol. % hydroxyapatite and 10 об. % lithium with TCLE about  $100 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , determines the possibility of obtaining high-quality durable and defect-free porous biocompatible materials and coatings on titanium alloys based on calcium-silicophosphate glass-crystalline materials for creating a single endoprosthesis design. The creation of reinforced nanostructured glass-crystalline materials with a hierarchical porous structure, the ability to withstand thermal loads and the formation of a strong connection with titanium alloys will allow solving the urgent problems of replacing significant areas of bone tissue.

**Keywords:** glass ceramic materials; scaffolds, hydroxyapatite; lithium disilicate; thermal coefficient of linear expansion, heat resistance

**Вступ.** Напрямок розвитку науки та технології є пріоритетним завданням забезпечення сталого розвитку держави. Зважаючи на погіршення стану навколишнього середовища та ескалацію кризових ситуацій особливо важливим напрямком є розробка та провадження нових видів матеріалів для медичного призначення.

У всьому світі постійно зростає кількість захворювань та травм, що потребують ендопротезування та хірургічного втручання. Тому на сьогодні актуальним завданням є розробка та впровадження «розумних» біоматеріалів, які визначаються збалансуванням дизайну та біосумісності матеріалу з визначеними функціональними та експлуатаційними параметрами.

Саме впровадження в медичну практику таких біосумісних матеріалів, які є безпечними для організму дозволить повністю відтворювати не лише структуру, а і функції кісткової тканини у скорочений термін без проведення повторних операцій.

Стрімкий розвиток відновлювальної медичної інженерії та вдосконалення методів заповнення та відновлення втрачених або пошкоджених кісткових тканин сьогодні сфокусований на впровадженні скаффолд-технологій в регенеративній медицині та хірургії.

Перспективність використання біосумісних скаффолдів пояснюється можливістю на їх основі одержати матеріал із заданою структурою, що повністю імітує структуру та склад втраченої

(пошкодженої) частини кістки та запроєктувати необхідні експлуатаційні характеристики необхідні для подальшого його використання. Однак складність збереження пористої структури біоактивних матеріалів на основі фосфатів кальцію при термічній обробці ускладнюється їх високим показником температурного коефіцієнту лінійного розширення.

**Літературний огляд.** Для успішного конструювання функціональних тканин і органів необхідно також спроектувати каркас скаффолду так, щоб він сприяв розподілу клітин і керував регенерацією тканин у тривимірному просторі та одночасно зберігав свою цілісність. Під час проектування та виробництва імплантанту необхідно враховувати низку механічних (жорсткість, міцність, модуль пружності тощо), фізико-хімічних і біологічних (адгезія, міграція клітин, васкуляризація тощо) властивостей, які сприятимуть забезпеченню біосумісності шляхом регулювання остеointegraції, остеокондуктивності, та біодеградації. Не менш важливим при одержанні якісних бездефектних біоактивних склокристалічних матеріалів є забезпечення їх технологічних властивостей для одержання якісного виробу з тривалим терміном експлуатації. До таких властивостей належить температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР), який визначає здатність матеріалів до стерилізації: збереження структурної міцності під впливом температури.

Для склокристалічних матеріалів сумарний ТКЛР залежить від кількісного співвідношення фаз і, зокрема, від кількості склоподібної фази, що залишилась в ньому. Крім того, на ТКЛР склокристалічних матеріалів впливають поліморфні перетворення кристалічних фаз. Сумарний ТКЛР полікристалічного матеріалу є усередненою величиною від алгебраїчного додавання ТКЛР фаз, які складають цю систему.

За даними авторів [1] значення ТКЛР для наступних видів матеріалів, які використовуються в кістковому ендопротезуванні складають: для титанового сплаву –  $99 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , для корундової кераміки –  $(60-80) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , для біоситалів –  $(80-100) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

Авторами [2] було розроблено та впроваджено у клінічну практику біосумісний кальційсилікофосфатний склокристалічний матеріал з терміном зрощування з кісткою 3 місяці для заповнення дефектів та ділянок кісткової тканини. Біоситал з вмістом кристалічної фази гідроксиапатиту кальцію (ГАП) у кількості 55 мас. % після одностадійної термічної обробки характеризувався міцністю на стиснення 100 МПа, тріщиностійкістю  $2,78 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  та ТКЛР =  $86 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , що дозволяє його застосовувати при значних динамічних навантаженнях. Високий показник тріщиностійкості розробленого матеріалу, визначається можливістю

формування наноструктури матеріалу, яка блокує небезпечні тріщини, що виникають в процесі термічної обробки матеріалу, зважаючи на високий показник ТКЛР фосфатів кальцію.

Відомо, що для хімічних елементів фосфору та кальцію ТКЛР в температурному інтервалі  $0 \div 300 \text{ } ^\circ\text{C}$  складає відповідно  $37,6 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  та  $220 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ; для ГАП значення даного показника складає  $138 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  [3].

Окрім фосфатів кальцію, в стеклах після варки та термообробки можуть кристалізуватися інші фази, які будуть значно впливати на експлуатаційні властивості кінцевого виробу. В цілому фосфатні стекла характеризуються більш високими показниками ТКЛР, ніж силікатні стекла, що пов'язано з їх структурою. Необхідність зниження ТКЛР до  $(90-110) \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  для кальційсилікофосфатних стекел пояснюється його значним приростом в результаті їх термообробки при одержанні склокристалічних матеріалів зі значним вмістом фосфатів кальцію.

Ця важлива задача посилюється при одержанні скаффолдів, які мають пористу структуру зі зниженими показниками міцності при порівнянні з об'ємними матеріалами. Низька термостійкість склокристалічного матеріалу-основи скаффолду може спричинити виникнення критичних навантажень та появу мікротріщин при термічній обробці та їх ростом при експлуатації виробу, що призведе до поступового руйнування матеріалу. Тому пористі кісткові замінники мають обмежену придатність для їх застосування при навантаженні [4].

Ефективним методом для утворення міцної поруватої структури біосумісного скаффолду є зміцнення структури вихідного скломатеріалу. За даними авторів [5] кортикальна кістка має тріщиностійкість  $5-7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ . Для вирішення цієї задачі необхідно сформувати наноструктуру скломатеріалу з вмістом кристалічних фаз, що зміцнюють її.

Широке застосування тривалий час мала склокераміка на основі дисилікату літію (ДЛ) у стоматології завдяки високій міцності, природному зовнішньому вигляду та можливості пресування дуже тонких конструкцій. Саме це дозволяє отримати конкурентоспроможну високоякісну стоматологічну склокераміку з міцністю на вигин до 450 МПа [6], Однак високий ТКЛР =  $105 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  дисилікату літію також створює значні перепони при одержанні якісних імплантантів для протезування [7].

Одним із методів підвищення міцносних властивостей літійдисилікатних склокристалічних матеріалів є модифікація їх поверхні. Перспективність застосування літійдисилікатної склокераміки зі стехіометричним складом, яка піддається іонному обміну у ваннах з розплавленими солями  $\text{NaNO}_3$  або  $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$  нижче температури склування пояснюється не лише прогнозованим

збільшенням міцності та в'язкості руйнування до 546 МПа і  $4,31 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  відповідно, а і підвищенням її біоактивності [8].

Іншим перспективним методом зміцнення структури силікатних стекел є формування тонкокристалічної взаємозв'язаної наноструктури за механізмом спінодального фазового розділення в області низьких температур [9].

Відомо, що введення до складу силікатного скла другого склоутворювача – оксиду фосфору приводить до інтенсифікації процесу фазового розділення на стадії формування центрів кристалізації в склі, через суттєву різницю величин в структурних параметрах тетраедрів  $[\text{SiO}_4]$  й  $[\text{PO}_4]$  та їх прагненням сформувати власний структурний каркас.

Введення до складу матеріалів  $\text{P}_2\text{O}_5$  в межах 2,0–3,0 мас. % дозволяє забезпечити процеси наноструктурування скла на початкових етапах зародкоутворення, та, поряд з наявністю  $\text{ZnO}$  (до 2,0 мас. %) та  $\text{CeO}_2$  (0,1–0,5 мас. %) забезпечити зародкоутворення в низькотемпературній області. Це дозволить забезпечити появу кристалічних фаз, які є близькими за хімічним складом до вихідної склофази, з наступним формування високоміцної термостійкої структури скла.

Одночасне введення  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  дозволить сформувати міцний алюмоборосилікатний каркас скла та при одночасному введенні  $\text{ZrO}_2$  та  $\text{MgO}$  підвищити ударну в'язкість та тріщиностійкість стекел [10]. Введення оксидів титану та цирконію, які є традиційними каталітичними добавками при кристалізації стекел, дозволяє суттєво знизити ТКЛР стекел, зважаючи на високі значення цього показника для дисилікату літію та гідроксиапатиту.

Відомо, що іони лужноземельних металів сприяють збільшенню ступеня зв'язування структурної сітки скла та мають більш високу енергію  $A - O$ , ніж іони лужних металів, що призводить до зменшення ТКЛР склокристалічних матеріалів [11]. Тому введення до складу стекел оксиду цинку сприяє підвищенню термічної та хімічної стійкості склокристалічних матеріалів [12]. При цьому  $\text{CaO}$  вводиться до складу для зниження в'язкості склоутворюючого розплаву при варінні літійалюмосилікатного скла і регулювання термічних характеристик залишкової склофази та кристалічної фази. Загальний вміст лужноземельних  $\text{CaO}$  та  $\text{SrO}$  повинен становити до 1,5 мас.% [13].

Отже, дослідження взаємозв'язку показників ТКЛР стекел та їх фазового складу дозволить встановити можливість одержання на їх основі якісних бездефектних біосумісних склокристалічних матеріалів.

**Мета роботи.** Метою даної роботи є дослідження впливу кристалізаційної здатності на ТКЛР

розроблених скломатеріалів на основі системи  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ .

Наявність кристалічної фази в дослідних стеклах після випалу було встановлено за допомогою рентгенофазового аналізу на установці «ДРОН-3М». Характер та кількість кристалічної фази в стеклах та матеріалах встановлювали петрографічним методом на оптичному мікроскопі МІ-2е зі збільшенням у 25–1200 раз.

Відносне подовження матеріалів  $\Delta l/l$ , % при нагріванні  $(\Delta t_n - t_k)$  визначали на вертикальному кварцовому дилатометрі ДКВ-5А. Значення ТКЛР розраховували для кожного температурного інтервалу

**Результати експерименту та їх обговорення.** З урахуванням попередніх досліджень [14] була розроблена скломатриця на основі системи  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ , в межах якої обрані склади стекел серії ОС з вмістом основних компонентів (табл. 1) та модифікуючих добавок, у мас. %:  $\text{CaF}_2$  0,5–2,5;  $\text{CeO}_2$  0,01–0,05;  $\text{SrO}$  0,01–0,05;  $\text{Nb}_2\text{O}_3$  0,01–0,1;  $\text{SrO}$  0,01–0,1 та зі співвідношенням  $\text{Ca:P} = 1,67$  та  $\text{SiO}_2:\text{Li}_2\text{O} = 4,0$  для одержання склокристалічних матеріалів, які експлуатуються в умовах змінних динамічних навантажень (міцність на вигин 180 МПа та показник тріщиностійкості  $(K_{IC}) = 6,0 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ ).

Дослідні стекла серії ОС було зварені в однакових умовах при температурі 1250–1350 °С у корундових тиглях з наступним охолодженням на металевому листі для уникнення вилугування іонів лужних та лужноземельних металів.

Термічну обробку дослідних склокристалічних матеріалів на основі стекел ОС проводили в умовах низькотемпературного тристадійного (I стадія –500–550 °С, II стадія – 600–650 °С, III стадія –500–550 °С) та короткотривалого (1–2 год) режиму термічної обробки (табл. 2). Такі режими було обрано для кристалізації на I стадії – метасилікату літію, на II стадії його перехід у дисилікат літію (ДЛ) та на III стадії – гідроксиапатиту (ГАП).

Даний режим термічної обробки дозволить контролювати кількість кристалічної фази кожного виду, а їх конкурентна кристалізація не дозволить суттєво збільшити розміри кристалів дисилікату літію на III стадії термічної обробки. Це дозволяє сформувати взаємозв'язану структуру скломатеріалу та блокувати критичні напруги при термічній обробці та навантаженнях.

Застосування взаємодоповнюючих методів фізико-хімічного аналізу (рентгенофазовий, петрографічний та диференціально-термічний) дозволило дослідити термічну передісторію, характер формування структури матеріалів при термічній обробці та обрати режим термічної обробки.

Вибір тристадійної термічної обробки дослідних стекел базувався на необхідності відпалу склокристалічних матеріалів та одночасному



формуванні кристалічних фаз гідроксиапатиту (30–55 об. %) та літію дисилікату (5–20 об. %) (табл. 2). Це дозволить забезпечити біологічну активність та міцність склокристалічних матеріалів на їх основі при термічній обробці та експлуатації.

Після варки дослідні стекла серії ОС характеризувалися формуванням наноструктури та вмістом кристалів гідроксиапатиту у кількості від 10 до 35 об. % (табл. 2).

Дослідження характеру зміни кривих відносного подовження  $\Delta l/l$ , % дослідних скломатеріалів дозволило визначити важливі характеристичні температури, необхідні для встановлення режиму термічної обробки скломатеріалів: температуру склування  $T_g$  та дилатометричну температуру розм'якшення  $T_{дл.}$ , які знаходяться в межах 400–450 та 500–550 °C відповідно (табл. 3, рис. 1). Однак дані температури є нижче за дійсні температури, так як вимірювання проводилися під навантаженням.

Таблиця 1–Особливості хімічного складу вихідних стекел серії ОС

Показники		Склади, мас. %								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Компоненти	Склоутворюючі (СК) $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$	60,0	51,0	50,0	55,0	50,0	55,0	55,0	52,5	52,5
	Фазоутворюючі (ФК) $\text{Li}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5$	35,0	35,0	45,0	40,0	40,0	35,0	37,5	40,0	37,5
	Модифікуючі (МК) $\text{Na}_2\text{O} + \text{CaF}_2$	1,0	3,0	1,0	1,0	2,0	2,0	1,5	1,5	2,0
	RO	2,0	6,0	2,0	2,0	4,0	4,0	3,0	3,0	4,0
	Каталізатори кристалізації (КК) $\text{RO}_2$	2,0	5,0	2,0	2,0	4,0	4,0	3,0	3,0	4,0

Таблиця 2 – Вміст та вид кристалічних фаз після варки і термообробки

Матеріал	Вміст та вид кристалічних фаз	
	Після варки, об. %	Після термообробки, об. %
ОС–1	10 ГАП	30 ГАП, 5 ДЛ (I стадія – 510 °C, II стадія – 610°C, III стадія – 510°C)
ОС–2	20 ГАП	35 ГАП, 10 ДЛ (I стадія – 510 °C, II стадія – 620°C, III стадія – 520°C)
ОС–3	30 ГАП	45 ГАП, 20 ДЛ (I стадія – 520 °C, II стадія – 620°C, III стадія – 520°C)
ОС–4	30 ГАП	45 ГАП, 20 ДЛ (I стадія – 520 °C, II стадія – 620 °C, III стадія – 530°C)
ОС–5	35 ГАП	55 ГАП, 20 ДЛ (I стадія – 550 °C, II стадія – 650 °C, III стадія – 550 °C)
ОС–6	25 ГАП	50 ГАП, 10 ДЛ (I стадія – 540°C, II стадія – 600°C, III стадія – 550 °C)
ОС–7	25 ГАП	50 ГАП, 10 ДЛ (I стадія – 540°C, II стадія – 600°C, III стадія – 550 °C)
ОС–8	30 ГАП	55 ГАП, 15 ДЛ (I стадія – 550 °C, II стадія – 640°C, III стадія – 540°C)
ОС–9	30 ГАП	45 ГАП, 15 ДЛ (I стадія – 520°C, II стадія – 610°C, III стадія – 530 °C)

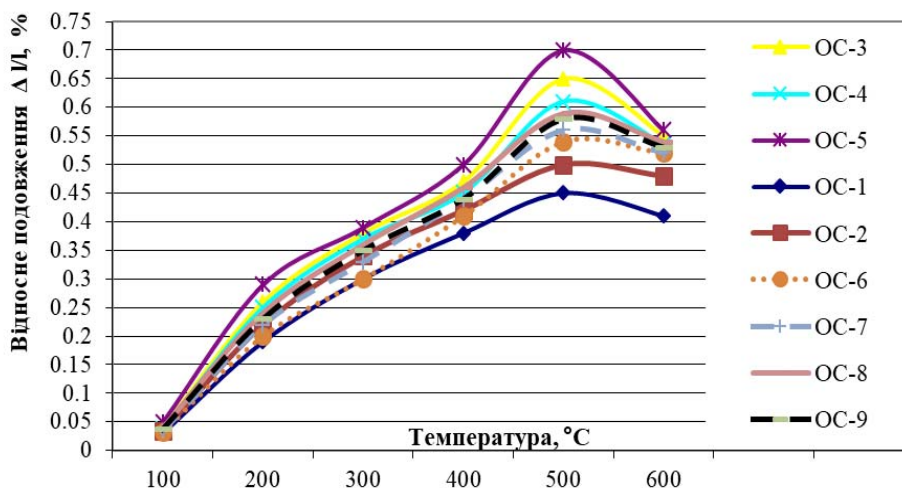


Рисунок 1 – Залежність відносного подовження стекел серії ОС від температури

Таблиця 3 – Значення ТКЛР для дослідних скломатеріалів серії ОС

Температура, °C	Дослідні скломатеріали								
	ОС-1	ОС-2	ОС-3	ОС-4	ОС-5	ОС-6	ОС-7	ОС-8	ОС-9
	Значення коефіцієнта ТКЛР ( $\alpha \cdot 10^{-7}$ ), град <sup>-1</sup>								
20–100	78,0	82,1	89,5	88,3	90,3	81,5	82,5	88,6	87,5
20–200	79,2	84,5	95,2	93,2	99,6	82,7	83,5	93,3	90,4
20–300	81,5	86,8	103,8	100,8	101,2	85,9	86,4	100,6	99,5
20–400	83,4	89,4	106,4	102,4	115,4	98,5	99,5	102,9	101,6
20–500	90,0	92	110,2	109,5	130,2	99,8	100,1	110,3	109,8
20–600	85,3	89,1	108,3	107,2	120,1	98,1	98,7	107,9	106,8

За даними дилатометричних досліджень встановлено, що найвищим показником ТКЛР =  $130 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$  в температурному інтервалі 25–600 °C характеризується дослідне скло ОС-5, так як структура даного скла характеризується значною кількістю кристалічних фаз гідроксиапатиту (55 об. %) та літію дисилікату (20 об. %) після термообробки, що значно впливає на підвищення показнику ТКЛР (табл. 3)

Дослідні стекла ОС-3, ОС-4, ОС-8 та ОС-9, які характеризуються наявністю склоутворюючих компонентів у кількості 50–55 мас. % та фазоутворюючих компонентів у кількості 37,5–45 мас. %, характеризуються вмістом кристалічної фази гідроксиапатиту після варки у кількості 30 об. % Це позначається на підвищенні наявності кристалічних фаз після термічної обробки та підвищенні ТКЛР до  $110 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$ .

Стекла ОС-3, ОС-4 характеризуються однаковим вмістом кристалічних фаз як після варки так і після термообробки, але вміст склоутворювачів до 55 мас. % разом з оксидами цинку, цирконію, титану, які при певному вмісті вбудовуються у структуру скла і зміцнюють її, позначається на деякому зниженні ТКЛР. Для скла ОС-9 характерним є деяке зниження ТКЛР у порівнянні з ОС-8, завдяки меншому вмісту кристалічних фаз та наявності більшого вмісту  $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ .

Для скла ОС-2 при збереженні вмісту склоутворювачів до 51 мас. %, зниженні фазоутворюючих компонентів до 35 мас. % та найвищому вмісті модифікуючих компонентів спостерігається зниження вмісту кристалічної фази гідроксиапатиту навіть при найвищому вмісті каталізаторів кристалізації, як після варки, так і після термічної обробки (35 об. %), що впливає на зниження ТКЛР. При порівнянні зі склом ОС-2 суттєве підвищення склоутворювачів до 60 мас. % для скла ОС-1 приводить до зниження кристалізаційної здатності стекел як після варки, так і після термічної обробки (ГАП 30 об. %, ДЛ 5 об. %). Тому скло ОС-1 характеризується найменшим показником ТКЛР =  $90 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$  серед усіх дослідних стекел серії ОС. Таким чином, встановлено, що

зниження кристалізаційної здатності та підвищення вмісту оксиду цинку у складі склоподібної фази позначається на зниженні ТКЛР для склокристалічних матеріалів ОС-1 та ОС-2.

Забезпечення вмісту склоутворювачів для стекел ОС-6 та ОС-7 у кількості 55 мас. % при суттєвому вмісті фазоутворюючих компонентів до 35–37,5 мас.% та каталізаторів кристалізації 3–4 мас. % відіграє важливу роль для формування зміцненої біоактивної структури за рахунок загального співвідношення ГАП:ДЛ  $\approx 5:1$  (табл. 2) та надання термічних властивостей з ТКЛР близько  $100 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$  (табл. 2). Для скла ОС-6 ТКЛР декілька нижче за рахунок вмісту  $\sum (\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{SnO}_2, \text{CeO}_2)$  до 4 мас. % та вмісту  $\sum (\text{MgO}, \text{ZnO}, \text{SrO})$  до 4 мас.% у порівнянні з ОС-7 для якого вміст даних компонентів складає 3 мас. %.

Таким чином дослідження впливу кристалізаційної здатності на показник ТКЛР розроблених скломатеріалів серії ОС на основі системи  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  показало, що показник ТКЛР в температурному інтервалі 25 – 600 °C складає  $78-130,2 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$  і залежить від виду і вмісту кристалічних фаз та вмісту як склоутворюючих, модифікуючих та фазоутворюючих компонентів. Одержані дані свідчать про можливість створення скломатеріалів з ТКЛР близько  $100 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$  для одержання на їх основі якісних міцних та бездефектних біосумісних виробів (скаффолдів) та покриттів по сплавах титану.

**Висновки.** На основі огляду наукової літератури теоретично обґрунтовано вибір системи  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  та розроблено складу модельних стекел серії ОС з вмістом склоутворюючих ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ ), модифікуючих ( $\text{Li}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5$ ) та фазоутворюючих ( $\text{Li}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5$ ) компонентів для одержання на їх основі якісних міцних та бездефектних біосумісних скаффолдів, з урахуванням вимог до біосумісності матеріалів для ендопротезування.

Проаналізовано вплив хімічного складу модельних стекел на кристалізаційну здатність та ТКЛР склокристалічних матеріалів на їх основі. Встановлено, що вміст кристалічних фаз гідроксиапатиту (55 об. %) та літію дисилікату (20 об. %) після термічної обробки значно впливає на підвищення показнику ТКЛР склокристалічних матеріалів до  $130 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$ . А наявність 50 об. % гідроксиапатиту та 10 об. % літію дисилікату у структурі склокристалічного матеріалу визначає показник ТКЛР близько  $100 \cdot 10^{-7} \text{C}^{-1}$ , що є необхідним для одержання якісних міцних та бездефектних біосумісних виробів та покриттів. Створення зміцнених наноструктурованих склокристалічних матеріалів з ієрархічною пористою структурою, здатністю до витримки термічного навантаження та формування міцного сполучення зі сплавами з титану дозволить вирішити нагальні проблеми заміщення значних ділянок кісткової тканини.

### Список літератури

- Dorozhkin S.V. Calcium Orthophosphates in Nature, Biology and Medicine. Materials. 2009. Vol. 2. P. 399–498. doi: 10.3390/ma2020399
- Savvova O.V., Babich O.V., Fesenko O.I. Methodological approaches to development of bioactive resorption glass-ceramic materials for bone endoprosthetics. Ceramics: science and life. 2018. Vol. 3(40). P. 14–22
- Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphates Biomatter. 2011. Vol. 1(2). P. 121–164. doi: 10.4161/biom.18790
- Gerjon Hannink, J.J. Chris Arts, Bioresorbability, porosity and mechanical strength of bone substitutes: What is optimal for bone regeneration? Injury. 2011. Vol. 42 (2). P. S22–S25. doi: 10.1016/j.injury.2011.06.008
- Duminis T., Shahid S., R. G. Hill Apatite Glass-Ceramics: A Review. Front. Mater., Sec. Ceramics and Glass. 2017. Vol. 3 <https://doi.org/10.3389/fmats.2016.00059>
- Gerdes E., Klassen E. Phase separation and dielectric relaxation. XV Int. Congress Glass. 1989. Vol. 1b. P. 223.
- Huang S., Cao P., Wang C., Huang Z., Gao W. Fabrication of a high-strength lithium disilicate glass-ceramic in a complex glass system. Journal of Asian Ceramic Societies. 2013. Vol. 1 (1). P. 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.jascr.2013.02.007>
- Lia X.C., Lib D., Zhang S.F., Jinga L., Zhou W.H., Hed L., Yua S., Mengc M. Effect of Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> exchange on mechanical behavior and biological activity of lithium disilicate glass-ceramic. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2022. Vol. 126. 105036. doi: 10.1016/j.jmbbm.2021.105036
- Плем'яніков М. М., Яценко А. П., Пилипенко І. В., Корнілович Б. Ю. Інноваційні технології у виробництві спеціального та побутового скла: підручник. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського. 2018. 298 с.
- Hordieiev Yu.S., Karasik E.V., Amelina A.A. Properties of glasses in the system BaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x=0; 5; 10 mol.%). Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. 2021. No. 3, p. 83–89. DOI: 10.32434/0321-4095-2021-136-3-83-89
- Яцишин Й.М. Технологія скла : підручник. Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка». 2001. Ч. 1: Фізика і хімія скла. 188 с.
- Oueslati-Omrani R., Hichem Hamzaoui A. Effect of ZnO incorporation on the structural, thermal and optical properties of phosphate based silicate glasses. Materials Chemistry and Physics. 2020. Vol. 242. 122461. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122461>.
- Dymshits O.S., Zhilin A.A., Shashkin A.V., Malyarevich A.M., Denisov I.A., Volk Y.V., Yumashev K.V. Nanosized glass-ceramics doped with CoO: nonlinear spectroscopy and possible laser applications. CIMTEC 2002 Proceedings (July 14-18, 2002) Florence, Italy : Techna Sri, Faenza, Italy). V. D. P. 927–934.
- Savvova O., Fesenko O., Babich O., Voronov H., Smyrnova Yu. Features of the apatite-like layer formation on the surface of bioactive glass-ceramic materials in vivo. Functional materials. 2023. Vol. 30 (2). P. 187–196.

### References (transliterated)

Nanosized glass-ceramics doped with CoO: nonlinear spectroscopy and possible laser applications. CIMTEC 2002 Proceedings (July 14-18, 2002) Florence, Italy : Techna Sri, Faenza, Italy). V. D. P. 927–934.

14. Savvova O., Fesenko O., Babich O., Voronov H., Smyrnova Yu. Features of the apatite-like layer formation on the surface of bioactive glass-ceramic materials in vivo. Functional materials. 2023. Vol. 30 (2). P. 187–196.

#### *Відомості про авторів / About the Authors*

**Бабіч Олена Вікторівна (Babich Olena)** – кандидат технічних наук, старший дослідник, доцент кафедри хімії та інтегрованих технологій, Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова,

м. Харків; Україна; ORCID: 0000-0003-0821-1585, e-mail: lenysjababich@gmail.com.

**Саввова Оксана Вікторівна (Savvova Oksana)** – доктор технічних наук, професор, професор кафедри хімії та інтегрованих технологій, Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, м. Харків; Україна, ORCID: 0000-0001-6664-2274, e-mail: savvova\_oksana@ukr.net

**Фесенко Олексій Ігорович (Fesenko Oleksii)** – кандидат технічних наук, старший викладач кафедри хімії та інтегрованих технологій, Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, м. Харків; Україна, ORCID: 0000-0003-3888-9493, e-mail: fisdets@gmail.com

**Гопко Андрій Олексійович (Hopko Andrii)** – аспірант кафедри хімії та інтегрованих технологій, Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, м. Харків; Україна, ORCID: 0009-0005-6030-3112,

e-mail: andrii.hopko@kname.edu.ua

*Прийнята (accepted) 03.03.2024*



**О.Л. ЗІМІН, І.Г. ЗЕЗЕКАЛО****МЕТОДИКА ТА ОСОБЛИВОСТІ ДОСЛІДЖЕНЬ ФІЛЬТРАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ  
УЩІЛЬНЕНИХ ГЛИБОКОЗАЛЯГАЮЧИХ ГІРСЬКИХ ПОРІД**

У результаті вичерпання традиційних запасів вуглеводнів постає необхідність розвідки покладів на великих глибинах та при складних геологічних умовах. Це передбачає удосконалення технологій вивчення гірських порід і флюїдів за допомогою систем комп'ютерного моделювання та лабораторного обладнання. Моделювання у лабораторних умовах процесів які відбуваються у гірських породах при бурінні, розробці, інтенсифікації чи різноманітних хімічних впливах відіграють значну роль при сучасному видобуванні вуглеводнів, оскільки дозволяє зменшити кількість помилок на стадії проектування розробки родовищ чи методів впливу на продуктивні пласти. В світі існує низка відомих виробників лабораторного обладнання, що моделюють фільтраційні процеси в гірських породах, проте будь яка система має як свої переваги так і недоліки. Для реалізації задач із вивчення фільтраційних процесів у гірських породах, технології розробки ущільнених та традиційних колекторів, методів інтенсифікації та фізико-хімічного впливу при видобуванні вуглеводнів розроблено фільтраційне обладнання, яке дозволяє проводити стандартні та спеціальні дослідження керна матеріалу гірських порід. Перша установка низького тиску дозволяє проводити швидкі та точні виміри пористості та проникності при тисках до 10 МПа та температурах до 120°C. Крім фільтраційних процесів обладнання дозволяє проводити оціночні дослідження впливу різноманітних хімічних розчинів, бурових та інших технологічних рідин на природні та штучні керни у наукових та промислових дослідженнях. Для досліджень гірських порід та флюїдів у пластових умовах розроблено фільтраційну систему, що дозволяє проводити всі вищевказані дослідження при тисках до 100 МПа та температурах до 200°C. Особливістю розробленого обладнання є висока точність вимірювань, автоматизація процесів моніторингу, корозійностійке виконання основних вузлів та агрегатів, що дозволяє проводити дослідження у будь якому агресивному середовищі. Лабораторні дослідження дозволяють уникати помилок при проектуванні розробки нових площ, зменшити аварійність буріння та підбирати ефективні технології впливу на гірські породи.

**Ключові слова:** ущільнені гірські породи; карбонати; інтенсифікація свердловин; кислотні розчини; фільтраційні процеси; фільтраційне обладнання.

**O.L. ZIMIN, I.H. ZEZEKALO****METHODOLOGY AND FEATURES OF RESEARCH OF FILTRATION PROPERTIES OF  
COMPACTED DEEP-SEATED ROCKS**

As a result of the depletion of conventional hydrocarbon reserves, there is a need to explore deposits at great depths and under difficult geological conditions. This requires the improvement of technologies for studying rocks and fluids using computer modeling systems and laboratory equipment. Laboratory modeling of the processes occurring in rocks during drilling, development, stimulation or various chemical treatments plays a significant role in modern hydrocarbon production, as it reduces the number of errors at the design stage of field development or methods of impacting productive formations. There are a number of well-known manufacturers of laboratory equipment that model filtration processes in rocks, but any system has both advantages and disadvantages. To implement the tasks of studying filtration processes in rocks, technologies for the development of compacted and conventional reservoirs, stimulation methods and physical and chemical effects in hydrocarbon production, filtration equipment has been developed that allows for standard and special studies of rock core material. The first low-pressure unit allows for fast and accurate measurements of porosity and permeability at pressures up to 10 MPa and temperatures up to 120°C. In addition to filtration processes, the equipment allows for evaluation studies of the impact of various chemical solutions, drilling and other process fluids on natural and artificial cores in scientific and industrial research. For the study of rocks and fluids in reservoir conditions, a filtration system has been developed that allows for all of the above studies at pressures up to 100 MPa and temperatures up to 200°C. The peculiarity of the developed equipment is high accuracy of measurements, automation of monitoring processes, corrosion-resistant design of the main components and assemblies, which allows conducting research in any aggressive environment. Laboratory studies allow avoiding mistakes in the design of new areas development, reducing drilling accidents and selecting effective technologies for rock impact.

**Keywords:** compacted rocks; carbonates; well stimulation; acid solutions; filtration processes; filtration equipment.

**Вступ**

Активне видобування традиційних запасів нафти і газу у світі призводить до необхідності бурити з кожним роком все глибші експлуатаційні свердловини. Дослідження великих глибин із значними пластовими тисками і температурами та низькими фільтраційно-емісійними характеристиками набувають все важливішого значення, але, разом з тим, вимагають зваженого науково-технічного підходу. Значні перспективи для збільшення видобувних запасів вуглеводнів відкриває можливість розробки ущільнених глибокозалягаючих гірських порід [1-3]. Розробка

таких порід як правило передбачає використання технологій інтенсифікації для збільшення фільтраційних властивостей привибійної зони чи зони дренажу свердловини вцілому [4]. Сучасні методи стимуляції роботи свердловин передбачають детальне вивчення впливу рідин інтенсифікації на породи в лабораторних умовах до початку проведення промислових заходів та випробувань.

Вивчення процесів буріння чи розробки передбачає аналіз впливу сучасних технологічних рідин на гірські породи ще до початку буріння (за умови наявності керна матеріалу), що вимагає

спеціалізованого лабораторного обладнання для досліджень фільтраційних властивостей в пластових умовах. Якісні дослідження дозволяють уникнути помилок на стадії проектування та спорудження свердловини, дозволяють оптимізувати кількість видобувних свердловин та їх сітку при розробці, підвищити ефективність буріння кожної конкретної свердловини [5].

Складність експлуатації, висока технологічність та наукоємність сучасних процесів розробки вимагають виважених підходів до упровадження новітніх технологій. Передусім це стосується обов'язкових процесів моделювання та лабораторних досліджень, що передують будь-яким промисловим випробуванням. Для якісних лабораторних досліджень гірських порід та флюїдів у світі широко використовується обладнання для моделювання пластових умов фільтрації, що дає змогу вивчати та моделювати процеси та особливості розробки чи інтенсифікації без втручання в реальні свердловини [6].

У 30-х роках минулого століття Хаслером та іншими вченими розроблено обладнання та методику дослідження фільтраційних властивостей гірських порід. Після цього, паралельно з розвитком нафтогазовидобутку, почався бурхливий розвиток лабораторного обладнання. У нашій країні тривалий час дослідження проводились на обладнанні радянських розробок 50-х років, типу УИПК-2 та аналогічних, які мають значні недоліки пов'язані із застарілістю конструкції. Точність вимірювань та достовірність (повторюваність) результатів при дослідженнях на такому обладнанні є дуже низькою, та пов'язана з якістю приладів фіксації тиску, температури, витрати, точністю подачі насосного та компресорного обладнання. Це не дає змоги у більшості випадків застосовувати результати цих випробувань. Багато підприємств та науково-дослідних установ проводили різні удосконалення, пов'язані із встановленням точних манометричних приладів чи витратомірів, удосконаленням конструкції кернотримача чи насосного обладнання, але це незначно покращувало якість вимірювань та досліджень в цілому.

Останні роки значно зростають можливості комп'ютерних технологій та лабораторних дослідних систем для моделювання пластових тисків та температур, процесів багатофазової стаціонарної та нестаціонарної фільтрації пластових флюїдів та технологічних рідин, інших процесів нафтогазовидобутку. Сучасні технології в цьому напрямі розробляються, наприклад, такими відомими компаніями як Core Laboratories, Vinci Technologies, DCI Test Systems та багатьма іншими. Таке високотехнологічне обладнання дозволяє значно підвищити ефективність досліджень при моделюванні та впровадженні нових технологій буріння, розробки, експлуатації, інтенсифікації тощо.

Якщо враховувати регіональний контекст, то в Україні в деякій мірі відчувається брак технологій для високоточних фільтраційних досліджень, оскільки сучасне обладнання має невелика кількість підприємств та наукових установ. В умовах поступового зростання глибин буріння, складності умов проектування свердловин та удосконалення технологій розробки постійно зростає попит на проведення високотехнологічних фільтраційних досліджень. Крім того, такі установки переважно вузькоспеціалізовані і для деяких унікальних дослідів зразки доводиться відправляти до інших країн, що значно збільшує час та вартість проведення робіт.

Усе це вимагає створення універсального сучасного високоточного обладнання, що дозволить швидко та без затримок проводити необхідні фільтраційні дослідження гірських порід з використанням будь-яких флюїдів.

#### **Виклад основного матеріалу**

В залежності від напрямку та специфіки досліджень, проведення аналізу порід чи флюїдів передбачає виконання певної послідовності завдань. Для вивчення, наприклад, фільтраційних процесів в ущільнених гірських породах та методів інтенсифікації при подальшій розробці таких колекторів [7] пропонується виконати наступні задачі:

1. Провести дослідження фізичних та механічних властивостей гірських порід.
2. Дослідити фільтраційні та ємнісні характеристики породи.
3. Провести аналіз причин зниження фільтраційних властивостей породи.
4. Підібрати можливі ефективні хімічні розчини для впливу на фільтраційні показники ущільнених порід-колекторів нафти і газу.
5. Провести дослідження впливу хімічних розчинів інтенсифікації на модельних зразках штучних кернів для забезпечення підбору найбільш ефективних композицій в однакових умовах.
6. Дослідити вплив розчинів інтенсифікації на фільтраційно-ємнісні властивості досліджуваних порід при високих температурах (до 120°C) на штучних та природних кернах.
7. Провести дослідження впливу розроблених розчинів на керни реальних гірських порід при пластових тисках та температурах.
8. Проаналізувати ефективність впливу розроблених технологій на фільтраційні властивості при різних геологічних умовах залягання порід.

Для реалізації поставлених задач було розроблено комплекс спеціалізованого лабораторного фільтраційного обладнання, що забезпечить проведення всього комплексу експериментів, виходячи із вище поставлених завдань.

Фільтраційна установка низького тиску (рис.1) для дослідження фільтраційно-ємнісних

характеристик гірських порід дозволяє проводити дослідження гірських порід на пористість і проникність шляхом прокачувати рідин та газів крізь стандартні зразки (циліндри) гірських порід розміром 30×30мм.

Крім стандартних досліджень фільтраційно-емнісних показників обладнання використовується для оцінки впливу на фільтраційно-емнісні

властивості гірських порід чи штучно сформованих зразків різноманітних технологічних рідин, бурових розчинів, рідин інтенсифікації чи глушіння при тисках до 10 МПа.

Установка складається з власне фільтраційної системи та блоку порозиметра.

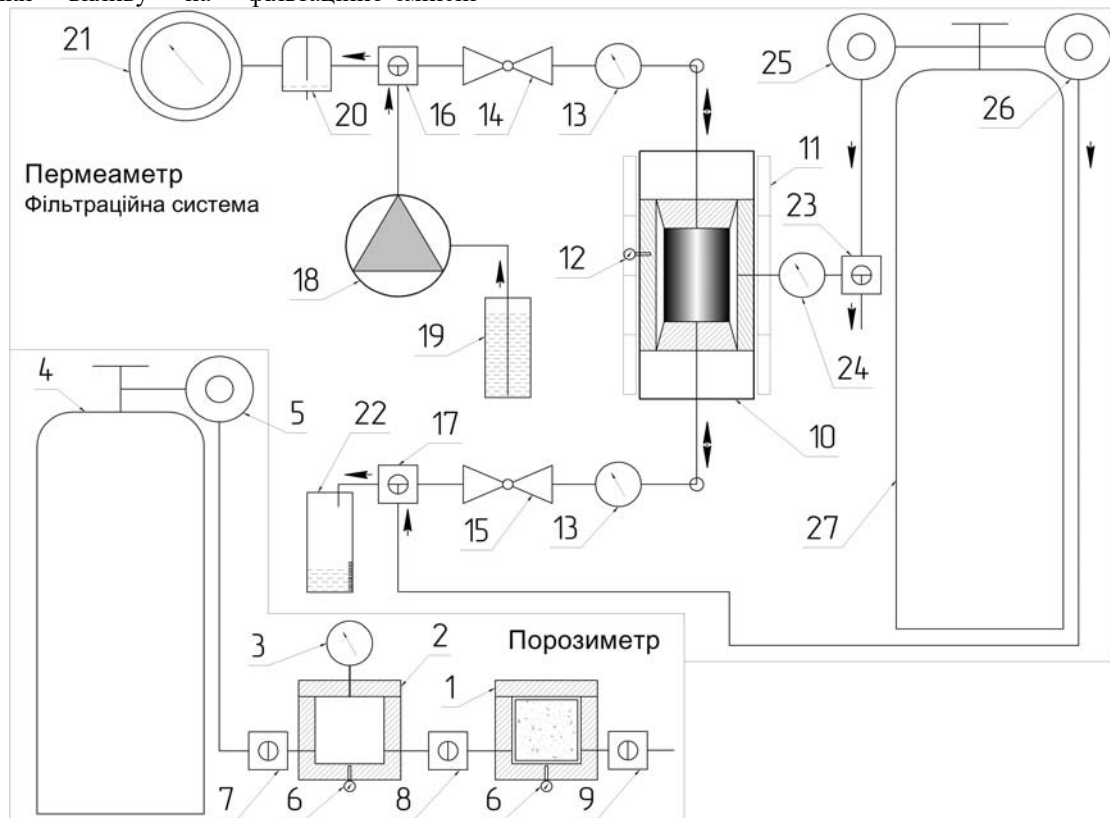


Рис.1 Схема фільтраційної установки низького тиску

Порозиметр призначений для визначення пористості газоволюметричним методом за допомогою гелію. Прилад складається з двох комірок однакового об'єму, у першу (1) завантажується дослідний зразок, друга являється еталонною (2) і обладнана високоточним датчиком тиску Siemens (3). Для роботи також необхідний балон з гелієм (4), газовий редуктор (5) для створення необхідних тисків, датчики температури комірок (6) та шарові крани (7,8,9), що дозволяють керувати перепуском гелію між комірками, контролюючи при цьому тиск та температуру. Прилад дозволяє швидко вимірювати пористість у широких межах за різницею у падінні тиску для дослідних зразків та еталонів. Цей метод набагато швидший і не менш точний, від загальноживаного у нас способу визначення пористості методом насичення (або методом Преображенського).

Для фільтраційних досліджень при вимірюванні проникності визначають витрату азоту через поперечний перетин керна при різних перепадах тиску. Для цього у кернотримач (10)

завантажується зразок керну гірської породи чи штучного матеріалу і за допомогою редуктора (26) створюється необхідний тиск азоту із балону (27), який проходячи крізь триходовий кран (17) переключений у напрямі «газ», рухається через регульовальний вентиль (15) крізь кернотримач Хаслера зі зразком породи. Тиск на вході та виході контролюється за допомогою високоточних датчиків тиску (13), також тиски можна регулювати дроселюванням за допомогою вентилів (14 та 15). Далі газ потрапляє із кернотримача через триходовий кран (16), що також знаходиться в положенні «газ» до масового витратоміра Omega (21). Якщо газ може містити залишки рідини, перед витратоміром встановлюється сепаратор-розділювач (20).

Вимірювання проникності по рідині чи дослідження впливу технологічних рідин проходить аналогічно, але в протилежному напрямку. За допомогою дозуючого насоса (18) рідина забирається з ємності (19) та через триходовий кран (16) у положенні «рідина» рухається крізь регульовальний вентиль (14) на

вході, керн в кенотримачі (10) та регулювальний вентиль (15) на виході до мірної ємності (22), при цьому триходовий кран (17) також перемикається в положення «рідина». Бічний (гірський) тиск керну забезпечується азотом через окремий редуктор високого тиску (25) та триходовий кран (23), а контролюється датчиком (24). Для забезпечення регулювання температури використовується датчик-контролер (12) та термоізолюючий чохол, в середині якого знаходиться нагрівач (11), який дозволяє нагрівати кернотримач до температури у 120 °С.

Так, наприклад, у лабораторних дослідженнях розчинення карбонатних гірських порід за допомогою глибокопроникних повільнодіючих кислотних розчинів [8] на установці проводяться дослідження порід та штучних кернів на пористість і проникність. Для визначення основних робочих характеристик розчинів досліджується вплив на фільтраційні особливості одного з найважливіших параметрів – температури. В якості взірців використовуються зразки керну з крупнозернистого піщаника. Зразки для цих досліджень очищені від карбонатів і глинистої складової, для забезпечення відсутності хімічних реакцій при прокачуванні розчинів органічних кислот. Експерименти полягають у послідовному прокачуванні крізь зразки досліджуваних розчинів, органічних кислот та окремих розчинників при температурах від 25 до 120 °С.

Наступним етапом експериментів є дослідження процесів реакції досліджуваних хімічних розчинів на штучних кернах при тисках до 40 бар та пластових температурах. Формування штучних кернів відбувається із карбонатної крихти, бентонітової глини, піску та цементу. Зразки формуються під тиском у вигляді циліндрів висотою та діаметром 30 мм при додаванні води. У результаті всі штучні зразки мають однаковий склад та проникність, яка залежить від тиску формування та кількості води. Дослідження дають можливість дослідити вплив на проникність розчинів в залежності від швидкості реакції при різних температурах.

Аналіз численних лабораторних та промислових досліджень [9-12] показує, що для розробки нових технологій, що стосуються удосконалення розробки родовищ, інтенсифікації видобування за рахунок хімічних впливів чи гідравлічного розриву пласта необхідно проведення досліджень, що максимально моделюють пластові умови та всі процеси, які там відбуваються.

Отже, для досліджень при пластових тисках та температурах розроблено унікальну фільтраційну систему НРНТ, яка призначена головним чином для визначення фільтраційно-ємнісних властивостей порід та досліджень впливу на породи різних методів і процесів буріння, розробки, експлуатації чи інтенсифікації видобутку флюїдів у пластових умовах (рис.2).



Рис. 2 Фільтраційна установка високого тиску



Головним елементом системи є кернотримач Хаслера, до якого завантажуються стандартні зразки керну гірських порід. Вони поміщаються у силіконову манжету, що дозволяє створювати тиск обжиму (бічний тиск) до 110 МПа та нагрівати зразок до температури 200°C. Установка оснащена двома насосами для прокачування крізь зразки гірських порід різноманітних, в тому числі агресивних рідин. Насос високого тиску з гідравлічними розділювачами призначений для створення тисків до 100 МПа та прокачування крізь зразки рідин з високими подачами (до 400 мл/хв). Прецизійний насос M480 HPLC працює з тисками до 40 МПа, але має дуже високу точність регулювання подачі рідини, що дозволяє відслідковувати мінімальні перепади тиску при фільтрації до 10 мл/хв.

Для створення пластової температури використовуються нагрівальні елементи, якими кернотримач та лінії подачі рідин нагріваються до температури у 200°C., а для зменшення тепловтрат кернотримач ззовні закривають теплоізоляційним кожухом. Для досліджень процесів розробки покладів установка оснащена також горизонтальним кернотримачем зі змінною

довжиною циліндричного корпусу, що дозволяє досліджувати набірні зразки кернів діаметром у 30 мм та довжиною до 600 мм. Всі елементи системи мають кислотостійке виконання, що дозволяє досліджувати будь які агресивні рідини.

Важливим елементом обладнання є його автоматизація, що стосується в першу чергу збору та аналізу даних. Датчики тиску, витратомір, ваги та інше контрольне обладнання з'єднано у загальну SCADA-систему, для моніторингу, контролю, аналізу та архівування даних за допомогою комп'ютерних систем.

Досліди по визначенню основних фільтраційно-ємнісних характеристик гірських порід, дослідження процесів розробки, а також процеси обробки зразків породи рідиною інтенсифікації здійснюються у стаціонарному або нестаціонарному режимах фільтрації. Процес фільтрації рідини чи газу через пористе середовище кернового матеріалу може бути описаний за допомогою лінійного закону фільтрації Дарсі. Фільтрація флюїдів під дією перепаду тиску здійснюється в осьовому напрямку, тобто має місце прямолінійно-паралельна фільтрація.

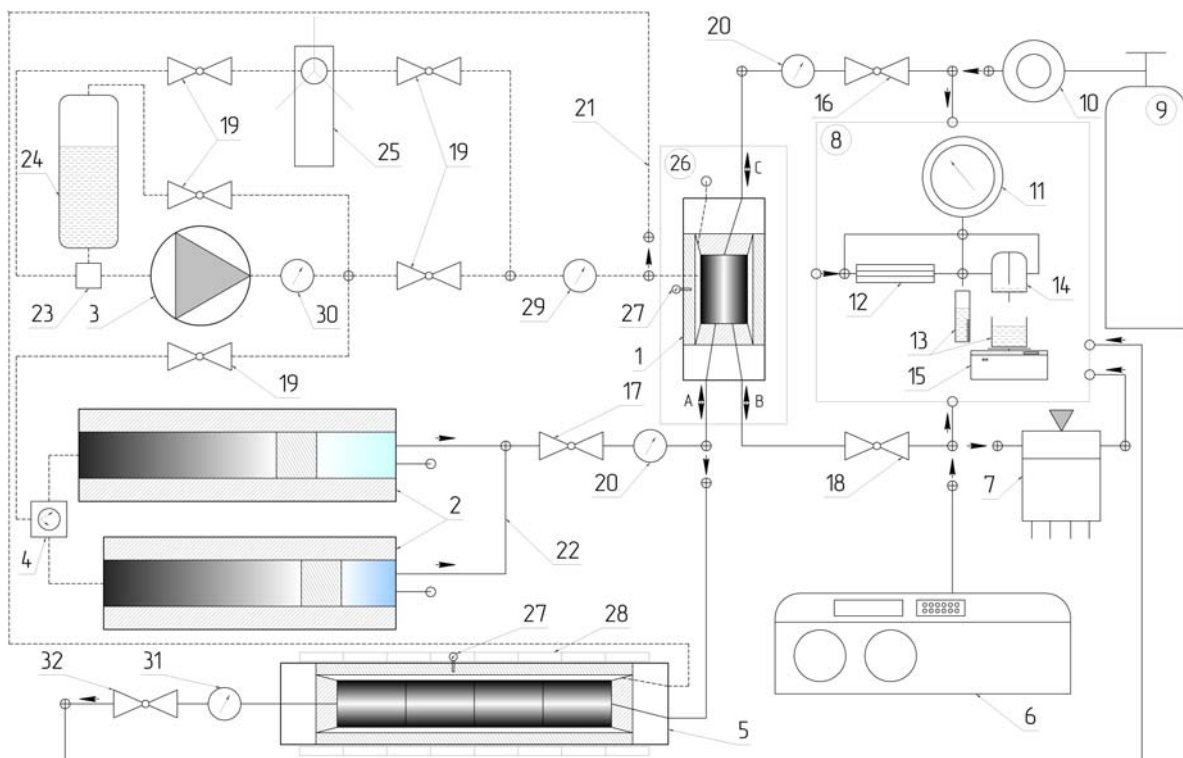


Рис. 3 Схема лабораторної системи високого тиску

До складу лабораторної установки високого тиску НРПТ (Рис. 3) для проведення фільтраційних досліджень входять: кернотримач Хаслера (1), що призначений для фіксації та всебічного рівномірного стискування зразка керну у силіконовій манжеті. Крізь керн під тиском фільтрується

рідина, що досліджується, яка нагнітається за допомогою преса-розділювача (2). Тиск у розділювачі створюється насосом високого тиску (3), який качає масло із ємності (24) через фільтр (23) до преса-розділювача (2), де витісняючий поршень виштовхує досліджувану рідину по

трубопроводам з робочою (досліджуваною) рідиною (22) до кернотримача (1 чи 5). За допомогою гідравлічного розділювача потоку (4) є можливість використання одночасно двох пресів розділювачів, які дають змогу нагнітати дві різні технологічні рідини що не змішуються у різних пропорціях. Насос (3) має систему захисту, а також гідравлічну та електронну системи керування, що дозволяють керувати тиском та подачею масла у систему, та створювати цим необхідні пропорції подачі досліджуваних рідин до кернотримача. При дослідженні процесів розробки використовується горизонтальний кернотримач (5), який завдяки своїй конструкції дозволяє досліджувати набірні зразки стандартних кернів довжиною до 600 мм. Для точної подачі невеликих обсягів технологічних рідин з тиском до 40 МПа використовується насос M480 HPLC (6), який приєднується до другого входу у кернотримач (1). Також, для підтримання тиску з високою точністю на вході чи виході у кернотримач використовується регулятор протитиску (7) із пневматичною системою регулювання, що дозволяє встановлювати точні значення депресії тиску у зразках керну.

При імітації процесів буріння є можливість прокачувати крізь нижню торцеву площину керну технологічних рідин: бурових, спеціальних та ін. Для цього через вхід (А) за допомогою преса-розділювача (2) нагнітається рідина, а до входу (В) приєднується регулятор тиску (7), яким задається необхідний тиск на нижню площину керну. До виходу (С) приєднується або подача азоту, для імітації тиску із пласта, або замірна лінія (8) для вимірювання об'ємів фільтрату.

Для імітації роботи пласта, процесів освоєння або для визначення проникності через вхід (С) та крізь зразок керну прокачується, як правило, азот із балону (9) через редуктор (10) при тисках до 15 МПа. Якщо ж є необхідність дослідження низьких проникностей, створюється тиск азоту до 40 МПа, застосовуючи спеціальний компресор високого тиску із балоном об'ємом 1 л.

Вимірювальний блок (8) використовується для визначення об'єму та маси флюїду, що проходить крізь зразки керну, та може бути приєднаний як до верхнього чи нижнього виходу вертикального кернотримача, так і до виходу горизонтального кернотримача. В залежності від рідини чи газу, що проходять крізь досліджувані зразки та умови дослідження вимірювальний блок може складатися із високоточного масового витратоміра OMEGA (11), холодильника (12), мірного циліндру (13), сепараційного циліндру (14) та мірної ємності на електронних вагах (15). На входах та виходах кернотримачів встановлено регулювальні вентилі (16,17,18,32) та високоточні датчики тиску (20,31).

Для створення бічного (гірського) тиску у кернотримачах застосовується гідравлічна система, що складається із запірної арматури (19), преса

(25), напірних масляних трубопроводів гідравлічної системи (21). Тиски у гідравлічній системі контролюються датчиками-контролерами (29,30). За допомогою преса або насоса високого тиску можливо створити тиск обжиму до 110 МПа.

Для нагрівання та підтримки заданої температури вертикальний кернотримач має термостатуючий нагрівальний кожух (26), який дозволяє нагрівати кернотримач та лінії нагнітання до температури 200 °С, контроль та регулювання температури відбувається за допомогою датчиків (27). Горизонтальний кернотримач для підтримання температури до 120 °С також обладнаний спеціальним термоізоляційним чохлам (28) із нагрівальними елементами.

За допомогою описаного лабораторного обладнання проводиться найбільш важлива складова досліджень гірських порід, пластових флюїдів та технологічних рідин – від підбору розчинів для хімічних обробок гірських порід до аналізу процесів буріння чи ефективності застосовуваних технологій розробки родовищ.

### Висновки

Дослідження наближені до пластових умов на зразках штучно створених гірських порід чи кернового матеріалу з реальних родовищ вуглеводнів дозволяють моделювати поведінку пластової системи у цих покладах та родовищах. Для вивчення процесів буріння, глушіння та освоєння свердловин, технологій розробки, ефективності методів інтенсифікації в умовах, наближених до реальних було створено лабораторне обладнання, що задовольняє вимогам проведення особливостей таких досліджень.

Лабораторна установка низького тиску дозволяє швидко та з високою точністю (клас точності датчиків тиску Siemens – 0,1) проводити дослідження на пористість та проникність, фільтрацію різних рідин крізь зразки при температурах до 120 °С. Завдяки використанню при дослідах лише стиснутого повітря чи азоту швидкість зміни зразків зростає у декілька разів у порівнянні з обладнанням де в якості робочої рідини застосовується технічна рідина.

Лабораторна система високого тиску для вивчення фільтраційно-ємнісних характеристик та процесів фільтрації є унікальним та, головне, універсальним обладнанням, що дозволяє виконувати широкий спектр досліджень. Установка має кислотостійке виконання усіх основних вузлів, що дозволяє вивчати будь які агресивні середовища. Автоматизація обладнання виконана на сучасному високому рівні, датчики тиску та витрати мають високі класи точності (0,1-0,25) для сучасного лабораторного обладнання, а SCADA-система дозволяє проводити процеси моніторингу, контролю, аналізу та архівування даних при виконанні досліджень. Використання двох кернотримачів дозволяє вивчати різноманітні процеси пов'язані з геологічним вивченням,

бурінням, хімічним впливом, розробкою та експлуатацією родовищ вуглеводнів. Вертикальний кернотримач має можливість крім звичайної фільтрації крізь зразок, досліджувати фільтрацію вздовж нижньої площини зразка з моніторингом тиску на іншому кінці керну, що є необхідним для дослідження процесів буріння. Для дослідження процесів заводнення при розробці або інших методів EOR/IOR використовується горизонтальний кернотримач із можливістю нарощування зразків кернів до 600 мм.

Створені дослідні системи вирізняються своєю універсальністю, адже завдяки обладнанню є можливість вивчати фільтраційні процеси, ефективність методів первинного та вторинного розкриття пластів, глушіння, інтенсифікації та підтримки пластового тиску, межі кондиційності покладів вуглеводнів, процеси розробки та експлуатації покладів нафти і газу.

Детальні лабораторні дослідження фільтраційних властивостей дозволяють уникати помилок при проектуванні свердловин, зменшити аварійність буріння, правильно підбирати розчини для первинного і вторинного розкриття пласта та бурити свердловини найбільш безпечними для колекторських властивостей способами, особливо на нових маловивчених площах. Вивчення ущільнених порід на предмет їх видобувних можливостей та способів інтенсифікації дає змогу ефективно розробляти поклади мінімальною кількістю свердловин та найбільш раціональними технологіями експлуатації, що дасть значний економічний ефект, враховуючи високу вартість спорудження глибоких видобувних свердловин.

#### Список літератури

1. Куровець І. М., Михайлов В. А., Зейкан О. Ю. та ін. (2014) *Нетрадиційні джерела вуглеводнів України: монографія у 8 книгах. Кн. I. Нетрадиційні джерела вуглеводнів: огляд проблеми* Київ: Ніка-центр, 208 с.
2. Вакарчук С. Г., Довжок Т. Є., Філюшкін К. К. та ін. (2014) *Перспективи освоєння ресурсів газу ущільнених порід у Східному нафтогазоносному регіоні України Кн. VI.* Київ: ТОВ «ВТС ПРИНТ», 208 с.
3. Вакарчук С.Г. Ресурсний потенціал нетрадиційних вуглеводнів ущільнених карбонатних порід турнейського ярусу ДДЗ // *Нафтогазова галузь України.* – 2015. – №5 – С. 46-49
4. Kristian Mogensen, Shehadeh Masalmeh, (2020) A review of EOR techniques for carbonate reservoirs in challenging geological settings, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Volume 195, 107889, ISSN 0920-4105, <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107889>
5. О.Л. Зімін, І.Г. Зезекало, Г.М. Бондар М.І. Євдошчук (2019) Перспективи розробки ущільнених карбонатних колекторів у межах Дніпровсько-Донецької западини *Нафтогазова галузь України, НАК Нафтогаз України* №2 14-18.
6. Huysang Yoo, Youngmin Kim, Wonsuk Lee, Jeonghwan Lee, An experimental study on acid-rock reaction kinetics using dolomite in carbonate acidizing, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Volume 168, 2018, Pages 478-494, ISSN 0920-4105, <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.05.041>.
7. Tan Peng, Jin Yan, Hou Bing, Zhou Yingcao, Zhang Ruxin, Chang Zhi, Fan Meng, Laboratory investigation of shale rock to identify fracture propagation in vertical direction to bedding,

*Journal of Geophysics and Engineering*, Volume 15, Issue 3, June 2018, Pages 696–706, <https://doi.org/10.1088/1742-2140/aaa5d6>

8. Зімін О.Л. Удосконалення кислотних розчинів для інтенсифікації ущільнених високотемпературних карбонатних колекторів. *Технологічний аудит та резерви виробництва* - № 6/2021.
9. Ali, M. T.; Nasr-El-Din, H. A. (2020) New Insights into Carbonate Matrix Acidizing Treatments: A Mathematical and Experimental Study *SPE JOURNAL* Volume: 25 Issue: 3 P: 1272-1284.
10. Esteves Ferreira, M., Rodrigues Del Grande, M., Neumann Barros Ferreira, R. et al. Full scale, microscopically resolved tomographies of sandstone and carbonate rocks augmented by experimental porosity and permeability values. *Sci Data* 10, 368 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41597-023-02259-z>
11. Z. Q. Fan, Z.-H. Jin, S. E. Johnson, Modelling petroleum migration through microcrack propagation in transversely isotropic source rocks, *Geophysical Journal International*, Volume 190, Issue 1, August 2012, Pages 179–187, <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2012.05516.x>
12. Ruspini, L. C., Øren, P. E., Berg, S., Masalmeh, S., Bultreys, T., Taberner, C., ... & Wilson, O. B. (2021). Multiscale digital rock analysis for complex rocks. *Transport in Porous Media*, 139(2), 301-325.

#### References (transliterated)

1. Kurovets' I. M., Mykhaylov V. A., Zeykan O. YU. ta in. (2014) *Netradytsiyni dzherela vuhlevodniv Ukrainy: monohrafiya u 8 knykhakh. Kn. I. Netradytsiyni dzherela vuhlevodniv: ohlyad problemy* Kyiv: Nika-tsent, 208 s.
2. Vakarchuk S. H., Dovzhok T. YE., Filyushkin K. K. ta in. (2014) *Perspektyvy osvoyennya resursiv hazu ushchil'nyenykh porid u Skhidnomu naftohazonosnomu rehioni Ukrainy* Kn. VI. Kyiv: TOV «VT-S PRYNT», 208 s.
3. Vakarchuk S.H. Resursnyy potentsial netradytsiynykh vuhlevodniv ushchil'nyenykh karbonatnykh porid turneys'koho yarusu DDZ // *Naftohazova haluz' Ukrainy.* – 2015. – №5 – С. 46-49
4. Kristian Mogensen, Shehadeh Masalmeh, (2020) A review of EOR techniques for carbonate reservoirs in challenging geological settings, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Volume 195, 107889, ISSN 0920-4105, <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107889>
5. O.L. Zimin, I.H. Zezekalo, H.M. Bondar M.I. Yevdoshchuk (2019) *Perspektyvy rozrobky ushchil'nyenykh karbonatnykh kolektoriv u mezhakh Dniprovsk'o-Donets'koyi zapadyny Naftohazova haluz' Ukrainy, NAK Naftohaz Ukrainy* №2 14-18.
6. Huysang Yoo, Youngmin Kim, Wonsuk Lee, Jeonghwan Lee, An experimental study on acid-rock reaction kinetics using dolomite in carbonate acidizing, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Volume 168, 2018, Pages 478-494, ISSN 0920-4105, <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.05.041>.
7. Tan Peng, Jin Yan, Hou Bing, Zhou Yingcao, Zhang Ruxin, Chang Zhi, Fan Meng, Laboratory investigation of shale rock to identify fracture propagation in vertical direction to bedding, *Journal of Geophysics and Engineering*, Volume 15, Issue 3, June 2018, Pages 696–706, <https://doi.org/10.1088/1742-2140/aaa5d6>
8. Zimin O.L. Udoskonalennya kyslotnykh rozchyniv dlya intenyfikatsiyi ushchil'nyenykh vysokotemperaturnykh karbonatnykh kolektoriv. *Tekhnolohichnyy audyt ta rezervy vyrobnytstva* - № 6/2021
9. Ali, M. T.; Nasr-El-Din, H. A. (2020) New Insights into Carbonate Matrix Acidizing Treatments: A Mathematical and Experimental Study *SPE JOURNAL* Volume: 25 Issue: 3 P: 1272-1284.
10. Esteves Ferreira, M., Rodrigues Del Grande, M., Neumann Barros Ferreira, R. et al. Full scale, microscopically resolved tomographies of sandstone and carbonate rocks augmented by experimental porosity and permeability values. *Sci Data* 10, 368 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41597-023-02259-z>
11. Z. Q. Fan, Z.-H. Jin, S. E. Johnson, Modelling petroleum migration through microcrack propagation in transversely isotropic source rocks, *Geophysical Journal International*, Volume 190, Issue

1, August 2012, Pages 179–187, <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2012.05516.x>

12. Ruspini, L. C., Øren, P. E., Berg, S., Masalmeh, S., Bultreys, T., Taberner, C., ... & Wilson, O. B. (2021). Multiscale

digital rock analysis for complex rocks. *Transport in Porous Media*, 139(2), 301-325.

#### **Відомості про авторів / About the Authors**

**Зімін Олег Леонідович (Zimin Oleh)** – аспірант кафедри нафтогазової інженерії та технологій Національного університету полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка, м. Полтава, Україна; +380 97 971 73 10; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9281-0462> ; [ziminoleg2@gmail.com](mailto:ziminoleg2@gmail.com)

**Зезекало Іван Гаврилович (Zezehalo Ivan)** – професор кафедри нафтогазової інженерії та технологій Національного університету полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка, м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9962-6905>; [2012.nadra@gmail.com](mailto:2012.nadra@gmail.com)



**К. М. ПАЛЄЄВА****АНАЛІЗ ПЕРСПЕКТИВ ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДІВ ВИЯВЛЕННЯ ВИТОКІВ ПРИРОДНОГО ГАЗУ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ МОНІТОРИНГУ АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ НА ОБ'ЄКТАХ ГТС**

Діяльність підприємств нафтогазової галузі, зокрема об'єктів газотранспортних систем (ГТС), супроводжується суттєвим антропогенним впливом на довкілля. Значного впливу зазнає саме атмосферне повітря, оскільки багато технологічних процесів супроводжується викидами природного газу (організованими, неорганізованими та аварійними) і, як наслідок, потраплянням в атмосферу суттєвої кількості летючих речовин, багато з яких є небезпечними та шкідливими.

Для виявлення витоків газу з елементів газотранспортних систем існує широкий діапазон методів. Способи класифікації методів напряму залежать від ознак, що покладені в основу їх розподілу. Однак недостатня визначеність класифікаційних ознак, їх «односторонність» не дозволяють в повному обсязі оцінити недоліки та переваги тих чи інших методів та засобів, а, отже, і можливість їх застосування для підвищення ефективності моніторингу атмосферного повітря на об'єктах ГТС з метою забезпечення екологічної безпеки.

Основними завданнями, що вирішуються в даній статті, є формулювання оптимальної з точки зору застосовності в системах екологічного моніторингу атмосферного повітря класифікації існуючих методів контролю наявності витоків газу; аналіз їх переваг та недоліків; обґрунтування доцільності та перспективності застосування даних засобів та методів для забезпечення постійного моніторингу за станом атмосферного повітря на об'єктах ГТС.

Запропоновано класифікацію методів та засобів контролю основу на рівні застосування технічних засобів, згідно якій усі методи поділені на органолептичні, апаратні та обчислювальні (програмно-математичні). За результатами аналізу даних груп визначено, що з точки зору перспектив застосування в системах моніторингу якості атмосферного повітря на об'єктах ГТС найбільше переваг мають апаратні засоби, а саме газоаналізатори.

**Ключові слова:** газотранспортні системи; атмосферні викиди, моніторинг, витокі, екологічна безпека.

**К. PALEYEVA****ANALYSIS OF THE PROSPECTS OF APPLICATION OF NATURAL GAS LEAK DETECTION METHODS TO INCREASE THE EFFICIENCY OF ATMOSPHERIC AIR MONITORING AT HTS FACILITIES**

The activities of the oil and gas industry enterprises, in particular the objects of gas transportation systems (GTS), are accompanied by a significant anthropogenic impact on the environment. The atmospheric air itself is significantly affected, since many technological processes are accompanied by emissions of natural gas (organized, unorganized and emergency) and, as a result, a significant amount of volatile substances, many of which are dangerous and harmful, enter the atmosphere.

There is a wide range of methods for detecting gas leaks from elements of gas transportation systems. Ways of classifying methods directly depend on the features that form the basis of their distribution. However, the insufficient definition of the classification features, their "one-sidedness" do not allow a full assessment of the shortcomings and advantages of certain methods and means, and, therefore, the possibility of their application to increase the effectiveness of atmospheric air monitoring at HTS facilities in order to ensure environmental safety.

The main tasks solved in this article are the formulation of the optimal classification of existing methods of controlling the presence of gas leaks in terms of applicability in environmental monitoring systems of atmospheric air; analysis of their advantages and disadvantages; substantiation of the expediency and perspective of using these means and methods to ensure constant monitoring of the state of atmospheric air at GTS facilities.

A classification of methods and means of control is proposed based on the level of application of technical means, according to which all methods are divided into organoleptic, hardware and computational (software-mathematical). According to the results of the analysis of the data of the groups, it was determined that, from the point of view of the prospects of application in the atmospheric air quality monitoring systems at the GTS facilities, hardware means, namely gas analyzers, have the most advantages.

**Key words:** gas transport systems; atmospheric emissions, monitoring, leaks, environmental safety.

**Вступ**

Діяльність підприємств нафтогазової галузі, зокрема об'єктів газотранспортних систем (ГТС), супроводжується суттєвим антропогенним впливом на довкілля. Значного впливу зазнає саме атмосферне повітря. Це пов'язано з певною специфікою цієї галузі, оскільки багато технологічних процесів супроводжується викидами природного газу в атмосферу.

Викиди природного газу при експлуатації об'єктів ГТС прийнято поділяти на [1]:

- організовані – викиди, що відбуваються через джерела визначеної геометричної форми;
- неорганізовані (так звані технічні втрати) – ненаправлені потоки газу, що виникають, наприклад, внаслідок порушень герметичності обладнання;
- викиди під час аварійних ситуацій.

Організовані викиди викликані певними технологічними особливостями роботи об'єктів та обладнання, а неорганізовані та аварійні – порушеннями в роботі газотранспортних систем.

Усі види викидів супроводжуються потраплянням суттєвої кількості летючих речовин в атмосферне повітря. Багато з цих речовин є небезпечними та шкідливими. Тому має місце негативний антропогенний вплив на довкілля. Окрім того усі викиди, особливо неорганізовані та аварійні, несуть загрозу виникнення пожежної та вибухонебезпеки [2].

Окрім екологічних наслідків витоків природного газу в атмосферу в процесі його транспортування споживачам, викликають також втрати товарного газу, а отже тягнуть за собою економічні втрати, як у вигляді недоотриманого прибутку, так і у вигляді штрафів за викиди.

Вплив витоків природного газу на атмосферне повітря на об'єктах ГТС робить актуальною задачу підвищення ефективності моніторингу атмосферного повітря на цих об'єктах з метою забезпечення екологічної безпеки. Це, в свою чергу, потребує аналізу існуючих методів виявлення витоків та визначення подальших шляхів їх удосконалення.

### **Аналіз існуючих методів виявлення несанкціонованих витоків газу з елементів ГТС**

Для виявлення витоків газу з елементів газотранспортних систем існує широкий діапазон методів. Способи класифікації методів на пряму залежать від ознак, що покладені в основу їх розподілу. Розглянемо приклади класифікацій методів виявлення несанкціонованих витоків газу з елементів ГТС.

За режимом роботи обладнання виділяють наступні методи:

- динамічні – контроль здійснюється із зупинкою трубопроводу;
- статичні – контроль здійснюється із зупинкою обладнання.

За періодичністю застосування розрізняють методи періодичного контролю (здійснюється через певні проміжки часу) і постійного контролю (здійснюється протягом усього періоду експлуатації трубопроводу).

За характером взаємодії із середовищем, що транспортується існують:

- активні методи (випромінювання сигналу в досліджуване середовище та прийняття у місті витоку);
- пасивні методи (фіксуються «шуми» витоків);
- методи непрямой дії (за результатами вимірювання параметрів вимірюваного середовища або властивостей транспортованої речовини);
- прямі методи (розташування обладнання безпосередньо в імовірних місцях витоків).

За конструктивним виконанням та умовами застосування засоби контролю поділяють на стаціонарні (вбудовані системи і прилади), пересувні та транспортовані по трубопроводу.

Деякі дослідники пропонують поділяти методи контролю на апаратні і програмні. Також застосовується класифікація на зовнішні, візуальні і внутрішні або обчислювальні методи.

#### **Постановка задачі**

Аналіз показує, що недостатня визначеність класифікаційних ознак, їх «однобічність» не дозволяють в повному обсязі оцінити недоліки та переваги тих чи інших методів та засобів, а отже і можливість їх застосування для підвищення ефективності моніторингу атмосферного повітря на об'єктах газотранспортних систем з метою забезпечення екологічної безпеки.

Основними завданнями даної статті є:

- формулювання оптимальної з точки зору мети дослідження класифікації існуючих методів контролю наявності витоків газу;
- аналіз переваг та недоліків існуючих методів контролю та засобів моніторингу наявності витоків природного газу;
- обґрунтування доцільності та перспективності застосування даних засобів та методів для забезпечення постійного моніторингу за станом атмосферного повітря на об'єктах ГТС.

### **Викладення основного матеріалу**

Для спрощення оцінки існуючих методів та засобів контролю за витоків газу в першу чергу слід визначитися з ознаками, що будуть покладені в основу застосовуваної класифікації. Це дозволить більш ретельно оцінити переваги та недоліки того чи іншого методу.

Оскільки метою роботи є підвищення екологічної безпеки на об'єктах ГТС шляхом визначення та наукового обґрунтування методів та апаратних засобів контролю стану атмосферного повітря, доцільно в основу класифікації методів та засобів контролю покласти рівень застосування технічних засобів. Згідно цій ознаці у даній роботі пропонується прийняти наступну класифікацію методів виявлення витоків газу: органолептичні, апаратні та обчислювальні (програмно-математичні).

Однак слід зауважити, що на практиці доволі не часто зустрічається застосування окремо лише одного типу методу виявлення витоків газу. Частіше відбувається комбінування будь-яких двох видів, а іноді бувають задіяні і комбінації з більшої кількості методів.

#### *Органолептичні методи виявлення витоків газу.*

До органолептичних методів слід віднести: фіксацію запаху; візуальний; за шумом (слуховий) тощо.

Визначення витоків газу шляхом фіксації запаху є найпростішим та найрозповсюдженішим. Однак, визначення витоків газу і наявності його в повітрі за допомогою нюху має ряд суттєвих недоліків.

По-перше, сам природний газ не має запаху. Для виявлення його наявності в повітрі за запахом до складу додаються одоранти – речовини, які мають різкий неприємний запах (наприклад, етилмеркаптан, який застосовується в Україні) [3]. Однак одоризація відбувається на виході з ГРС і природний газ, що транспортується по магістральних трубопроводах до ГРС, запаху не має. Окрім того, процесу одоризації в обов'язковому порядку підлягає лише газ, що поступає побутовим споживачам. Одоризація газу, що поступає в промислові підприємства, може не здійснюватися.

По-друге, іноді людина не відчуває запахи, згідно [4] такий стан характеризується як anosmia або втрата здатності відчувати запахи. Даний симптом викликаний ураженням рецепторів органів нюху й провідних шляхів нюхового аналізатора та буває як вродженим, так і супроводжує цілу низку захворювань, серед яких вірусні інфекції, хронічний гнійний синусит, енцефаліт, неврит, травми голови, пухлини мозку, хвороба Альцгеймера, інтоксикація різними хімічними речовинами (у тому числі під час хіміотерапії), алергічні реакції тощо. Особливу увагу слід звернути на те, що на даний час розлад нюху вважається одним з основних симптомів COVID-19 (кількість людей, у яких спостерігається даний симптом в середньому складає 50 % від загальної кількості усіх захворілих на коронавірусну інфекцію).

До цього методу також можна віднести методику патрулювання газопроводу з використанням спеціально тренованих собак. Однак для використання цього методу необхідно створення спеціальних служб і спеціальної підготовки персоналу [5].

Візуальний метод визначення витоків природного газу також набув широкого розповсюдження. До нього можна віднести вспінювання мильної емульсії, утворення наморозку або сніжної шуби, жовтіння трави влітку та бурого снігу взимку тощо [5]. Застосування цього методу, насамперед, потребує забезпечення певних умов (наявність мильного розчину, температурні умови, розташування об'єкту в зоровій зоні тощо).

Метод виявлення витоків, оснований на фіксації шуму, що з'являється під час виходу через отвори газу, що знаходиться під тиском, також потребує особливих умов: невеликої відстані до витoku, фізіологічних властивостей спостерігача (чутливість слуху), відсутності інших джерел шуму тощо [6].

Усі ці методи отримали своє розповсюдження завдяки своїй простоті. Але вони використовуються лише для фіксації факту несанкціонованого викиду газу і не дають змоги оцінити кількість газу в повітрі. Це, в свою чергу, робить неможливим визначення за допомогою цих методів екологічного впливу на довкілля.

#### *Математичні методи визначення витрат газу.*

Існує багато математичних методів розрахунку витрат газу в газотранспортних системах. Розглянемо лише деякі з них [7].

Чисельний метод, розроблений на основі математичних моделей для дослідження протікання газу в трубопроводах великої довжини, дозволяє шляхом застосування даних вимірювання параметрів потоку визначити координати витoku газу. Даний метод є модифікацією закону Ньютона для мінімізації функціоналу середньоквадратичного відхилення розрахункових параметрів від даних, отриманих шляхом вимірювання.

Об'ємно-балансовий метод контролю оснований на тому, що у разі наявності витoku, витрата на вході перевищує витрату на виході, а кількість газу в самій трубі зменшується. Для визначення витрат на кінцях контрольованої ділянки необхідно їх виміряти за допомогою високоточних витратомірів. Перевагами даного методу є можливість діагностування витоків на великих ділянках трубопроводу, а також невелика похибка вимірювань, обумовлена сучасним технічним розвитком засобів вимірювання витрати (близько 0,5-1 %). Серед недоліків цього методу можна зазначити неможливість визначити конкретну точку витoku, що, в свою чергу, призводить до додаткових витрат часу. З точки зору визначення антропогенного впливу, цей недолік має суттєве значення, оскільки зі збільшенням часу витoku збільшується концентрація газу в атмосферному повітрі. До того ж, цей метод можна застосовувати лише для лінійних ділянок газопроводу [8].

Метод змінного перепаду тиску на звужуючому пристрої (ЗП) отримав в останній час широке розповсюдження. Він полягає у вимірюванні перепаду тиску до і після звужуючого пристрою, встановленого в газовому потоці. Перевагами цього методу є низька попередня вартість, проста методика перевірки, відсутність рухомих частин, можливість вимірювання витрати в умовах високого тиску та широкого діапазону температур вимірюваного середовища, широкий діапазон типорозмірів вимірюваних газопроводів. Серед недоліків слід зазначити вузький динамічний діапазон, високу вартість експлуатації, низьку точність вимірювань, використання лише для певних ділянок газопроводів [9].

Метод виявлення витоків по аналізу профіля тиску оснований на моделюванні розподілу тиску вздовж трубопроводу і статистичному аналізі цього розподілу [7]. Витрата на ділянці трубопроводу після появи витоків порівняно з попередньою стає більше, а на наступній за контрольованою ділянці – навпаки стає менше. Відповідно перепад тиску на ділянці до місця витoku збільшується, а після витoku – зменшується, що призводить до появи злому в наведеному профілі тиску. Недоліками цього методу є те, що оскільки багато факторів викликають подібні прояви, даний метод може застосовуватися лише в стаціонарному режимі. Також цьому методу притаманна низька точність та наявність хибних спрацьовувань. На даний час використовується лише разом з іншими методами. Обмеженням цього методу також є те, що його можна застосовувати лише на ділянках газопроводів без відборів газу, що робить неможливим застосування його на газопроводах, прокладених у населених пунктах.

Спеціалісти ПАТ «Іванофранківськгаз» [10] запропонували метод, що передбачає зміну тиску газу у досліджуваній ділянці мережі, так званий «метод зміни тиску». Вимірювання витрати здійснюється за допомогою мобільного витратомірного комплексу (МВК). Застосування методу дає змогу виявити витoki у окремих ділянках газорозподільних мереж та виконувати контроль об'єму витоків. Запропонований метод можна ефективно застосовувати в мережах середнього тиску незалежно від геологічних умов прокладання. При цьому істотною перевагою цього методу порівняно із іншими є можливість його застосування без припинення газопостачання. Застосування методу в мережах низького тиску технологічно частково обмежено. Недоліком є те, що вимірювання слід проводити для невеликого інтервалу часу (або за відключення споживачів у випадку з мережами низького тиску), оскільки повинна виконуватися умова щодо постійного об'єму відбору газу споживачами.

Не можливо не зазначити такий вид оцінки кількості витоків, як статистичний аналіз інформації, зокрема щодо аварій в газовій галузі. Аналіз показників ризику і надійності роботи газотранспортної системи дозволяє приймати обґрунтовані рішення в процесі проектування,

експлуатації, ремонту та обслуговування об'єктів нафтогазової інфраструктури і планувати заходи з підвищення їх надійності та безпечності, у тому числі й екологічної.

Можна зробити висновок, що математичні методи дозволяють визначати витoki газу навіть без наявності прямої інформації. Але ці методи зазвичай все ж таки ґрунтуються на даних, отриманих на основі вимірювань із застосуванням апаратних засобів, а отже є лише допоміжними. Також вимірюється саме втрата газу в системі, причому зазвичай без урахування умов режиму роботи ГТС (наприклад, повноти її завантаження), що, в свою чергу може призвести до похибок в розрахунках величиною до 30 % [16]. Тому є доцільним безпосередньо досліджувати стан саме атмосферного повітря, що також дозволить врахувати більше умов впливу (склад газу, попередній стан повітря тощо).

*Апаратні методи виявлення витоків газу.*

Визначення витоків газу з елементів газотранспортних систем є доволі складною задачею, яка ускладнюється значними технічними труднощами. Однак за останні роки було запропоновано багато сучасних апаратних методів виявлення витоків на газопроводах. Технічні засоби, використовувані для вирішення цієї задачі, відрізняються за багатьма параметрами: принципом дії пристрою, чутливістю, галуззю застосування, фізичними явищами, покладеними в основу роботи, локалізацією діагностування тощо. Порівняно з органолептичними, апаратні засоби є більш точними і надійними.

Можна визначити наступні основні групи апаратних методів виявлення витоків газу [5, 9]: акустичні; ультразвукові; оптичні; лазерні; радіолокаційні; тепловізійні; спектральні; механічні методи на основі витратомірів; газоаналізатори тощо.

Використання акустичних методів моніторингу є основним напрямком в галузі контролю за станом газопроводів провідних компаній галузі. Акустичні методи використовують шум або вібрацію, яка виникає в результаті раптового падіння тиску, щоб виявити можливі витoki [9]. Перевагами цього методу є те, що метод не потребує виведення системи з роботи для встановлення та налаштування датчиків. Також цьому методу притаманні висока чутливість, малий час виявлення витoku і висока точність місця витoku. Недоліком є те, що він може застосовуватися лише на лінійній частині магістральних газопроводів та потребує прямого доступу до трубопроводу. Також існує проблема впливу фонового шуму та перешкод, які можуть замаскувати сигнал витoku, а також імовірність накладання сигналів від декількох витоків, що може призвести до невірних обчислень місцезнаходження та величини витoku [10]. Окремо слід зазначити неможливість визначення кількісної складової витoku.

В останній час широке розповсюдження отримує метод вимірювання витрати за допомогою ультразвукових витратомірів. Він оснований на явищі

зсуву звукового коливання рухомих середовищем. Перевагами цього методу є відсутність перепаду тиску, висока швидкість та відсутність рухомих елементів. Також для контролю горизонтальних і прямих ділянок газопроводу ультразвуковий сканер можна застосовувати шляхом встановлення його на різноманітні роботи. Основними недоліками цього методу є залежність власної швидкості ультразвукових коливань від фізико-хімічних властивостей вимірюваного середовища та певна неточність вимірювань за рахунок усереднення швидкості потоку не вздовж перерізу труби, а вздовж ультразвукового пучка. Спроби підвищення точності витратоміру значно ускладнюють та здорожчують цей метод [5].

Оптичні методи виявлення витоків з газопроводу можна умовно поділити на дві групи: активні і пасивні. Активні методи характеризуються обов'язковою наявністю джерела випромінювання. Як приймач випромінювання використовуються різні типи детекторів: напівпровідникові, фотопомножуючі, оптико-акустичні та інші. Для реалізації пасивних оптичних методів джерело випромінювання непотрібне. Однак недоліком цих методів є висока енергозатратність, висока вартість монтажу обладнання, ймовірність помилкового спрацювання [5].

Лазерні методи визначення місця та величини витoku газів за принципом дії аналогічні оптичним і засновані на опроміненні місцевості високоенергетичним (лазерним) випромінювання. Основним елементом лазерного приладу для виявлення витоків метану є діодний лазер з переналаштовуваною частотою. Оскільки метан добре поглинає інфрачервоне випромінювання на довжині хвилі 1,65 мкм, налаштування діодного лазера здійснюється на випромінювання саме в цьому спектральному діапазоні. Відстань ефективної дії дистанційного лазерного детектора витоків газу для деяких моделей складає до 250 м [5].

Також існує лазерний метод визначення витоків газу, при якому під час опромінення місцевості використовується одночасно два лазери з різними довжинами хвиль. Довжина хвилі опромінення першого лазера обирається такою, щоб вона потрапила в діапазон поглинання природного газу. Довжина хвилі другого лазера обирається навпаки такою, при якій лазерне випромінювання майже не поглинається природним газом. Аналіз інтенсивності відбитого від поверхні землі лазерного випромінювання двох лазерів з різними довжинами хвиль дозволяє визначити місце та величину витоків природного газу з трубопроводу. Основними перевагами цього методу є можливість дистанційної роботи, висока чутливість детекторів, можливість виявлення загазованості крізь скло, широка номенклатура типорозмірів та конструктивного виконання як самих лазерних детекторів, так і пов'язаних з ними елементів і приладів. Однак дані прилади мають низку недоліків, зокрема не дуже



високу точність вимірювань, складність налаштування, високу вартість системи, малий термін експлуатації, потребу в спеціальній підготовці персоналу [5].

Існує також компактний (переносний) лазерний детектор метану. Цей прилад має високу ефективність виявлення витоків газу. Його перевагами відносно інших моделей лазерних детекторів є висока чутливість до метану, мобільність, значно менша вартість.

Радіолокаційний метод. Даний метод визначення місць та вимірювання концентрації витоків газу з елементів газотранспортних систем за принципом дії аналогічний лазерному, тільки для опромінювання зони дослідження використовується радіовипромінювання. Даний метод знайшов своє застосування для визначення потужності і величини витоків природного газу, а також для виявлення потенційно небезпечних ділянок газопроводів. Недоліки: системи, що працюють на основі даного методу, мають низький термін експлуатації та високу імовірність помилкового спрацювання [5].

Тепловізійні методи. Метод, що використовується для визначення витоків з підземних газопроводів, ґрунтується на тому, що температура газу, який транспортується трубопроводом, завжди вища за температуру ґрунту. Тому у разі виникнення витoku відбуватиметься нагрівання ґрунту. Визначення місця витoku здійснюється шляхом аналізу теплового поля випромінювання земної поверхні за допомогою тепловізорів. Даний метод може використовуватися як для мобільних лабораторій, так і для аерозйомки в режимі безперервного сканування. Недоліками цього методу є складність налаштування та висока вартість. До того ж він може застосовуватися тільки для підземних газопроводів [5].

Для виявлення і візуалізації витоків газу з наземних елементів газотранспортних систем також використовується портативна ІЧ-камера (тепловізор). Принцип роботи даного методу також використовує властивість метану поглинати інфрачервоне випромінювання на певній довжині хвилі. Серед переваг цього методу слід зазначити його наочність, чутливість до витоків, достатню відстань дії. Недоліками є неможливість визначення загазованості в замкненому об'ємі (приміщення, колодязь тощо), пов'язану з необхідністю наявності зони підвищеної концентрації на загальному фоні; потреба у високій кваліфікації працівника та досвіду роботи з приладом, неможливість вимірювання кількості викиду.

Спектральні методи. При застосуванні цих методів опромінення території не використовується, тобто даний метод є пасивним. Метод спектрального сканування базується на використанні спектрометрів та інтерферометрів (у тому числі Фур'є-інтерферометра) для отримання та подальшої інтерпретації спектрів теплового інфрачервоного випромінювання в умовах безхмарної атмосфери. Дослідження місцевості на наявність місць витоків та

визначення їх величини виконується з використанням літальних апаратів та орбітальних супутників. Даний метод можна застосовувати як для підземних, так і для наземних елементів газотранспортних систем. До того ж слід зазначити його наочність. Однак, безумовними недоліками цього методу є висока вартість та складність застосування обладнання [5].

Механічні методи із застосуванням витратомірів. Існують різні типи витратомірів. Розглянемо деякі, найбільш розповсюджені з них:

– тахометричні витратоміри: принцип дії оснований на залежності швидкості обертань перетворювача, який встановлено в газопроводів, від витрати газу; перевагами цих приладів є швидкодія, великий діапазон вимірювань та невисока похибка; недоліками є знос опор та наявність рухомих елементів, можливість застосування методу лише на деяких скидних елементах газопроводів;

– теплові витратоміри: призначені для вимірювання витрати речовини, яка проходить через даний переріз за одиницю часу, вимірювання швидкості потоку рідини або газу базується для даного типу витратомірів на ефекті переносу рухомих середовищем тепла від нагрітого тіла; використовуються зазвичай для вимірювання малих витоків у замкненому об'ємі (наприклад, продувочні й скидальні свічки, фланцеві з'єднання, засувки, крани й інші елементи зовнішніх газопроводів); характеризуються високою точністю, достатньо широким діапазоном вимірювань і відсутністю необхідності під час вимірювань враховувати тиск і температуру; разом з тим, дані витратоміри мають високу вартість, дуже часто потребують технологічного програмування вимірювального блоку під конкретні параметри газу і умов вимірювання. Також слід зазначити, що вимірювання за допомогою теплових витратомірів виконується шляхом занурення чутливого елемента в трубопровід [12].

Газоаналізатори. Існує широка номенклатура типів і конструкцій газоаналізаторів, в основу їх класифікації покладені різні параметри, зокрема фізичні або хімічні реакції, що виникають при появі газу в повітрі, що контролюється; призначення; ступінь автоматизації; тип контрольованого газу; спосіб встановлення тощо. За призначенням датчики контролю загазованості поділяться на два основних види: побутові й промислові. Зазвичай сигналізатори побутового призначення покликані реагувати на порогове (встановлене) значення концентрації газу в повітрі, натомість основними задачами промислових сигналізаторів є вимірювання та відображення показників загазованості повітря.

За способом встановлення газові сигналізатори поділяються на стаціонарні та переносні. Живлення стаціонарних датчиків здійснюється від електричної мережі, переносних (мобільних) – від автономного джерела живлення (вбудованого акумулятора), тому місця їх застосування, на відміну від стаціонарних сигналізаторів, не обмежені з точки зору підключення до джерела живлення. Тому мобільні газоаналізатори

широко використовуються для організації патрулювання об'єктів газотранспортних систем згідно графіку або під час прибуття ремонтної бригади на місце імовірної аварії. Недоліком цього методу можна вважати необхідність періодичного калібрування та неможливість безперервного отримання інформації щодо наявності та концентрації природного газу у повітрі.

За ступенем автоматизації газоаналізатори можна поділити на автоматичної (датчики загазованості) та ручної дії. Серед ручних найчастіше розповсюджені абсорбційні газоаналізатори, у яких компоненти газової суміші послідовно поглинаються різноманітними реагентами. Автоматичні газоаналізатори вимірюють будь-яку фізичну або фізико-хімічну характеристику газової суміші або її окремих компонентів безперервно. Широке застосування у якості газоаналізаторів отримали датчики загазованості – це високоточні вимірювальні прилади, що використовуються під час безперервного автоматичного контролю кількості газів, що містяться в повітрі. Найчастіше газові датчики встановлюють в місцях, де відсутній постійний контроль за газовим обладнанням, або в силу розташування його в місцях ускладненого доступу (наприклад, на висоті), або в силу неможливості безперервного контролю за обладнанням.

З точки зору моніторингу якості атмосферного повітря на об'єктах ГТС найбільш перспективним є застосування саме газоаналізаторів. Однак з огляду на широку номенклатуру необхідно чітко сформулювати критерії та вимоги щодо застосовуваності тих чи інших їх типів.

### Висновки.

1. Для виявлення витоків газу з елементів ГТС існує широкий діапазон методів. Способи класифікації методів напряму залежать від ознак, що покладені в основу їх розподілу.

2. Недостатня визначеність класифікаційних ознак, їх «однобічність» не дозволяють в повному об'ємі оцінити недоліки та переваги тих чи інших методів та засобів, а отже і можливість їх застосування для підвищення ефективності моніторингу атмосферного повітря на об'єктах ГТС з метою забезпечення екологічної безпеки.

3. Запропонована класифікація методів виявлення витоків газу за рівнем застосування технічних засобів: органолептичні, апаратні та обчислювальні (програмно-математичні).

4. Органолептичні методи погано піддаються статистичній обробці і не дозволяють отримати кількісні результати, тобто визначити кількість природного газу, що потрапить у повітря у разі витоку.

5. Математичні методи ґрунтуються лише на непрямій інформації і не дозволяють здійснювати постійний моніторинг стану атмосферного повітря на об'єктах ГТС. Можуть застосовуватися як допоміжний інструмент визначення якості атмосферного повітря.

6. За результатами аналізу за запропонованою класифікацією можна зробити висновок, що найбільш зручними для оптимізації є саме апаратні методи та засоби. Основною їх перевагою є отримання кількісних характеристик досліджуваних параметрів.

7. З точки зору моніторингу якості атмосферного повітря на об'єктах ГТС найбільш перспективним є застосування саме газоаналізаторів. Однак з огляду на широку номенклатуру необхідно чітко сформулювати критерії та вимоги щодо застосовуваності тих чи інших їх типів.

### Список літератури

1. Бабаджанова О., Павлюк Ю., Сукач Ю. (2019). Фактори, що визначають пожежну небезпеку лінійної частини магістрального трубопроводу. *Пожежна безпека*. 2019. № 18. С. 27–34.
2. Kotukh V, Varlamov Y, Palieieva K, Plinskyi O. Solution of the Problem of Operational Reliability and Environmental Safety of Transport Pipeline Systems. *MSF*. 2021. № 1038. P. 393–400.
3. Товариство з обмеженою відповідальністю «Оператор ГТС України». URL: <https://tsoua.com/news/avtomatyzuyemo-proces-odoryzacziyi-gazu-dlya-bezpeky-spozhyvachiv/>
4. Аносмія // Велика українська енциклопедія. URL: <https://vue.gov.ua/Аносмія>
5. Вакалюк Я. І., Карпаш О. М. Вибір методу визначення місць витоків газу з підземних газопроводів. *Методи та прилади контролю якості*. 2013. № 1. С. 55–63.
6. Яворський А. В., Карпаш О. М., Клюк Б. О. та ін. Підготовка персоналу газотранспортних компаній для пошуку витоків та визначення втрат природного газу. *Нафтова і газова промисловість*. 2010. № 5. С. 41–45.
7. Грудз В. Я., Грудз Я. В., Дрінь Н. Я., Стасюк Р. Б. Дослідження процесу витікання газу з газопроводу. *Журнал енергетики вуглеводнів*. Івано-Франківськ. 2014. № 2. С. 103–107.
8. Чернов, Б. О., Коваль, В. І. Матеріальний баланс газоконденсатних покладів. *Prospecting and Development of Oil and Gas Fields*. 2021. № 2(43). С. 134–142.
9. Manekiya M. H., Arulmozhivarman P. Leakage detection and estimation using IR thermography. In *Proceedings of the 2016 International Conference on Communication and Signal Processing (ICCSP)*. Melmaruvathur. India. IEEE : Piscataway. NJ, USA. 2016. P. 1516-1519.
10. Дорошенко Ю. І., Михалків В. Б. Моделювання нестационарних процесів у системах газопостачання населених пунктів. *Науковий вісник Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу*. 2010. № 3. С. 116–124.
11. Mokhtab S., Poe W. A.; Mak J. Y. Raw Gas Transmission. In *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing. Gulf Professional Publishing* : Waltham, MA, USA. 2012. P. 103-176.
12. Петришин І. С. Алгоритм досліджень та контролю метрологічних характеристик робочих еталонів об'єму газу. *Методи та прилади контролю якості*. 2001. № 7. С. 97–99.
13. Виявлення витоків (втрат) природного газу в газорозподільній мережі з використанням мобільного витратовимірювального комплексу: СОУ 40.2-20077720-040:2011. Київ : НАК «Нафтогаз України», 2011.
14. Заміховський Л. М., Штаєр Л. О. Метод виявлення витоків з трубопроводу при односторонньому доступі до середовища транспортування. *Нафтогазова енергетика*. 2007. № 2. С. 59–62.
15. Грудз В. Я., Грудз Я. В., Фейчук В. В. та ін. Математичне моделювання фільтрації газу в ґрунт внаслідок виникнення малих витоків у газопроводі. *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*. 2011. № 3. С. 66–69.
16. Грудз В. Я., Грудз Я. В., Іванов О. В., Підлуський В. П., Туровський О. А., Сухарський Б. М. Діагностування аварійних витоків з лінійної частини газотранспортних систем в умовах їх неповного завантаження. *Науковий вісник Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу*. 2023. № 1 (54). С. 31–35.

## References (transliterated)

1. O. Babadzhanova, Yu. Pavlyuk, Yu. Sukach (2019). Factors determining the fire hazard of the linear part of the main pipeline. *Fire Security*. 2019. No. 18. P. 27–34.
2. Kotukh V, Varlamov Y, Palieieva K, Ilinskyi O. Solution of the Problem of Operational Reliability and Environmental Safety of Transport Pipeline Systems. *MSF*. 2021. № 1038. P. 393–400.
3. Gas Transmission System Operator of Ukraine, Limited Liability Company. URL: <https://tsoua.com/news/avtomatyzuyemoproczes-odoryzacziyi-gazu-dlya-bezpeky-spozhyvachiv/>
4. Anosmia Great Ukrainian encyclopedia. URL: <https://vue.gov.ua/Аносмія>.
5. Vakalyuk Ya. I., Karpash O. M. Selection of the method of determining the places of gas leaks from underground gas pipelines. *Quality control methods and devices*. 2013. № 1. P. 55-63.
6. Yavorsky A. V., Karpash O. M., Klyuk B. O. and others. Training of personnel of gas transport companies to search for leaks and determine losses of natural gas. *Oil and gas industry*. 2010. No. 5. P. 41-45.
7. Grudz V. Ya., Grudz Ya. V., Drin N. Ya., Stasyuk R. B. Study of the process of gas leakage from a gas pipeline. *Hydrocarbons Energy Journal. Ivano-Frankivsk*. 2014. No. 2. P.103-107.
8. Chernov, B. O., Koval, V. I. Material balance of gas condensate deposits. *Prospecting and Development of Oil and Gas Fields*. 2021. No. 2(43). P. 134–142.
9. Manekiya M. H., Arulmozhivarman P. Leakage detection and estimation using IR thermography. *In Proceedings of the 2016 International Conference on Communication and Signal Processing (ICCSP)*. Melmaruvathur. India. IEEE : Piscataway. NJ, USA. 2016. P. 1516-1519.
10. Doroshenko Yu. I., Mikhalkiv V. B. Modeling of non-stationary processes in gas supply systems of populated areas. *Scientific Bulletin of the Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas*. 2010. No. 3. P. 116-124.
11. Mokhatab S., Poe W. A.; Mak J. Y. Raw Gas Transmission. In *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing. Gulf Professional Publishing* : Waltham, MA, USA. 2012. P. 103-176.
12. Petryshyn I. S. Algorithm of research and control of metrological characteristics of working standards of gas volume. *Quality control methods and devices*. 2001. No. 7. P. 97-99.
13. Detection of leaks (losses) of natural gas in the gas distribution network using a mobile flow measurement complex: SOU 40.2-20077720-040:2011. Kyiv: Naftogaz of Ukraine, 2011.
14. Zamikhovskiy L.M., Shtayer L.O. The method of detecting leaks from the pipeline with one-way access to the transportation medium. *Oil and gas energy*. 2007. No. 2. P. 59-62.
15. Grudz V. Ya., Grudz Ya. V., Feychuk V. V. and others. Mathematical modeling of gas filtration into the soil due to the occurrence of small leaks in the gas pipeline. *Exploration and development of oil and gas fields*. 2011. No. 3. P. 66-69.
16. Grudz V. Ya., Grudz Ya. V., Ivanov O. V., Pidluskyi V. P., Turovskiy O. A., Sukharskyi B. M. Diagnosis of emergency leaks from the linear part of gas transportation systems under conditions of incomplete loading. *Scientific Bulletin of the Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas*. 2023. No. 1 (54). P. 31-35.

Надійшла (received) 31.03.2024

## Відомості про авторів / About the Authirs

**Палєєва Катерина Миколаївна (Paleyeva Kateryna)** – старший викладач кафедри нафтогазової інженерії і технологій Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7588-8292>; e-mail: [KAT.81P@gmail.com](mailto:KAT.81P@gmail.com)

**М. Т. МАЛАФАЄВ, О. О. ГАПОНОВА, І. В. РЯБОВА**

### ОСОБЛИВОСТІ ФАЗОВИХ ДІАГРАМ ДВОЧАСТОТНОГО МАЯТНИКА В ЯН - ТЕЛЛЕРІВСЬКОМУ ПОТЕНЦІАЛІ ТА ТЕПЛОЄМНІСТЬ ВОДИ

Проведено моделювання обертельних коливань молекули води із допомогою моделі двочастотного маятника у простому Ян-Теллерівському потенціалі (ЯТП), що має мінімум потенціалу при певному куті відхилення маятника від осі (куту вигину міжмолекулярного водневого зв'язку молекули води). Встановлено, що за малих початкових швидкостей в даному потенціалі спостерігається новий тип коливань – поперечні коливання маятника у круговому жолобі ЯТП, при середніх швидкостях – двочастотні незалежні коливання (НК) по двох осях і за великих – еліпсоподібні коливання (ЕПК) на одній частоті. У роботі розглянуті фазові діаграми (ФД) та змішані ФД (ЗФД) за двома координатами для цих двовимірних коливань. Показано значну відмінність даних діаграм у ЯТП від стандартних ФД. Виявлено появу додаткових еліпсів, петель та хвиль на ФД внаслідок появи поперечних коливань у жолобі ЯТП. Для отримання еліпсів на фазових діаграмах від усіх поперечних коливань маятника запропоновано для аналізу коливань побудову ФД від радіусу (ФДР). Показано, що еліпси на ФДР для поперечних коливань маятника добре спостерігаються за малих початкових швидкостей, а для середніх і великих швидкостей поперечні коливання не виділяються незалежно з загальної швидкості. Наявність стійких поперечних коливань у жолобі ЯТП для обертельних коливань атомів водню молекул води навколо осей міжмолекулярних зв'язків можна розглядати як нові ступені свободи для її нових колективізованих поперечних коливань у цьому потенціалі. Їх існування може вести до пояснення наявності вкладу цих нових мод коливань у величину аномально великої теплоємності води в рідкій фазі. Однак, для наявності таких нових ступенів свободи для поперечних коливань молекул води необхідно, щоб їх коливання завжди проходили в області «малих» швидкостей – у жолобі ЯТП. Для цього необхідно збільшення цієї області коливань, щоб величина максимуму потенціалу на міжмолекулярній осі зв'язку була велика. Це має забезпечити наявність поперечних обертельних коливань у жолобі ЯТП для молекул води у рідкій фазі для всієї області її температур існування.

**Ключові слова:** молекула води, Ян-Теллерівський потенціал, поперечні коливання, фазові діаграми, теплоємність води.

**N. T. MALAFAYEV, O. O. GAPONOVA, I. V. RIABOVA**

### FEATURES OF PHASE DIAGRAMS OF A TWO-FREQUENCY PENDULUM IN JAN - TELLER POTENTIAL AND HEAT CAPACITY OF WATER

A simulation of rotational vibrations of a water molecule was carried out using a model of a two-frequency pendulum in a simple Jahn-Teller potential (JTP), which has a minimum potential at a certain angle of deviation of the pendulum from the axis (the bending angle of the intermolecular hydrogen bond of the water molecule). It has been established that at low initial speeds for a given potential a new type of oscillations is observed - transverse oscillations of the pendulum inside the circular gutter JTP, at medium speeds - two-frequency independent oscillations (IO) along two axes, and at large ones - ellipse-like oscillations (ELO) at a single frequency. The work examines phase diagrams (PD) and mixed PD (MPD) in two coordinates for these two-dimensional oscillations. A significant difference between these diagrams in the JTP and standard PD is shown. The appearance of additional ellipses, loops and waves on the PD due to the appearance of transverse vibrations in the nuclear fuel gutter was discovered. To obtain ellipses in phase diagrams from all transverse oscillations of the pendulum, it is proposed to construct a PD versus radius (PDR) for the oscillation trajectory. It is shown that ellipses on the PDR for transverse oscillations of the pendulum are clearly observed at low initial speeds, but for medium and high speeds the transverse part of speed is not independently distinguished from the total speed. The presence of stable transverse vibrations in the JTP gutter for rotational vibrations of hydrogen atoms of water molecules around the axes of intermolecular bonds can be considered as new degrees of freedom for its new collectivized transverse vibrations in this potential. Their existence may lead to an explanation for the contribution of these types of oscillations to the anomalously large heat capacity of water in the liquid phase. However, for the presence of such new degrees of freedom for transverse vibrations of water molecules, it is necessary that their vibrations always take place in the region of "small" velocities - in the JTP gutter. To do this, it is necessary to increase this range of vibrations so that the maximum value of the potential on the axis of the intermolecular bond would be large. This should ensure the existence of transverse rotational oscillations in the JTP gutter for water molecules in all liquid phase temperatures.

**Key words:** water molecule, Jahn-Teller potential, transverse vibrations, phase diagrams, heat capacity of water.

**Вступ.** Головною особливістю взаємодій молекул у рідкій воді є те, що їх міжмолекулярні водневі зв'язки вигнуті [1]. У роботі [2] було показано, що вигини водневих зв'язків між молекулами води є не випадковими та хаотичними [3], і що вони обумовлені появою в рідкій воді великої кількості нових колективізованих обертельних («лібраційних») [1] коливань її молекул. Для пояснення природи вигинів водневих зв'язків має бути залучена фундаментальна теорія ефекту Яна - Теллера (ЕЯТ) [4], що розглядає причини нестійкості лінійних конфігурацій атомів та молекул, вплив коливань атомів і молекул на властивості речовини та на фазові перетворення у ньому. Застосування теорії ЕЯТ до взаємодій молекул у рідкій воді дозволяє пояснити причини багатьох аномалій її властивостей [1, 2]. Для розуміння природи аномально великої теплоємності води

необхідно, зокрема, докладніше розглянути особливості обертельних коливань її молекул у новому потенціалі – ЯТП, та особливості їх ФД.

**Огляд літератури.** При поясненні особливостей багатьох властивостей води широко застосовують двокомпонентну теорію води. Властивості води поблизу температури 0 °C визначають як суму властивостей двох компонент води. Проте ця модель, на жаль, не дає відповіді на природу великої теплоємності води. В ній передбачається наявність великого конфігураційного вкладу до неї [1], не пояснюючи чітко його реальну фізичну природу.

Відповідно до цієї теорії [1, 5] нижче 320K у воді з'являється "вода низької густини" (ВНГ), яка при охолодженні нижче температури 277 K = 4 °C веде до зростання її об'єму. При переохолодженні вся вода поступово перетворюється на ВНГ,



склується та перетворюється на аморфний лід поблизу 230 К [5]. За цієї температури спостерігається гострий максимум для її теплоємності  $C_p$ . Цей максимум можна розрахувати з конфігураційної ентропії води [6] або отримати експериментально [5]. Встановлено, що вода в нанопорах розміром 1...2 нм замерзає лише поблизу температури 210 К. При цьому в'язкість води перед цим зростає, а дифузія зменшується на три порядки, а теплоємність вище 0 °С для неї стає втричі меншою, ніж у звичайної об'ємної води та меншою, ніж у льоду при 0 °С, зате відповідає закону Дюлонга та Пті для теплоємності. Якщо застосування теорії ЕЯТ [2] дозволяло вдвічі збільшити кількість ступенів свободи молекул, порівняно з цим законом за рахунок появи їх обертальних коливань, то збільшення їх втричі вимагає додаткового пошуку можливості існування нових ступенів свободи для молекул води та визначення їхньої природи.

Для комп'ютерного моделювання взаємодій молекул води при обертальних коливаннях була застосована модель двочастотного маятника [7]. Однак для отримання вірної картини коливань необхідно проведення моделювання коливань маятника не в стандартному силовому потенціалі з мінімумом потенціалу на осі маятника (осі зв'язку молекули) [1, 8], а в Ян - Теллерівському потенціалі (ЯТП). Цей ЯТП має мінімум потенціалу при деякому відхиленні маятника від осі коливань, тобто відповідає середньому вигину водневого зв'язку у воді [2, 9]. Це дозволяє більш точно моделювати та описати особливості обертальних коливань для молекул води. У роботі [10] було встановлено наявність особливостей коливань у жолобу ЯТП, та крім поздовжніх у жолобі, появу стійких поперечних коливань у ньому. Ці коливання було запропоновано розглядати як можливу нову моду обертальних коливань для протонів молекул води і, відповідно, як новий додатковий ступінь свободи молекул води, що дає внесок у її аномально велику теплоємність. Однак за великих початкових швидкостей маятника поперечні коливання не виявлялися, що вимагало додаткового аналізу цих коливань у всьому діапазоні початкових швидкостей маятника.

В роботі [10] проведено моделювання коливань маятника в простому ЯТП, що представляє фігуру обертання навколо осі коливань Z, та ізотропному по куту обертання. Більш складний потенціал може мати еліптичність по осях, симетрію 3-го або навіть 6-го порядку по куту обертання. Для малих відхилень кута маятника (при теплових коливаннях молекули) можна знехтувати анізотропією потенціалу у його жолобі, що може спостерігатися для великих кутів вигину зв'язків молекул [4]. Для імітації в міжмолекулярному потенціалі спрямованих сил (ПСС), що швидко убувають зі зростанням кута вигину водневого зв'язку молекули, раніше розглядався ПСС для маятника як [10]:

$$U_n = -Ml g U_1^n = -Ml g \cos^n(\Theta), \quad (1)$$

де  $l$ ,  $M$  – довжина та маса маятника,  $l = 1$  м,  $M = 1$  кг,  $g$  – силова константа – прискорення падіння/питома

сила,  $g = 10$  м/с<sup>2</sup>,  $U_1$  – кутовий потенціал,  $n$  – показник ступеня ПСС ( $n = 6...8$ , у однорідному полі тяжіння  $n = 1$ ),  $\Theta$  – кут відхилення маятника від осі рівноваги маятника Z (осі зв'язку) в радіанах.

Для моделювання ЯТП, що має максимум на осі маятника (зв'язку), і мінімум при відхиленні (вигинанні) на деякий кут  $\Theta$ , було запропоновано ввести в кутовий потенціал взаємодії  $U_1$  (1) добавку типу вейвлета  $\Delta U_1 = c \cos(m\Theta)/\exp(s\Theta^2)$  (де параметр ЯТП  $c \leq 0,1$ ). Після підбору коефіцієнтів у кутовому ЯТП, враховуючи середній кут вигину зв'язків у воді [9], було запропоновано наступний вид ЯТП [10]:

$$G_{ЯТ} = -Ml g U_1^{*n} = -Ml g [\cos\Theta - c \cos(8\Theta)/\exp(8\Theta^2)]^8. \quad (2)$$

При розгляді коливань у системах завжди приділяється багато уваги аналізу фазових діаграм коливань системи [11]. У разі наявності нових ступенів свободи для коливань молекул води ми повинні побачити нові особливості для їхніх ФД. Фазові діаграми маятника розглядають залежність швидкості його коливання від величини зміщення. Зазвичай діаграми мають вигляд еліпсу, хоча можуть дещо змінитися у разі нелінійності сил, мати спіральні ділянки, вигини. Для двочастотного маятника ми маємо дві незалежні ФД по його осях - по X та Y, які також зазвичай являються еліпсами.

Однак для двочастотного маятника можливі також змішані ФД (ЗФД), для яких швидкості та зміщення маятника беруться по різних осях його коливань [12]. Тому, якщо обидві частоти по різних осях однакові і гармонійні, ми матимемо пряму, або за наявності зміщення фаз, еліпс чи ще більш складні діаграми. Знак кута середнього нахилу кривої говорить про напрямок обертання маятника навколо осі. У разі наявності нелінійностей діючих сил еліпси будуть спотворені. У разі відмінності частот по осях, ми отримуємо при кратності частот фігури типу Лісажу, що є ознакою появи або зникнення відмінності частот по осях [12]. Також при цьому спостерігаються зміни напрямку обертання маятника на їх різницьевій частоті – частоті биття цих двох частот, що ускладнює траєкторії коливань, дає на діаграмі за великий час моделювання прямокутну область цих коливань.

Якщо при середніх і великих початкових швидкостях маятника в ЯТП [10] коливання відбувалися вище максимуму потенціалу на вісі та були подібні до коливань (НК і ЕПК) у звичайному ПСС (1), то в області малих швидкостей з'явилися значні особливості коливань внаслідок наявності кругового жолоба ЯТП. У жолобі ЯТП з'явилися нові типи коливань: секторні, невпорядковані та впорядковані обертання у жолобі [10]. Ці нові типи коливань обумовлені появою поперечних сил у жолобі, а також дією нецентральных сил. Дані коливання мають нестандартні ФД, розгляд природи та особливостей яких є завданням даної роботи.

**Мета та завдання роботи.** Метою роботи було проведення комп'ютерного моделювання коливань двочастотного маятника в ЯТП, що має мінімум

потенціалу при деякому куті відхилення маятника, розгляд їх ФД та інших змішаних ФД коливань, їх динаміку. Для цього було поставлені завдання:

– розгляд ФД та ЗФД, їх особливостей для двочастотного маятника в ЯТП,

– пропозиція ФДР для двочастотного маятника в ЯТП, розгляд впливу поперечних коливань у жолобі ЯТП на зміну виду ФД, ЗФД та ФДР для всього діапазону початкових швидкостей маятника,

– розгляд для молекул води умов існування для них поперечних мод коливань в жолобі ЯТП та їх впливу на величину теплоємності для рідкої води.

**Основна частина.** Модель двочастотного маятника докладно описана в роботі [10] та в попередніх. У моделі вводиться параметр відношення моментів інерції маятника (молекули) по осям  $k = I_x/I_y$ , рівний у роботі максимальному для молекул води:  $k = 3$ . Унаслідок меншої довжини маятника (моменту інерції молекул) по осі  $Y$ , кутове прискорення по ній буде більшим (в  $k^{0.5}$  разів), ніж по осі  $X$ . Для випадку малих коливань двочастотного маятника в ПСС виконується співвідношення для частот по осях:  $\omega_y/\omega_x = k^{0.25}$ , яке з ростом відхилень маятника нелінійно зменшується та для ЕПК стає рівним  $\omega_y/\omega_x = 1$ . Для початку розрахунків траєкторії коливань задаються початкове зміщення маятника  $x_0$ , початкова швидкість  $v_{y0}$  і величина параметра ЯТП  $c$ . Показник ступеня ПСС  $n = 8$  забезпечує високу спрямованість сил зв'язків по куту відхилення маятника  $\theta$ . Траєкторії маятника розглядаються на рисунках (вікна  $a$ ) у проекції на площину  $XY$ , що перпендикулярна до його осі коливань  $Z$ . Розрахунки траєкторій коливань двочастотного маятника в ЯТП та їх ФД, ЗФД та ФДР проводилися в пакеті *MatLab*.

Для спрощення вигляду траєкторій та діаграм вибиралися варіанти кратності частот поперечних коливань та поздовжніх обертань маятника у жолобі ЯТП та їх періодів  $n_n = T_{\parallel}/T_{\perp}$ . Тоді криві періодично накладаються одна на одну, стають замкнутими і часто симетричними щодо осей, чи початку координат. Для цього часто необхідно задавати початкову швидкість маятника з точністю до 4-го знака. У разі не кратності частот отримували траєкторії та діаграми, які за час моделювання більш менш рівномірно заповнювали деякі, часом значні, області коливань або фазових діаграм, які були менш наочні та часто більш складні для аналізу.

Оскільки жолоб потенціалу та область траєкторій коливань у ньому близькі до кругових, на графіку траєкторії (рис. 1,  $a$  та також вікна  $a$  на наступних рисунках) для наочності проведені кола: червона лінія радіусом  $R = x_0$  – для положення початкового зміщення маятника, зелена лінія радіусом  $R = x_m$  – показує положення мінімуму ЯТП для заданої величини параметра  $c$  [10], штрихова – для точок межі максимальних відхилень у розрахунках траєкторії по радіусу  $R_{max}$ , пунктирна – для точок межі мінімальних відхилень по радіусу  $R_{min}$  траєкторії маятника за час моделювання.

Для траєкторій [10] та діаграм двочастотного маятника в ЯТП спостерігаємо їх велику різноманітність. На рис. 1 представлені класичні ФД

для випадку еліптичних коливань маятника. Даний рисунок, як і ряд наступних, має чотири вікна: у 1-му ( $a$ ) представлена проекція траєкторії коливань на площину  $XY$ , у 2-му ( $b$ ) – дві ФД:  $V_x(x)$  та  $y(V_y)$ , у 3-му ( $c$ ) – дві ЗФД:  $V_y(x)$  та  $y(V_x)$ , у 4-му ( $d$ ) – три ФД від радіусу (дві ФДР та ФДМ – див. далі). Для зручності порівняння ФД з траєкторією, їх зміщення по осі  $Y$  діаграми спрямовані по вертикалі. Діаграма  $y(V_i)$  – це ФД (ЗФД або ФДР), що повернені відносно діаграм  $V_i(x)$  на  $90^\circ$  для візуального розділення пар діаграм по осям. Тому у загальній внутрішній округлий прямокутник перетину двох еліпсів ФД (вікно  $b$ ) можна вписати траєкторію маятника (вікно  $a$ ). Бачимо, що ЗФД та ФДР нелінійні, що пов'язано з нецентральністю діючих сил та з показником ступеня ПСС ( $n = 8$ ). Орієнтація діаграм по зміщенням призвела до невідповідності їх орієнтації по швидкостям – для ФД відносно ЗФД та ФДР. Тут і далі для підписів залежностей на графіках маємо: в дужках вказана змінна по горизонтальній осі, нижній індекс підпису вказує на колір даної кривої на графіку:  $k$  – чорний,  $r$  – червоний, синій – не вказано.

При невпорядкованих обертаннях маятника в жолобі ЯТП, він хаотично змінює напрямком обертання, при секторних коливаннях поблизу осі  $X$  – напрямки обертання в деякому секторі змінюються періодично. При впорядкованих обертаннях маятника напрямком обертання в жолобі зберігається і його, як і секторні обертання, легко аналізувати. Для впорядкованих обертань (та для ЕПК) періоди коливань (обертань) маятника вздовж жолоба по обох осях  $X$  та  $Y$  однакові, на відміну від НК. Невпорядковані обертання зазвичай спостерігаються за малих початкових швидкостей або за малих зміщень від мінімуму ЯТП, які для молекул води в рідкій фазі неактуальні внаслідок малості цих величин. За досить малих початкових швидкостей маятника він повільно рухається вздовж кругового жолоба ЯТП з радіусом  $x_m$  і встигає здійснити при цьому велику кількість поперечних коливань. При цьому періоди поперечних коливань слабо змінюються при зміні початкових швидкостей та зміщень, також різні за величиною поперечні до осі жолоба швидкості слабо впливають на середні повздовжні швидкості руху маятника [10], що може свідчати про відносну незалежність поперечних та повздовжних коливань маятника у жолобі ЯТП.

Розглянемо докладніше одне таке обертання маятника у жолобі ЯТП (рис. 2,  $a$ ) та його ФД за повний оборот, половину та чверть обороту обертання маятника у жолобі. Для повного обороту маятника (рис. 2,  $b$ ) бачимо замість еліпса складні, з багатьох додаткових малих еліпсів і петель криві на діаграмах і, тому легше розглянути їх особливості для часток періоду обертання. Для ФД вдвічі збільшено масштаб по осі  $Y$ , що дозволяє краще розглянути деталі формування еліпсів та псевдоеліпсів на діаграмах. Бачимо, що для парного числа поперечних коливань за повний оборот маятника ( $n_n = 22$ ), діаграму за вдвічі більший час (рис. 2,  $b$ - $z$ ) можна отримати її дзеркальним відображенням щодо осей  $X$  або  $Y$ .

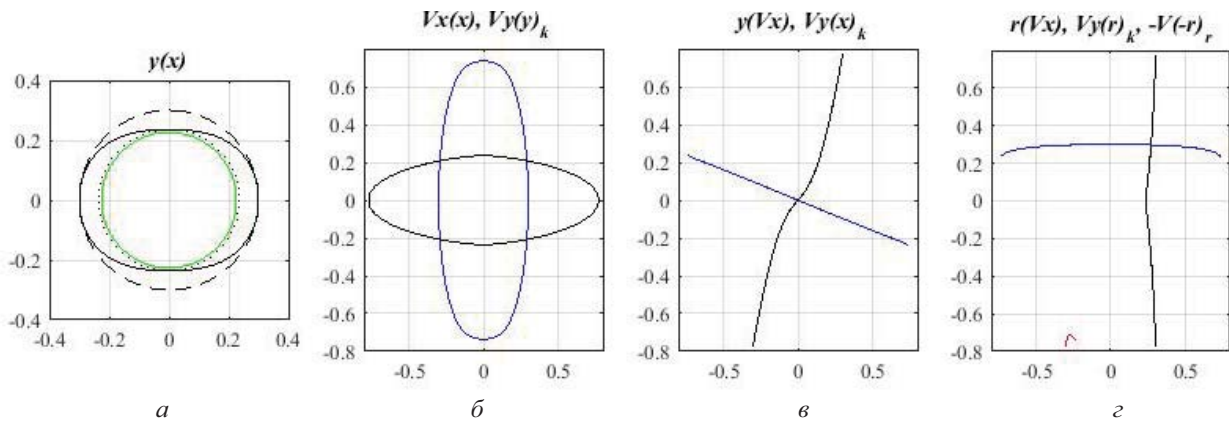


Рис. 1. Еліптичні коливання маятника в жолобі ЯТП при початковій швидкості  $v_{y0} = 0,772$  м/с: а - траєкторія, б - ФД, в - ЗФД, з - ФДР та ФДМ для початкового зміщення  $x_0 = 0,3$  м та параметра ЯТП  $c = 0,05$ .

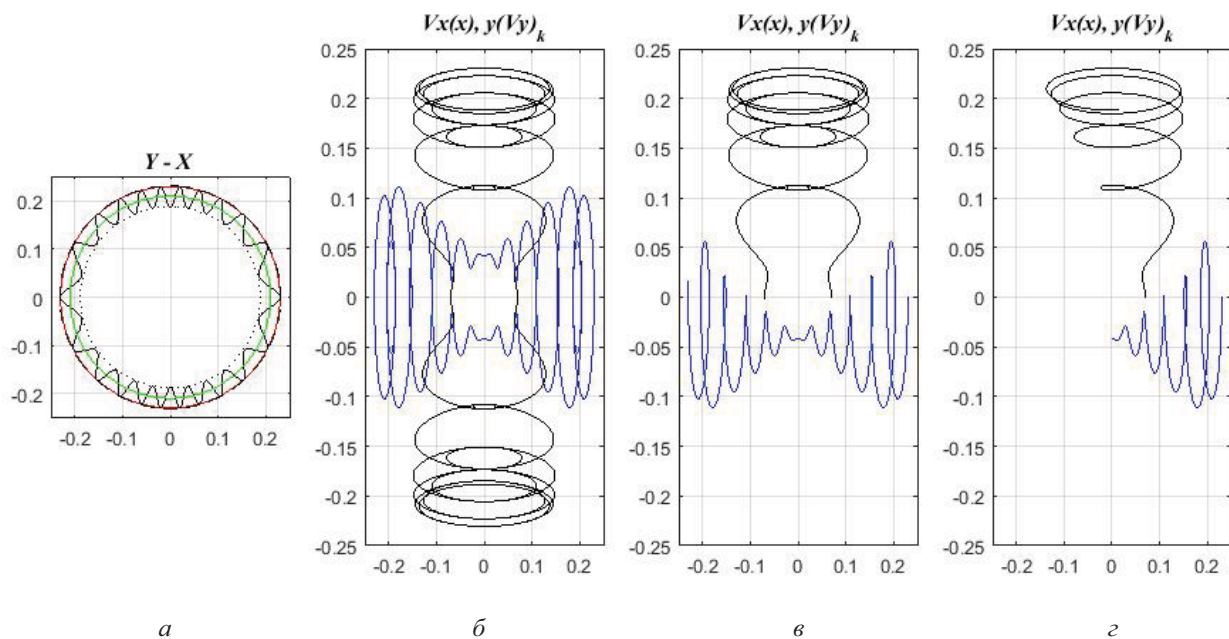


Рис. 2. Коливання маятника в жолобі ЯТП при початковій швидкості  $v_{y0} = 0,0701$  м/с, для параметрів  $x_0 = 0,23$  м,  $c = 0,04$  та  $n_n = 22$ : а - траєкторія, б - ФД за повний оборот, в - за половину і з - за чверть оберту маятника.

Бачимо, що ФД (рис. 2, в) по осі  $Y$  мають петлі по висоті, та їх місце визначається їх розташуванням на цій осі, а тому причини появи еліпсів та петель треба шукати на траєкторіях. Екстремальним точкам траєкторій уздовж вертикальної осі  $Y$  (рис. 2, а) відповідають нульові швидкості  $V_y = 0$  на ФД, максимуми швидкості спостерігаються для положення мінімуму потенціалу  $x_m$  – на зеленій лінії. Поки наступний мінімум поперечного коливання менший за наступний максимум на траєкторії, швидкість змінює свій знак і ми бачимо еліпси або петлі між цими екстремальними точками на ФД (рис. 2, з). При дзеркальному відображенні щодо осі  $Y$  (для парного числа поперечних коливань  $n_n$ ) дві зустрічні петлі сформуєть псевдоеліпс, а ФД як би робить віртуальне псевдоеліптичне коливання (рис. 2, в). Аналогічні псевдоеліпси бачимо і щодо осі  $X$  (рис. 2, б-в), хоч і значно менші. Як тільки траєкторія починає монотонно спадати, зміна знака швидкості припиняється і петлі зникають, крива ФД стає монотонно спадаючою хвилею, не зважаючи на

наявність поперечних коливань. Це відбувається тим швидше, чим менше число поперечних коливань за оберт у жолобі та менша їх амплітуда.

Виникає питання, чи можна побудувати ФД так, щоб побачити всі поперечні коливання у жолобі ЯТП на ній, наприклад, у залежності швидкості від радіусу (від початку координат осей  $X$  та  $Y$ ), для якого поперечні коливання у всіх напрямках як би однакові? Радіус, звичайно, позитивна та обмежена величина, зате ми можемо побачити всі еліпси на ФД, у тому числі для малих зміщень, поблизу осей координат, які на ФД перетворюються на хвилі.

Тому далі було побудовані ФД не від величини зміщень по осі, а ФД від радіусу (ФДР). Були побудовані ФДР для швидкостей по осях  $V_x(r)$  і  $V_y(r)$  та також для повної швидкості  $V$  ( $V = \sqrt{V_x^2 + V_y^2}$ ), яка як і радіус завжди позитивна – є модулем. ФДР  $r(V_x)$  і  $V_y(r)$  займають по два квадранти діаграми. Відзначимо що швидкості  $V_{x,y}$



на ЗФД (вікно  $\epsilon$ ) та ФДР (вікно  $\zeta$ ) були спрямовані за своїми осями, на відміну від ФД – вікно  $\delta$ . Залежність  $V(r)$  – це ФД від модулів величин (ФДМ) – займає один квадрант, який зміною знаків для них  $[-V(-r)]$  перенесений на графіку (центральносиметрично) з першого у вільний 3-й квадрант діаграми (рис 3, $\epsilon$ ), колір ФДМ на графіках червоний. Ширини всіх цих діаграм однакові, вони залежить від початкових умов, величин максимального і мінімального радіусів для поперечних коливань. Зі зростанням початкових

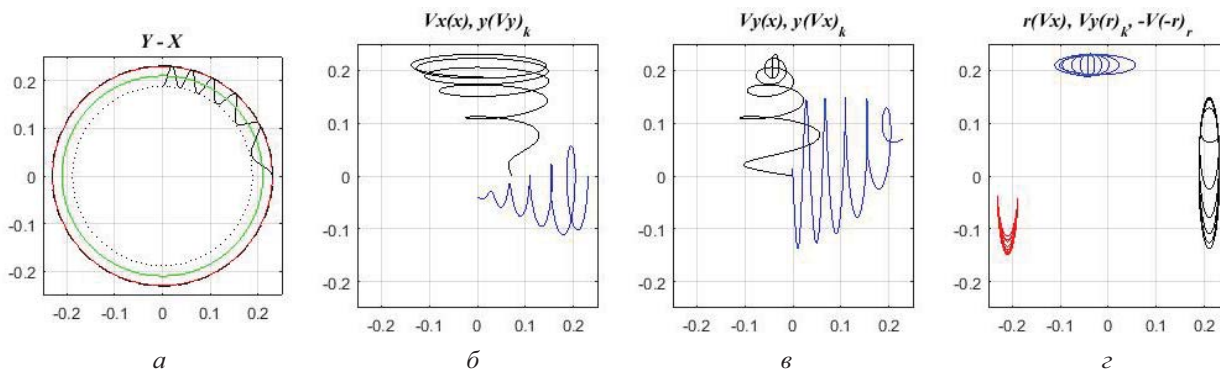


Рис. 3. Коливання маятника у жолобі ЯТП за чверть періоду оберта. Вікна:  $a$  – траєкторія,  $b$  – ФД:  $V_x(x)$  та  $y(V_y)$ ,  $\epsilon$  – ЗФД:  $V_y(x)$  і  $y(V_x)$ ,  $\zeta$  – ФДР  $V_x(r)$  і  $r(V_y)$  та ФДМ  $-V(-r)$ . (Параметри коливань – див. на рис. 2).

Для ФД і ЗФД (рис. 3,  $b$ - $\epsilon$ ) бачимо, що еліпси та петлі спостерігаються при тих же зміщеннях по осях, хоча поперечні амплітуди для  $x(V_i)$  та  $y(V_i)$  в їх швидкостей часто протилежні ( $\min(V_i) \leftrightarrow \max(V_i)$ ). Для ЗФД (рис. 3, $\epsilon$ ) бачимо, що поблизу максимальних значень осі  $Y$  швидкість  $V_x$  спочатку не змінюється, а потім починає коливатися поблизу цієї величини, що говорить про збереження її середньої величини поблизу осі  $Y$  під час руху вздовж жолоба. Потім швидкості  $V_x$  і  $V_y$  проходять через нуль початку координат при перетині осей  $X$  або  $Y$ , й далі центральносиметрично змінюють знаки величин, аналогічно до рис. 4, $\epsilon$ .

Для ФДР (рис. 3, $\zeta$ ) бачимо замкнені еліпси поперечних коливань. Бачимо певну схожість кривих для швидкостей для ФДР (рис. 3, $\zeta$ ) і ЗФД (рис. 3, $\epsilon$ ), хоча кольори цих кривих різні. Крива ФДР  $V_y(r)$  справа як би розтягнута на ЗФД  $V_y(x)$  до початку координат (рис. 3, $\epsilon$ ), що пов'язано зі зміщенням положення поперечних коливань вздовж жолоба при переході від зміщень по осі  $X$  до радіусу траєкторії. Таким чином, подробиці формування компактних еліптичних кривих для ФДР добре помітні на ЗФД. Аналогічні подробиці видно і для верхньої кривої ФДР на ЗФД – вздовж її осі  $Y$ . Для парного числа поперечних коливань ( $n_n = 22$ ) ЗФД і ФДР за період йдуть повторно у напрямі за своїми ж кривими або симетрично (рис. 2,  $b$ - $\epsilon$ ), вигляд залежності ФДР якісно не змінюється. У 3-му квадранті (рис. 3, $\zeta$ ) бачимо червону криву залежності ФДМ  $V(r)$ , вона компактна і, але на жаль, часто дає мало додаткової інформації. Обнулення величин  $V$  та  $r$  на ФДМ можливі у випадку НК; а для неупорядкованих і секторних коливань – лише за швидкістю  $V$ .

Для порівняння з рис. 3, на рис. 4 наведено дані за оборот у жолобі ЯТП для непарного числа поперечних коливань ( $n_n = 17$ ). Бачимо відсутність

швидкості і зміщення маятника ширина області коливань у жолобі ЯТП звичайно збільшується.

На рис. 3 наведено діаграми для даних на рис. 2, але на чотири вікна, як на рис. 1. Для простоти та наочності порівняння діаграм та їх особливостей з їх траєкторією, і за умов мінімізації при цьому великих та симетричних вихідних даних для великої кількості поперечних коливань  $n_n = 22$ , траєкторії та їх діаграми наведені для чверті періоду обертання маятника в жолобі.

симетрії діаграм  $y(V_y)$  і  $V_x(x)$  (рис. 4, $b$ ) відносно осі  $Y$  порівняно з рис. 2, $b$  і роздвоєння  $y(V_y)$  на дві гілки щодо осі  $Y$ , зростання числа еліпсів, петель і хвиль за повний період обертання, порівняно з рис. 2, відсутність псевдоеліпсів. Для ЗФД  $y(V_y)$  бачимо її центральною симетрію. Величини та напрямки петель на її кінцях залежать від положень мінімумів або максимумів поперечних коливань траєкторій на їх осях. Для ЗФД  $V_y(x)$  бачимо для її крайніх точок по осі  $X$ , що кінці на ЗФД, обумовлені поперечними коливаннями (рис. 4, $a$ ): для максимуму (праворуч) кінець йде назовні від початку координат, для мінімуму (ліворуч) він йде всередину ЗФД – у напрямі до початку координат (рис. 4, $\epsilon$ ).

У жолобі потенціалу поблизу найменших початкових швидкостей маятника внаслідок нецентральної сил для двочастотного маятника часто спостерігаються секторні поперечні коливання [10], які симетричні щодо осі  $X$ . На рис. 5 показані найпростіші кратні секторні коливання, а на рис. 6 – коливання поблизу максимального сектора коливань, для кращої їхньої наочності – за чверть періоду цих коливань. Бачимо, що ФД та ЗФД (рис. 5) для них мають вигляд дуже відмінний від стандартного еліпсу. Для ЗФД  $V_x(y)$  бачимо подвоєння частоти по осі  $Y$  («вісімка»,  $n_{xy} = 2$ ) для  $V_x$  через подвійне проходження мінімуму потенціалу за одне коливання по осі  $Y$ . Для ФД  $V_y(y)$  бачимо відсутність перетяжки на відміну від «вісімці»  $V_x(y)$ , оскільки швидкість  $V_y$  на осі  $X$  ненульова (рис. 5, $b$ ). Також внаслідок цього бачимо схожі незамкнуті еліпси для діаграм із  $V_y(x, r)$  (рис. 5,  $\epsilon$ - $\zeta$ ). Також схожі діаграми  $V_x(x)$ , та  $V_x(r)$ , хоч їх швидкості на графіках повернуті на  $90^\circ$  (рис. 5, $b$  та 5, $\zeta$ ). Для секторних коливань бачимо обнулення швидкості  $V \approx 0$  для ФДМ  $V(r)$  у тупикових точках розвернення коливань взад: на рис. 5 – для зовнішньої точки поперечних коливань, на рис. 6 –



для обох точок цих коливань за радіусом, де маємо практично повне гальмування маятника на обох

межах області коливань у жолобі ЯТП.

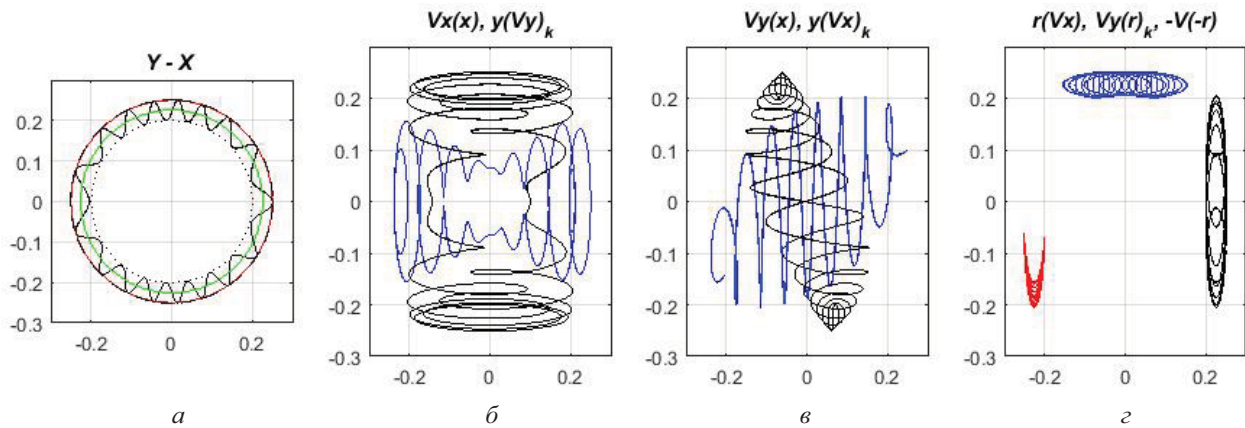


Рис. 4. Коливання маятника у жолобі ЯТП при початковій швидкості  $v_{yo} = 0,1$  м/с для параметрів  $x_o = 0,25$  м,  $c = 0,05$ ,  $n_n = 17$ .

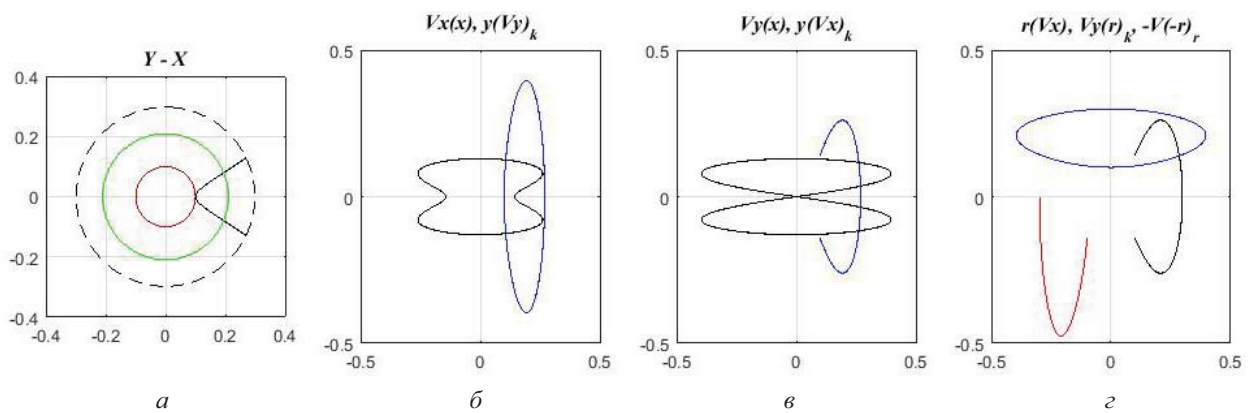


Рис. 5. Найпростіші секторні коливання маятника в жолобі ЯТП при початковій швидкості  $v_{yo} = 0,1445$  м/с для параметрів  $x_o = 0,1$  м,  $c = 0,04$ ,  $n_{xy} = 2$ .

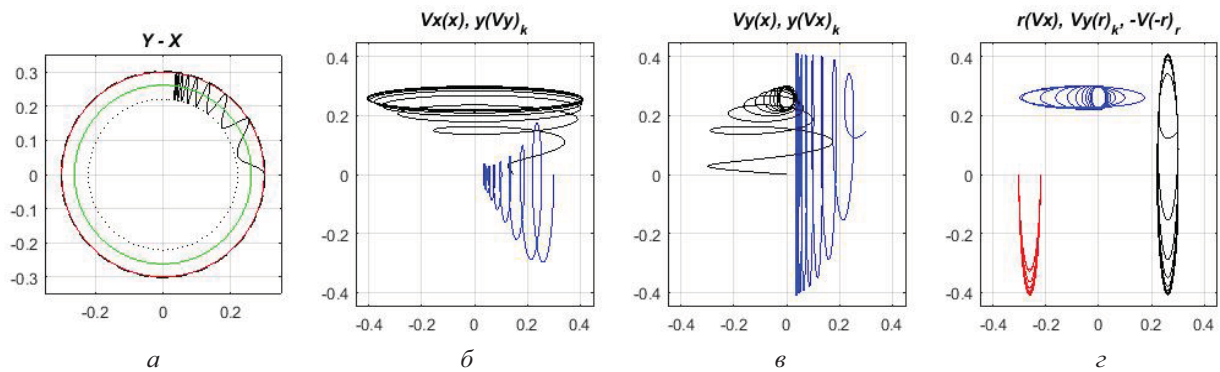


Рис. 6. Секторні коливання маятника в жолобі ЯТП за початковій швидкості  $v_{yo} = 0,144$  м/с для параметрів  $x_o = 0,3$  м,  $c = 0,1$ .

На рис. 7 та 8 показані, кратні чотирьом, поперечні коливання: з максимумами (рис. 7,  $x_o > x_m$ ) та мінімумами на осях маятника (рис. 8,  $x_o < x_m$ ). Бачимо, що їхні діаграми у вікнах по осях попарно аналогічні, хоч і помітно різняться в деталях, однак для цих двох випадків вони значно різняться.

У разі наявності в траєкторій максимумів на осях (рис. 7,а) криві, а значить і швидкості, монотонно спадають на осях  $X$  та  $Y$  до нуля. Тому не

спостерігається еліпсів і петель на ФД і ЗФД, лише для ФДР маємо петлі. Бачимо, що діаграми по осях попарно аналогічні, а невелика їх відмінність – внаслідок анізотропії сил по осях. Бачимо, що ЗФД значно нелінійні внаслідок дії значних поперечних сил у жолобі ЯТП. Для ЗФД та ФДР спостерігаємо «зовнішні» кінці, зумовлені наявністю максимумів для відхилень по радіусу на обох осях.

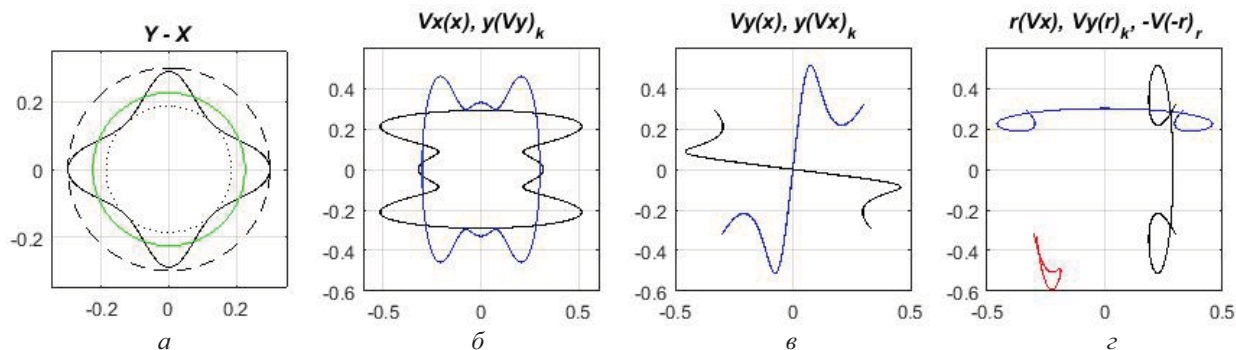


Рис. 7. Коливання маятника у жолобі ЯТП при початковій швидкості  $v_{y0} = 0,320$  м/с для параметрів  $x_0 = 0,3$  м,  $c = 0,05$ ,  $n_n = 4$ .

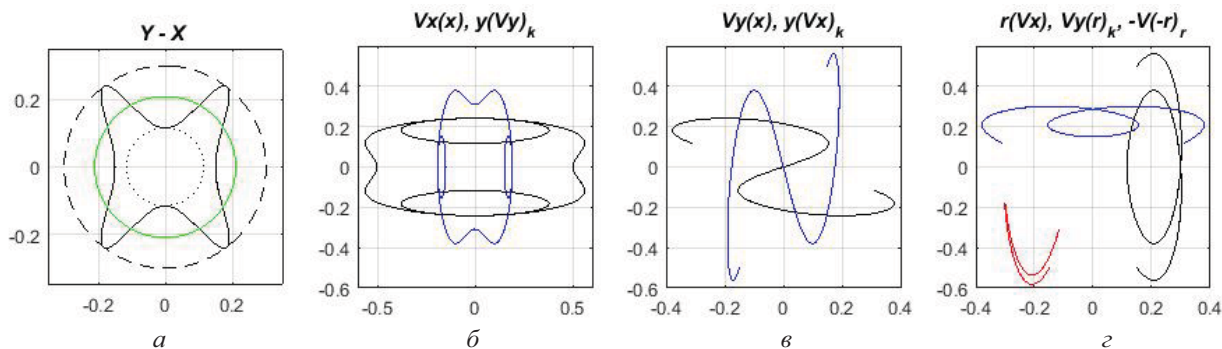


Рис. 8. Коливання маятника у жолобі ЯТП при початковій швидкості  $v_{y0} = 0,501$  м/с для параметрів  $x_0 = 0,15$  м,  $c = 0,04$ ,  $k = 2$ .

У разі наявності в траєкторії мінімумів на осях (рис. 8,а) криві мають максимуми поблизу кутів  $\pm 55^\circ$ , а тому на ФД спостерігаються еліпси та хвилі. Для ЗФД та ФДР спостерігаємо повернені «всередину» кінці діаграм, порівняно з рис. 7, що обумовлені наявністю мінімумів на осях для відхилень маятника по радіусу. Діаграми у них також попарно аналогічні, хоча анізотропія сил по осях у них більша, ніж на рис. 7, що видно для ФД за різницею розмірів еліпсів по осях. На ФДР для  $n_n \leq 4$  звичайно бачимо петлі – на рис. 8 – по одній у центрі, на рис. 7 – по дві, що за повний оберт у жолобі подвоюється. Для ФДМ  $V(r)$  (рис. 8,з) бачимо роздвоєння кривих при  $R_{min}$  внаслідок сильної анізотропії величин швидкостей і зміщень для точок внутрішніх мінімумів для траєкторій, що помітно різняться по її осям (рис. 8,а).

Зі подальшим зростанням початкової швидкості маятника та наближенням до критичної точки ЯТП, зростає швидкість у жолобі і тому період поздовжнього обертання та кількість поперечних коливань у ньому зменшується –  $n_n = 2 \dots 4$ . Їх ФД, ЗФД та ФДР якісно не змінюються, але ФДР стають менш схожими на еліпси, а скоріше на петлі.

Окремим випадком коливань у жолобі ЯТП є стиснуті вздовж осі  $Y$  еліптичні траєкторії (рис. 1), що характеризуються найпростішими, без наявності поперечних коливань (нульової амплітуди) у жолобі ЯТП, траєкторіями та діаграмами, при кратності всіх їх частот та фаз. Із наближенням початкового зміщення  $x_0$  до мінімуму ЯТП  $x_m$  початкова швидкість маятника для цих еліптичних траєкторій зменшується. Але для його найменших початкових швидкостей стає можливою поява секторних коливань у жолобі ЯТП (рис. 5 і 6).

При подальшому зростанні початкової швидкості маятника, в його критичній точці

кінетична енергія маятника стає більше потенційної бар'єра на осі зв'язку в ЯТП, внутрішня межа жолоба, та й разом з ним він сам, зникає та коливання по осям стають необмеженими та двочастотними НК (рис. 9) [10]. Дана траєкторія близька до фігури Лісажу з відношенням частот по осях  $n_{xy} = 5/4$ . ФД стали більш близькими до еліпсів. Невелика несиметричність половин ФД (рис. 9,б), з провалом біля максимуму швидкості, пов'язана з близьким подвійним проходженням мінімуму жолоба ЯТП. Бачимо значне ускладнення діаграм в області двочастотних коливань, особливо ЗФД і ФДР. Якщо ЗФД  $V_y(x)$  якісно схожа з траєкторією, то ЗФД  $y(V_x)$  значно ускладнилась внаслідок більших змін у жолобі для більш низькочастотної швидкості  $V_x$ . Ці діаграми подібні до фігур Лісажу, але більш складніші внаслідок появи значних вкладів у швидкість від сил, що діють під час проходження жолоба ЯТП. Области коливань для ЗФД у випадку НК, як і для траєкторій, стали близькими до прямокутних, оскільки обертання маятника навколо осі  $Z$  відбуваються в обох напрямках.

В області ЕПК (рис. 10) коливання по осях відбуваються, як і в жолобі ЯТП, на одній частоті, радіуси для точок траєкторій зросли, звичайно  $r \geq x_0$  та  $r \geq x_m$ . Дані траєкторії та їх діаграми сформовані за п'ять періодів коливань. Область коливань замість кругової стала еліптичною, витягнутою вздовж осі  $Y$ , як і для коливань у ПСС [12]. Замість еліпсів на ФДР бачимо для поперечних коливань  $r(V_x)$  тільки петлі. Внаслідок наявності прецесії для ЕПК маємо  $n_n < 2$ . Для ФДМ бачимо практично лінійну залежність, що можна пояснити тим, що ці траєкторії лежать поза мінімуму ЯТП –  $r \geq x_m$ , і тому зменшення швидкості після її максимуму при  $x_m$ , без наявності перетину лінії мінімуму ЯТП  $x_m$ , немає. Вклади вищих

гармонік для фаз в ЕПК зменшилися порівняно з НК, причому для високочастотної моди коливань по осі  $Y$

$V_y(r)$  вони набагато менші.

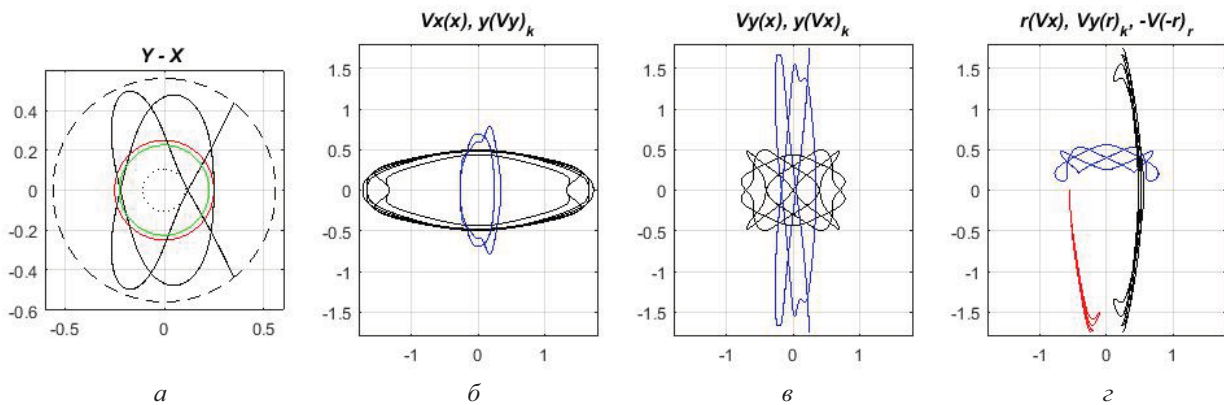


Рис. 9. НК маятника у жолобі ЯТП при початковій швидкості  $v_{yo} = 1,744$  м/с для параметрів  $x_o = 0,25$  м,  $c = 0,05$ ,  $n_{xy} = 5/4$ .

Особливим випадком ЕПК є еліптичні траєкторії, що характеризуються найпростішими траєкторіями та діаграмами при рівності їх частот по осям. На відміну від коливань у жолобі ЯТП (рис. 1), еліптичні траєкторії у області ЕПК є витугнутими вздовж осі  $Y$ .

При початкових зміщеннях маятника  $x_o > x_m$ , більших за положення мінімуму ЯТП, умови коливань не відрізняються від ЕПК в ПСС [10]. За малих початкових зміщень маятника ( $x_o < x_m$ ) велика можливість невпорядкованих обертань маятника у жолобі ЯТП.

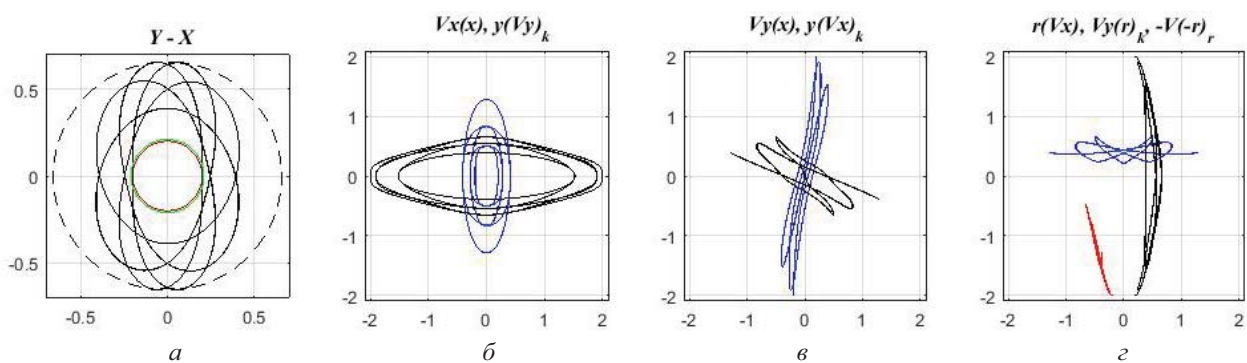


Рис. 10. ЕПК маятника у жолобі ЯТП при початковій швидкості  $v_{yo} = 2,003$  м/с для параметрів  $x_o = 0,2$  м,  $c = 0,04$ .

**Обговорення результатів.** Наявність поперечних коливань у жолобі ЯТП призвела до появи на ФД значних додаткових локальних еліпсів. На ФД спостерігаються еліпси або петлі між точками максимумів та мінімумів сусідніх зубів «шестерень» поперечних коливань траєкторій для відповідної вісі її зміщень. Величина початкової швидкості визначає, для випадку найменших швидкостей, число поперечних коливань за оборот у жолобі ЯТП. Амплітуда поперечних коливань слабо впливає на величину і число еліпсів та петель. У всіх інших випадках ми побачимо петлі або хвилі (рис. 2,в), які будуть тим меншими, чим вони ближчі до початку осі для зміщення на ФД. Їх положення на вісі вказує на їхнє місце (координату) на траєкторії. Коли поперечних коливань мало, мала їх амплітуда і коли точки траєкторії зменшуються монотонно відносно вісі, петлі зникають та залишаються лише хвилі (рис. 7). Тому число додаткових еліпсів на стандартній ФД завжди менше від кількості поперечних коливань за оборот маятника навколо осі.

Під час обговорення результатів розрахунків необхідно розділити область малих швидкостей та область швидкостей, більших за критичну – коли

долається потенційний бар'єр на осі зв'язку. У першому докритичному випадку коливання проходять у кільцевому жолобі ЯТП, і часто основну кінетичну енергію за малих початкових швидкостей та великих початкових зміщень маятника можуть мати поперечні коливання. У другому закритичному випадку коливань – спостерігаються НК, які проходять у прямокутному просторі, що переходить зі зростанням швидкості в еліптичний простір для ЕПК, аналогічно [10]. В області ЕПК відношення періодів поздовжніх і поперечних коливань стає близьким до двох і, за умовами руху, ці коливання тепер фізично зв'язані, не є незалежними і тому немає подвоєння числа ступенів свободи для цих коливань, як у жолобі ЯТП. Для ЕПК вплив сил у жолобі ЯТП часто зовсім відсутній, оскільки траєкторії при цьому звичайно проходять за радіусом далі мінімуму ЯТП  $x_m$  (рис. 10,а).

Для спостереження еліпсів для всіх поперечних коливань маятника було запропоновано побудову ФДР (рис. 1,з, 3...10,з). У закритичній області НК та ЕПК для ФДР  $V_y(r)$  (рис. 9,з, 10,з) бачимо, що зовсім зникли еліпси біля початку координат, які раніше в них спостерігалися (рис. 3...8,з), хоча для ФДР  $V_x(r)$



петлі ще збереглися. В областях НК та ЕПК роль сил гальмування поблизу початку координат значно зменшилася, швидкості  $V$  поблизу осі коливань (осі зв'язку) великі (рис. 9,2, 10,2). Траєкторії перестали помітно вигинатися у напрямку від осі, а тому петлі для  $V_y(r)$  поблизу початку координат зникли. Крім того, петлі ФДР перестали бути опуклими, скоріше стали як би зворотними, за попереднім шляхом, як на ФДМ. Це, як і відсутність еліпсів на діаграмах, може також свідчати про те, що поперечні коливання в областях НК та ЕПК перестали бути незалежними.

Перехід до ФДР дозволяє отримати еліпси для всіх поперечних коливань для малих, докритичних швидкостей та вважати, що дані еліпси є доказом існування нових незалежних поперечних обертальних коливань. Для закритичних швидкостей можна говорити про зникнення поперечних коливань як незалежних. Тому еліпси та петлі, як повноцінні ФДР нових коливальних обертальних мод, можливо спостерігати лише у області докритичних початкових швидкостей.

ФДМ показує на скільки симетричні траєкторії відносно мінімуму ЯТП  $x_m$ , хоча вона часто не несе додаткової інформації, порівняно з ФДР. Однак на ній чітко видно межі змін величин радіусів відхилення траєкторій від початку координат та величин повних швидкостей, наявність на траєкторіях точок зупинки ( $V = 0$ ). Інформація про наявність точок зупинки та повернення маятника на ФДМ проявляється як наявність точок з нульовою швидкістю на залежності  $V(r)$  для них та при максимальному відхиленні маятника при цьому від мінімуму потенціала. Вони можуть спостерігатися для НК, секторних коливань, для неупорядкованих коливань поблизу точок зміни напрямку обертання. Але для НК на кратних частотах точки зупинки коливань у ряді випадків, а також за малий час моделювання, можуть бути відсутніми. Для НК за більший час моделювання число кривих зростає й тому стають більш можливими точки з  $r \approx 0$  при проходженні траєкторії маятника поблизу початку координат.

Згущення траєкторій поперечних коливань поблизу осі  $Y$ , порівняно з віссю  $X$  (рис. 2,а), пов'язано в першу чергу з більш високою частотою коливань по цій осі внаслідок меншої довжини двочастотного маятника (моменту інерції для молекули) по цій осі. Для самих малих поздовжніх швидкостей внаслідок нецентральної сил може спостерігатися гальмування цієї швидкості маятника поблизу осі  $Y$ , і навіть його зупинки для секторних (рис. 5, 6) та неупорядкованих коливань [10]. В результаті поблизу осей маятника спостерігатимемо коливання поблизу його «власних» частот, а також коливання на проміжних частотах між ними [4].

Застосуємо одержані результати з коливань двочастотного маятника до розгляду особливостей коливань молекул води у їх реальному ЯТП.

Отримані результати свідчать, що у докритичній області коливань молекул води можна говорити про наявність незалежних поперечних коливань молекул в жолобі ЯТП, як про нові ступені свободи, що ведуть до аномального зростання величини теплоємності води  $C_p \approx C_v = n \cdot R$ , де  $R =$

$8314/18 = 462$  Дж/(кг·К) – питома газова стала води,  $n$  – число ступеней свободи молекули (коливальних мод). Перехід коливань у закритичну область веде до відсутності внутрішньої межі «відбиття» для поперечних коливань у жолобі ЯТП, що веде як до зникнення жолобу, так й цих коливань у ньому.

Зникнення поперечних коливань у жолобі ЯТП у закритичній області веде до зменшення кількості ступенів свободи (коливальних мод) молекул води за рахунок відсутності цих коливань як незалежних, що має вести до зменшення величини теплоємності води з нагріванням. Однак цього не спостерігається і тому цей факт може свідчити про відсутність закритичної області коливань для молекул води. Тому можна зробити висновок про наявність досить високого потенційного бар'єру в ЯТП на осі зв'язку, що перешкоджає появі закритичної області коливань для молекул води. Це може говорити про можливо дещо більшу величину параметра ЯТП  $c$ , про його можливе зростання до  $c = 0,15 \dots 0,2$  для ЯТП (2). Величина цього параметра або іншого аналогічного параметра, що веде до появи максимуму потенціалу молекули на осі та мінімуму потенціалу молекули при величині куту вигину водневого зв'язку, найскоріше визначається взаємодіями молекул, температурою системи і, мабуть, досить постійна, хоча нам зараз і невідома. Можливе, що вона може дещо змінюватися залежно від умов коливань для конкретної молекули.

При виникненні нових колективізованих мод коливань молекул, вони повинні мати енергію, що пропорційна абсолютній температурі, та відповідну нульову початкову швидкість, причому теплові енергії для всіх мод коливань повинні бути статистично рівними. Тому швидкості для коливань молекул мають бути порівняними, а середні енергії всіх мод коливань, у тому числі нових поздовжніх та поперечних у жолобі ЯТП, рівними.

Коливання з малими початковими відхиленнями ( $x_0 < x_m$ ), під час моделювання, часто ведуть до нестійких та неупорядкованих коливань, наприклад рис. 8, коли дані траєкторії були отримані лише при  $k = 2$ . Тому постає питання, які початкові відхилення молекули треба вважати більш реальними. Під час отримання надлишкового імпульсу молекула повинна зазнати одночасного впливу стиснення від сусідів. При цьому зв'язки молекули повинні сильно вигнутися по куту, оскільки миттєвий модуль зсуву значно менше модуля стиснення, особливо в рідині. Тому початковий кут, і відповідне відхилення молекули від мінімуму ЯТП, при моделюванні повинен звичайно бути початково більшим за середній кут вигину зв'язку, тобто  $x_0 > x_m$ .

При високих температурах внаслідок теплового розширення зменшуються сили тяжіння проміж молекулами, аналогічно енергії активації [2]. А внаслідок зростання амплітуд всіх коливань молекул також неможливо говорити про збереження сталості цих сил у часі. Великі амплітуди коливань та флуктуації сил зв'язків при нагріванні призведуть до швидкого нелінійного зменшення цих сил і, зрештою, наявності постійних розривів зв'язків між



молекулами і повного їх розриву та зменшення цих сил до нуля при критичній температурі води.

Прикладом чистих поздовжніх коливань у жолобі ЯТП є стислий еліпс (рис. 1, *a*). Поперечні коливання молекул у такому еліпсі виникають унаслідок взаємодій із сусідніми молекулами та з їх коливаннями або, у моделі, із подальшим зростанням величини початкової швидкості маятника/ молекули. Те, що періоди обертань у жолобі при цьому майже не змінюються [10], може говорити про передачу початкової енергії маятника/молекули до поперечних коливань молекул. Оскільки імпульси під час взаємодій молекул обумовлені насамперед температурою системи, то енергії цих поперечних коливань у жолобі ЯТП, що з'являться внаслідок цих взаємодій, також повинні відповідати середнім тепловим. А тому можна говорити про наявність умов для колективізованого збудження та існування незалежних поздовжніх та поперечних теплових коливань молекул води у жолобі ЯТП.

Підбиваючи підсумки аналізу всіх ФД та ФДР можна стверджувати, що велике число ступенів свободи у молекул води, яке одержане з величини її теплоємності  $n = C_p/R = 9$ , можна показати як:

– 3 ступеня свободи – трансляційні коливання по трьом осям координат (закон Дюлонга та Пті),

– 3 + 3 ступеня свободи – незалежні поздовжні та поперечні обертальні коливання молекули води у жолобі ЯТП за трьома її осями обертання.

Ідеалізована картина траєкторії маятника та відповідні траєкторії атомів водню молекул води навколо осі зв'язку для кратних коливань ( $n_n = 10$ ) у просторі навколо осі  $Z$ , показана на рис. 11. Також на рисунку показано  $XY$ -проекція траєкторії маятника, положення кола мінімуму ЯТП на нижній площині рисунку, що аналогічні до рис. 1...10, *a*. Для наочності рисунка число поперечних коливань маятника, їх амплітуди, масштаб осі  $Z$  скоріше дещо завишені, порівняно з умовами коливань, що існують для молекул води.

Якщо раніше в [2] вважалось що результуючі траєкторії обертальних коливань атомів водню молекули води навколо осей зв'язків є колами або еліпсами, то на рис. 11 дані траєкторії обертальних коливань молекул у просторі були вточнені наявністю поперечних коливань атомів водню у жолобі нового потенціалу молекул – ЯТП на цих еліптичних траєкторіях.

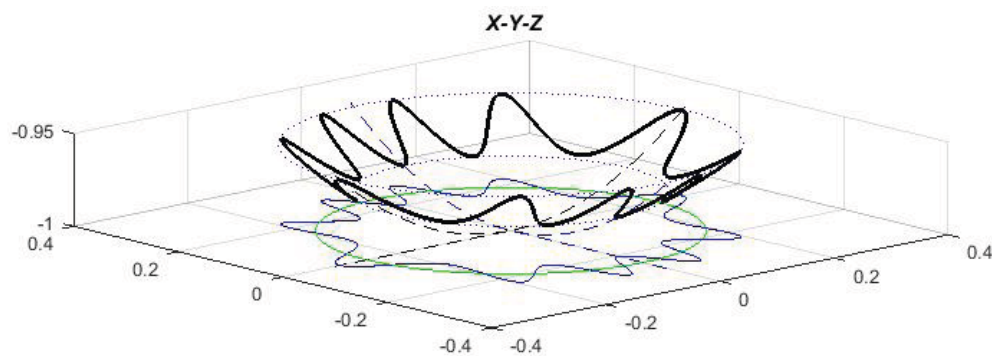


Рис. 11. Ідеалізована траєкторія поперечних коливань маятника (атома водню молекули води навколо осі зв'язку) у просторі та її  $XY$ -проекція для початкових параметрів:  $x_0 = 0,3$  м,  $v_{y0} = 0,197$  м/с,  $c = 0,08$  та  $n_n = 10$ .

Дана ідеалізована картина коливань у жолобі ЯТП відповідає кратним по частотам коливанням атома водню молекули води навколо осі міжмолекулярного зв'язку в постійному зовнішньому полі сил. Вважаючи молекулу води жорсткою, аналогічні коливання має здійснювати й другий атом водню молекули навколо власної осі зв'язку. Однак в силу відмінності потенціалів по осям зв'язків, внаслідок різного оточення сусідніх молекул, відстаней до них, їх змін у часі через коливання сусідніх молекул, наявності сусідніх водних кластерів, коливання молекули відбуватимуться в деякому середньому по її чотирьом зв'язкам потенціалі поля сил. Все це додатково вестиме до розширення частотного спектра коливань молекули в жолобі ЯТП, особливо з урахуванням наявності у неї трьох власних обертальних частот по осям молекули та їх додаткові варіації через умови сусіднього оточення. Оскільки середні швидкості для атомів молекули води повинні бути тепловими і тому досить великими, число поперечних коливань у жолобі ЯТП, у мінімумі потенціалу, за повний оберт

навколо осі не може бути великим [10], як на рис. 2, найкоріше,  $n_n = 2...6$ .

Розглядаючи всі три можливі варіанти коливань двочастотного маятника та молекули води з її трьома моментами інерції та із їх відношеннями  $k$ , одержимо, що повні спектри коливань повинні містити всі три власні частоти по осям і проміжні частоти коливань між ними. Більш низькочастотні поздовжні обертальні коливання в жолобі ЯТП повинні давати додатково внески в спектри коливань молекул води за більш низьких температур. Цей широкий спектр коливань молекул води, для моделі двочастотного маятника в ЯТП, з урахуванням можливого оточення та коливань сусідніх молекул, добре узгоджується з наявністю широкого спектра частот лібраційних коливань молекул води [1]. Якщо обертальні коливання одного атома водню молекули води можуть бути двовимірними, за двома ступіннями свободи, то із врахуванням коливань її другого атома водню, за тетраедричним кутом його зв'язку, можна чекати, що буде автоматично задіяна й третя ступінь свободи для обертальних коливань молекули води.

Звернемо увагу на можливість існування нових кооперативних коливань молекул у воді в її рідкому стані, на умови стійкості амплітуд коливань молекул води із-за втрат енергії коливань внаслідок наявності електромагнітного випромінювання під час коливань її досить великих локальних зарядів  $q$  з частотою  $\omega$  та амплітудою  $A$ , що описується формулою [13]:

$$E_{\text{випр}} = A^2 q^2 \omega^4 / 3c^3. \quad (3)$$

Внаслідок малості моментів інерції молекули води та великих енергій міжмолекулярних зв'язків, їх обертальні частоти у льоді високі, порівняно з трансляційними [1], і тому вони швидко загасають. У воді, порівняно з льодом, внаслідок ослаблення сил зв'язків ці частоти стають менш високочастотними. Хоча амплітуди коливань  $A$  зростають, але вплив частоти буде постійним і головним.

Оскільки випромінювання енергії обертальних коливань локальних зарядів молекули води після плавлення значно зменшується, коливання молекул стають менш загасаючими, більш пов'язаними між собою механічно, а також перевипромінюванням. Тому обертальні коливання молекул у рідкій воді стають незагасаючими новими колективізованими модами коливань, що ведуть до значного зростання її теплоємності. При одержанні зовнішніх імпульсів від сусідів молекула отримує велику початкову амплітуду коливань, яка, приходячи до рівноваги, загасає пропорційно  $A^2$ . Можна очікувати, що під час багаточастотних обертальних зв'язаних коливань молекула води у середньому буде більше випромінювати на вищих частотах та більше отримувати енергію механічних коливань та енергію випромінювання від сусідів на нижчій частоті.

Властивості води в нанопорах можна очікувати близькими до властивостей «зв'язаної» води. Дійсно в [5] встановлено, що її теплоємність у нанопорах вище 0 °C відповідає закону Дюлонга і Пті та втричі менша, ніж у звичайної «об'ємної» води. Це підтверджує наші міркування [2] про те, що у нанопорах, як й у «зв'язаній» воді, спостерігаються найчастіше лише трансляційні коливання молекул і зазвичай часто повністю пригнічені сусідніми, більш великими за розміром, молекулами обертальні коливання молекул води. Тому теплоємність в харчових продуктах, що звичайно містять до 90% або більше води, десь вдвічі менша ніж у води.

Відповідно до теорії ЕЯТ ефект, аналогічний появі у воді при охолодженні «води низької густини» – із зростанням її об'єму, є обумовленим випрямленням у переохолодженій воді, при низьких температурах водневих зв'язків. Тому наявності жодної іншої компоненти води – «ВНГ» не потрібно. Треба розуміти, що зростання об'єму води при

#### Список літератури

1. Ейзенберг Д., Кауцман В. Структура та властивості води / пер. з англ. – Л.: Гідрометеоіздат, 1975. 280 с.
2. Малафасв М.Т. Про взаємодії та динаміку молекул у чистій воді / Східноєвропейський журнал передових технологій, Харків. – 2011. Т. 52, №4/8, С. 48–58. Режим доступу: <http://journals.uran.ua/ejet/article/view/1465/1363>.

охолодженні зумовлене зменшенням амплітуд та наступним загасанням при цьому обертальних коливань молекул, випрямленням міжмолекулярних зв'язків та значним ростом сил відштовхування між електронними орбіталами сусідніх молекул води у водневих зв'язках у льоді.

Проведений аналіз фазових діаграм коливань маятника в ЯТП говорить, що припущення у роботі [10] про те, що поперечні коливання в жолобі ЯТП можна вважати для молекул води новими модами колективізованих обертальних коливань молекул води та їх новими ступенями свободи, що дають внесок у величину її теплоємності, можна вважати правильним. Але це буде вірним тільки для докритичної області коливань молекул води в жолобі ЯТП. Це, відповідно, потребує існування великих по величині потенційних бар'єрів ЯТП на осях міжмолекулярних зв'язків в молекулі води у всьому температурному діапазоні її рідкого стану.

#### Висновки

1. Вигляд усіх ФД та ЗФД коливань у новому ЯТП значно змінився та ускладнився. Наявність поперечних коливань маятника при докритичних початкових швидкостях призвело до появи на ФД значних додаткових локальних еліпсів, особливо поблизу максимальних зміщень по осям, що переходять у петлі та хвилі за малих величин зміщень по осям.

2. Запропановані ФДР дозволяють побачити на діаграмі всі еліпси або петлі для поперечних коливань у жолобі ЯТП у області докритичних швидкостей. У закритичній області коливань поперечні коливання у жолобі ЯТП зникають, перестають бути незалежними, й тому еліпси для них на ФДР теж відсутні.

3. Тільки в докритичній області коливань, лише в жолобі ЯТП поперечні коливання молекул води можна вважати новими незалежними модами коливань, що призводять до зростання величини її теплоємності. Однак для цього необхідно, щоб усі коливання молекул води проходили тільки в докритичній області коливань, щоб потенційний бар'єр на осях зв'язків молекул у воді в рідкому стані не зникав та не долався за всіх її температур.

4. Аномально велике число ступенів свободи у молекулі води, що випливає з величини її теплоємності  $n = 9$  можна представити як: 3 ступені - трансляційні коливання по осям та 3 + 3 - незалежні поздовжні та поперечні в жолобі ЯТП обертальні коливання молекул води за трьома осями їх обертання для молекул води.

3. Popl J.A. Proc. Roy. Soc. London, 1951. V. A 205, 163.
4. Берсукер І. Б. Ефект Яна – Теллера та вібронні взаємодії у сучасній хімії. – пер. з англ. – М.: Наука, 1987, 344 с.
5. Mallamace, F., Corsaro C., Fazio E., Mallamace D. et al. Specific Heat and Transport Functions of Water / [Int J Mol Sci](https://doi.org/10.3390/ijms21020622). 2020 Jan; 21(2): 622. Published online 2020 Jan 17. DOI: [10.3390/ijms21020622](https://doi.org/10.3390/ijms21020622)

6. Corsaro C., Fazio E. From Critical Point to Critical Point: The Two-States Model Describes Liquid Water Self-Diffusion from 623 to 126 K / *Molecules* .2021 Sep 29;26(19):5899. DOI: 10.3390/molecules26195899.
7. Зельдович Б Я, Суало М. Дж. Двочастотний маятник на платформі, що обертається: моделювання оптичних явищ / УФН. 2004. Т.174. №12, С.1337–1354. (DOI: 10.3367/UFNr.0174.200412e.1337).
8. Антонченко, В. Я. , Давыдов А. С., Ильин В. В. Основы физики воды – К.: Наук. Думка, 1991. 672 с.
9. Sceats, M. G., Rice S. A. The water–water pair potential near the hydrogen bonded equilibrium configuration. / *J. Chem. Phys.* – 1980. Vol. 72, Issue 5. – P. 3236–3262. DOI: 10.1063/1.439560.
10. Малафасев М.Т., Гапонова О.О. Моделювання коливальних молекул води з допомогою моделі двочастотного маятника в Ян - Теллерівському потенціалі./ *Інтегровані технології та енергозбереження*, Харків, 2023, №2, С. 25-44. DOI:10.20998/2078-5364.2023.2.03
11. Вібрації у техніці: Довідник. У 6-ти т. М.: Машинобудування, 1979 - Т. 2. Колювання нелінійних механічних систем / Під ред. І.І. Блехмана. 1979, 351 с.
12. Малафасев М.Т. Аналіз фазових діаграм двочастотного маятника як моделі обертових коливальних молекул води / "ScienceRise", Харків, 2018. – №1 (42)– С. 50–56. (DOI: 10.15587/2313- 8416.2018.121426).
13. Крауфорд Ф. Хвилі. (Беркліівський курс фізики. Том 3) – пер. з англ. – М.: Наука, 1976, 528 с.
5. Mallamace, F., Corsaro C., Fazio E., Mallamace D. et al. Specific Heat and Transport Functions of Water / *Int J Mol Sci*. 2020 Jan; 21(2): 622. Published online 2020 Jan 17. DOI: [10.3390/ijms21020622](https://doi.org/10.3390/ijms21020622)
6. Corsaro C., Fazio E. From Critical Point to Critical Point: The Two-States Model Describes Liquid Water Self-Diffusion from 623 to 126 K / *Molecules* .2021 Sep 29;26(19):5899. DOI: 10.3390/molecules26195899.
7. Zeldovich B. Ya., Sualo M. J. Dvochastotnyy mayatnyk na platformi, shcho obertayet'sya: modelyuvannya optychnykh yavlyshch [Two-frequency pendulum on a rotating platform: modeling of optical phenomena] / *Phys.* 2004. T.174. No. 12, pp. 1337–1354. (DOI: 10.3367/UFNr.0174.200412e.1337).
8. Antonchenko, V. Ya., Davydov A. S., Ilyin V. V. Osnovy fiziki vody [Fundamentals of water physics] - K.: Nauk. Dumka, 1991. 672 p.
9. Sceats, M. G., Rice S. A. The water–water pair potential near the hydrogen bonded equilibrium configuration. / *J. Chem. Phys.* – 1980. Vol. 72, Issue 5. – P. 3236–3262. doi: 10.1063/1.439560.
10. Malafayev N. T. Modelyuvannya kolyvan' molekul vody z dopomohoyu modeli dvochastotnoho mayatnyka v yan - tellerivs'komu potentsiali [Modeling the collision of water molecules using an additional model of a two-frequency pendulum in the Jahn-Teller potential] / *Intehrovani tekhnolohiyi ta enerhozberezhennya*, Kharkiv, 2023, №2, S. 25-44. DOI:10.20998/2078-5364.2023.2.03
11. Vibratsiyi u tekhniksi: Dovidnyk. U 6-ty t. M.: Mashynobuduvannya, 1979 - Т. 2. Kolyvannya nelineynykh mekhanichnykh system. [Vibrations in technology: Directory. In 6 volumes. V. 2. Oscillations of nonlinear mechanical systems] / Ed. I.I. Blekman. - M.: Mechanical Engineering, 1979, 351 p.
12. Malafayev N. T. Analiz fazovykh diahram dvochastotnoho mayatnyka yak modeli obertal'nykh kolyvan' molekuly vody [Analysis of phase diagrams of a two-frequency pendulum as a model of rotational oscillations of a water molecule ] / "ScienceRise", Kharkov, 2018. - No. 1 (42) - P. 50–56. (DOI: 10.15587/2313-8416.2018.121426).
13. Crawford F. Waves. (Berkeley Physics Course. Volume 3) Jr. - Mcgraw-Hill Book Comp. (1968), 600 p.

#### References (transliterated)

1. Eisenberg, D., Kauzmann, W. (2005). The structure and properties of water. Oxford University press, 308.
2. Malafayev, N. T. (2011). Pro vzayemodiyi ta dynamiku molekul u chystiyi vodi. / *Skhidnoyevropeys'kyi zhurnal peredovykh tekhnolohiy*, Kharkiv. 52, №4/8, 48–58. Available at: <http://journals.urau.ua/eejet/article/view/1465/1363>
3. Popl J.A. Proc. Roy. Soc. London, 1951. V. A 205, 163.
4. Bersuker, I. (1984). The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry. Plenum. New York, 319.

Надійшло (received) 24.02.2024

#### Відомості про авторів / About the Authors

**Малафасев Микола Тимофійович (Malafayev Nikolay)** – кандидат фізико-математичних наук, доцент, кафедра фізико-математичних та інженерно-технічних дисциплін. Харківський державний університет харчування та торгівлі. м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1829-089X> – e-mail: [mnt949@gmail.com](mailto:mnt949@gmail.com)

**Гапонова Олена Олександрівна (Gaponova Olena)** – кандидат технічних наук, доцент кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів. Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9959-355X>; e-mail: [gaponova.czn@gmail.com](mailto:gaponova.czn@gmail.com)

**Рябова Ірина Борисівна (Riabova Irina)** – кандидат технічних наук, професор кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів. Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", г. Харьков, Украина; ORCID : <https://orcid.org/0000-0003-3426-1842> Riabova Irina; e - mail : [irina.byalaja@gmail.com](mailto:irina.byalaja@gmail.com)

УДК 62-403:001 (477)

doi: 10.20998/2079-0821.2024.01.06

*В. І. ДМИТРЕНКО, Ю. Г. ДЯЧЕНКО***ПІДВИЩЕННЯ ЗМАЩУВАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВОДНОГЛИНИСТИХ БУРОВИХ РОЗЧИНІВ ПІД ЧАС ПОХИЛО-СКЕРОВАНОГО ТА ГОРИЗОНТАЛЬНОГО БУРІННЯ**

У роботі представлені результати експериментальних досліджень антифракційних властивостей природних рослинних олій: рицинової, конопляної, рапсової, соєвої, гірчичної, соняшникової та кукурудзяної. Наведено результати дослідів, що дозволяють оцінити вплив досліджуваних природних олій на параметри прісного, мінералізованого та соленасиченого водоглинистого бурового розчинів, таких як густина, реологічні та структурно-механічні властивості, рівень рН, показник фільтрації, товщина та липкість глинистої кірки, коефіцієнт змащування. Експеримент було проведено з використанням методики Американського нафтового інституту (за стандартами API). Встановлено, що у прісному розчині найбільш ефективно виявили змащувальні властивості рапсова олія в концентраціях 1 і 3 % та соняшникова олії в концентрації 1 %, у мінералізованому розчині – соняшникова олія концентрацією 0,5 % та рапсова олія концентрацією 3 %, в соленасиченому розчині – рапсова олія концентрацією 1 %. Додатки соняшникової олії показали задовільні результати тестувань лише для прісного і мінералізованого водоглинистих розчинів. Порівняно з соняшниковою олією рапсова олія виявила себе при додаванні до всіх досліджуваних зразків розчинів. Можна зробити висновок, що введення рапсової олії забезпечує задовільні антифракційні та технологічні показники для всіх типів розчинів, тому як основу змащувальної добавки обрано рапсову олію. Технологічно доцільні концентрації олій знаходяться в діапазоні від 1 до 3 %. За цих концентрацій олії меншою мірою виявляють негативний побічний ефект, зокрема на спінювання розчину, розчини характеризуються стабільною в часі консистенцією та покращуються їх змащувальні властивості. Розроблено склад змащувальної добавки на основі рапсової олії для обробки різних типів водоглинистих бурових розчинів на водній основі.

**Ключові слова:** буровий водоглинистий розчин, рослинна олія, поверхнево-активні речовини, коефіцієнт зсуву (липкості) фільтраційної глинистої кірки, коефіцієнт змащування, мастильні властивості.

UDC 62-403:001 (477)

*V. I. DMYTRENKO, YU. GR. DIACHENKO***INCREASE OF THE LUBRICATING PROPERTIES OF WATER-CLAY DRILLING MUDS DURING INCLINED AND HORIZONTAL DRILLING**

The paper presents the results of experimental studies of the antifracturing properties of natural oils: castor, hemp, rapeseed, soybean, mustard, sunflower, and corn. The results of the experiments are presented, which allow to evaluate the effect of the studied natural oils on the parameters of fresh, mineralized and saline-saturated water-clay drilling mud (density, rheological and structural-mechanical properties, pH level, filtration index, thickness and stickiness of the clay crust, lubrication coefficient). The experiment was conducted using the methodology of the American Petroleum Institute (according to API standards). It was established that in the fresh solution, rapeseed oil in concentrations of 1 and 3 % and sunflower oil in a concentration of 1 % showed the most effective lubricating properties, in a mineralized solution - sunflower oil with a concentration of 0.5 % and rapeseed oil with a concentration of 3 %, in a saline-saturated solution - rapeseed oil with a concentration of 1 %. Sunflower oil additives showed satisfactory test results only for fresh and mineralized water-clay drilling mud. Compared to sunflower oil, rapeseed oil showed itself when added to all the tested samples. It can be concluded that the introduction of rapeseed oil provides satisfactory anti-fracture and technological indicators for all types of solutions, therefore rapeseed oil was chosen as the basis of the lubricant additive. Technologically appropriate concentrations of oils are in the range from 1 to 3 %. At these oil concentrations, the negative side effect, in particular on the foaming of the solution, is to a lesser extent, the solutions are characterized by a stable consistency over time, and their lubricating properties are improved. The composition of a lubricating additive based on rapeseed oil was developed for the treatment of various types of water-clay drilling mud.

**Keywords:** water-clay drilling mud, natural oil, surface-active substances, shear coefficient (stickiness) of the clay crust, lubrication coefficient, lubricating properties.

**Вступ.** Розвиток нафтогазовидобувної промисловості сприяє соціально-економічному розвитку України і забезпеченню народногосподарського комплексу вуглеводневою сировиною та продуктами її переробки, а також створенню експортного потенціалу країни [1-3]. Проте останнім часом нафтогазовидобувна галузь стикається з низкою проблем, які потребують вирішення. Великі родовища переважно вироблені, а нові структури досить часто представлені родовищами з малодобітними низькопроникними колекторами. У багатьох випадках вилучення вуглеводнів без застосування нових технологій стає проблематичним, незважаючи на досить високий рівень технологій сучасного буріння.

Найбільш перспективними в цьому випадку вважаються технології, засновані на похило-скерованому, горизонтальному глибокому бурінні та використанні розчинів з покращеними фільтраційними, інгібуючими, поверхнево-активними і змащувальними властивостями [4, 5].

Одним із основних факторів, що визначає успішність буріння свердловин, є якість бурового розчину. Бурові розчини, які становлять до однієї п'ятої від загальної вартості буріння свердловин, повинні відповідати трьом важливим вимогам: бути простими у використанні, не надто дорогими та безпечними для довкілля [6, 7].

При бурінні свердловин в більшості випадків застосовують бурові розчини на водній основі, рідше



використовують пряму або зворотну емульсію на вуглеводневій основі [8].

Особливо важливе значення має підтримка певного рівня змащувальних властивостей бурового розчину при бурінні похило-скерованих і горизонтальних свердловин. Змащувальні добавки значно збільшують термін роботи доліт й усього бурового обладнання. Досягається це за рахунок зниження сили тертя на всіх поверхнях контакту, рухомих або переміщуваних елементів бурового інструменту і обладнання між собою та з гірською породою [9]. При цьому знижується зношування, підвищується тривалість експлуатації обладнання, зменшується ймовірність ускладнень процесу буріння внаслідок прихватів і посадок бурового інструменту, залипання колони бурильних труб у жолобах і на ділянках викривлення свердловини [6, 10, 7]. Промислові дані свідчать, що частка зниження величини опорів руху інструменту в колоні, обумовлена мастильним ефектом, становить понад 60 % [9, 11].

Розвитком науки щодо керування технологічними параметрами бурових розчинів, удосконалення їх компонентного складу та розробкою оптимальних рецептур займалися такі дослідники, як Акульшин О.О., Андрусак А.М., Бакулін Є.М., Богославець В.В., Васильченко А.О., Вдовиченко А.І., Верста О.М., Войтов В.А., Гавриленко Н.М., Гурський С.А., Давиденко А.Н., Дудля Н.А., Дрогомирецький Я.М., Жуган О.А., Закіров А.Я., Зіньков Р.В., Єрмаков М. П., Коваленко В.Ф., Коцкулич Я.С., Коцкулич Є.Я., Кузьменко А.Г., Кунцяк Я.В., Кустурова О.В., Литвинець А.Б., Левчук К.Г., Лубан С.В., Лубан Ю.В., Ляменков С.В., Магун М.Я., Мартиненко І.І., Мислюк М.А., Наконечна Г.А., Овечкський С.О., Пилип Я.А., Процишин В.Т., Ранський А.П., Розенгафт А.Г., Сіренко Г.О., Собакар Т.І., Тимошенко В.А., Титаренко Н.Х., Харів І.Ю., Шевченко Р.О., Щукин Н.В., Яремійчук І.Ю., Яремійчук Р.С. та інші.

За кордоном історія розвитку наукового напрямку за технологією буріння свердловин і бурових розчинів представлена в роботах товариства інженерів-нафтовиків (SPE), публікаціях 1970 – 2022-х років Роджерса В.Ф., Бобо Р.А., у книгах Грей Д.Р., Дарлі Г.С.Г., Бургойна А.Т., докладно описана в сучасному довіднику інженера-нафтовика Лайонза У.Р., Плізга Г.В., Мітчелла Р.Ф., Лейко Л.В., а також у роботах таких науковців, як Apaleke A.S., Al-Majed A.A., Hossain M.E., Holand J., Kvamme S.A., Omland T.H., Saasen A., Taugbol K., Jamth J., Beg O.A., Sanchez Espinoza D.E., Kadir A., Shamshuddin M., Sohail A. та інші [11, 12].

На цей час запропоновано значну кількість змащувальних добавок до бурових розчинів, про що свідчать численні дані патентних і літературних джерел. Змащувальні добавки представлені широким

набором різних класів хімічних сполук: лужні солі металів жирних кислот; складні ефіри жирних кислот; хлоровані, сульфовані, конденсовані жирні кислоти, а також складні суміші природних речовин, наприклад, гудрони рослинних олій тощо [13].

Тестування великої кількості змащувальних добавок у бурових розчинах різних типів показало, що змащувальні добавки можуть бути активними компонентами розчину, тобто можуть помітно впливати на структурно-механічні та реологічні (в тому числі тиксотропні) властивості розчину, а також на водовіддачу, що пояснюється їх адсорбцією на поверхні твердих частинок у розчині [14, 15]. Основний акцент при співставленні зразків зроблено на первинних властивостях – здатності змащувати буровий розчин. Змащувальні добавки є необхідним компонентом розчину для промивки свердловини при бурінні похило-скерованих і горизонтальних глибоких свердловин [16].

Зараз на ринку представлений значний асортимент вітчизняних змащувальних добавок, таких, як СМАД, СГ, ЗСОМ, ЕКСТРА-С, СПРИНТ, ТРИБОС, КЕРТОЛ, КЕМФОР МСМ, ФК-2000, ФК-2000 Плюс ЛУБРИ-М, ГЛИТАЛ, ПОЛИТАЛ, ЖИРМА, СРЖН, водні розчини ПАР тощо.

На сьогоднішній день змащувальні добавки також виробляються та поставляються в широкому асортименті й провідними зарубіжними хімічними фірмами (CESCO, AVA, Venture, IbeX, Alpine) та сервісними компаніями з буріння свердловин (Baroid, M-1 Drilling Fluids, Baker, Messina, K-Lube, TEQ-Lube, LubriSteel, FRW, Lubrital, PolyMudLiquid, ASP 820, Drill-Free, IK-Lube та інші) [11, 12].

Як змащувальні добавки до бурових розчинів іноді застосовують нафту, дизельне паливо або композиції на їхній основі [6].

Узагальнення експериментальних даних і накопиченого промислового досвіду дозволяє сформулювати основні вимоги, яким повинні відповідати змащувальні добавки. Змащувальні добавки повинні мати наступні технологічні властивості: підвищувати мастильні, протизносні та протиприхватні властивості бурового розчину, у тому числі в умовах високих контактних тисків та температур; не викликати спінювання бурового розчину; підвищувати гідрофобізуючі, інгібуючі та поверхнево-активні властивості фільтрату бурового розчину, внаслідок чого суттєво покращується коефіцієнт відновлення початкової проникності керну; не надавати негативного впливу на показання газового каротажу; бути добре сумісними з усіма реагентами, що застосовуються для обробки бурових розчинів, та сприяти зниженню показника фільтрації розчину [7, 8]; бути екологічно безпечними та технологічними у використанні [17].

Однак більшість із застосовуваних добавок не відповідають цим вимогам. Деякі з перерахованих

змащувальних добавок (СМАД, СГ та інші) не рекомендується використовувати з точки зору охорони навколишнього середовища, інші не знайшли широкого застосування через: сильну спінуючу здатність (СПРИНТ, ФК-2000, ЛУБРИ-М та інші); зниження ефективності в умовах полімінеральної агресії (ТРИБОС, ЗСОМ, ЕКСТРА-С, КЕМФОР-МСМ та інші); не технологічність (КБ-4В, водні розчини ПАР та інші); відсутність доступної сировинної бази та обмеженого виробництва (ЕКОС-Б, ЕМСА та інші) [18].

Як показав промисловий досвід, змащувальні добавки на основі нафти та нафтопродуктів також мають суттєві недоліки при застосуванні: негативно впливають на результати геофізичних досліджень; забруднюють навколишнє середовище; пожежо- та вибухонебезпечні і застигають при негативних температурах [6]. Крім того, при зупинках буріння та припиненні промивки стовбура свердловини із технічних та технологічних причин змащувальні добавки на основі нафти та нафтопродуктів мігрують по стовбуру свердловини на поверхню, створюючи прихваторнебезпечні умови для низу бурильної колонії. Промисловими даними також багаторазово встановлено, що при бурінні глибоких свердловин, де вибірні температури вище за 150 °С, відбувається зниження мастильних властивостей бурових розчинів, оброблених нафтою [19, 20]. Зазначені вище недоліки мають і змащувальні добавки зарубіжного виробництва, причому характерною для них є висока вартість.

Останнім часом постійно з'являються нові види реагентів та їх модифікації, які необхідно адаптувати до умов буріння свердловин у конкретних гірничо-геологічних умовах [21].

Протягом останніх років, окрім традиційних змащувальних добавок до бурових розчинів і технологічних рідин, поширення отримують змащувальні добавки на основі екологічно чистих продуктів рослинного та тваринного походження, а також побічних продуктів виробництва олій, основою яких є карбонові кислоти (кубові залишки (гудрони) олійно-жирових підприємств, фузи, фосфатиди, відходи виробництва риб'ячого жиру, продукти переробки деревини (талові масла) та інші продукти натурального походження) [22, 23]. Основою перевагою натуральної сировини є її екологічна чистота. Так, після потрапляння до навколишнього середовища, наприклад, олії порівняно швидко (близько 5 діб) піддаються повному розкладу [23].

Тваринні жири за хімічним складом подібні до олій, але вміст у них ненасичених кислот значно нижчий, тому вони характеризуються порівняно високою температурою плавлення.

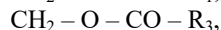
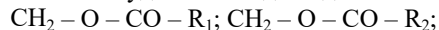
Рослинні олії являють собою поновлюваний ресурс, який може використовуватися як надійний

вихідний матеріал для отримання нових продуктів з широким спектром структурних і функціональних варіацій [23, 24].

Олія, з точки зору хімії, є складною хімічною сумішшю естерів жирних кислот і трьохатомного спирту гліцерину та різноманітних речовин не жирового характеру: фосфатидів, вітамінів, восків, ферментів, білкових речовин, ефірних олій, барвників тощо. Основою олій є жирні кислоти і гліцерин (97 – 98 %), всі інші речовини входять до їх складу в незначній кількості. Властивості олій залежать від їх жирокислотного складу. Найбільш поширеними є рідкі олії, що містять близько 80-90% ненасичених кислот [22, 24].

Жирні кислоти, що входять до складу рослинних олій, діють як поверхнево-активні речовини (ПАР); їх складні ефіри утворюють мастильну плівку на поверхні тертя; жирні спирти виступають в ролі своєрідних розчинників [25].

Загальна будова олій відповідає такій структурі:



де R – радикали жирних кислот [25].

Протягом тривалого часу рослинні олії та їхні похідні використовуються науковцями через їхню широку доступність по всьому світу та відносно низьку ціну. Дослідженнями встановлені достатньо високі трибологічні властивості рослинних олій – швидка взаємодія з металами, висока змащувальна здатність, корозійний захист, нейтральне відношення до ущільнень. До основних недоліків олій належать інтенсивне загущування при температурі нижче за мінус 15 °С (повна кристалізація – за мінус 280 °С), відносно швидке старіння під час експлуатації, а також схильність до гідролізу під впливом води. Для боротьби із зазначеними недоліками формуються завдання створення добавок з відповідними властивостями [22, 26].

Найбільшими джерелами рослинних олій є сільськогосподарські культури. Серед рослинних олій використовуються рапсова, соняшникова, кукурудзяна, соєва, пальмова (олеїн), лляна, рицинова, бавовняна, оливкова, кунжутна тощо. У багатьох країнах ведуться роботи щодо отримання на базі рослинних олій мастильних матеріалів, присадок і пластичних змащувальних добавок, найбільш інтенсивно – у США, Великій Британії, Німеччині, Австрії [22].

У багатьох регіонах України (зокрема, і в Полтаві) є олійноекстракційні заводи, продукція та відходи яких можуть бути використані як основа чи складова змащувальної добавки [27].

Аналіз існуючих змащувальних реагентів дозволяє приймати більш обґрунтовані рішення при розробленні ефективної, недефіцитної, низьковартісної змащувальної добавки до бурових розчинів.

У зв'язку з вищенаведеним, важливо розробити ефективні та малодифіцитні добавки, що дозволяють суттєво покращити мастильні властивості бурових розчинів.

**Матеріали та методи дослідження.** Розробка та широке впровадження ефективних й екологічно нешкідливих змащувальних добавок, що володіють корисними поліфункціональними властивостями у різних системах бурових розчинів і задовольняють вище зазначені технологічні властивості, становить один із актуальних напрямів удосконалення технології буріння свердловин.

У наявній літературі недостатньо даних щодо застосування змащувальних реагентів на основі рослинних олій для вдосконалення технологій буріння свердловин. Тому це питання потребує подальшого вивчення. Результати наукових досліджень не дозволяють зробити висновки про вплив рослинних олій на фізико-хімічні характеристики різних водоглинистих бурових розчинів (ВГБР).

Враховуючи вищезазначене, можна зробити висновок щодо необхідності розроблення змащувального реагенту на основі природної сировини.

Метою роботи є підвищення ефективності буріння похило-скерованих свердловин шляхом розробки змащувальних реагентів для водоглинистих бурових розчинів.

Відповідно до мети роботи поставлено такі завдання:

1) дослідити вплив рослинних олій на змащувальні та фізико-хімічні характеристики водоглинистих бурових розчинів (прісний, мінералізований та соленасичений розчини);

2) експериментально дослідити та розробити склади змащувальних компонентів для водоглинистих бурових розчинів.

Для проведення досліджень використані три типи водоглинистих бурових розчинів, які широко використовуються під час буріння свердловин, – прісний, мінералізований та соленасичений розчини:

- перший тип – ВГС (водоглиниста суспензія) – вода + 5% глини (бентонітовий глинопорошок);
- другий тип – ВГС+10%КСІ+1%КМЦ;
- третій тип – ВГС+10%КСІ+15%NaCl+1%КМЦ.

Під час дослідження вивчено мастильні властивості наступних природних олій: рицинова, конопляна, рапсова, соєва, гірчична, соняшникова, кукурудзяна. Концентрації олій у бурових розчинах склали від 0,5 до 3 %. Дослідження проведені у сертифікованій лабораторії бурових та тампонажних розчинів з використанням стандарту API для дослідження бурових розчинів на водній основі [27].

Для характеристики технологічних параметрів бурових розчинів використовували: густину ( $\rho$ , кг/м<sup>3</sup>), умовну в'язкість ( $T$ , с), статичні напруги зсуву,

величину фільтрації ( $\Phi$ , см<sup>3</sup>/30хв), товщину фільтраційної кірки ( $K$ , мм). Коефіцієнт зсуву кірки (КТК,  $\text{tg } \alpha$ ) вимірювали за допомогою приладу КТК-2. Реологічні властивості розчинів визначали ротаційним віскозиметром OFITE M-800. За результатами вимірів розраховували міцність гелю (Gel10/10, дПа), пластичну в'язкість (PV, сП), граничне динамічне напруження зсуву (YP, дПа) та уявну в'язкість (AV, сП) [28].

На сьогодні спеціалісти у ході тестування змащувальних добавок беруть до уваги коефіцієнт зсуву (липкості) фільтраційної кірки – це величина, що характеризує міцність фільтраційної кірки і визначається відношенням зусилля, необхідного для тангенціального зміщення кільцевого вантажу по кірці, до його ваги та коефіцієнт змащування (тертя) – це величина, що опосередковано характеризує мастильні властивості бурового розчину [29].

Коефіцієнт змащування (коефіцієнт тертя) є основним критерієм оцінювання мастильних властивостей добавок, зниження якого характеризує їхню ефективність [29]. Окрім значення коефіцієнта змащування, також враховували значення коефіцієнта зсуву (липкості) фільтраційної кірки, фільтрації (водовіддачі) розчину, рН та реологічні властивості. Густина розчину та в'язкість суттєво не змінювалися. Залежно від зниження або сталості даних параметрів можна говорити про можливість покращення мастильних властивостей розчину при додаванні до нього певної концентрації олій, поверхнево-активної речовини і піногасника.

Тестування коефіцієнта зсуву (липкості) фільтраційної кірки проводили на приладі КТК-2. Під час випробувань вимірювався коефіцієнт зсуву між сталевим вантажем і фільтраційною кіркою при зрушенні вантажу у горизонтальній площині. Тестування коефіцієнта змащування проводили з використанням тестера граничного тиску й змащувальної здатності OFI Testing Equipment (OFITE) відповідно до стандарту API. Останній відповідно до стандарту Американського нафтового інституту вимірює коефіцієнт тертя при притисканні призми до кільця з навантаженням 1,03 МПа (150 фунт/дюйм<sup>2</sup>) та частоті обертання вала 60 хв<sup>-1</sup> [30]. Із зменшенням величини коефіцієнта тертя мастильні властивості розчину збільшуються, а прихвотнебезпека бурового розчину знижується [9, 29].

**Результати і обговорення досліджень.** Аналіз даних проводили за показниками фільтрації (водовіддачі) бурових розчинів і вимірами коефіцієнтів змащування та коефіцієнта зсуву фільтраційної глинистої кірки, оскільки ці параметри є основними критеріями оцінювання мастильних властивостей добавок, зниження яких характеризує їхню ефективність. Необхідно відзначити, що до позитивних моментів відноситься те, що добавки навіть у

мінімальній кількості по 0,5 % до кожного зразка (гірчичної та кукурудзяної олій до прісного розчину; гірчичної, соєвої, соняшnikової олій до мінералізованого розчину; рапсової, кукурудзяної та гірчичної олій до соленасиченого розчину) сприяють зниженню показника фільтрації (водовіддача), коефіцієнта зсуву фільтраційної кірки та коефіцієнта змащування. При цьому основні параметри розчину не погіршуються.

Так, порівняно з параметрами вихідного розчину при додаванні до прісного водоглинистого розчину гірчичної олії знижується водовіддача розчину та коефіцієнт зсуву фільтраційної кірки з 14 до 13 см<sup>3</sup>/за 30 хв. і з 0,09 до 0,07 відповідно, коефіцієнт змащування складає 0,058. При додаванні кукурудзяної олії коефіцієнт змащування складає 0,042, коефіцієнт зсуву знижується з 0,08 до 0,07, а водовіддача розчину не змінюється (13 см<sup>3</sup>/за 30 хв.), що також характеризує її ефективність як змащувальної добавки.

При додаванні до мінералізованого водоглинистого розчину гірчичної олії водовіддача і коефіцієнт зсуву фільтраційної кірки знижуються з 18 до 16,5 см<sup>3</sup>/за 30 хв. і з 0,23 до 0,18 порівняно з вихідними значеннями, а коефіцієнт змащування складає 0,050. Для соняшnikової олії значення водовіддачі та коефіцієнта зсуву кірки знижуються з 19 до 15 см<sup>3</sup>/за 30 хв. і з 0,22 до 0,19 відповідно, коефіцієнт змащування складає 0,042. Для соєвої олії водовіддача не змінюється (19 см<sup>3</sup>/за 30 хв.), що також характеризує її ефективність як змащувальної добавки, коефіцієнт зсуву знижується з 0,22 до 0,21, а коефіцієнт змащування складає 0,052.

Для соленасиченого водоглинистого розчину, порівняно з параметрами вихідного розчину, при додаванні кукурудзяної олії водовіддача знижується з 19 до 18 см<sup>3</sup>/за 30 хв., коефіцієнт змащування складає 0,053, але підвищується коефіцієнт зсуву фільтраційної кірки (з 0,22 до 0,27). Підвищення коефіцієнта зсуву свідчить про прилипання металу до глинистої кірки і, як наслідок, підвищення параметрів при додаванні наступних концентрацій кукурудзяної олії. При додаванні рапсової олії значення водовіддачі та коефіцієнта зсуву кірки знижуються з 19 до 15 см<sup>3</sup>/за 30 хв. і з 0,30 до 0,24 відповідно, коефіцієнт змащування складає 0,057. При додаванні гірчичної олії водовіддача не змінюється (16 см<sup>3</sup>/за 30 хв.), що також характеризує її ефективність в якості змащувальної добавки, коефіцієнт зсуву знижується з 0,31 до 0,30, а коефіцієнт змащування складає 0,053. При додаванні олій до зразків розчинів у концентраціях від 1 до 3 % дані параметри підвищуються. При цьому збільшення їхньої концентрації призводить до значного зростання реологічних та структурно-механічних характеристик розчину.

Отримані результати дозволяють зробити наступні висновки. Додавання природних олій у концентраціях

від 1 до 3 % знижують коефіцієнт змащування і покращують мастильні властивості розчину. Щоб наочно побачити, наскільки змінюється величина коефіцієнта змащування в залежності від концентрації олії, звернемося до графіків (див. рис. 1 - 3).

Як показують результати досліджень зразків прісного ВГБР (див. рис. 1), застосування природних олій як змащувальної добавки дозволяє знизити коефіцієнт змащування і, відповідно, покращити мастильні властивості розчину при додаванні рицинової, рапсової, гірчичної, кукурудзяної, соняшnikової, конопляної олій. Найбільш ефективні концентрації олій – від 1 до 3 %. Найкращі результати, враховуючи всі основні параметри, що впливають на мастильні властивості розчину, мають рапсова та соняшnikова олії. При додаванні 1% соняшnikової олії відбувається зниження коефіцієнта змащування з 0,036 до 0,033, коефіцієнта зсуву кірки з 0,08 до 0,07, водовіддача не змінюється (14 см<sup>3</sup>/за 30 хв.), що свідчить про її ефективність як змащувальної добавки. При додаванні 3 % соняшnikової олії коефіцієнт змащування, коефіцієнт зсуву (липкості) кірки і водовіддача залишаються на рівні концентрації в 1 %, що свідчить про її ефективність як змащувальної добавки, але змінюється товщина глинистої кірки, що свідчить про ймовірну зміну вмісту твердої фази у розчині і, як наслідок, зміну пластичної в'язкості.

При додаванні рапсової олії концентрацією 1 % коефіцієнт змащування знижується з 0,067 до 0,065, коефіцієнт зсуву (липкості) кірки – з 0,11 до 0,07. При додаванні 3 % рапсової олії коефіцієнт змащування знижується з 0,067 до 0,061, коефіцієнт зсуву кірки – з 0,11 до 0,09. Водовіддача розчину суттєво не змінюється (з 12,5 до 13 см<sup>3</sup>/за 30 хв.). Рицинова, кукурудзяна, гірчична, конопляна найкраще виявила себе при додаванні до розчину в концентрації 3 %, що сприяло покращенню мастильних властивостей, але погіршувало фільтрацію та реологію.

Отже, враховуючи отримані дані, можемо зробити висновок, що найбільш ефективна концентрація соняшnikової олії – 1 %, рапсової олії – 1 і 3 %.

Результати досліджень зразків мінералізованого ВГБР (див. рис. 2) показали зниження коефіцієнта змащування при додаванні рапсової, рицинової, кукурудзяної, соєвої, соняшnikової, конопляної олій. Найбільш ефективні концентрації рапсової олії 1 і 3 %. Коефіцієнт змащування знижується від 0,063 до 0,054. При додаванні 1 % олії коефіцієнт змащування з 0,063 знижується до 0,059, знижується водовіддача з 11 до 7 см<sup>3</sup>/за 30 хв., коефіцієнт зсуву не змінюється порівняно з вихідного значення, що свідчить про її ефективність як змащувальної добавки. При додаванні 3% олії коефіцієнт змащування з 0,063 знижується до 0,054, знижується водовіддача з 11 до 8,5 см<sup>3</sup>/за 30 хв. (дещо підвищується порівняно з концентрацією олії в



1 %), коефіцієнт зсуву також не змінюється порівняно з вихідним значення.

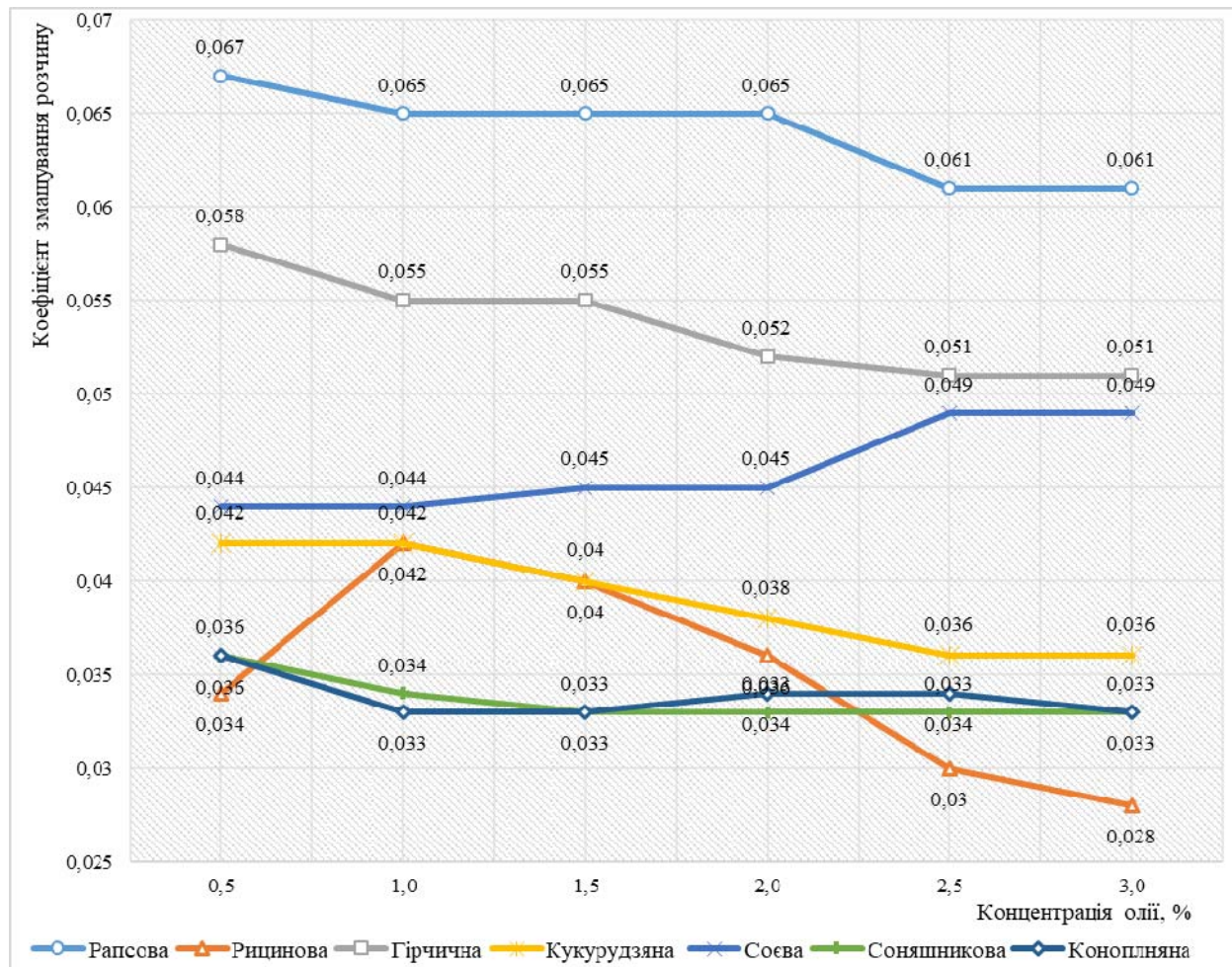


Рис. 1. Вплив природних олій у концентраціях від 0,5 до 3 % на коефіцієнт змащування при обробці зразків прісного ВГБР

Рицинова, кукурудзяна, соєва, соняшникова, конопляна найкраще виявили себе при додаванні до розчину в концентрації 3 %, що сприяло покращенню мастильних властивостей, але погіршувало фільтрацію та реологію. Додавання 3 % гірчичної олії знижує водовіддачу з 18 до 15 см<sup>3</sup>/за 30 хв. і коефіцієнт зсуву (липкості) фільтраційної кірки – 0,23 – 0,15, але збільшує коефіцієнт змащування від 0,050 до 0,067, що негативно впливає на мастильні властивості розчину. Отже, враховуючи отримані дані, найбільш ефективна концентрація рапсової олії – 3%.

З наведеного графіку для соленасиченого ВГБР (див. рис. 3) видно, що для покращення мастильних властивостей як змащувальну добавку можна використати рапсову, рицинову, гірчичну, соняшкову та соєву олії. Найбільш ефективні концентрації олії – від 1 до 3 %. При додаванні 1 % рапсової олії

знижується коефіцієнт змащування з 0,057 до 0,056, коефіцієнт зсуву фільтраційної кірки – від 0,30 до 0,23, водовіддача – від 19 до 16 см<sup>3</sup>/за 30 хв. Однак при додаванні 3 % рапсової олії коефіцієнт змащування повертається до вихідного значення – 0,057, коефіцієнт зсуву, порівняно з параметрами 1 % концентрації, підвищується до 0,25, але знижується порівняно з вихідним розчином, а водовіддача розчину зменшується до 15 см<sup>3</sup>/за 30 хв. При додаванні 3 % соєвої олії коефіцієнт змащування знижується від 0,066 до 0,051, коефіцієнт зсуву (липкості) кірки знижується від 0,24 до 0,21, але водовіддача дещо підвищується від 19 до 22 см<sup>3</sup>/за 30 хв. Добавки по 3 % рицинової, гірчичної, соняшкової олій сприяли покращенню мастильних властивостей і зниженню коефіцієнта змащування, але погіршували реологічні та структурно-механічні характеристики.

Отже, враховуючи отримані дані, найбільш ефективна концентрація рапсової олії – 1 %.

Таким чином, найбільш вдалим технологічним рішенням, враховуючи доступність та з економічної точки зору, є застосування у вигляді змащувальної добавки соняшникової та рапсової олій. Так, добавки 1 % рапсової олії до всіх типів розчинів суттєво покращують мастильні властивості, які зменшуються з 0,063 до 0,054, коефіцієнт зсуву (липкості) кірки зменшується з 0,20 до 0,13, фільтрація (водовіддача) розчину зменшується з 11 до 7 см<sup>3</sup>/30 хв, в'язкість зменшується з 27 до 24 с. При додаванні 3 % рапсової олії задовільні результати тестування отримані лише для прісного розчину. Мастильні властивості зменшуються з 0,067 до 0,061, коефіцієнт зсуву кірки зменшується з 0,11 до 0,09, водовіддача розчину не змінюється, а в'язкість дещо збільшується.

Добавки 0,5% соняшникової олії покращують мастильні властивості, які зменшуються з 0,065 до 0,042, коефіцієнт зсуву кірки зменшується з 0,23 до 0,19, фільтрація (водовіддача) розчину зменшується з

19 до 15 см<sup>3</sup>/30 хв, в'язкість зменшується з 20 до 19 с для мінералізованого ВГБР. Добавки 1 % соняшникової олії покращують мастильні властивості, які зменшуються з 0,036 до 0,033, коефіцієнт зсуву кірки зменшується з 0,08 до 0,07, а фільтрація та в'язкість не змінюються для прісного ВГБР. Добавки соняшникової олії показали задовільні результати тестувань лише для прісного і мінералізованого водоглинистих розчинів.

Отже, детальне вивчення впливу рицинової, конопляної, рапсової, соєвої, гірчичної, соняшникової та кукурудзяної олій на антифракційні та технологічні властивостей ВГБР свідчить, що введення рапсової олії забезпечує найкращі порівняно з іншими реагентами показники у всіх досліджуваних розчинах. Подальші дослідження мали на меті визначити концентрацію поверхнево-активних речовин і реагенту-піногасника, які разом з підбіраною концентрацією рапсової олії додавалися до зразків розчинів і їхній вплив на мастильні властивості розчину та коефіцієнт зсуву кірки (див. табл. 1 – 3).

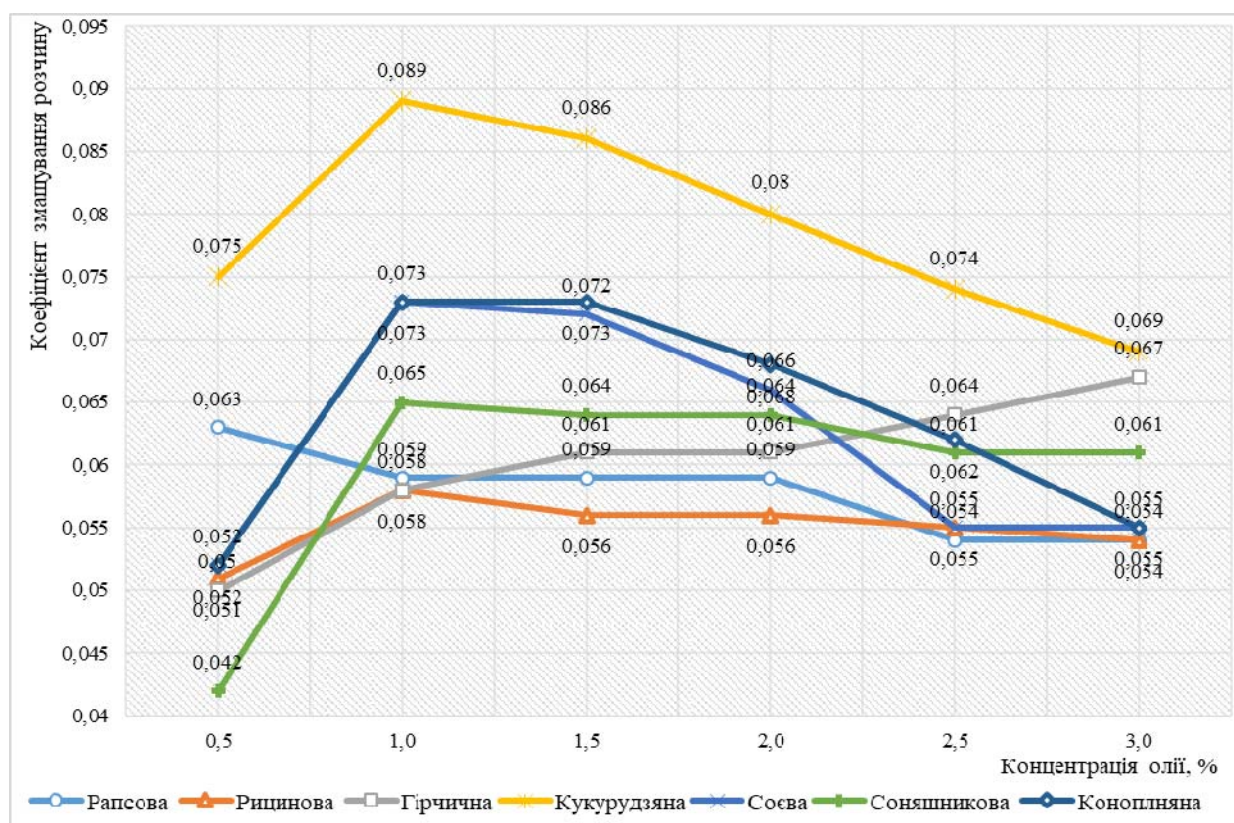


Рис. 2. Вплив природних олій у концентраціях від 0,5 до 3 % на коефіцієнт змащування при обробці зразків мінералізованого ВГБР



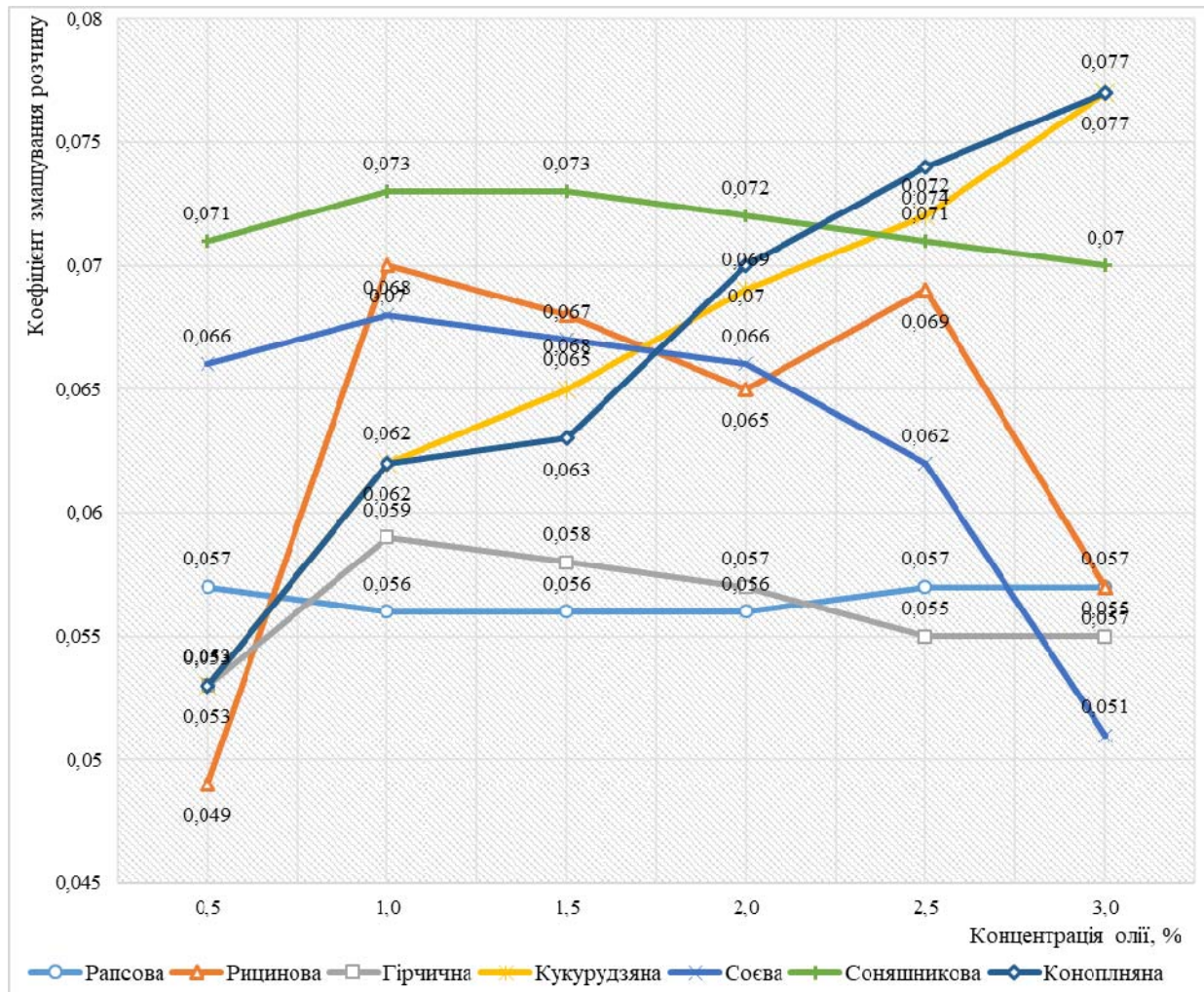


Рис. 3. Вплив природних олій у концентраціях від 0,5 до 3 % на коефіцієнт змащування при обробці зразків соленасиченого ВГБР

Таблиця 1 – Параметри прісного ВГБР з додаванням рапсової олії, ПАР-1 і піногасника

$\rho$ , г/м <sup>3</sup>	Т, с	рН	$\Phi^*$ , см <sup>3</sup> /за 30хв при 20°C	Товщина глинистої кірки, мм	КТК	М-800		AV, сп	PV, сп	УР, дПа	СНЗ		Коефіцієнт змащування
						600	300				10s	10m	
0,5 % рапсової олії, 0,1 % ПАР, 0,1 % піногасника													
1020	44	9	13	1	0,07	32	25	16	7	86	24	24	0,038

0,5 % рапсової олії, 0,25 % ПАР, 0,25 % піногасника													
1020	48	9	13	1	0,06	32	25	16	7	86	24	29	0,034
0,5 % рапсової олії, 0,5 % ПАР, 0,5 % піногасника													
1020	48	9	14	1	0,07	32	25	16	7	86	24	29	0,035
1 % рапсової олії, 0,1 % ПАР, 0,1 % піногасника													
1010	48	9	15	1	0,07	38	29	19	9	96	29	29	0,038
1 % рапсової олії, 0,25 % ПАР, 0,25 % піногасника													
1010	46	9	14	1	0,07	32	25	16	7	86	24	24	0,035
1 % рапсової олії, 0,5 % ПАР, 0,5 % піногасника													
1010	46	9	15	1	0,07	32	25	16	7	86	24	24	0,035
3 % рапсової олії, 0,1 % ПАР, 0,1 % піногасника													
1010	48	9	15	1	0,07	36	30	18	6	115	120	130	0,038
3 % рапсової олії, 0,25 % ПАР, 0,25 % піногасника													
1010	34	9	14	1	0,06	29	21	15	8	62	24	24	0,030
3 % рапсової олії, 0,5 % ПАР, 0,5 % піногасника													
1010	34	9	14	1	0,07	32	25	16	7	86	24	29	0,035

Таблиця 2 – Параметри мінералізованого ВГБР з додаванням рапсової олії, ПАР-1 і піногасника

$\rho$ , г/м <sup>3</sup>	Т, с	рН	Ф*, см <sup>3</sup> /за 30хв при 20°C	Товщина глинистої кірки, мм	КТК	М-800		АВ, сп	РВ, сп	УР, дПа	СНЗ		Коефіцієнт змашування
						600	300				10s	10m	
0,5 % рапсової олії, 0,1 % ПАР, 0,1 % піногасника													
1080	22	8	17	0,5	0,20	18	10	9	8	10	0	0	0,07
0,5 % рапсової олії, 0,25 % ПАР, 0,25 % піногасника													
1080	20	8	11	0,5	0,16	21	10	11	11	0	0	0	0,064
0,5 % рапсової олії, 0,5 % ПАР, 0,5 % піногасника													
1080	20	8	11	0,5	0,14	21	10	11	11	0	0	0	0,063
1 % рапсової олії, 0,1 % ПАР, 0,1 % піногасника													



1080	22	8	11,5	0,5	0,18	20	9	10	11	0	0	0	0,062
1 % рапсової олії, 0,25 % ПАР, 0,25 % піногасника													
1080	20	8	11	0,5	0,18	18	9	9	9	0	0	0	0,062
1 % рапсової олії, 0,5 % ПАР, 0,5 % піногасника													
1080	20	8	11	0,5	0,18	18	9	9	9	0	0	0	0,062
3 % рапсової олії, 0,1 % ПАР, 0,1 % піногасника													
1080	24	8	11,5	0,5	0,19	20	9	10	11	0	0	0	0,054
3 % рапсової олії, 0,25 % ПАР, 0,25 % піногасника													
1080	20	8	11	0,5	0,18	18	9	9	9	0	0	0	0,054
3 % рапсової олії, 0,5 % ПАР, 0,5 % піногасника													
1080	20	8	13	0,5	0,19	18	9	9	9	0	0	0	0,054

Таблиця 3 – Параметри соленасиченого ВГБР з додаванням рапсової олії, ПАР-1 і піногасника

ρ, г/м <sup>3</sup>	Т, с	рН	Φ*, см <sup>3</sup> /за 30хв при 20°С	Товщина глинистої кірки, мм	КТК	М-800		AV, сп	PV, сп	УР, дПа	СНЗ		Коефіцієнт змащування
						600	300				10s	10m	
0,5 % рапсової олії, 0,1 % ПАР, 0,1 % піногасника													
1170	20	7	15	0,5	0,21	15	7	7	8	0	0	0	0,087
0,5 % рапсової олії, 0,25 % ПАР, 0,25 % піногасника													
1170	20	7	14	0,5	0,19	15	7	7	8	0	0	0	0,087
0,5 % рапсової олії, 0,5 % ПАР, 0,5 % піногасника													
1170	20	7	15,5	0,5	0,20	15	7	7	8	0	0	0	0,087
1 % рапсової олії, 0,1 % ПАР, 0,1 % піногасника													
1170	20	7	20	1	0,21	18	8	9	10	0	0	0	0,067
1 % рапсової олії, 0,25 % ПАР, 0,25 % піногасника													
1160	20	7	28	1	0,18	15	7	7	8	0	0	0	0,082
1 % рапсової олії, 0,5 % ПАР, 0,5 % піногасника													
1160	20	7	29	1	0,18	15	7	7	8	0	0	0	0,082

3 % рапсової олії, 0,1 % ПАР, 0,1 % піногасника													
1160	20	7	22	1	0,20	15	7	7	8	0	0	0	0,082
3 % рапсової олії, 0,25 % ПАР, 0,25 % піногасника													
1160	20	7	28	1	0,19	14	7	7	7	0	0	0	0,097
3 % рапсової олії, 0,5 % ПАР, 0,5 % піногасника													
1160	20	7	28	1	0,19	14	7	7	7	0	0	0	0,097

Результати тестувань показали, що найбільш ефективною є: концентрація ПАР і реагента-піногасника – по 0,25 % кожного та змащувальної добавки у вигляді рапсової олії в концентраціях 1 і 3 % при додаванні до прісного ВГБР; 3 % рапсової олії, ПАР і реагента-піногасника по 0,1 % кожного – до мінералізованого ВГБР; 1 % рапсової олії, ПАР і реагента-піногасника по 0,1 % кожного – до соленасиченого ВГБР порівняно з параметрами вихідного розчину. Добавки 1 % рапсової олії та по 0,25 % ПАР і реагента-піногасника покращують мастильні властивості, які зменшуються з 0,065 до 0,035, коефіцієнт тертя кірки не змінюється і складає 0,07, фільтрація знижується з 15 до 14 см<sup>3</sup> за 30 хв, а в'язкість знижується з 60 до 46 с для прісного ВГБР порівняно з параметрами вихідного розчину. Для прісного розчину добавки 3% рапсової олії та по 0,25 % ПАР і реагента-піногасника також покращують мастильні властивості, які знижуються з 0,061 до 0,030, коефіцієнт тертя кірки знижується з 0,09 до 0,06, фільтрація не змінюється, а в'язкість знижується з 66 до 34 с порівняно з параметрами вихідного розчину. Добавки 3 % рапсової олії та по 0,1% ПАР і реагента-піногасника до мінералізованого ВГБР не змінюють мастильні властивості розчину. Коефіцієнт змащування – 0,054, коефіцієнт тертя кірки – 0,18. Фільтрація та в'язкість розчину дещо змінюється. Для соленасиченого ВГБР задовільні результати були отримані при додаванні 1% рапсової олії та по 0,1 % ПАР і реагента-піногасника. Попри те, що коефіцієнт змащування змінюється з 0,056 до 0,082, коефіцієнт тертя кірки знизився з 0,23 до 0,18.

Отже, на підставі проведених лабораторних експериментів встановлено найбільш ефективні концентрації реагентів змащувальної добавки для водоглинистих бурових розчинів: рапсова олія – 1 і 3 %, ПАР – 0,1 і 0,25 %, піногасник – 0,1 і 0,25 %.

**Висновки.** Виходячи з вищевказаного, можна зробити такі висновки:

1. Досліджено мастильні властивості рицинової, конопляної, рапсової, соєвої, гірчиної, соняшникової та кукурудзяної олій та встановлено їхній вплив на

змащувальні та реологічні характеристики прісного, мінералізованого та соленасиченого ВГБР.

2. За результатами досліджень встановлено, що задовільні антифракційні та технологічні властивості прісного ВГБР спостерігалися при введенні рапсової та соняшникової олій в концентраціях 1 і 3 %, мінералізованого ВГБР – при введенні рапсової олії концентрацією 3 % і соленасиченого ВГБР - при введенні рапсової олії концентрацією 1 %. Технологічно доцільні концентрації олій знаходяться в діапазоні від 1 до 3 %.

3. Розроблено склад змащувальної добавки на основі рапсової олії. Експериментально обґрунтовано ефективність змащувальної добавки (рапсова олія + ПАР + піногасник) для обробки різних типів ВГБР.

#### Список літератури

- Dmytrenko, V.I. & Diachenko, Yu.G. (2023) Enhancing the quality of the initial discovery of carbonate gas deposits in the Zahoryanska field zone by improving the drilling mud *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2023, 1254, 012011. doi:10.1088/1755-1315/1254/1/012001.
- Dmytrenko, V.I. & al. (2022) The use of bischofite in the gas industry as an inhibitor of hydrate formation. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 1049, 012052. doi:10.1088/1755-1315/1049/1/012052.
- Kutnyi, B., Pavlenko, A., & Koshlak, H. (2020) Thermophysical-based effect of gas hydrates self-preservation. (Termofizyczny efekt samozachowawczy hydratów gazowych) *Rocz. Ochr. Srodowiska*, 22(1), 11-23.
- Магун, М.Я., Гурський, С.А., Зіньков, Р.В., Верста, О.М. (2015). Оптимізація змащувальної домішки лігносульфонатно-калієвої бурової промивальної рідини. *Науковий журнал: Нафтогазова галузь України*. №1, ст. 10.
- Mojtaba, K.M. & Koroush, T.N. (2015). A Case Study on the Successful Application of Solids Lubricants in Directional and Horizontal Drilling Operations to Reduce Torque and Drag and Improve ROP in One of the Carbonate Oil Reservoirs. *Paper presented at the SPE/LATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition*. Nusa Dua, Bali, Indonesia. doi:10.2118/176473-MS.
- Husameldin, Mahmoud, Arafat, A. A., Mohammed, M., Nasser, S., Hussein, I. A. & El-Naas, Muftah. H. (2023). Green drilling fluid additives for a sustainable hole-cleaning performance. *Emergent Materials*, 9, 1-2. doi.org/10.1007/s42247-023-00524-w.
- Salikhova, O. A. & Tajieva, S. A. (2022). Obtaining and characteristics of drilling fluid. *Journal NX-A Multidisciplinary Peer Reviewed Journal*, 2581 - 4230(8), 25-27.
- Gudarzarifar, H., Sabbaghi, S., Rezvani, A. & Saboori R. (2020). Experimental investigation of rheological & filtration properties and thermal conductivity of water-based drilling fluid enhanced. *Journal Powder Technol.* 368, 323-341.

9. Xiangyang, Zhao, Daqi, Li, Heming, Zhu, Jingyuan, Mabc & Yuxiu, An. (2022). Advanced developments in environmentally friendly lubricants for water-based drilling fluid. *Published by the Royal Society of Chemistry*, 12, 3-16.
10. Mohammad, Humood, Mohammad, H. Ghamary, Pixiang, Lan, Larry, L. Iaccino, Xiaoying, Bao & Andreas, A. Polycarpou. (2019). Influence of additives on the friction and wear reduction of oil-based drilling fluid. *An International Journal on the Science and Technology of Friction, Lubrication and Wear*, 422-423, 151.
11. Beg, O.A., Espinoza, D.E., Kadir, A. & Sohail, A. (2018). Experimental study of improved rheology and lubricity of drilling fluids enhanced with nano-particles. *Journal Appl Nanosci*, 8, 1069-1090. doi.org/10.1007/s13204-018-0746-4.
12. BP: Statistical Review of World Energy. (2020). <https://nangs.org/analytics/bp-statistical-review-of-world-energy>.
13. Zhao, X., Li, D., Zhu, M., Ma, J. & An, Y. (2022). Advanced developments in environmentally friendly lubricants for water-based drilling fluid: a review. *RSC Adv*, 12(35). doi.org/10.1039/D2RA03888A.
14. Al-Hameedi & al. (2019). Insights into the application of new eco-friendly drilling fluid additive to improve the fluid properties in water-based drilling fluid systems. *Journal Pet Sci Eng*, 183, 106-424. doi.org/10.1016/j.petro.2019.106424.
15. William, J.K.M., Gupta, P. & Sangwai, J.S. (2021). Interaction of lubricants on the rheological and filtration loss properties of water-based drilling fluids. *Journal Pet. Sci. Technol*, 39, 235-248.
16. Humood, M., Ghamary, M.H, Lan, P., Iaccino, L.L., Bao, X. & Polycarpou, A.A. (2019). Influence of additives on the friction and wear reduction of oil-based drilling fluid. *An International Journal on the Science and Technology of Friction, Lubrication and Wear*, 422-423, 151-160. doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.028.
17. Wajhceuddin, M. & Hossain, M.E., (2018). Development of an environmentally-friendly water-based mud system using natural materials. *Arab. J. Sci. Eng*. 43(5), 2501-2513. doi.org/10.1007/s13369-017-2583-2.
18. Sai, Deng, Chao, Kang, Alireza, Bayat, Ergun, Kuru, Manley, Osbak, Kristin, Barr & Cainan, Trovato. (2020). Rheological Properties of Clay-Based Drilling Fluids and Evaluation of Their Hole-Cleaning Performances in Horizontal Directional Drilling. *J. Pipeline Syst. Eng. Pract.*, 11(3), 04020031-12. doi.org/10.1061/(ASCE)PS.1949-1204.0000475.
19. Paulo, C.F. da Camara, Liszt, Y.C. Madruga, Nivia, do N. Marques & Rosangela, C. Balaban. (2021). Evaluation of polymer/bentonite synergy on the properties of aqueous drilling fluids for high-temperature and high-pressure oil wells. *Journal of Molecular Liquids*, 327. doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114808.
20. Sidharth, Gautam, Chandan, Guria & Vinay, K. Rajak. (2022). A state of the art review on the performance of high-pressure and high-temperature drilling fluids: Towards understanding the structure-property relationship of drilling fluid additives. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 213.
21. Roberta, K. Rodrigues, Stephanie, de F.C. Martins, Monica, F. Naccache & Paulo, R. de Souza Mendes. (2020). Rheological modifiers in drilling fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 286. doi.org/10.1016/j.jnnfm.2020.104397.
22. Ines, S. Afonso, Glaucio, Nobrega, Rui, Lima, Jose, R. Gomes & Joao, E. Ribeiro. (2023). Conventional and Recent Advances of Vegetable Oils as Metalworking Fluids Lubricants. *MDPI Journal List*, 11, 160, 2-4. doi.org/10.3390/lubricants11040160.
23. Kurre, S.K. & Yadav, J.A. (2023). Review on Bio-Based Feedstock, Synthesis, and Chemical Modification to Enhance Tribological Properties of Biolubricants. *Ind. Crops Prod*, 193, 116-122.
24. Бодачівська, Л.Ю. (2022). Біорозщеплювані поверхнево-активні речовини з побічних продуктів виробництва рослинних олій у технічних системах. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 6, 3-11
25. Коцкулич, Я.С., Тершак, Б.А., Андрусак, А.М., Коцкулич, Є.Я. (2016). Малоглиниста емульсійна промивальна рідина для первинного розкриття продуктивних пластів. *Науковий журнал: Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*. Вип. 1(58).
26. Bodachivska, L.Yu. (2021). Side streams from the vegetable oil production as feedstock for surfactants and their derivative technical systems. *Catal. Petrochem*, 31, 55-61.
27. Дмитренко, В.І., Дяченко, Ю.Г. (2022). Вплив рослинних олій на антифрикційні властивості бурових розчинів. «Наукова весна» 2022: матеріали XII Всеукраїнської науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених. (ст.300). Дніпро: Національний технічний університет «Дніпровська політехніка».
28. Dmytrenko, V.I. & Diachenko, Yu.G. (2021). The impact assessment of plant oils on unctuousity of drilling fluids. *Technology Audit and Production Reserves*, 2/3(58), 25-30. doi:10.15587/2706-5448.2021.229652.
29. Control of drilling fluid parameters. (2009). *SOY 11.2-00135390-096:2009* (pp.100). Київ: "Ukrnafta".
30. Дмитренко, В.І., Дяченко, Ю.Г. (2020). Вплив рослинних олій на змащувальні властивості промивальних рідин. *Збірник наукових праць XIII Міжнародної науково-практичної конференції «Академічна й університетська наука: результати та перспективи»*. (ст.189). Полтава: Полтавська політехніка.

### References

1. Dmytrenko, V.I. & Diachenko, Yu.G. (2023) Enhancing the quality of the initial discovery of carbonate gas deposits in the Zahoryanska field zone by improving the drilling mud *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2023, 1254, 012011. doi:10.1088/1755-1315/1254/1/012001.
2. Dmytrenko, V. I. & al. (2022) The use of bischofite in the gas industry as an inhibitor of hydrate formation. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 1049, 012052. doi:10.1088/1755-1315/1049/1/012052.
3. Kutnyi, B., Pavlenko, A., & Koshlak, H. (2020) Thermophysical-based effect of gas hydrates self-preservation. (Termofizyczny efekt samozachowawczy hydratów gazowych) *Rocz. Ochr. Srodowiska*, 22(1), 11-23.
4. Magun, M.Ya., Gurskyi, S.A., Zinkov, R.V. & Versta, O.M. (2015). Optimization of the lubricating admixture of lignosulfonate-potassium drilling fluid. *Scientific journal: Oil and gas industry of Ukraine*, 1, article number 10.
5. Mojtaba, K.M. & Koroush, T.N. (2015). A Case Study on the Successful Application of Solids Lubricants in Directional and Horizontal Drilling Operations to Reduce Torque and Drag and Improve ROP in One of the Carbonate Oil Reservoirs. *Paper presented at the SPE/LATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition*. Nusa Dua, Bali, Indonesia. doi:10.2118/176473-MS.
6. Husameldin, Mahmoud, Arafat, A. A., Mohammed, M., Nasser, S., Hussein, I. A. & El-Naas, Muftah. H. (2023). Green drilling fluid additives for a sustainable hole-cleaning performance. *Emergent Materials*, 9, 1-2. doi.org/10.1007/s42247-023-00524-w.
7. Salikhova, O. A. & Tajieva, S. A. (2022). Obtaining and characteristics of drilling fluid. *Journal NX-A Multidisciplinary Peer Reviewed Journal*, 2581 – 4230(8), 25-27.
8. Gudarzifar, H., Sabbaghi, S., Rezvani, A. & Saboori R. (2020). Experimental investigation of rheological & filtration properties and thermal conductivity of water-based drilling fluid enhanced. *Journal Powder Technol*, 368, 323-341.
9. Xiangyang, Zhao, Daqi, Li, Heming, Zhu, Jingyuan, Mabc & Yuxiu, An. (2022). Advanced developments in environmentally friendly lubricants for water-based drilling fluid. *Published by the Royal Society of Chemistry*, 12, 3-16.
10. Mohammad, Humood, Mohammad, H. Ghamary, Pixiang, Lan, Larry, L. Iaccino, Xiaoying, Bao & Andreas, A. Polycarpou. (2019). Influence of additives on the friction and wear reduction of oil-based drilling fluid. *An International Journal on the Science and Technology of Friction, Lubrication and Wear*, 422–423, 151.
11. Beg, O.A., Espinoza, D.E., Kadir, A. & Sohail, A. (2018). Experimental study of improved rheology and lubricity of drilling fluids enhanced with nano-particles. *Journal Appl Nanosci*, 8, 1069-1090. doi.org/10.1007/s13204-018-0746-4.
12. BP: Statistical Review of World Energy. (2020). <https://nangs.org/analytics/bp-statistical-review-of-world-energy>.

13. Zhao, X., Li, D., Zhu, M., Ma, J. & An, Y. (2022). Advanced developments in environmentally friendly lubricants for water-based drilling fluid: a review. *RSC Adv*, 12(35). doi.org/10.1039/D2RA03888A.
14. Al-Hameedi & al. (2019). Insights into the application of new eco-friendly drilling fluid additive to improve the fluid properties in water-based drilling fluid systems. *Journal Pet Sci Eng*, 183, 106-424. doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106424.
15. William, J.K.M., Gupta, P. & Sangwai, J.S. (2021). Interaction of lubricants on the rheological and filtration loss properties of water-based drilling fluids. *Journal Pet. Sci. Technol*, 39, 235-248.
16. Humood, M., Ghamary, M.H, Lan, P., Iaccino, L.L., Bao, X. & Polycarpou, A.A. (2019). Influence of additives on the friction and wear reduction of oil-based drilling fluid. *An International Journal on the Science and Technology of Friction, Lubrication and Wear*, 422-423, 151-160. doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.028.
17. Wajheuddin, M. & Hossain, M.E., (2018). Development of an environmentally-friendly water-based mud system using natural materials. *Arab. J. Sci. Eng*, 43(5), 2501-2513. doi.org/10.1007/s13369-017-2583-2.
18. Sai, Deng, Chao, Kang, Alireza, Bayat, Ergun, Kuru, Manley, Osbak, Kristin, Barr & Cainan, Trovato. (2020). Rheological Properties of Clay-Based Drilling Fluids and Evaluation of Their Hole-Cleaning Performances in Horizontal Directional Drilling. *J. Pipeline Syst. Eng. Pract.*, 11(3), 04020031-12. doi.org/10.1061/(ASCE)PS.1949-1204.0000475.
19. Paulo, C.F. da Camara, Liszt, Y.C. Madruga, Nivia, do N. Marques & Rosangela, C. Balaban. (2021). Evaluation of polymer/bentonite synergy on the properties of aqueous drilling fluids for high-temperature and high-pressure oil wells. *Journal of Molecular Liquids*, 327. doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114808.
20. Sidharth, Gautam, Chandan, Guria & Vinay, K. Rajak. (2022). A state of the art review on the performance of high-pressure and high-temperature drilling fluids: Towards understanding the structure-property relationship of drilling fluid additives. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 213.
21. Roberta, K. Rodrigues, Stephanie, de F.C. Martins, Monica, F. Naccache & Paulo, R. de Souza Mendes. (2020). Rheological modifiers in drilling fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 286. doi.org/10.1016/j.jnnfm.2020.104397.
22. Ines, S. Afonso, Glauco, Nobrega, Rui, Lima, Jose, R. Gomes & Joao, E. Ribeiro. (2023). Conventional and Recent Advances of Vegetable Oils as Metalworking Fluids Lubricants. *MDPI Journal List*, 11, 160, 2-4. doi.org/10.3390/lubricants11040160.
23. Kurre, S.K. & Yadav, J.A. (2023). Review on Bio-Based Feedstock, Synthesis, and Chemical Modification to Enhance Tribological Properties of Biolubricants. *Ind. Crops Prod*, 193, 116-122.
24. Bodachivska, L.Yu. (2022). Biodegradable surface-active substances from by-products of vegetable oil production in technical systems. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 6, 3-11.
25. Kotskulych, Ya.S., Tershak, B.A., Andrusiak, A.M. & Kotskulych, E.Ya. (2016). Low-clay emulsion flushing fluid for primary opening of productive layers. *Scientific journal: Exploration and development of oil and gas deposits*, 1(58), 19-27.
26. Bodachivska, L.Yu. (2021). Side streams from the vegetable oil production as feedstock for surfactants and their derivative technical systems. *Catal. Petrochem*, 31, 55-61.
27. Diachenko, Yu.G. & Dmytrenko V.I. (2022). The effect of vegetable oils on the antifriction properties of drilling fluids. "Scientific spring" 2022: materials of the XII All-Ukrainian scientific and technical conference of students, postgraduates and young scientists (pg.300). Dnipro: National Technical University "Dniprovsk Polytechnic".
28. Dmytrenko, V.I. & Diachenko, Yu.G. (2021). The impact assessment of plant oils on unctuousity of drilling fluids. *Technology Audit and Production Reserves*, 2/3(58), 25-30. doi:10.15587/2706-5448.2021.229652.
29. Control of drilling fluid parameters. (2009). *SOY 11.2-00135390-096:2009* (pp.100). Kyiv: "Ukrnafta".
30. Dmytrenko V.I. & Diachenko, Yu.G. (2020). The impact of plant oils on unctuousity of washing liquids. *Collection of scientific papers of the 13th International Scientific and Practical Conference "Academic and University Science: Results and Prospects"*. (pg.189). Poltava: Poltava Polytechnic.

Надійшла (received) 09.03.2024

### Відомості про авторів / About the Authors

**Дмитренко Вікторія Іванівна (Dmytrenko Viktoriia)** - кандидат технічних наук, доцент Національного університету «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»; м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1678-2575>; e-mail: [dmytr.v@gmail.com](mailto:dmytr.v@gmail.com)

**Дяченко Юлія Григорівна (Diachenko Yuliia)** - викладач спеціальних дисциплін вищої категорії, аспірантка Національного університету «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка»; м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7068-4725>; e-mail: [dzuliya@ukr.net](mailto:dzuliya@ukr.net)



**О. В. ХРИСТИЧ, А. М. КОРОГОДСЬКА, Г. М. ШАБАНОВА, С. М. ЛОГВІНКОВ**

### **ДО ПИТАННЯ ПРО СПІВІСНУВАННЯ НІКЕЛОВОЇ І КОБАЛЬТОВОЇ ШПІНЕЛІ**

Для розробки композиційних матеріалів на основі глиноземистих та високоглиноземистих цементів за ресурсощадною технологією при заміні вихідних сировинних матеріалів на некондиційну сировину та відходи хімічних виробництв, виникає необхідність фізико-хімічного обґрунтування співіснування новоутворених фаз у складі в'язучого матеріалу, це зумовило необхідність дослідження субсолідусної будови системи. У роботі наведено результати розрахунків, що характеризують елементи субсолідусної будови системи  $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ . За результатами досліджень встановлено переважність преребігу твердофазних реакцій обміну та визначено будову системи  $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  у субсолідусній області. Встановлено, що субсолідусна будова системи проста і складається з трьох елементарних трикутників. Аналіз площі елементарних трикутників і невисокий ступінь асиметрії вказують на відсутність істотних ризиків відхилення від заданого фазового складу синтезованих матеріалів через підготовчі технологічні стадії, а під час синтезу матеріалів не потрібні спеціальні заходи щодо точності дозування вихідних інгредієнтів. За результатами розрахунків визначено найбільш термодинамічно стабільну сполуку в досліджуваній системі (алюмокобальтову шпінель), а також визначено максимальну ймовірність її існування. Алюмонікелева шпінель має меншу ймовірність існування, тому що не співіснує з  $\text{CoO}$  і не представлена в елементарному трикутнику з максимальною площею. Алюмонікелева шпінель має меншу ймовірність існування, а найменш вірогідною є ідентифікація  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у складі гетерофазних комбінацій. За результатами досліджень проаналізовано геометро-топологічні та статистичні характеристики субсолідусної будови системи, які мають значення для точності прогнозування комбінацій фаз при синтезі нових гетерогенних композиційних матеріалів.

**Ключові слова:** термодинамічні розрахунки, субсолідусна будова, довжина конноди, алюмокобальтова шпінель, геометро-топологічні та статистичні характеристики.

**O. V. KHRYSYCH, A. M. KOROGODSKA, H. M. SHABANOVA, S. M. LOGVINKOV**

### **ON THE QUESTION OF THE COEXISTENCE OF NICKEL AND COBALT SPINEL**

For the development of composite materials based on alumina and high-alumina cements using resource-saving technology when replacing the original raw materials with substandard raw materials and chemical wastes, there is a need for a physical and chemical substantiation of the coexistence of newly formed phases in the composition of the binder, which necessitated the study of the subsolidus structure of the system. The paper presents the results of calculations characterising the elements of the subsolidus structure of the  $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  system. The results of the study revealed the predominance of solid-phase exchange reactions and determined the structure of the  $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  system in the subsolidus region. It was found that the sub-solidus structure of the system is simple and consists of three elementary triangles. The analysis of the area of the elementary triangles and the low degree of asymmetry indicate that there are no significant risks of deviation from the specified phase composition of the synthesised materials due to the preparatory technological stages, and no special measures are required during the synthesis of materials to ensure the accuracy of the dosage of the starting ingredients. Based on the results of the calculations, the most thermodynamically stable compound in the studied system (aluminocobalt spinel) was identified, and the maximum probability of its existence was determined. Aluminium-nickel spinel has a lower probability of existence because it does not coexist with  $\text{CoO}$  and is not represented in the elementary triangle with the maximum area. Aluminium-nickel spinel has a lower probability of existence, and the least likely is the identification of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the composition of heterophase combinations. Based on the results of the study, the geometric-topological and statistical characteristics of the subsolidus structure of the system were analysed, which are important for the accuracy of predicting phase combinations in the synthesis of new heterogeneous composite materials.

**Keywords:** thermodynamic calculations, subsolidus structure, length of tie lines, alumina-cobalt spinel, geometrotopological and statistical characteristics.

**Вступ.** У сучасних умовах особливо актуальним є прагнення до матеріало- та енергозбереження, економії природних ресурсів, зниження антропогенного навантаження на навколишнє середовище. Останніми роками особлива увага приділяється розробкам композиційних матеріалів на основі некондиційної сировини та відходів хімічних виробництв, що додатково підвищує технічні властивості отримуваних матеріалів (міцність, вогнетривкість, довговічність, можливість експлуатації у високотемпературних режимах та умовах змінних температур). В'язучий матеріал є невід'ємною частиною неформованих вогнетривів, який забезпечує міцність після затвердіння та формує зносостійку структуру. Найбільш часто у вогнетривких матеріалах як зв'язки використовують глиноземисті та високоглиноземисті цементи [1, 2]. При заміні вихідних сировинних матеріалів при синтезі таких цементів виникає необхідність фізико-хімічного обґрунтування співіснування новоутворених фаз у складі в'язучого матеріалу. Прикладом такої заміни може слугувати введення до складу сировинної суміші відходів носіїв

каталізаторів високотемпературних процесів нафтоорганічного синтезу, основою яких є оксиди кобальту та нікелю, нанесені на підкладку з оксиду алюмінію [3]. Одночасне введення таких відходів зумовило необхідність дослідження субсолідусної будови системи  $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Окрім синтезу в'язучих матеріалів дана система має значення для виробництва вогнетривких заповнювачів для неформованих вогнетривів, керамічних виробів з особливим комплексом електрофізичних характеристик, отримання термостійких пігментів, глазурі та емалей, у яких оксиди нікелю і кобальту виконують традиційну функцію підвищення "зчеплення" із захисною підкладкою [4, 5]. Крім того, система  $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  входить як складова частина до складу більш багатокomпонентних оксидних систем, і без вивчення фазових рівноваг у її субсолідусній області втрачається можливість прогнозування нових гетерогенних композиційних матеріалів.

**Теоретичні положення та методи досліджень.** Повної субсолідусної будови трикомпонентної системи  $\text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  у літературі не виявлено.

Будови бінарних систем NiO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та CoO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вивчені достатньо авторами [6-10] та представлені на рис. 1-2.

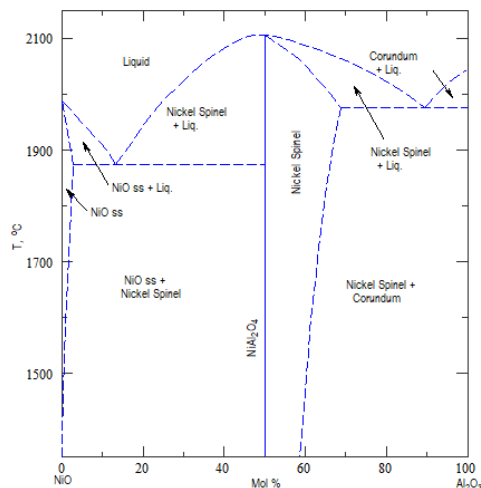


Рисунок 1 – Субсолідусна будова NiO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

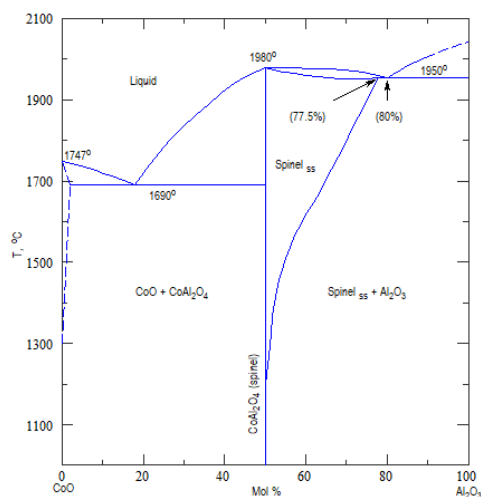


Рисунок 2 – Субсолідусна будова CoO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Авторами [6] досліджено алюмінат нікелю NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, який синтезували із суміші кристалічних оксидів, а також під час нагрівання осаджених гідроксидів. Помітне утворення NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> спостерігається за температури 700 °С; на рентгенограмах дифракційні максимуми цієї сполуки були ідентифіковані за температури 1000 °С. За 1100 °С відзначено повну взаємодію вихідних оксидів алюмінію і нікелю з утворенням зазначеної нікелевої шпінелі. Сполука NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> кристалізується в кубічній системі ( $\alpha = 80,4$  nm) має показник заломлення 1,875, плавиться за температури 2020 °С. За даними авторів,

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> має велику розчинність у NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, а NiO у шпінелі фактично не розчиняється.

За літературними даними [9] у системі CoO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> існує вузька область гомогенності поблизу CoO і досить широка поблизу шпінелі CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (рис. 2). У даній системі існує тільки одна стійка сполука CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – алюмокобальтова шпінель, температура плавлення якої 1980 °С, кристалізується в кубічній системі і має високий показник світлозаломлювання (вище 1,76). У шпінелі CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> атоми Co<sup>2+</sup> займають тетраедричну позицію, а атоми Al<sup>3+</sup> – октаедричну позицію. Алюмокобальтова шпінель починаючи з 1400 °С утворює тверді розчини складу CoAl<sub>2+2x</sub>O<sub>4+3x</sub> і надає блакитний колір пігментам. Також вона є важливою для отримання каталізаторів високотемпературних процесів органічного синтезу, а магнітні властивості визначають перспективи її застосування для нових матеріалів електротехнічного призначення. Традиційним методом одержання алюмокобальтової шпінелі є твердофазний синтез при високих ( $T \geq 1300$  °С) температурах.

Разом з тим, термодинамічно рівноважних комбінацій фаз системи, яка б одночасно містила обидві шпінелі, не встановлено, імовірно, через порівняно нещодавно отримані дані про термодинамічні властивості алюмокобальтової шпінелі [10]. Тому метою роботи є визначення субсолідусної будови трикомпонентної системи CoO - NiO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та аналіз елементів її будови по відношенню до технологічно значущих стадій синтезу тугоплавких неметалічних матеріалів.

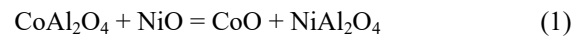
Для встановлення стабільних конод у зазначеній системі застосовували термодинамічний та геометро-топологічний методи аналізів. Застосування цього методу дозволяє мінімізувати кількість необхідних термодинамічних розрахунків [4]. Для характеристики субсолідусної будови системи CoO - NiO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проведено розрахунок основних геометро-топологічних характеристик її фаз, що включають довжину коннод, площі елементарних трикутників, ступінь їх асиметрії, ймовірність існування фаз у системі CoO - NiO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Геометро-топологічні та статистичні розрахунки виконано відповідно до методики [11].

**Результати розрахунків та їх обговорення.** Для встановлення термодинамічно стабільних дво- і трифазних комбінацій у системі CoO - NiO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> виконувалася її триангуляція за результатами розрахунків зміни енергії Гіббса ( $\Delta G$ ) обмінних реакцій. Для розрахунку залежності  $\Delta G = f(T)$  використовувалася комп'ютерна програма в пакеті Microsoft Office Excel. Термодинамічні дані сполук системи CoO - NiO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за даними авторів [12, 13], представлені в табл.1.

Таблиця 1 - Термодинамічні дані сполук системи CoO – NiO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Сполука	$-ΔH_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/моль·К	$C_p = a + b \cdot 10^{-3} \cdot T + c \cdot 10^{-5} \cdot T^2$ , Дж/ моль·К		
			a	b	c
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1948,9	101,7	149,03	30,54	27,32
NiO	239,74	37,99	46,78	8,46	-
CoO	238,9	52,97	48,28	8,535	-1,67
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1915,4	92,50	159,20	23,34	30,752

У підсистемах системи CoO - NiO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> достовірно встановлено лише дві подвійні сполуки - кобальтову та нікелеву шпінелі (CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> і NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, відповідно), що передбачає єдину обмінну твердофазну реакцію:



Результати термодинамічних розрахунків твердофазної реакції, яка перебігає у системі CoO - NiO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлені в табл. 2.

Таблиця 2 - Результати розрахунків значення зміни  $\Delta G = f(T)$ .

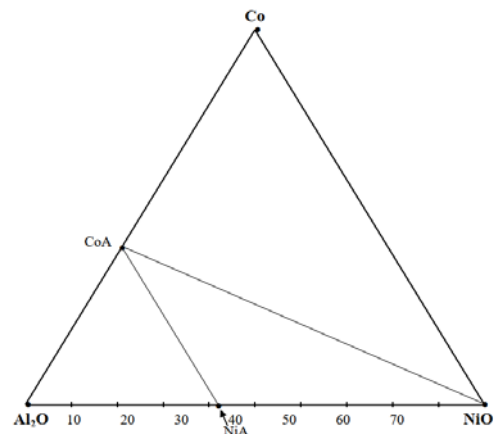
Реакція	Значення $\Delta G$ (кДж/моль) при температурі $T$ , (К)						
	800	1000	1200	1400	1600	1800	1900
1	25,94	22,89	19,65	16,30	12,90	9,49	7,79

У зв'язку з тим, що розраховані значення функції  $\Delta G = f(T)$  мають позитивні значення за всіх температур (від  $T = 800$  до 1900 К, табл. 2), то термодинамічно переважним є зворотний напрямок перебігу реакції.

Таким чином співіснуючими є вихідні речовини, що забезпечує наявність конноди CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - NiO у субсолідусній будові системи (рис. 3). Коннода між кобальтовою та нікелевою шпінелями визначена топологічною однозначністю існування елементарних трикутників у триангульованій системі [14].

За результатами проведеного аналізу та розрахунків встановлено, що субсолідусна будова досліджуваної системи є дуже простою, представленою всього трьома елементарними трикутниками.

Основні геометро-топологічні характеристики (довжини коннод, площі елементарних трикутників, ступінь їх асиметрії, ймовірність існування фаз у системі CoO - NiO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наведені у табл. 3-5.

Рисунок 3 - Триангуляція системи CoO - NiO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Таблиця 3 - Довжини коннод у системі CoO - NiO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

№	Коннода	$L$ , відн. од.
1	CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,4232
2	CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -NiO	0,8694

Таблиця 4 - Площі елементарних трикутників системи CoO - NiO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

№	Елементарний трикутник	Площа, відн.од.	Ступінь асиметрії, $L_{max}/L_{min}$
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,1764	1,0021
2	NiO-CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,2436	2,0543
3	NiO-CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -CoO	0,5800	1,7349
	Сумма	1,0000	
	Max	0,5800	
	Min	0,1764	

Таблиця 5 - Геометро-топологічна характеристика фаз системи CoO – NiO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

№	Сполука	У скільки трикутниках існує	Зі скількома фазами співіснує	Сумарна площа існування, S, відн. од.	Імовірність існування, ω, відн. од.
1	NiO	2	3	0,8236	0,2745
2	CoO	1	2	0,5800	0,1933
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	2	0,1764	0,0588
4	CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3	4	1,000	0,3333
5	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2	3	0,4200	0,1400
	Сумма			3,000	1,000
	Max			1,000	0,3333
	Min			0,1764	0,0588

Довжини коннод різняться більш ніж у 2 рази (табл. 3), а елементарний трикутник Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, що включає конноду CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, має мінімальну площу (табл. 4). Разом з тим, цей елементарний трикутник близький до правильного і під час синтезу матеріалів із заданим фазовим складом у його концентраційній області не потрібні спеціальні заходи щодо точності дозування вихідних інгредієнтів, а час змішування порошкових композицій може бути обмеженим. Значні площі двох інших елементарних трикутників і невисокий ступінь асиметрії також вказують на відсутність істотних ризиків відхилення від заданого фазового складу синтезованих матеріалів через підготовчі технологічні стадії. При цьому нехтувати точністю дозування не слід у концентраційних областях з високим вмістом NiO, а також з високим вмістом алюмокобальтової шпінелі під час прогнозування фазового складу матеріалу, який належить елементарному трикутнику NiO-CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, що має максимальну асиметрію в досліджуваній системі (рис. 3, табл. 4).

Алюмокобальтова шпінель співіснує з усіма сполуками в системі CoO - NiO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, що забезпечує її максимальну ймовірність існування (табл. 5) у складі будь-яких трифазних комбінацій фаз. Тому CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> можна вважати найбільш термодинамічно стабільною сполукою в досліджуваній системі. Алюмонікелева шпінель має меншу ймовірність існування (табл. 5), тому що не співіснує з CoO і не представлена в елементарному трикутнику з максимальною площею (див. рис. 3). Найменш вірогідною (табл. 5) є ідентифікація Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у складі гетерофазних комбінацій, що утворюються в синтезованих матеріалах з причин випадкового характеру - унаслідок відхилення від заданого фазового складу в разі недостатньо однорідного змішування інгредієнтів, за значної відмінності в гранулометрії (в міжзеренному просторі), густини початкових компонентів, стеричних чинників тощо [15].

**Висновки.** Таким чином, проведений аналіз та виконаний комплекс досліджень субсолідусної будови системи CoO – NiO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> дозволяє теоретично прогнозувати різні термодинамічно стабільні комбінації сполук, керувати процесами синтезу та формувати заданий комплекс властивостей

у матеріалах зазначеної системи. Визначено, що субсолідусна будова системи CoO - NiO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> порівняно проста та складає три елементарних трикутника. Аналіз площі та ступеня асиметрії елементарних трикутників вказують на відсутність істотних ризиків відхилення від заданого фазового складу синтезованих матеріалів через підготовчі технологічні стадії. Геометро-топологічний аналіз характеристик фаз системи CoO – NiO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> надає можливість визначити, що алюмокобальтова шпінель має максимальну ймовірність існування у складі будь-яких трифазних комбінацій фаз. Алюмонікелева шпінель має меншу ймовірність існування, а найменш вірогідною є ідентифікація Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у складі гетерофазних комбінацій. Зазначимо, що під час синтезу матеріалів, які належать до цієї системи, необхідно враховувати встановлені в даному дослідженні особливості.

#### Список літератури

1. Kurdowski W. *Cement and Concrete Chemistry* / W. Kurdowski. – Heidelberg (DE): Springer Publ., 2014. – 700 p.
2. Older I. *Special Inorganic Cements* / I. Older. – London: E & FN Spon, 2000. – 376 p.
3. Su, N., Fang, H., Chen, Z., Liu, F. (2000) Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. *Cement and Concrete Research*, Vol. 30 (11), p. 1773–1783.
4. Логвінков С.М. *Твердофазні реакції обміну в технології кераміки*: монографія / С.М. Логвінков – Харків: ХНЕУ, 2013. – 250 с.
5. *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses* / Ed. by A. Riley. – Wilmington (USA): Scitus Academics, 2017. – 314 p.
6. Kuznetsov, V. & Materials Science International Team (MSIT®, ed. Effenberg, G.) (1993) *Al-Ni-O Ternary Phase Diagram Evaluation. Phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data*: Datasheet from MSI Eureka in SpringerMaterials, [https://materials.springer.com/msi/docs/sm\\_msi\\_r\\_10\\_01\\_4303\\_01](https://materials.springer.com/msi/docs/sm_msi_r_10_01_4303_01)
7. S. Klemme, J.C. van Miltenburg The Heat Capacities and Thermodynamic Properties of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Measured by Adiabatic Calorimetry from T



= (4 to 400) K. *J. Chem. Thermodynamic*, 2009. V. 41. P. 842 – 848.

8. Zaharko O., Christensen N. B., Cervellino A., Tsurkan V., Maljuk A., Stuhr U., Niedermayer C., Yokaichiya F. Spin liquid in a single crystal of the frustrated diamond lattice antiferromagnet  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . *Physical Review B*. 2011. Vol. 84. Iss.9. P. 094403.

9. Maljuk A., Tsurkan V., Zestrea V., Zaharko O. Floating-zone growth of large high-quality  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  single crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2009. Vol. 311(16). P. 3997–4000.

10. Ropp R.C. *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds* // Richard C. Ropp. Amsterdam: Elsevier, 2013. 1187 p.

11. Бережний А.С. *Багатокомпонентні системи окислів*. Київ: Наукова думка, 1970. 541с.

12. Shabanova G.N., Korohodska A.N., Levadna S.V., Gamova O.A. Triangulation and Characterization of the Subsolidus Structure in the Systems  $\text{CaO-CoO-MoO}_3$ ,  $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  and  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ . *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2019, No. 6, pp. 268-274.

13. Logvinkov S.M., Korohodska A.N., Shabanova G.N., Ivashura A.A., Ivashura M.N. Subsolidus structure of the Ni – Cr – O -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  system and justification of advanced composites. *Functional Materials*. Vol. 27, No 2 (2020). Pp. 363-367.

14. Логвінков С.М., Борисенко О.М., Цапко Н.С., Шабанова Г.М., Корогодська А.М., Шумейко В.М. Розрахункова оцінка ступеня складності субсолідусної будови трикомпонентних фізико-хімічних систем. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. – Харків: НТУ «ХПІ», 2020. – № 2(4). – С. 57-67.

15. Logvinkov S.M., Borysenko O.M., Ivashura A.A., Shabanova H.M., Shumejko V.M., Korohodska A.M., Tsapko N.S. Solid-state exchange reactions during sintering of dispersed alumina. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2024, No. 1, pp. 48-54

#### References (transliterated)

1. Kurdowski W. *Cement and Concrete Chemistry* / W. Kurdowski. – Heidelberg (DE): Springer Publ., 2014. – 700 p.

2. Older I. *Special Inorganic Cements* / I. Older. – London: E & FN Spon, 2000. – 376 p.

3. Su, N., Fang, H., Chen, Z., Liu, F. (2000) Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. *Cement and Concrete Research*, Vol. 30 (11), p. 1773–1783.

4. Logvinkov S.M. *Tverdofaznyye reaktsii obmena v tekhnologii keramiki [Solid state exchange reactions in ceramics technology]*. Kharkov, KhNEU Publ., 2013. 250 p.

5. *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses* / Ed. by A. Riley. – Wilmington (USA): Scitac Academics, 2017. – 314 p.

6. Kuznetsov, V. & Materials Science International Team (MSIT®, ed. Effenberg, G.) (1993) *Al-Ni-O Ternary Phase Diagram Evaluation. Phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data: Datasheet from MSI Eureka in SpringerMaterials*, [https://materials.springer.com/msi/docs/sm\\_msi\\_r\\_10\\_01\\_4303\\_01](https://materials.springer.com/msi/docs/sm_msi_r_10_01_4303_01)

7. S. Klemme, J.C. van Miltenburg The Heat Capacities and Thermodynamic Properties of  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  Measured by Adiabatic Calorimetry from T = (4 to 400) K. *J. Chem. Thermodynamic*, 2009. V. 41. P. 842 – 848.

8. Zaharko O., Christensen N. B., Cervellino A., Tsurkan V., Maljuk A., Stuhr U., Niedermayer C., Yokaichiya F. Spin liquid in a single crystal of the frustrated diamond lattice antiferromagnet  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . *Physical Review B*. 2011. Vol. 84. Iss.9. P. 094403.

9. Maljuk A., Tsurkan V., Zestrea V., Zaharko O. Floating-zone growth of large high-quality  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  single crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2009. Vol. 311(16). P. 3997–4000.

10. Ropp R.C. *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds* // Richard C. Ropp. Amsterdam: Elsevier, 2013. 1187 p.

11. Berezhnoy A.S. *Mnogokomponentnye sistemy okislov [Multicomponent oxide systems]*. Kiev: Naukova Dumka [Scientific thought], 1970. 544 p.

12. Shabanova G.N., Korohodska A.N., Levadna S.V., Gamova O.A. Triangulation and Characterization of the Subsolidus Structure in the Systems  $\text{CaO-CoO-MoO}_3$ ,  $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  and  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ . *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2019, No. 6, pp. 268-274.

13. Logvinkov S.M., Korohodska A.N., Shabanova G.N., Ivashura A.A., Ivashura M.N. Subsolidus structure of the Ni – Cr – O -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  system and justification of advanced composites. *Functional Materials*. Vol. 27, No 2 (2020). Pp. 363-367.

14. Logvinkov S.M., Borysenko O.M., Tsapko N.S., Shabanova H.M., Korohodska A.M., Shumejko V.M. Rozrakhunkova otsinka stupenia skladnosti subsolidusnoi budovy trykomponentnykh fizyko-khimichnykh system [Calculation estimation of the degree of complexity of the subsolidus structure of three-component physicochemical systems]. *Visnyk NTU «KhPI». Seriya Khimiia, khimichni tekhnologii ta ekolohiia [Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technologies and ecology]*. Kharkiv: NTU «KhPI», 2020. № 2(4). P. 57-67.

15. Logvinkov S.M., Borysenko O.M., Ivashura A.A., Shabanova H.M., Shumejko V.M., Korohodska A.M., Tsapko N.S. Solid-state exchange reactions during sintering of dispersed alumina. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2024, No. 1, pp. 48-54

Надійшла (received) 21.02.2024

**Відомості про авторів / About the Authors**

**Христич Олена Валеріївна (Khrystych Olena)** – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», докторант кафедри загальної та неорганічної хімії, м. Харків, Україна; Тел.: +38(095)577-24-50; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-2190-1492>; e-mail: [el-green@ukr.net](mailto:el-green@ukr.net)

**Корогодська Алла Миколаївна (Korohodska Alla)** – доктор технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії, м. Харків, Україна, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-1534-2180>; E-mail: [Alla.Korohodska@khp.edu.ua](mailto:Alla.Korohodska@khp.edu.ua)

**Шабанова Галина Миколаївна (Shabanova Halyna)** - доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, м. Харків, Україна; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7204-940X>; e-mail: [gala-shabanova@ukr.net](mailto:gala-shabanova@ukr.net)

**Логвінков Сергій Михайлович (Logvinkov Sergey)** - доктор технічних наук, професор, Харківський національний економічний університет імені Семена Кузнеця, професор кафедри готельного і ресторанного бізнесу, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5957-2386>; e-mail: [Sergii.Logvinkov@m.hneu.edu.ua](mailto:Sergii.Logvinkov@m.hneu.edu.ua)

*І.М. ФИК, Д.В. РИМЧУК***ВПЛИВ ПРИРОДНИХ ФАКТОРІВ ПІДТРИМУВАННЯ ПЛАСТОВОГО ТИСКУ НА ПІЗНІЙ СТАДІЇ РОЗРОБКИ ГАЗОКОНДЕНСАТНИХ РОДОВИЩ.**

Об'єктом дослідження є природні фактори, які можуть впливати як на підтримання пластового тиску в процесі розробки газоконденсатних родовищ, а також на відновлення запасів виснажених покладів. До таких факторів слід віднести: обводнення покладів, просідання поверхні, пружність породи, води і газу, початкові градієнти пластового тиску в покладах, капілярні сили. При вивченні відновлення запасів на виснажених газоконденсатних родовищах, найперше треба врахувати вплив вищенаведених факторів на підтримання пластового тиску, щоб виявити саме об'єми газу, які перетікають з глибоких горизонтів (сторонні джерела).

В роботі показана динаміка обсягів обводнення та середні пластові тиски по рокам. Акцентовано, що обводнення суттєво не впливає на підтримання пластового тиску. Наведено кореляційні залежності об'ємів обводнення в часі, та залежність об'ємів обводнення від пластового тиску. Запропонована оригінальна система розрахунку об'єму водонапірної системи з метою прогнозу подальшого обводнення покладів. Враховано впливи всіх наведених вище факторів на процес підтримання пластового тиску. Показано, що для Шебелинського ГКР всі ці фактори суттєво не впливають на відновлення запасів. Вивчено вплив капілярних сил та випаровування води в покладах на процеси розробки з точкисору підтримання пластового тиску на пізній стадії експлуатації ГКР.

**Ключові слова:** родовище, пластовий тиск, обводнення, розробка, пружність, колектор.

*І.М. ФИК, Д.В. РИМЧУК***INFLUENCE OF NATURAL FACTORS OF SUPPORTING RESERVOIR PRESSURE AT THE LATE STAGE OF DEVELOPMENT OF GAS CONDENSATE FIELDS.**

The object of the research is natural factors that can affect both the maintenance of reservoir pressure in the process of developing gas condensate fields and the recovery of depleted deposits. Such factors include: waterflooding of deposits, subsidence of the surface, elasticity of rocks, water and gas, initial gradients of reservoir pressure in deposits, capillary forces. When studying the recovery of reserves in depleted gas condensate fields, it is necessary to take into account the influence of the above factors on the maintenance of reservoir pressure in order to identify the volumes of gas that flow from deep horizons (external sources).

The paper shows the dynamics of waterflooding volumes and average reservoir pressures over the years. It is emphasized that waterflooding does not significantly affect the maintenance of reservoir pressure. Correlation dependencies of waterflooding volumes over time and the dependence of waterflooding volumes on reservoir pressure are given. An original system for calculating the volume of the water pressure system is proposed for the purpose of forecasting further waterflooding of deposits. The influences of all the above factors on the process of maintaining reservoir pressure are taken into account. It is shown that for the Shebelinsky GCF, all these factors do not significantly affect the recovery of reserves. The influence of capillary forces and evaporation of water in deposits on the development processes from the point of view of maintaining reservoir pressure at the late stage of GCF operation is studied.

Key words: deposit, formation pressure, irrigation, development, elasticity, collector.

**Вступ.** Вплив природних факторів підтримання пластового тиску на пізній стадії розробки газоконденсатних родовищ.

В роботі розглядаються природні фактори, які можуть впливати як на підтримання пластового тиску в процесі розробки газоконденсатних родовищ, а також на відновлення запасів виснажених покладів.

**Аналіз основних досягнень і літератури.** В роботі [1,2,3] відмічалось, що в умовах розробки газоконденсатних родовищ в режимі виснаження або часткового прояву водонапірного режиму, суттєву роль відіграють природні явища з підтримання пластового тиску або навпаки.

До таких явищ слід віднести:

- обводнення газоконденсатних родовищ наступаючими пластовими видами;
- просідання поверхні над родовищем;
- пружність пор у воді та газу в родовищі;
- початкові градієнти тиску як між пластові, так і міжпорові (капілярні).

Розглянемо наведені явища з точки зору їх впливу на підтримання пластового тиску на пізній стадії розробки газоконденсатних родовищ.

На рис.1 та рис.2 наведено дві карти обводнення Шебелинського газоконденсатного родовища в часі (станом на 1981 та 1987 роки [2,3]. співставлення карт

обводнення показало, що за період 7 років площі обводнення зросли не суттєво.

Подальше обводнення родовища наведено в таблиці 1, де узагальнено об'єми вторгнення законтурних пластових вод по роках та пластові тиски.

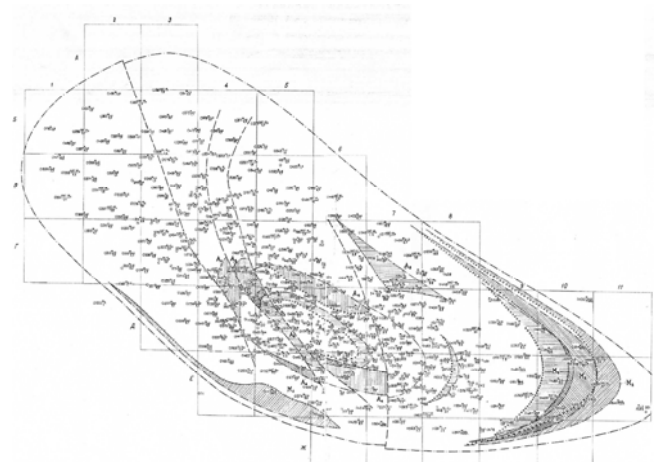


Рисунок 1 – Схема обводнення продуктивних горизонтів Шебелинського родовища (1981 рік)

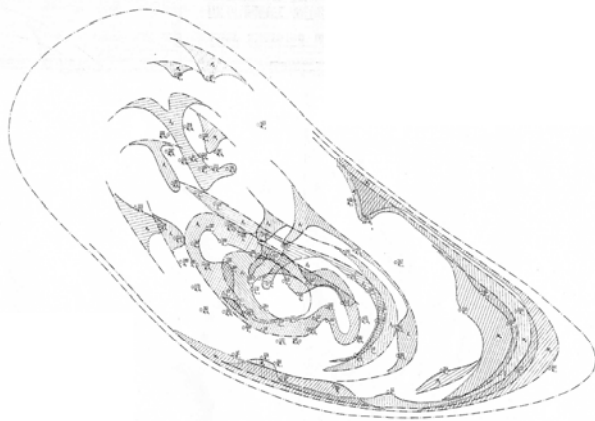


Рисунок 2 – Схема обводнення продуктивних горизонтів Шебелинського родовища (1987)

Таблиця 1 – Співставлення обсягів обводнення та середні пластові тиски в Шебелинському ГКР по роках.

Рік (t)	Q <sub>обв</sub> , млн. м <sup>3</sup>	P <sub>пл</sub> , середнє МПа
1964*	0	23,8
1989	40,6	12,0
2009	80,0	2,5
2016	90,0	2,08
2022	96,0	2,00

Примітка: \* - 1964 рік прийнято як початок зрушення водонапірної системи в газові поклади.

Із таблиці 1 слідує, що темпи обводнення пластовими водами продуктивних горизонтів зменшується. В роботах Абленцева В.М., Лурье А.Й., показано незначне обводнення основних родовищ ДДЗ [4,5] що підтверджується на Шебелинському ГКР.

В роботі [6] відмічається, що одним із критеріїв важковидобувних запасів є обводнення газоконденсатних покладів, тому важливо знати об'єми обводнення продуктивних пластів Шебелинського ГКР.

Авторами розраховані статистичні залежності об'ємів обводнення від часу (Q<sub>обв</sub>(t)), а також залежність об'ємів обводнення від пластового тиску (Q<sub>обв</sub>(P<sub>пл</sub>)).

Отриманні рівняння мають вигляд:

$$Q_{обв}(t) = 1.758 \cdot t - 3454 \quad r = 0,998 \quad (1)$$

$$Q_{обв}(P_{пл}) = -33,8 \cdot \ln(P_{пл}) + 114,4 \quad r = 0,967 \quad (2)$$

де r – коефіцієнт кореляції

Із отриманих рівнянь 1 і 2 слідує, що залежності об'ємів обводнення від часу і від тиску ведуть себе неадекватно і вступають у протиріччя, оскільки на пізній стадії розробки Шебелинського родовища залежність Q<sub>обв</sub> від P<sub>пл</sub> показує практичну стабілізацію

пластового тиску відносно незначним, але різким ростом об'ємів обводнення при падінні пластового тиску з 2,5 МПа до 2,08 МПа за період з 2009 по 2016 рік, та з 2018-2022 роках пластовий тиск стабілізувався на рівні 1,8 МПа.

Газонасичений об'єм пор Шебелинського ГКР складає 0,576 10<sup>9</sup> м<sup>3</sup>, в той час, як об'єм обводнення станом на 2022 рік складає 96 млн.м<sup>3</sup>. Тобто об'єм обводнення на 3 порядки менший ніж об'єм газонасичених пор і не може серйозно впливати на режим розробки родовища і підтримання пластового тиску.

Враховуючи, що наведений об'єм за контурних пластових вод, які увійшли в газові поклади складає 96 млн м<sup>3</sup>, при цьому пластові тиски знизились із 25 МПа до 1,8 МПа, а водонапірна система, в цілому, замкнена, можна розрахувати приблизний запас води у водонапірній системі Шебелинського родовища [3].

Пластова вода в родовищі знаходиться під тиском – стиснута. В ході розробки тиск у пласті поступово падає і вода починає розширюватись вторгаючись у газонасичену систему.

Таким чином це дозволяє провести підрахунок запасів замкнутої водонапірної системи газових та газоконденсатних родовищ. Знаючи властивості рідин, фізико-хімічні параметри пластової води, об'єм води, що увійшов у газонасичений пласт за рахунок розширення (96 млн.м<sup>3</sup>), а також початковий та поточний пластові тиски, можна розрахувати об'єм води з якого розширилась пластова вода, що вторглась у газові пласти, тобто запас води замкнутої водонапірної системи.

За різними даними коефіцієнт об'ємного розширення пластової води коливається 3,7 ÷ 5·10<sup>-4</sup> МПа<sup>-1</sup> [2,3]. Даний параметр змінюється в залежності від тиску, температури, а також густини рідини. Слід зазначити, що коефіцієнт розширення води збільшується при наявності в воді розчиненого газу.

Оскільки Шебелинське родовище має значний діапазон змін усіх вище наведених параметрів, то у даній роботі з метою спрощення усереднено значення коефіцієнта розширення пластової води до 4,5·10<sup>-4</sup> МПа.

Таким чином для розрахунку запасів води замкнутої водонапірної системи використаємо формулу В.Н. Щелкачова, що приймає вигляд [3]

$$V_{BC} = \frac{V_{обв}}{\beta \times (P_{пл}^{Поч} - P_{пл}^{Пот})} \quad (3)$$

де V<sub>BC</sub> – об'єм водонапірної системи, м<sup>3</sup>;

V<sub>обв</sub> – об'єм води, що вторглась у газонасичений поклад, за рахунок розширення V<sub>BC</sub> м<sup>3</sup>;

β – об'ємний коефіцієнт розширення пластової води, 4,5·10<sup>-5</sup> атм;

P<sub>пл</sub><sup>Поч</sup> – початковий пластовий тиск, атм;

P<sub>пл</sub><sup>Пот</sup> – поточний пластовий тиск. атм.



Проведемо розрахунок запасів води замкнутої водонапірної системи Шебелинського родовища використовуючи формулу 3 та дані таблиці 1,

$$V_{\text{вс}} = \frac{96 \cdot 10^6}{4,75 \cdot 10^{-5} \times (250 - 20)} = 9,278 \text{ млрд.м}^3$$

Таким чином загальний об'єм водонапірної системи Шебелинського родовища з якої розширилась вода, що вторглась у родовище складає приблизно 9,2 млрд.м<sup>3</sup>.

Оскільки подальшого падіння пластового тиску в родовищі практично не спостерігається, то вказаний об'єм води у водонапірній системі Шебелинського ГКР (9,3 млрд.м<sup>3</sup>) не буде в перспективі впливати на обводнення.

В роботах [1,2,3] відзначалось, що просідання поверхні землі над газоконденсатними родовищами відбувається за рахунок розробки газових покладів та пониження пластового тиску (для родовищ, що розробляються в режимі виснаження. В роботі [3] наведено конкретні параметри просідання поверхні над газовими покладами Шебелинського газоконденсатного родовища.

#### Метою роботи

Відокремити фактори впливу на підтримання пластового тиску в середині покладів що розробляються від факторів відновлення запасів газу за рахунок перетоку з глибоких горизонтів.

Відомо, що територія поверхні по площі Шебелинського родовища просіла в середньому на 0,5 м. Цілком зрозуміло, що цей процес пов'язаний з розробкою газових покладів і пониженням пластового тиску з 25 МПа до 1,8 МПа. Якщо площа родовища складає 246•10<sup>6</sup> м<sup>2</sup> то в газові поклади увійшло 123•10<sup>6</sup> м<sup>3</sup> внутрішньої пластової води (перетоки, дифузія води контактуючих водо насичених порід і глинистих пластів).

Виходячи із того, що об'єм пор газонасичених колекторів складає 2,945•10<sup>3</sup> м<sup>3</sup>, обводнення за рахунок внутрішнього водонапірного режиму складає 4,2% від початкового газонасиченого об'єму колекторів.

Таким чином, загальний об'єм пластових вод, що увійшли в поклад Шебелинського родовища за рахунок зовнішнього і внутрішнього водонапірного режимів станом на 01.01.2009 року складає 203•10<sup>6</sup> м<sup>3</sup>.

Наступним фактором, що впливає як на підрахунок запасів по падінню пластового тиску, так і на розробку родовища, є об'ємна пружність залишкової води і породи колектора. Так, при падінні пластового тиску на 20 МПа об'єм залишкової води збільшився (розширився) на 11 млн.м<sup>3</sup>. Об'єм же породи, яка розширилась у «свій» поровий простір, складе 60 млн.м<sup>3</sup>. Наведені фактори працюють аналогічно, як і внутрішній водонапірний режим.

В цілому, з урахуванням зовнішнього обводнення, внутрішнього водонапірного режиму, об'ємної пружності залишкової води та гірських порід, газонасичений поровий об'єм покладів зменшився на 274 млн.м<sup>3</sup>. Таким чином сумарне зменшення газонасиченого порового об'єму колекторів і не колекторів (початкове значення якого становило 3,521•10<sup>9</sup> м<sup>3</sup>) складає до 8% від початкового. Тобто, суттєвого впливу як на підрахунок запасів, так і на розробку родовища за рахунок наведених факторів не спостерігається.

Про явище капілярних сил та їх вплив широко відомо при розробці нафтових родовищ, де капілярні явища проявляються під час видобування нафти. Сили взаємодії води з гірськими породами більші ніж у нафти. Таким чином вода здатна витіснити нафту з дрібних тріщин у більшій. В даному випадку родовище газоконденсатне (колектор гідрофільний), тому необхідно провести дослідження впливу капілярних сил на заводнення газоносною частиною родовища.

Підіймання рідини по капіляра під дією молекулярного притягання між стінками капілярів та рідиною відбувається до тих пір, доки поверхневий натяг спроможний утримувати стовпчик рідини. на даний процес безпосередньо впливає склад речовини, температура, фізико-хімічні властивості пласту, а також пластовий тиск що протидіє капілярному.

У продуктивному пласті на значній віддалі від газоводяного контакту багато капілярних і субкапілярних пор заповнені вуглеводнями. В ході розробки рівновага капілярних (пластових) сил порушується, і водна фаза, починає входити в тонкі газонасичені пори, а витіснені з них вуглеводні мігрують у крупні пори. Процес капілярного всмоктування може продовжуватись до наступної рівноваги капілярних тисків. Найінтенсивніше капілярне всмоктування протікає в газонасичених порах [7].

Відомо, що пластових тиск в газонасичених пластах зрівноважується капілярними силами, які визначаються радіусом порових каналів, поверхневий натяг на межі розділу газоподібної і рідкої фаз, а також крайовим кутом змочування [7,8].

Формула капілярного тиску приймає вигляд:

$$P_k = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta^0}{r} \quad (4)$$

де  $\sigma$  – поверхневий натяг, дін/см;

$\theta^0$  – кут змочування в градусах;

$r$  – радіус капілярів, см.

В умовах формування газового покладу при витісненні води газом спостерігається рівновага між пластовим тиском та тиском капілярних менісків в поровому просторі колектору. В ході розробки пластовий тиск поступово падає, тим самим протидія капілярному тиску зменшується, при цьому капілярний тиск не тільки залишається на тому ж рівні, а навіть стає більшим за рахунок зростання

поверхневого натягу, який є спадною функцією тиску згідно з дослідження М.Маскету (рис.3) [8].

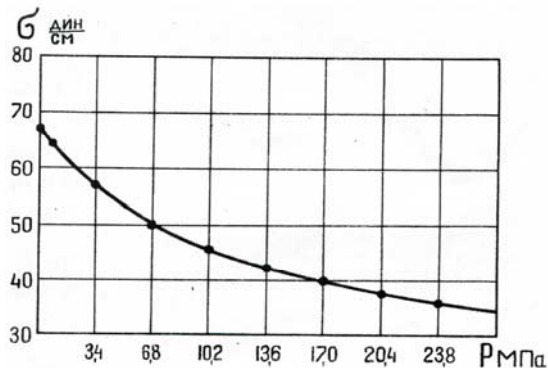


Рисунок 3 – Залежність поверхневого натягу  $\sigma$  води на межі з газом від тиску Р.

Використаємо формулу 3 для розрахунку радіусів порових каналів, що своєю капілярною протидією спроможні вирівнювати пластовий тиск. За даними експериментів [7,8] для зразків узятих з Хрещищенського родовища  $\Theta^0=89,6^0$ , при тиску в 30 МПа ( $\sigma=34$  дин/см по М. Маскету) залишались водо насиченими капіляри до 2,5 мікрон. А при тиску 10 МПа ( $\sigma=34$  дин/см) водонасиченими залишались капіляри діаметром 3,6 мікрон. Тобто при нижчому тиску капіляри здатні вбирати у себе більше води.

Таким чином, в ході формування покладу не вся вода була витіснена газом з капіляр, а в ході розробки (в результаті якої пластовий тиск знизиться) до залишкової води у все ще газонасиченій частині буде всмоктуватись додаткова вода, що буде відібрана від основного фронту обводнення на родовищі.

На рис.4 показна схема поглинання пластової води, що вторгається в мікроструктуру порового простору за рахунок відновлення балансу пластового тиску та капілярних сил.

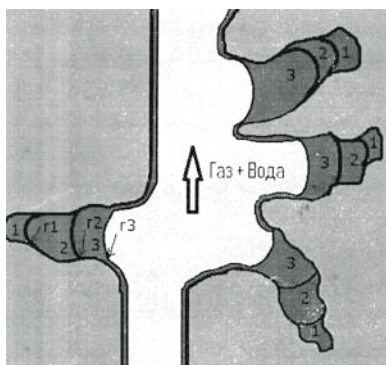


Рисунок 4 – Зрушення межі контакту «вода-газ» у капілярах:

1 – залишкові води при  $P_{пл}^{поч.}(P1)$ ; 2 – додаткові води при  $P_{пл}^{пот1}(P2)$ ; 3- додаткові води при  $P_{пл}^{пот2}(P3)$ ;  $r1$  та  $r2$  – радіуси менісків за різних  $R_{пл}$ .  
 $P_{пл}^{поч.}(P1) > P_{пл}^{пот1}(P2) > P_{пл}^{пот2}(P3)$

Із рис.4 слідує, що до початку розробки пластовий тиск і капілярні сили знаходились у стані рівноваги. В ході розробки пластовий тиск поступово знижувався і система «капілярний тиск – пластовий тиск» потребувала відновлення рівноваги. При початковому пластовому тиску  $P1$  меніск мав радіус  $r1$ , поступово пластовий тиск знизився до  $P2$  і радіус виріс до  $r2$ , відповідно при зниженні до  $P3$  радіус став  $r3$ .

Таке відновлення можливе лише при зміні радіусів менісків в мікроструктурі порового простору. Даний процес супроводжується всмоктуванням капілярами додаткової пластової води. Таким чином при обводненні капіляри сповільнюють його темпи всмоктуючи воду з наступаючої газоводяної суміші.

Таким чином, при обводненні частина води, що вторглася в пори розсмоктується за рахунок дії капілярних сил в мікроструктуру порового простору, в наслідок чого обводнення газового покладу сповільнюється. Із карт обводнення на рис 1 та рис.2 видно, що особливого просування пластових вод на родовищі не спостерігається. Таким чином обводнення стримується у тому числі і за рахунок капілярних сил.

Як правило газові родовища, які не містять нафти, представляють собою газову шапку, що знаходиться над водою. Газ такого родовища насичений парами води.

Згідно роботи [8] в газі Шебелинського родовища в умовах пониження пластового тиску постійно збільшується дефіцит вологи. Так при тисках 8-10 МПа насиченість газу вологою складала 1,5-2  $см^3/м^3$ , в той час як повна волого насиченість повинна була скласти 3-3,5  $см^3/м^3$ . Якщо прийняти, що за період розробки насиченість газу вологою збільшилась в середньому на 1  $см^3/м^3$ , то при вилученні газу із родовища в 600 млрд.  $м^3$  в газ випаровувалось всього 600 тисяч  $м^3$  води. Тобто випаровування води в пластовий газ не може компенсувати вторгнення пластових вод зовнішнього і внутрішнього водонапірних режимів, хоча в незначній мірі зменшує їх вплив на підтримування пластового тиску [3,4,5,7,8].

Слід зауважити, що на Шебелинському ГКР закачка газу в пласти не проводилась. [9]. Герметична якість свердловин забезпечує відсутність перетоків поза колонному простору зацементованої частини колони. [11, 12].

**Висновки.** В статті показано відокремлення факторів впливу на підтримування пластового тиску в середині покладів що розробляються від фактору відновлення запасів газу.

Показана динаміка обсягів обводнення та середні пластові тиски по рокам. Акцентовано, що обводнення суттєво не впливає на підтримування пластового тиску особливо на пізній стадії експлуатації ГКР.

Наведено кореляційні залежності об'ємів обводнення в часі, та залежність об'ємів обводнення від пластового тиску.

Запропонована оригінальна система розрахунку об'ємів водонапірної системи з метою прогнозу подальшої розробки газоконденсатних покладів.

Враховано впливи всіх наведених в статті факторів на процес підтримування пластового тиску.

Показано, що для Шебелинського ГКР всі ці фактори суттєво не впливають на відновлення запасів газу.

Вивчено вплив капілярних сил та випаровування води в покладах на процеси розробки з точки зору підтримування пластового тиску на пізній стадії експлуатації ГКР. Аналіз наведених факторів дозволить «відсікти» їх вплив на об'єми перетоків газу з глибоких горизонтів Шебелинського родовища.

#### Список літератури

1. Кривуля, С.В. Критерії дорозвідки великих родовищ вуглеводнів у Нижньопермсько-Верхньокам'яновугільних відкладах Дніпровсько-Донецької западини : монографія / С.В. Кривуля. - Х. : Ексклюзив, 2014. - 174 с.

2. Фик І.М. Відновлення запасів на Шебелинському газоконденсатному родовищі. Матеріали всеукраїнської науково-практичної конференції студентів та аспірантів. Харків, 2018 рік. с. 27-30.

3. Фик І.М., Фик І.М. Відновлення запасів газу Шебелинського газоконденсатного родовища – запорука довгострокової розробки // Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування. Матеріали Шостої міжнародної науково-практичної конференції (7–11 жовтня 2019 р., м. Трускавець). Державна комісія України по запасах корисних копалин (ДКЗ). – Т. 1. – К.: ДКЗ, 2019. – С. 395–400.

4. Абеленцев В.М. Прогнозування обводнення порідколекторів за характером їхньої змочуваності [Текст] / В.М. Абеленцев // Зб. наук. пр. «Питання розвитку газової промисловості України». – Харків : УкрНДІгаз, 2008. – Вип. 36. – С. 86–91.

5. Абеленцев В. М. Геологічні умови вилучення залишкових запасів і дорозвідки родовищ вуглеводнів північної приобтрової зони Дніпровсько-Донецької западини [Текст] : монографія / В.М. Абеленцев, А.Й. Лур'є, Л.О. Міщенко. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2014. – 192 с.

6. Орловський В.М. Нафтогазовилучення з важкодоступних і виснажених пластів : посібник для студ. спеціальності 185 "Нафтогазова інженерія та технології" / В.М. Орловський, В.С. Білецький, В.І. Сіренко ; Харків. нац. ун-т міського господарства ім. О.М. Бекетова ; Нац. техн. ун-т "Харків. політехн. ін-т". – Львів, Новий Світ – 2023, – 312 с.

7. Поверенний С.Ф. Щодо можливості оцінки змочуваності нафтогазоносних пластів за їх основними колекторськими властивостями / С.Ф. Поверенний, А.Й. Лур'є, О.В. Піддубна, О.І. Фик // Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, серія «Геологія. Географія. Екологія», Випуск № 52 – 2020, – С. 79-93.

8. Фик І.М. Експериментальне вивчення процесу зворотного просочення при падінні тиску в покладі / С.Ф. Поверенний, І.М. Фик, О.П. Варавіна, М.Я. Бурова, О.О.

Яцкевич // Вісник Національного технічного університету "ХПІ". Сер. : Хімія, хімічна технологія та екологія = Bulletin of the National Technical University "KhPI". Ser.: Chemistry, Chemical Technology and Ecology : зб. наук. пр. – Харків : НТУ "ХПІ", 2022. – № 1 (7). – С. 68-77.

9. Фик І.М. Щодо можливості сайклінг-процесу на пізній стадії розробки газоконденсатних родовищ / І.М. Фик, О.П. Варавіна, Я.О. Раєвський // Геологія нафти і газу: матеріали всеукраїнської наук.-практ. конф. студ. та аспірантів, 14-15 травня 2019 р. / ред. кол. В.А. Пересадько [та ін.]; Харків. нац. ун-т ім. В.Н. Каразіна, Нац. техн. ун-т "Харків. політехн. ін-т", Укр. н.-д. ін-т природних газів. – Харків : ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2019. – С. 15-19.

10. Фик І.М. Перспективи довгострокової розробки Шебелинського газоконденсатного родовища в умовах відновлення запасів / Фик І.М., Фик М.І., Фик І.М. // Вісник Харківського Національного університету ім. В.Н. Каразіна. – 2009. – №50. – С.63-76.

11. Римчук Д.В. Підвищення герметичності нафтових і газових свердловин / Д.В. Римчук, А.І. Куш, В.О. Драмирський // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2019. – № 2. – С. 38-46.

12. Rymchuk D. Research and Development of A Mathematical Model of a Polymer-Based Viscous Non Newtonian Fluid for Oil and Gas Wells Drilling / D Rymchuk, N Shevchenko, A Tulska, V Ponomarenko // Petroleum & Coal, – 2022 – Vol 64, – Issue 4, – p.796-803.

#### References (transliterated)

1. Kryvulia, S. V. Kryterii dorozvidky velykykh rodovyshch vuhlevodniv u Nyzhnopermsko-Verkhnokamianovuhilnykh vidkladakh Dniprovsko-Donetskoï zapadyny : monohrafiia / S. V. Kryvulia. - Kh. : Ekskluzyv, 2014. - 174 s.

2. Fyk I.M. Vidnovlennia zapasiv na Shebelynskomu hazokondensatnomu rodovyshchi. Materialy vseukrainskoi naukovo-praktychnoi konferentsii studentiv ta aspirantiv. Kharkiv, 2018 rik. s. 27-30.

3. Fyk I.M., Fyk I.M. Vidnovlennia zapasiv hazu Shebelynskoho hazokondensatnoho rodovyshcha – zaporuka dovhostrokovoi rozrobky // Nadrokorystuvannia v Ukraini. Perspektyvy investuvannia. Materialy Shostoï mizhnarodnoï naukovo-praktychnoi konferentsii (7–11 zhovtnia 2019 r., m. Truskavets). Derzhavna komisiia Ukrainy po zapasakh korysnykh kopalyn (DKZ). – T. 1. – K.: DKZ, 2019. – S. 395–400.

4. Abielientsev, V.M. Prohnozuvannia obvodnennia poridkolektoriv za kharakterom yikhnoi zmochnosti [Tekst] / V.M. Abielientsev // Zb. nauk. pr. «Pytannia rozvytku hazovoi promyslovosti Ukrainy». – Kharkiv : UkrNDIgaz, 2008. – Vyp. 36. – S. 86–91.

5. Abielientsev, V.M. Neolohichni umovy vyluchennia zalyshkovykh zapasiv i dorozvidky rodovyshch vuhlevodniv pivnichnoi pryobtrovvoi zony Dniprovsko-Donetskoï zapadyny [Tekst] : monohrafiia / V.M. Abielientsev, A.Y. Lurie, L.O. Mishchenko. – Kh. : KhNU imeni V.N. Karazina, 2014. – 192 s.

6. Orlovskiy V.M. Naftohazovyluchennia z vazhkodostupnykh i vysnazhenykh plastiv : posibnyk dlia stud. spetsialnosti 185 "Naftohazova inzheneriia ta tekhnolohii" / V.M. Orlovskiy, V.S. Biletskyi, V.I. Sirenko ; Kharkiv. nats. un-t miskoho gospodarstva im. O.M. Beketova ; Nats. tekhn. un-t "Kharkiv. politekh. in-t". – Lviv, Novyi Svit – 2023, – 312 s.

7. Povieriennyi S.F. Shchodo mozhlyvosti otsinky zmochnosti naftohazonosnykh plastiv za yikh osnovnymy kolektorsky my vlastyvostiamy / S.F. Povieriennyi, A.I. Lurie,

O.V. Piddubna, O.I. Fyk // Visnyk Kharkivskoho natsionalnoho universytetu imeni V.N. Karazina, serii «Heolohiia. Neohrafiia. Ekolohiia», Vypusk № 52 – 2020, – S. 79-93.

8. Fyk I.M. Eksperymentalne vyvchennia protsesu zvorotnoho prosochennia pry padinni tysku v pokladi / S.F. Povierennyi, I.M. Fyk, O.P. Varavina, M.Ia. Burova, O.O. Yatskevych // Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu "KhPI". Ser. Khimiia, khimichna tekhnolohiia ta ekolohiia Bulletin of the National Technical University "KhPI". Ser.: Chemistry, Chemical Technology and Ecology : zb. nauk. pr. – Kharkiv : NTU "KhPI", 2022. – № 1 (7). – S. 68-77.

9. Fyk I.M. Shchodo mozhyvosti saiklinh-protsesu na piznii stadii rozrobky hazokondensatnykh rodovyshch / I.M. Fyk, O.P. Varavina, Ya.O. Raievskiy // Heolohiia nafty i hazu: materialy vseukrainskoi nauk.-prakt. konf. stud. ta aspirantiv, 14-15 travnia 2019 r. / red. kol. V.A. Peresadko [ta in.]; Kharkiv. nats. un-t im. V.N. Karazina, Nats. tekhn. un-t "Kharkiv. politekhn. in-t", Ukr. n.-d. in-t pryrodnykh haziv. –

Kharkiv : KhNU im. V.N. Karazina, 2019. – S. 15-19.

10. Fyk I.M. Perspektyvy dovhostrokovoї rozrobky Shebelynskoho hazokondensatnoho rodovyshcha v umovakh vidnovlennia zapasiv / Fyk I.M., Fyk M.I., Fyk I.M. // Visnyk Kharkivskoho Natsionalnoho universytetu im. V.N. Karazina. – 2009. – №50. – S.63-76.

11. Rymchuk D.V. Pidvyshchennia hermetychnosti naftovykh i hazovykh sverdlovyn / D.V. Rymchuk, A.I. Kushch, V.O. Drahmyretskiy // Intehrovani tekhnolohii ta enerhozberezhennia. – 2019. – № 2. – S. 38-46.

12. Rymchuk D. Research and Development of A Mathematical Model of a Polymer-Based Viscous Non Newtonian Fluid for Oil and Gas Wells Drilling / D Rymchuk, N Shevchenko, A Tulska, V Ponomarenko // Petroleum & Coal, – 2022 – Vol 64, – Issue 4, – p.796-803.

Надійшла (received) 28.02.2024

### Відомості про авторів / About the Authors

**Фик Ілля Михайлович, (Fyk Iliia)** – аспірант, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-479-7814>; e-mail: [fykiliya107@gmail.com](mailto:fykiliya107@gmail.com)

**Римчук Данило Васильович, (Rymchuk Danylo)** – кандидат технічних наук, ст..н.сп., Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», ст. викладач кафедри видобування нафти. газу та конденсату м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1750-9140>; e-mail: [dani Rorymchuk@gmail.com](mailto:dani Rorymchuk@gmail.com)



*O. H. LEVYTSKA***PECULIARITIES OF ECOLOGICALLY ORIENTED RECREATIONAL COMPLEXES OF EUROPE**

The demand for safe recreation conditions is growing every day. Therefore, hotels, lodges which acquire ecological characteristics, improving the interiors of the premises, the exterior of the territories, causing green areas and growing organic products, supporting the ideas of resource conservation and remediation of territories. The purpose of this article is to evaluate the most successful tourism eco-projects in Europe, to identify environmental criteria that attract vacationers and improve the quality of the environment, to evaluate the service, natural attraction and creativity of holiday destinations, to make a comparative description of hotels and resorts located in different natural areas. Service, proximity to nature and the satisfaction of visitors with interaction of nature, design of the exterior and interior, the availability of exclusive decor items, and non-standard leisure activities are the three important criteria for choosing a hotel or resort today. These three criteria were studied by the method of manual analysis of visitor reviews. Most often vacationers mention natural beauty, somewhat less often – service, and quite rarely – creativity in the design and organization of recreation. For the first time, the most successfully functioning ecological resorts in Europe are divided into groups by location and natural resources. The requirements for resorts that are popular among the visitors have been formed. The criteria of service, natural advantages and creativity in different groups are compared.

**Keywords:** wood; organic; green; natural; landscape.

*O. Г. ЛЕВИЦЬКА***ОСОБЛИВОСТІ ЕКОЛОГІЧНО ОРІЄНТОВАНИХ РЕКРЕАЦІЙНИХ КОМПЛЕКСІВ ЄВРОПИ**

Попит на безпечні умови відпочинку зростає з кожним днем. Тому готелі, лоджі набувають екологічних характеристик, покращуючи інтер'єри приміщень, екстер'єр, озеленюючи території та вирощуючи органічну продукцію, підтримуючи ідеї ресурсозбереження та оздоровлення територій. Мета цієї статті - оцінити найбільш успішні туристичні екопроекти в Європі, виявити екологічні критерії, що приваблюють відпочиваючих, та покращити якість довкілля, оцінити сервіс, природну привабливість та креативність місць відпочинку, провести порівняльний аналіз готелів та санаторіїв, розташованих у різних природних зонах. Сервіс, близькість до природи та задоволеність відвідувачів взаємодією з природою, дизайном екстер'єру та інтер'єру, наявністю ексклюзивних предметів декору, нестандартністю дозвілля – три важливі критерії вибору готелю чи курорту сьогодні. Ці три критерії було вивчено методом неавтоматизованого аналізу відгуків відвідувачів. Найчастіше відпочиваючі відзначають природну красу, трохи рідше – сервіс і дуже рідко – креативність у дизайні та організації відпочинку. Вперше найбільш успішно функціонуючі екологічні курорти Європи поділені на групи за розташуванням та природними ресурсами. Сформовано вимоги до курортів, які користуються популярністю у туристів. Порівнюються критерії сервісу, природних переваг та креативності у різних групах.

**Ключові слова:** деревина; органіка; зелений; природний; ландшафт.

**Introduction.** Quality rest is certainly associated with safety, environmental friendliness, memorable locations and organic food. Therefore, the existing principles of sustainability are being strengthened and new criteria are being appeared. Ecotourism is effectively developing as a successful destination, and tourists choose hotels and resorts that are equipped with green areas, water parks and swimming pools, fields where organic fruits and vegetables are grown, water areas with fresh fish and seafood. This is also evidenced by the work (Merli *et al.*, 2019) where it is indicated that the visitors like the environmental friendliness of hotels.

The task of the work was to identify the following characteristics of natural beauty, service quality and creativity in the organization of leisure and in the design of interiors and exteriors of resorts. These parameters can be decisive when choosing a resort.

Also, the task of the work is to compare the ratings given by visitors to hotels and resorts. It is important to determine how eco-resorts fit into the

concept of evaluating holiday destinations and what parameters should be strengthened. It is also important to determine what potential benefits eco-resorts have and how pleasant they are for visitors.

The implementation of eco-projects certainly requires compliance of some rules. In (Kostić *et al.*, 2019, Bulatovic, 2017) talking about the eco-technologies, environmental standards and the specific maintenance when designing and building an object.

In the interior, natural materials are often in demand, including decorative elements made from natural stone, clay, reeds, straw, etc. The predominance of plants in the room and on the territory of the resort ensures closeness to nature and leads to air purification. Often hotels that adhere to the principles of sustainability are financed or participated in sustainable projects such as planting forests, clearing protected areas, research to get rid of plastic, etc.

In articles (Alonso-Almeida *et al.*, 2016, García-Pozo *et al.*, 2015, García-Pozo *et al.*, 2016) is talking

about minimal use of natural resources (materials including energy and surface area) per unit output.

The scarcity and high price of natural resources, including energy resources, contribute to the development of technologies and equipment for the efficient use of fuel and electricity. In addition, alternative energy sources are widely considered. In articles (Alonso-Almeida et al., 2016, García-Pozo et al., 2015, García-Pozo et al., 2016) is also talking about minimal release of toxic substances. Combustion products of traditional and alternative fuels (oxides of carbon, nitrogen, sulfur compounds, methane, etc.) significantly affect the quality of atmospheric air. In articles (Levytska et al., 2021) compared emissions from the combustion of natural and industrial gases. Interestingly, when using alternative sources (industrial gases), emissions are comparable or lower than when burning conventional fuels. At the same time, alternative fuels can be waste that requires processing, or their cost is much lower, and their production is much more environmentally friendly compared to traditional fuels.

As stated in (Richards and Duif, 2018, Richards, 2020), the positive influence of local stakeholders, that can collaborate. Thus, producers of organic products can supply goods to restaurants, interior and exterior designers can work to improve the design of rooms and territory, environmentalists – to offer new technologies for waste processing, water purification (and engineering and construction companies - to ensure the installation and operation of these systems), engineers-robotics can offer automatic cleaning systems, creative waste bins, manufacturers of floor and wall coverings, varnishes, paints, furniture and decor elements will be encouraged to produce environmentally friendly products and possibly a unique products for a particular hotel or ecolodge. As stated in (Ardhala et al., 2016) creative industries and tourism sector are able to produce a new tourism destination when applied to a region. The presence of craft industries, including environmentally oriented ones (production of cheese, milk, jewelry made of natural stone, decorative elements, furniture made of cane and straw, wine, etc.) today attracts tourists. A modern person, as a rule, having high mental and physical mobility, is ready even on vacation to be dynamic and acquire new skills and knowledge.

It is significant that the cooperation between consumers, tourists and designers is developing widely. This is confirmed in (Sanders and Stappers, 2008) where it is said that design solutions are changing when adding new areas of collective creativity. Mutual work leads to a clear understanding of the needs of the market, a response to new challenges and ensuring high competitiveness of the created projects.

Today, research in the field of eco-tourism and eco-hospitality is relevant and necessary. More and more people are choosing eco-friendly destinations for their holidays. However, the issues of the importance of natural potential in the construction of eco-complexes are rarely considered, and the issues of creativity in the organization of eco-resorts are practically not raised in

the scientific literature. These important characteristics, together with the hospitality rating of eco-friendly resorts, have been explored in this article.

### Methodology

**Materials.** In order to determine the materials and components of interiors and exteriors, the eco-concept of the resort, activities, natural attractions, the presence or absence of organic food, photos, presentations and information materials from official resort websites were used. Attention was paid to furniture, decorative elements, and decoration of the rooms, which were made using natural raw materials. Floral elements framed the rooms and exteriors stood out. The eco-friendly concept of the resort with careful use of natural resources was welcomed.

**Environmental criteria for resorts.** The criteria service, nature, creativity were studied by the method of manual analysis of visitor reviews on a popular resource <https://www.google.com/travel/hotels/>. Manual analysis is accepted because some ideas cannot be measured using numerical methods and software products. The data was selected based on the frequency of mentions and positive assessments of the service, nature and creativity in the reviews on the specified resource. Each positive criterion in the review was scored as 1. If there were both positive and negative characteristics of the criterion in one review (for example, “the rooms were cleaned daily and the staff was friendly, but the waiter did not serve us on time”), the criterion in the review was evaluated as 0.5. Next, the percentage of mentions of the criterion (K) among the submitted reviews was calculated using the formula:

$$K = \frac{(n_1 + 0.5n_2)}{N} \cdot 100\% \quad (1)$$

In Eq. 1,  $n_1$  is the number of reviews with a positive characteristic of the criterion,  $n_2$  is the number of reviews with a semi-positive characteristic of the criterion, N is the total number of reviews.

The sample of reviews consisted of 50 reviews (or all submitted if there were less than 50 reviews during the specified period) for the expired 3 years.

**Analytics of visitor ratings.** Also, the overall ratings of the hotel or resort, obtained from the service <https://www.google.com/travel/hotels/> were compared. Indicative for the study was the comparison of assessments of hotels and resorts located in different natural zones and in the area of different natural attractions: mountains and forests of northern Europe, mountainous and forest areas of natural zones of broad-leaved forests, hard-leaved evergreen forests and bushes and altitudinal zonation, as well as coastal areas of the Mediterranean basin.

### Results and discussion

**Landscapes of Northern Europe.** Snow-covered forests, clear starry skies and northern lights attract tourists to the northern regions of Europe. Hotels and resorts located in natural ecosystems, often far from noisy industrial cities, allow to take a break from office bustle and breathe clean air. The resorts also offer outdoor activities such as fishing, husky and reindeer

safaris, skiing, etc. In the best way, the northern flavor and restrained landscapes emphasize the interior in the Scandinavian style or in the style of minimalism.

Manshausen hotel area in Norway (<https://www.manshausen.no/>, retrieved July 4, 2023) occupies 14 acres. Tourists and bloggers sometimes attribute the "Eco" status to the complex, although there is no such position on the official website. The thing is that the hotel is located on a unique mountainous location beyond the Arctic Circle, and the rooms overlook on the picturesque landscape. It is the unique nature that visitors praise, as well as creative solutions - glass cabins for a complete overview of natural beauties and the bright night sky. Increasing the area of the glazed surface and, accordingly, the amount of natural light are among the environmentally friendly criteria. Woodworking walls, wooden furniture and natural materials create an eco-friendly interior. Scandinavian minimalism in the interior and the minimalist exterior of the cabins emphasize the beauties of nature. The hotel offers various activities such as kayaking, fishing, hiking the mountains, rowing a boat etc. and excursions. The territorial location (Fig. 1) with a high probability will allow the development of craft production or the cultivation of organic products by the type of city farming.

Designed at the foot of a glacier in a mountainous area, the Svart hotel, even at the stage of its construction, stands out among its competitors, attracting the press and future tourists. Representatives of Svart Hotel, Norway, declare the environmental friendliness and energy efficiency of the project (<https://svart.no/>, retrieved July 4, 2023). Energy consumption is provided by solar energy and energy optimization. In this way, the creators of the hotel are struggling with growing carbon emissions when using traditional fuels. In summer, visitors can see the polar nights, and in winter, the northern lights. The hotel building is designed as a circle, the rooms are with huge panoramic windows on the fjord, which will reduce the use of fluorescent lamps and provide an overview of the northern landscape.



Figure 1 - Screenshot of the hotel's official website Manshausen with a photograph of the location of administrative buildings and the room fund (<https://www.manshausen.no/>, retrieved July 4, 2023)

Øyna Cultural Landscape hotel, Norway, located in the picturesque landscape of the northern fjord, and the roofs of the buildings are covered with a green carpet of grass (<https://www.oyna.no/english>, retrieved July 4, 2023). The walls and ceiling of the rooms are made of wood, and the view of the fjord opens through wide panoramic windows. There are indoor plants in the rooms.

Kakslauttanen Arctic Resort offers a unique opportunity to see the Northern Lights. To do this, the hotel is equipped with special glass rooms, sensors are working, announcing the beginning of a natural phenomenon. The complex is located near the Urho Kekkonen National Park. As indicated on the website (<https://www.kakslauttanen.fi/>, retrieved July 4, 2023), the air is fresh here, and it is possible to drink from springs and lakes. It is natural ecosystems and unique natural processes that bring the hotel closer to the status of environmental friendliness. In addition, entertainment is built on closeness to nature and communication with animals. So, in winter, the hotel offers husky and reindeer safaris, horseback riding, ice fishing on Lake Inari, ski activities, icebreaker cruise and so on (<https://www.kakslauttanen.fi/>, retrieved July 4, 2023). In summer there are horse safaris, Lemmenjoki cruises, hiking, mountain biking, picking mushrooms and berries and so on (<https://www.kakslauttanen.fi/>, retrieved July 4, 2023). The interior of the rooms is made using wood, there is even wooden furniture. The hotel is close to the status of a lodge, and partial city farming which will help to meet the needs of restaurants in some vegetables and herbs can also be interesting. Any craft production adapted to the peculiarities of the northern nature will be able to carry out both an entertaining function and meet the needs of the resort.

The frequency of positive mentions of the beauties of nature the quality of service and creativity in the reviews of tourists shown on the Fig. 2.

All hotels have more positive reviews than negative ones. In particular, reviews that emphasize nature or creativity, but also name certain shortcomings, were defined as partially (half) positive feedback according to a certain criterion. E.g., a tourist likes panoramic views, but it is too bright in the room at night, which is why he must wear a sleep mask. Tourists often mention organized ways of entertainment in their reviews and, despite their sometime high cost, evaluate them positively. There is also an opposite assessment of the same situation. E.g., glass of Glass Igloos in Kakslauttanen Arctic Resort covered with ice and snow, which worsens the view, there is no heating system, at the same time, frozen snowflakes on a cold window draw truly amazing and unique pictures.

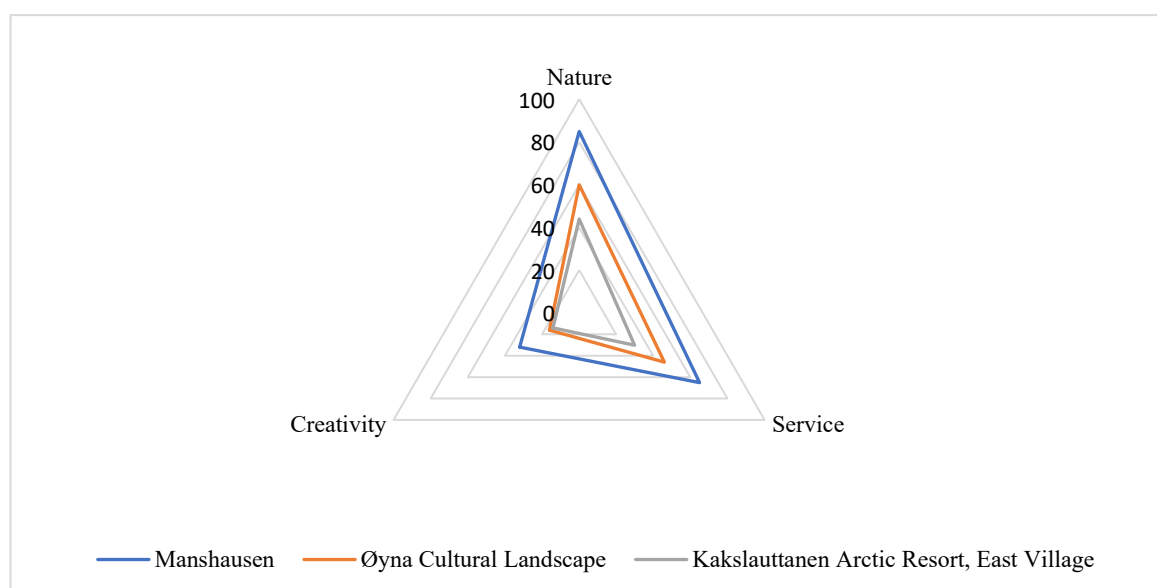


Figure 2 - The frequency of positive mentions of the beauties of nature the quality of service and creativity in the reviews of tourists, % (Landscapes of Northern Europe)

In general, hotels and complexes located in the North of Europe, where you can watch the Northern Lights, have the most references to natural beauties. It is also important to note that hotels offer transparent rooms and pods that allow you to observe the northern sky around the clock.

**Mountain and Forest Areas.** Visitors are attracted by hotels situated high in the mountains or in forest ecosystems. In this subsection, the natural zones of broad-leaved forests, hard-leaved evergreen forests and bushes and altitudinal zones were considered. Here it is possible to get away from the bustle of the city and feel the unity with nature. Designers try to integrate buildings and structures into natural systems as much as possible. Natural materials are chosen, laconic shapes and colors which are close to natural – green, sand color, brown, white (in snow-capped mountains). Resorts offer hiking, including mountain routes are being developed.

Whitepod hotel located high in the Swiss Alps, and from the transparent domed rooms offer an unforgettable view of the snow-capped mountains (Fig. 3b). The hotel supports a number of environmental initiatives, including limiting lighting in the evening to ensure a comfortable environment for guests and reduce the impact on the environment, and increases the awareness of visitors about the local flora and fauna. An interesting solution is the adaptation of color schemes to the season, so the pods are white in winter and green in summer. This is very comfortable for the local fauna, because buildings merge with the environment and animals practically do not notice objects that are unusual for natural systems (Fig. 3a). The restriction of transport, which certainly has a positive effect on air quality, obliges tourists to move independently from the check-in counter to their pod. The heating system uses wood as a

renewable resource. The hotel provides activities such as husky sledding, running, cycling, skiing. An interesting solution was chosen for the interior of the Forest suite – a forest growing indoors was created (<https://whitepod.com/>, retrieved July 6, 2023).

Teapot Lane Couples Glamping (Ireland) (<https://www.glampingireland.ie/>, retrieved July 6, 2023) offers a holiday as close to nature as possible. Rooms are equipped with modern wood-burning glass

stoves. There are chickens and other animals in free range. The resort operates noise reduction from 23.00.

The camp puts forward environmentally friendly requirements for guests such as limiting noise in the evenings, cars remain in the parking lot (exceptional cases are loading and unloading), which provides clean air. Also, they suggest not to take a lot of disposable plastic, use appropriate trash cans. The territory is green, with a huge number of trees and flowers, there are no building tiles, natural paths are laid.

Teapot Lane Couples Glamping (Ireland) (<https://www.glampingireland.ie/>, retrieved July 6, 2023) offers a holiday as close to nature as possible. Rooms are equipped with modern wood-burning glass stoves. There are chickens and other animals in free range. The resort operates noise reduction from 23.00. The camp puts forward environmentally friendly requirements for guests such as limiting noise in the evenings, cars remain in the parking lot (exceptional cases are loading and unloading), which provides clean air. Also they suggest not to take a lot of disposable plastic, use appropriate trash cans. The territory is green, with a huge number of trees and flowers, there are no building tiles, natural paths are laid.



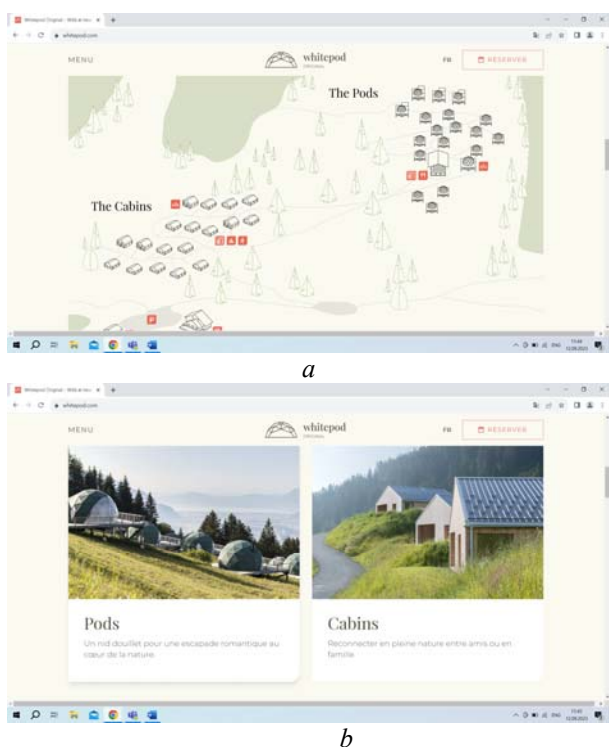


Figure 3 - Screenshots of the official website of the Whitepod hotel: *a* – the location of the Pods and the Cabins; *b* – illustration of the Pods and the Cabins (<https://whitepod.com/>, retrieved July 6, 2023)

A Casas Cueva del Tío Tobas hotel (<https://www.cuevastiotobas.com/>, retrieved July 6, 2023) was organized in the worked-out mine caves of Spain. The cave complex is barely visible under the trees and thick layer of tall grass. The cave rooms are made as authentic as possible, the walls and ceilings are minimally processed, the furniture is made from natural materials. Caves provide heat and sound insulation, which contribute to a comfortable, secluded rest. Among the activities are skiing, landscape walks. The frequency of positive mentions of the beauties of nature the quality of service and creativity in the reviews of tourists shown on the Fig. 4.

Interestingly, the largest number of references to the beauty of nature in the reviews has a hotel located in the Swiss Alps. Hotels located near mountains and forests offer excellent service.

**Coastal Territories.** In this subsection, the coastal areas of the Mediterranean Sea basin of the natural zone of hardwood evergreen forests and bushes were considered. The coastal hotels of the Greek islands of Mykonos and Santorini are attractive. They immerse visitors in the natural environment of the Mediterranean caves, offering a modest, but certainly authentic Mediterranean interior with almost unfinished walls and ceilings, austere furniture and color schemes close to marine ecosystems.

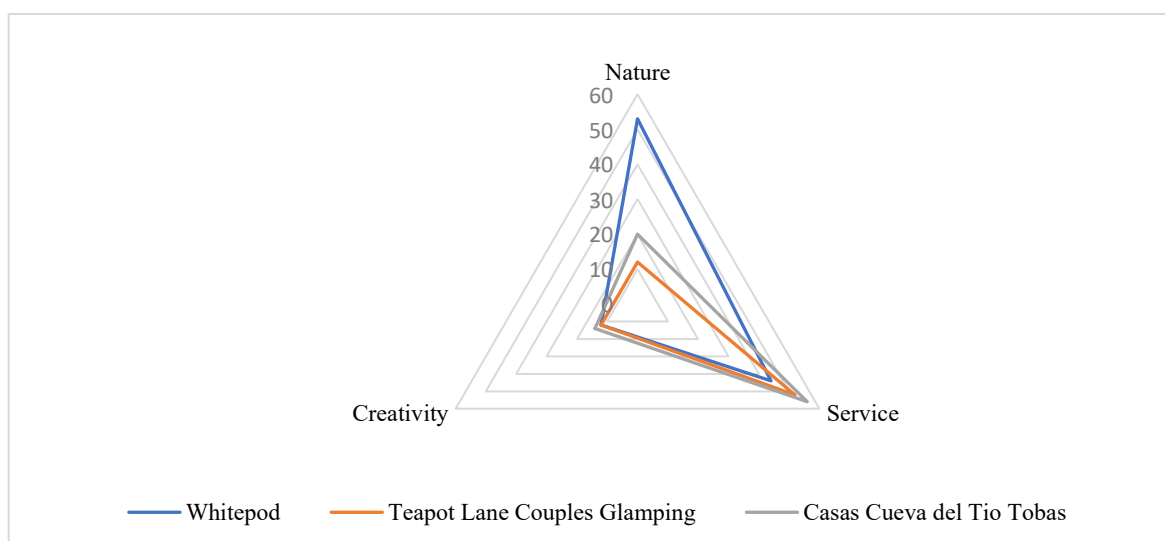


Figure 4 - The frequency of positive mentions of the beauties of nature the quality of service and creativity in the reviews of tourists, % (Mountain and Forest Areas)

Cocoon Cave Suites Boutique Hotel is one of such resorts (<https://cocoonsuites.com/>, retrieved July 7, 2023). Natural materials, wood furniture as close as possible to natural colors look neat and elegant. Environmental friendliness is manifested even in small things such as wooden trays, wooden loungers, and glassware because the hotel is moving away from the use of plastic. The private outdoor areas of the hotel suites offer stunning views of the volcano, the Aegean Sea and

the famous Santorini sunsets. The hotel offers an organic breakfast with organic local products, fresh juices, fresh fruit, jams, honey and Greek yogurt. The exterior is not loaded, personal areas have enough space and a swimming pool.

Resorts and spas close to the sea offer maximum service and have huge competition. Green spaces and plants connect visitors to nature, provide shade on hot

days and improve air quality. Therefore, such an eco-initiative is useful and attractive.

Contessina Suites & Spa is a luxury boutique hotel of the island of Zakynthos, immersed in vegetation. The exterior is made using natural building materials and fabrics. The pools are surrounded by greenery. It surprises the plants attached by the root system to the surface of the balcony wall. Ampelous plants unobtrusively enclose personal terraces with pools.

The hotel is within walking distance of the Mediterranean Sea, while at the same time slightly removed from the coastline, providing guests with a secluded, luxurious and personalized holiday. (<https://contessinacollection.com/>, retrieved July 7, 2023). The rooms are made with quality materials in discreet shades. In the interior of the corridors, spa-rooms, the indoor pool and restaurants, greenery is generously used. A significant amount of green plants used in the interiors and exterior of the resort has a positive effect on air quality by absorbing carbon dioxide.

Outlying from coastal areas and resort islands resorts also attract visitors. It is possible to avoid crowded streets and huge hotels filled with noisy tourists. Instead, a tourist can find small cozy hotels located in rural areas and taste organic food from local products.

Sa Rota d'en Palerm hotel supports many serious eco-initiatives. 15 kVA photovoltaic system for generating own electricity, using motion sensor lights in both shared areas and the main house, centralised energy consumption control system, turns off the air conditioning whenever the windows or doors of the property are opened, ceiling fans which are encouraged for using instead of the air conditioning, using of low energy lamps provide energy savings (<https://sa-rota.com/>, retrieved July 7, 2023). The waste separation system, eco-efficient recommendations for guests, the use of rainwater from roofs for watering plants and other hotel needs also contribute to the solution of both local and global environmental problems. Natural materials and fabrics are used in the exterior and interiors. The room immerses the guest in the natural environment as much as possible: the walls, stylized as brickwork, the legs of the lamps resemble a tree trunk. The hotel provides a unique opportunity to enjoy the rural sceneries of the resort island of Mallorca. In Sa Rota and the surrounding area, you will have the opportunity to enjoy authentic cuisine with wholesome local products and wine. The frequency of positive mentions of the beauties of nature the quality of service and creativity in the reviews of tourists shown on the Fig. 5.

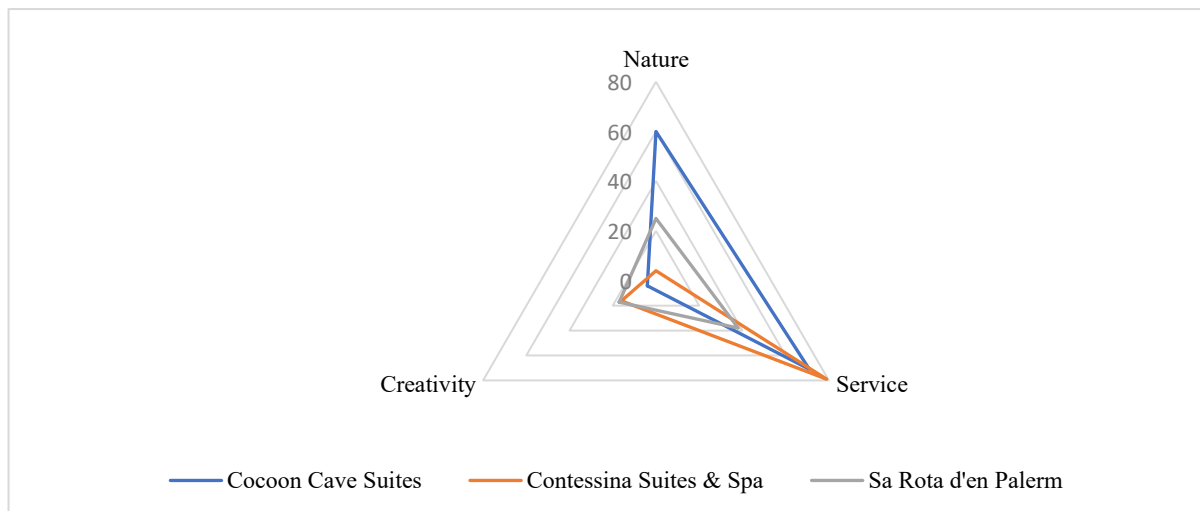


Figure 5 - The frequency of positive mentions of the beauties of nature the quality of service and creativity in the reviews of tourists, % (Coastal Territories)

The hotel located near the volcano on the island of Santorini has the largest number of references to the beauty of the caldera. At the same time, the rooms have their own areas with pools and a view of the volcano, which inspires visitors and makes it possible to admire the sea. Hotels located on resort islands and in coastal areas demonstrate a high level of service.

**Analytics of visitor ratings.** The first thing the evaluation of the beauties of nature the quality of service and creativity in the reviews of tourists charts show is the advantage of natural beauty. People often come to

the area to see the unique fjords, Northern Lights, untouched forests. These are the places to choose for the construction of new resorts. Visitors are also demanding when evaluating the staff. Politeness and delicious food create a picture of the resort, so the tourist draws conclusions whether he wants to return. The information that some tourists lack the variety of vegan food was not included in the graphic material.

When cf. the charts in Fig. 3, 5, 7 it becomes clear that the high quality of service was more often mentioned when evaluating hotels and resorts located in

mountainous and forest landscapes (natural zones of broad-leaved forests, hardwood evergreen forests and bushes and altitudinal zones), as well as hotels and resorts of coastal areas of the Mediterranean basin (natural zone of hardwood evergreen forests and bushes). Frequent mention of natural beauties (more than 40% of reviews) was revealed when evaluating reviews of hotels located in northern Europe, as well as in hotels and resorts located in the Swiss Alps and on the island of Santorini.

Creativity is rarely mentioned. This is typical for all considered objects. It is surprising that the really creative hotel buildings (the glass cube and the roofs of buildings covered with green grass) attract tourists from

the pages of information websites and social networks and encourage them to choose this particular hotel, but do not evoke more vivid emotions during the rest than the contemplation of natural landscapes and communication with the staff. In part, tourists get the expected picture, but natural beauties can be even more convincing than in the photo, give more emotions. In addition, the growing variety of creative buildings may saturate the tourist and not evoke the same emotions as perhaps 30-50 years ago. General ratings for hotels and resorts according to (<https://www.google.com/travel/hotels/>, retrieved July 13, 2023) shown on the Fig. 6.

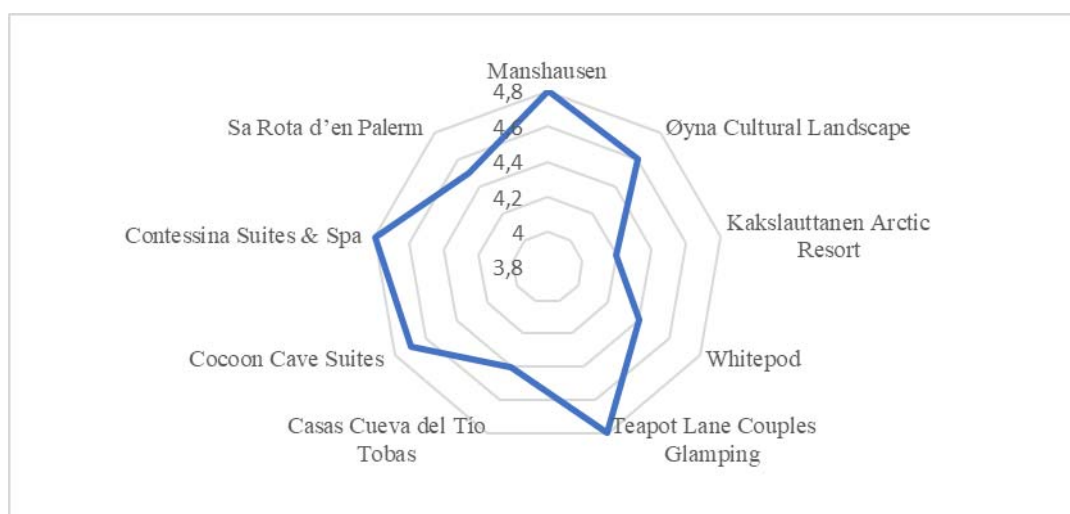


Figure 6 - European recreation complexes ratings

Fig. 6 shows that all the reviewed hotels and resorts have got the high points (from 4.2 to 4.8). In each group there are hotels and resorts that have got 4.8 points. In the group of northern hotels and resorts, the lowest point was 4.2, in the group of hotels and resorts located in mountainous and forest landscapes (natural areas of broad-leaved forests, hard-leaved evergreen forests and bushes and altitudinal zones) – 4.4 (2 hotels), in the group of coastal hotels and resorts – 4.5. Nevertheless, resorts are developing, new projects are appearing, such as Svart Hotel, Norway. Consumer demand and interest in sustainable hotels and complexes is growing. This is confirmed by the reasoning and some recommendations to the administrations of the resorts in the reviews.

**Conclusions.** Summing up, it should be noted that many of the objects discussed above declare their environmental friendliness and implement relevant eco-initiatives. Some hotels have a high potential for the development of eco-technologies. Eco-initiatives are manifested in landscaping areas, the use of natural materials in interiors and exteriors, the use of organic food, resource conservation (often energy conservation), and the rejection of non-degradable plastic. Our findings indicate that people want to relax near unique and picturesque places. They are willing to pay for an

extraordinary view from their room or terrace. Designers, in turn, try to bring people as close as possible to nature, designing transparent pods, rooms with panoramic windows, terraces overlooking the sights. Leisure organizers provide communication with animals such as horseback riding, husky and deer safaris. Our findings also indicate that most often vacationers mention natural beauty, somewhat less often – service, and quite rarely – creativity in the design and organization of recreation. However, there is a high probability that the choice of the hotel is made taking into account the interesting design solutions in the design of rooms and the implementation of exterior projects.

The process of greening of hotels and resorts is developing. And if there is a growing interest in such resorts among visitors, then the ongoing initiatives will help to preserve the natural identity of ecosystems and allow a person to penetrate safely into the untouched systems of forests, mountains, coastal areas. This gives a huge quantity of emotions to people and attracts the society to the problems of environmental protection.

#### *Список літератури*

1. Alonso-Almeida, M.-d-M., Rocafort, A., Borrajo, F. Shedding Light on Eco-Innovation in Tourism: A

- Critical Analysis. *Sustainability*. 2016, no 8(12). URL: <https://doi.org/10.3390/su8121262> (дата звернення: 10.07.2023)
2. Ardhala, A. D., Santoso, E. B., Sulistyarso, H. Influence Factors on the Development of Creative Industry as Tourism Destination (Case Study: Footwear Village in Mojokerto City). *Procedia - Social and Behavioral Sciences*. 2016, no 227, pp. 671–679.
  3. Bulatović, D. Ecotourism and Ecolodge Accommodation. *ILIRIA International Review*. 2017, no 7 (2), pp. 9–22.
  4. García-Pozo, A., Sánchez-Ollero, J. L., Marchante-Lara, M. Eco-innovation and management: An empirical analysis of environmental good practices and labour productivity in the Spanish hotel industry. *Innovation*. 2015, no 17, pp. 58–68.
  5. García-Pozo, A., Sánchez-Ollero, J. L., Ons-Cappa, M. ECO-innovation and economic crisis: A comparative analysis of environmental good practices and labour productivity in the Spanish hotel industry. *J. Clean. Prod.* 2016, no 138, pp. 131–138.
  6. Google hotel search engine. URL: <https://www.google.com/travel/hotels/> (accessed 2023 Jul 13)
  7. Kostić, M., Ratković, M., Forlani, F. Eco-hotels as an example of environmental responsibility and innovation in savings in the hotel industry. *Hotel and Tourism Management*. 2019, no 7 (2), pp. 47–56.
  8. Levytska, O. H., Voytenko, Y.V., Orishechok, A.O. Comparative assessment of gaseous fuel emission. *Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія*. 2021, no 1 (5), pp. 83–91.
  9. Merli, R., Preziosi, M., Acampora, A., Ali, F. Why should hotels go green? Insights from guests experience in green hotels. *International Journal of Hospitality Management*. 2019, no 81, pp. 169–179.
  10. Richards G. Designing creative places: The role of creative tourism. *Annals of Tourism Research*. 2020, no 85. URL: <https://doi.org/10.1016/j.annals.2020.102922> [дата звернення: 12.07.2023].
  11. Richards, G., Duif, L. *Small cities with big dreams: Creative placemaking and branding strategies*. New York, Routledge, 2018. 268 p.
  12. Sanders, E. B.-N., Stappers, P. J. Co-creation and the new landscapes of design. *CoDesign*. 2008, no 4(1), pp. 5–18.
  13. The official website of the Casas Cueva del Tío Tobas hotel. URL: <https://www.cuevastiotobas.com/> (дата звернення: 06.07.2023).
  14. The official website of the Cocoon Cave Suites Boutique Hotel. URL: <https://cocoonsuites.com/> (дата звернення: 07.07.2023).
  15. The official website of the Contessina Collection. URL: <https://contessinacollection.com/> (дата звернення: 07.07.2023).
  16. The official website of the Kakslauttanen Arctic Resort. URL: <https://www.kakslauttanen.fi/> (дата звернення: 04.07.2023).
  17. The official website of the Manshausen hotel. URL: <https://www.manshausen.no/> (дата звернення: 04.07.2023).
  18. The official website of the Sa Rota d'en Palerm hotel. URL: <https://sa-rotta.com/> (дата звернення: 06.07.2023).
  19. The official website of the Svart hotel. URL: <https://svart.no/> (дата звернення: 04.07.2023).
  20. The official website of the Teapot Lane Couples Glamping Resort. URL: <https://www.glampingireland.ie/> (дата звернення: 06.07.2023).
  21. The official website of the Øyna Cultural Landscape hotel. URL: <https://www.oyna.no/english> (дата звернення: 04.07.2023).
  22. The official website of the Whitepod hotel. URL: <https://whitepod.com/> (дата звернення: 06.07.2023).

### References

1. Alonso-Almeida, M.-d-M., Rocafort, A., Borrajo, F. Shedding Light on Eco-Innovation in Tourism: A Critical Analysis. *Sustainability*. 2016, no 8(12). URL: <https://doi.org/10.3390/su8121262> (accessed 2023 Jul 10)
2. Ardhala, A. D., Santoso, E. B., Sulistyarso, H. Influence Factors on the Development of Creative Industry as Tourism Destination (Case Study: Footwear Village in Mojokerto City). *Procedia - Social and Behavioral Sciences*. 2016, no 227, pp. 671–679.
3. Bulatović, D. Ecotourism and Ecolodge Accommodation. *ILIRIA International Review*. 2017, no 7 (2), pp. 9–22.
4. García-Pozo, A., Sánchez-Ollero, J. L., Marchante-Lara, M. Eco-innovation and management: An empirical analysis of environmental good practices and labour productivity in the Spanish hotel industry. *Innovation*. 2015, no 17, pp. 58–68.
5. García-Pozo, A., Sánchez-Ollero, J. L., Ons-Cappa, M. ECO-innovation and economic crisis: A comparative analysis of environmental good practices and labour productivity in the Spanish hotel industry. *J. Clean. Prod.* 2016, no 138, pp. 131–138.
6. Google hotel search engine. URL: <https://www.google.com/travel/hotels/> (accessed 2023 Jul 13)
7. Kostić, M., Ratković, M., Forlani, F. Eco-hotels as an example of environmental responsibility and innovation in savings in the hotel industry. *Hotel and Tourism Management*. 2019, no 7 (2), pp. 47–56.
8. Levytska, O. H., Voytenko, Y.V., Orishechok, A.O. Comparative assessment of gaseous fuel emission. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and ecology*. 2021, no 1 (5), pp. 83–91.
9. Merli, R., Preziosi, M., Acampora, A., Ali, F. Why should hotels go green? Insights from guests experience in green hotels. *International Journal of Hospitality Management*. 2019, no 81, pp. 169–179.
10. Richards G. Designing creative places: The role of creative tourism. *Annals of Tourism Research*. 2020, no



85. URL: <https://doi.org/10.1016/j.annals.2020.102922> [accessed 2023 Jul 12].
11. Richards, G., Duif, L. *Small cities with big dreams: Creative placemaking and branding strategies*. New York, Routledge, 2018. 268 p.
12. Sanders, E. B.-N., Stappers, P. J. Co-creation and the new landscapes of design. *CoDesign*. 2008, no 4(1), pp. 5–18.
13. The official website of the Casas Cueva del Tío Tobas hotel. URL: <https://www.cuevastiotobas.com/> (accessed 2023 Jul 6).
14. The official website of the Cocoon Cave Suites Boutique Hotel. URL: <https://cocoonsuites.com/> (accessed 2023 Jul 7).
15. The official website of the Contessina Collection. URL: <https://contessinacollection.com/> (accessed 2023 Jul 7).
16. The official website of the Kakslauttanen Arctic Resort. URL: <https://www.kakslauttanen.fi/> (accessed 2023 Jul 4).
17. The official website of the Manshausen hotel. URL: <https://www.manshausen.no/> (accessed 2023 Jul 4).
18. The official website of the Sa Rota d'en Palerm hotel. URL: <https://sa-rotta.com/> (accessed 2023 Jul 6).
19. The official website of the Svart hotel. URL: <https://svart.no/> (accessed 2023 Jul 4).
20. The official website of the Teapot Lane Couples Glamping Resort. URL: <https://www.glampingireland.ie/> (accessed 2023 Jul 6).
21. The official website of the Øyna Cultural Landscape hotel. URL: <https://www.oyna.no/english> (accessed 2023 Jul 4).
22. The official website of the Whitepod hotel. URL: <https://whitepod.com/> (accessed 2023 Jul 6).

Надійшла (received) 21.01.2024

#### *Відомості про авторів / About the Authors*

**Левицька Олена Григоріївна (Levytska Olena)** – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри Безпеки життєдіяльності Дніпровського національного університету ім. Олеся Гончара, м. Дніпро, Україна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2598-3651>, e-mail: [LLevi@ukr.net](mailto:LLevi@ukr.net)

*О.В. САВВОВА, Я. О. ПОКРОЄВА***ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ В'ЯЗКОСТІ ФРИТ НА ПЛАВКІСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЛАЗУРЕЙ ДЛЯ КЕРАМІЧНОЇ ПЛИТКИ ОДНОРАЗОВОГО ВИПАЛУ**

Проаналізована необхідність розширення асортименту керамічної плитки та керамограніту шляхом модифікації структури та текстури склопокриттів зі спеціальними властивостями за технологією одноразового випалу з урахуванням аспектів ресурсо-та енергозбереження та екологічності оздоблювальних матеріалів широкого вжитку. Визначено необхідність створення нових видів керамічної плитки та керамограніту на вітчизняному виробництві з урахуванням потреб паливно-енергетичного комплексу та вітчизняної сировинної бази в умовах надзвичайних ситуацій. Сформульовано мету та завдання роботи, які визначають необхідність дослідження плавкісних характеристик глазурей та їх в'язкості для керамічної плитки одноразового випалу. Проаналізовано особливості складів фрит та встановлено вимоги до властивостей поверхні для забезпечення бездефектного глазурного покриття для одностадійного випалу керамічної плитки. Розроблено висококальцієві цинкалосилікатні фрити з коротким інтервалом формування склокристалічного покриття при одинарному випалі з різною текстурою на ПрАТ «ХПЗ». Проаналізовано зміну особливості зміни в'язкості та плавкості фрит при формуванні склокристалічних покриттів в залежності від хімічного складу та фазових перетворень при термічній обробці. Визначено, що забезпечення кристалізаційної в'язкості  $\eta = 10^{8,1-8,5}$  Па·с в області температур зародкоутворення 1050–1150 °С для дослідних фрит свідчить про інтенсивне формування та ріст кристалічних фаз, що є визначальним для забезпечення їх плавкості у області температур 1100–1200 °С. Встановлено, що швидке наростання в'язкості фрит визначає стрімку зміну характеристичних кривих плавкості у вузькому інтервалі температур при забезпеченні послідовних стадій розм'якшення, формування сфери, напівсфери та плавлення, що є показником можливості застосування розроблених фрит за технологією одинарного випалу. Застосування розроблених фрит за технологією одинарного випалу дозволить суттєво підвищити конкурентоздатність вітчизняної керамічної плитки та сприяти стабілізації ринку в умовах сталого розвитку держави.

**Ключові слова:** глазурі, керамічна плитка, одинарний випал, в'язкість, плавкість, модифікація структури

*O. V. SAVVOVA, Y. O. POKROIEVA***STUDY OF THE INFLUENCE OF FRIT VISCOSITY ON THE MELTING CHARACTERISTICS OF GLAZES FOR SINGLE-FIRED CERAMIC TILES**

The need to expand the assortment of ceramic tiles and ceramic granite by modifying the structure and texture of glass coatings with special properties using the technology of one-time firing, taking into account the aspects of resource and energy saving and environmental friendliness of widely used finishing materials, is analyzed. The need to create new types of ceramic tiles and ceramic granite in domestic production, taking into account the needs of the fuel and energy complex and the domestic raw material base in the event of emergency situations, has been determined. The purpose and tasks of the work are formulated, which determine the need to study the fusible characteristics of glazes and their viscosity for ceramic tiles for one-time firing. The peculiarities of frit compositions are analyzed and the requirements for surface properties are established to ensure a defect-free glaze coating for one-stage firing of ceramic tiles. High-calcium zinc aluminum silicate frits with a short interval of formation of a vitreous coating during single firing with different textures on PJSC «Kharkiv Tile Plant». The change in the characteristics of the change in viscosity and melting point of frit during the formation of glass-crystalline coatings, depending on the chemical composition and phase transformations during heat treatment, was analyzed. It was determined that ensuring crystallization viscosity  $\eta = 10^{8,1-8,5}$  Pa·s in the area of nucleation temperatures 1050-1150 °C for experimental frits indicates intensive formation and growth of crystalline phases and is decisive for ensuring their melting in the range of temperatures 1100 -1200 °C. It was established that the rapid increase in the viscosity of frit determines the rapid change in the characteristic melting curves in a narrow temperature range when ensuring successive stages of softening, forming a sphere, a hemisphere and melting is an indicator of the possibility of using the developed frits by single firing technology. The use of developed frits in single firing technology will significantly increase the competitiveness of domestic ceramic tiles and contribute to the stabilization of the market in the conditions of sustainable development of the country.

**Key words:** glazes, ceramic tiles, single firing, viscosity, melting point, structural modifications

**Вступ**

Постійне збільшення світових потужностей виробництва керамічної плитки та керамограніту та створення конкурентного середовища спонукають як виробників, так і дослідників до розробки інноваційних технологій виробництва, зниження витрат та надання нових функціональних властивостей існуючій кераміці із застосуванням наноструктурованих поліфункціональних матеріалів (оксидів титану, цинку, церію тощо) [1, 2].

Значна увага приділяється розширенню асортименту керамічної плитки та керамограніту шляхом модифікації структури та текстури склопокриттів для надання їм самоочисної здатності та бактерицидних властивостей [3, 4] з

урахуванням екологічності потокового виробництва та доступної вартості оздоблювальних матеріалів широкого вжитку.

Разом з цим провідними світовими виробниками керамічної плитки для внутрішнього облицювання стін широко застосовується технологія одноразового випалу, яка має особливості стосовно складів глазурей та технологічних параметрів їх одержання та термічної обробки монопорози [5]. Монопороза (monoporosa) – це окремий вид керамічної плитки одинарного випалу. За технологією, тіло керамічної плитки та нанесеної глазури піддається пресуванню та подальшому одинарному випалюванню.

Технологія одинарного (одноразового) випалу ефективно впроваджена при виробництві керамічної плитки відомих світових виробників, таких як Marazzi Group зважаючи на суттєві технологічні переваги. Метою цієї технології було отримання конкурентоздатних керамічних виробів, перевагою яких було б зниження їх вартості внаслідок одного випалу як черепка, так і глазури при збереженні експлуатаційних характеристик, які висуваються до сучасної облицювальної плитки: низька вага, мала товщина, розміри сторін (калібру) та площинність, а також високі естетичні характеристики.

У порівнянні з традиційною технологією подвійного випалу застосування цієї технології дозволяє зменшити витрати паливно-енергетичних ресурсів на одиницю виробу (близько 30 %), скоротити загальний час випалу виробів, ефективніше використовувати виробничі платформи в технологічному циклі та збільшити виробництво за допомогою наявних виробничих ресурсів. Із застосуванням технології подвійного випалу глазур наноситься на попередньо обпалену керамічну плитку, а глазурне покриття формується в основному під час наступного випалу. У процесі одноразового випалу весь процес виробництва плитки здійснюється в одному циклі термічної обробки з процесами виділення газу та фазоутворення в керамічній основі, що протікають паралельно з процесами утворення глазури [6].

На даний час в Україні на ПрАТ «ХПЗ» впроваджено технологію одноразового випалу та розроблено глазурі та керамічні маси на основі вітчизняної сировини Майдан-Вільського родовища. Краща у світі вогнетривка глина і польовий шпат власного видобутку дозволяють забезпечити підприємство високоякісною сировиною та контролювати якість продукту на усіх етапах виробництва кераміки. Випуск нових видів керамічної плитки та керамограніту на вітчизняному виробництві пов'язані з вирішенням проблем паливно-енергетичного комплексу та вітчизняної сировинної бази в умовах ведення бойових дій: порушення логістики, нестачею кваліфікованих кадрів, нестабільністю попиту на ринку та загрозами, які виникають у разі надзвичайних ситуацій (вибухів, пожерів, повені тощо).

З метою забезпечення сталого розвитку економіки країни в умовах кризових ситуацій для ПрАТ «ХПЗ» характерним є стимулювання євроінтеграційних процесів. На сьогодні в усій структурі продажів плиткового заводу експорт складає приблизно 45 %, що забезпечується впровадженням інвестицій щодо інноваційної діяльності з наявністю дослідної лабораторії якості продукції відповідно до європейських стандартів [7].

Якість продукції підприємства відповідає стандартам ISO 9001:2009 та ISO EN 14411:2012. Лабораторія заводу – єдина в Україні серед

промислових підприємств акредитована за системою менеджменту якості І7025.

На сьогодні на ПрАТ «ХПЗ» розроблено захисне прозоре протекторне склокристалічне покриття для керамограніту та склопокриття з шовковою та глянцевою фактурою для керамічної плитки з високими декоративними та захисними властивостями [8, 9].

При переході від двостадійного до одностадійного випалу керамічної плитки однією з головних технологічних проблем є вихід газів ( $\text{CO}_2$ ) з кальциту та/або доломіту при 750–950 °С (зона «визрівання» традиційної глазури). Для одноразового випалу важливим є пошук глазурей з високою температурою плавлення, що пов'язано саме з необхідністю введення карбонатних мінералів до складу маси.

Керамічна маса може складатися з типових карбонатних глин або білих глин, змішаних з кальцитом, кварцом та польовошпатними матеріалами. Температура випалу зазвичай коливається від 1090 °С до 1130 °С, тоді як цикл випалу становить від 30 до 60 хвилин, залежно від формату та товщини плитки.

Необхідність підвищення температури розплаву глазури до 1100 °С для забезпечення безперешкодного виходу газів зі складу маси привела до пошуку нових високотемпературних флюсуючих сполук (евтектичних розплавів).

Введення  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$  та  $\text{K}_2\text{O}$  як активних елементів для досягнення високотемпературного «евтектичного розплаву» дозволило скоротити кількість таких оксидів, як  $\text{V}_2\text{O}_5$  й  $\text{Na}_2\text{O}$ . Отже, задля забезпечення швидкої «евтектичної» плавки необхідно було збільшити вміст лужноземельних оксидів та зменшити процентний вміст флюсуючих оксидів, таких як лути та борний ангідрид. При виборі фрит для одноразового випалу необхідно отримати так звані «швидкі» фрити, які б плавилася при високій температурі дуже швидко

За даними компанії Sacmi (Società Anonima Cooperativa Meccanici Imola) [10] щоб пояснити таку поведінку, необхідно проаналізувати графіки плавлення фрит «А» та «В», які застосовуються при традиційному дворазовому та пористому одноразовому випалюванні (режим 2) відповідно.

На рис. 1 наведено плавкість фрит «А» та «В», які використовуються відповідно за режимом 1 та режимом 2, які суттєво відрізняються за складом (табл.1)

Зразок «А» – це глазур для стандартного дворазового випалу, яка розм'якшується на 60–70 °С раніше, порівняно із зразком «В». Зразок «А» абсолютно непридатний для одноразового випалу, оскільки для нього простежується тенденція до запікання поверхневого шару до виходу газів із маси.

Крім точки розм'якшення важливими характеристиками визначення поведінки монопорози під час випалу є поверхневий натяг глазури. Низький поверхневий натяг полегшує вихід газових бульбашок з глазури під час випалу. Оксиди

алюмінію та магнію збільшують поверхневий натяг скла, оксиди калію, натрію, бору його знижують.

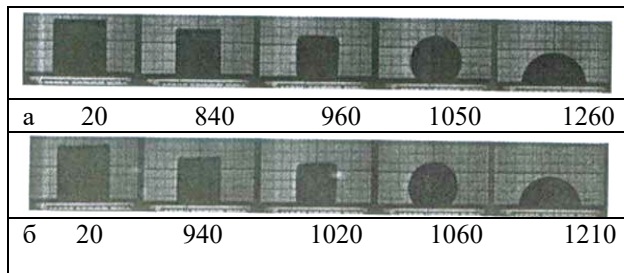


Рисунок 1 – Графіки плавкості відомих фрит: а – фрита А; б – фрита Б

Таблиця 1 Хімічний склад

Оксиди	Хімічний склад фрит, мас. %	
	А	В
SiO <sub>2</sub>	55/56	53/55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7/8	8/9
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12/13	8/9
CaO	2/3	7/9
MgO	0,5/1,5	2/4
ZnO	1/2	9/10
ZrO <sub>2</sub>	8/9	5/6
Na <sub>2</sub> O	6,5/7,5	-
K <sub>2</sub> O	2/3	3/5

Особливістю властивостей фрити «Б» є висока температура плавлення, вузький інтервал плавлення та низький поверхневий натяг, що дозволяє її застосовувати для одноразового випалу керамічної плитки.

Реалізація технології одноразового випалу керамічної плитки на вітчизняних підприємствах потребує розробки нових типів глазурей, які дозволять забезпечити узгодженість кераміки з глазур'ю для формування бездефектного склопокриття з урахуванням плавкісних характеристик глазурі, що і визначило актуальність даної роботи.

**Мета роботи.** Метою даної роботи є дослідження плавкісних характеристик глазурей для керамічної плитки за одноразовим випалом.

Для досягнення означеної мети були поставлені наступні завдання:

- визначення вимог до глазурей в технології монопорози;
- обґрунтування вибору складів глазурей для монопорози;
- дослідження зміни в'язкості та плавкості глазурей при термічній обробці в залежності від хімічного та фазового складу.

Фрити були синтезовані в однакових умовах на ПрАТ «ХПЗ» при температурі 1733–1743 К в корундових тиглях в електричній печі з нагрівачами з поступовим охолодженням впродовж 12 годин. Структура фрит після варки є аморфною.

Плавкість фрит визначали з використанням високотемпературного мікроскопа EM301. Виконання

вимірювань здійснювали відповідно до DIN 51730, ISO 540, CEN/TS 15370 and CEN/TR 15404 [11]. В'язкість дослідних фрит вивчали за методом подовження нитки.

#### Результати експерименту та їх обговорення.

Формування якісного глазурного покриття визначається його узгодженістю за властивостями з керамічною основою. Узгодженість глазурі до керамічної підкладки визначається наступними вимогам до властивостей поверхні: повне розтікання на поверхні кераміки, формування рівної, дзеркальної склоподібної поверхні без тріщин (цеку) або відколів та інших вад, за винятком тих випадків, коли метою є отримання спеціальних матових покриттів.

Отримання рівного й гладкого глазурного покриття визначається процесом розтікання його на керамічній поверхні. Процес розтікання глазурі в основному залежить від її фізичних властивостей: плавкості, в'язкості, поверхневого натягу та змочувальної здатності.

Під плавкістю розуміють властивість глазурі переходити при нагріванні з твердого стану в рідкий. Чим вище плавкість, тим більше температура розтікання. Щоб отримати якісну поверхню глазурі, її плавкість повинна бути узгодженою з температурою спікання кераміки, яка визначається в'язкістю та кількістю рідкої фази в керамічній масі.

Плавкість є практичною величиною, яка характеризує швидкість розм'якшення глазурі за різних температур. Плавкість представляє складну функцію в'язкості, поверхневої енергії на межі фаз, кристалізаційної здатності, температури початку кристалізації та щільності розплаву, проте вирішальну роль при цьому належить в'язкості. В'язкість визначає умови плавлення, робочу температуру та температуру випалу, максимальну температуру експлуатації та швидкість кристалізації склопокриттів [12].

Для забезпечення можливості формування бездефектного склокристалічного покриття на керамічній плитці за одноразовим випалом було обрано висококальцієві цинкалюмосилікатні фрити. Вибір попередніх складів розроблених фрит «А» [8] та «В» [9] (табл. 2) базувався на необхідності забезпечення короткого інтервалу формування склокристалічного покриття при одностадійному випалі при температурі 1423 К з різною текстурою покриття. Формування блискучої («А») та шовковистої («В») текстури покриття визначається особливостями кристалізаційної здатності фрит при термічній обробці, яка в свою чергу суттєво залежить від кристалізаційної в'язкості фрит.

Відомо, що введення оксиду кальцію за низьких температур підвищує в'язкість скла; при високих температурах невелика його кількість



(до 8–10 %) знижує в'язкість скла. При подальшому збільшенні вмісту оксиду кальцію, як це характерно для дослідних фрит, в'язкість значно зростає. В свою чергу введення оксиду цинку дозволить знизити температуру утворення розплаву, підвищити його реакційну здатність та знизити поверхневий натяг. Значна кількість оксиду кальцію, а особливо магнію суттєво підвищує поверхневий натяг, тому кількість MgO була суттєво знижена при порівнянні з відомою фритою «В» для одноразового випалу (табл.1).

Таблиця 2 – Хімічний склад фрит

Оксиди	Хімічний склад фрит, мас.%	
	А	В
SiO <sub>2</sub>	54,5/55,5	47,5/49,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,5/6,5	12,5/13,5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5/4,0	1,0/1,5
CaO	11,3/12,0	13/14
MgO	1,4/1,7	0,2/1,0
ZnO	10,7/11,7	9,5/10,5
BaO	-	9,5/10,5
ZrO <sub>2</sub>	8,5/9,0	-
Na <sub>2</sub> O	0,5/1,0	1,0/1,5
K <sub>2</sub> O	2,5/3,0	1,5/2,5

Для фрити «В» характерним є введення оксиду барію до її складу замість оксиду цирконію, що дозволить при значному вмісті оксиду алюмінію знизити в'язкість необхідну для формування гладкого покриття. При цьому для зниження температури появи першої кристалічної фази необхідною умовою є забезпечення величини співвідношення  $R_2O+RO/SiO_2=0,5-0,7$  у структурі глазури.

Для дослідних фрит спостерігається аномальний ріст в'язкості при підвищенні температури в інтервалі склування  $T_g - T_f$ , які здатні до тонкодисперсної кристалізації, що пов'язано з високою швидкістю наростання температури в області інтервалу склування, яка випереджає наростання в'язкості, а це призводить до провалу на кривій в'язкості (рис.2). Цей стан швидко ліквідується, оскільки в нових температурних умовах відбувається більш інтенсивне збільшення кристалічної фази за рахунок зменшення кількості скловидної фази, що і визначає повторне наростання в'язкості до закінчення термічного обробки [12, 13]. В умовах швидкісної обробки склокристалічних покриттів по кераміці оптимальним слід вважати такий хід кривої залежності в'язкості від температури, коли максимум її зсунутий в область температур нижче точки розм'якшення, тобто в область значень в'язкості вище  $10^8$  Па·с [14]

Зміна в'язкості фрит при температурі є подібною до протікання вказаного процесу для склокристалічних матеріалів [14]. В'язкість скла залежить від хімічного складу та від температури [15, 16]. Лужні та лужноземельні оксиди знижують в'язкість скла, а кремнезем, оксид алюмінію, оксид

цирконію підвищують її. Дуже складно впливають на в'язкість фрит борний ангідрид та оксид кальцію. Борний ангідрид значно знижує в'язкість скла за високих температур; при низьких температурах при введенні приблизно до 15 мас. % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в'язкість скла підвищується, і тільки при подальшому збільшенні вмісту B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вона зменшується. Тому для зниження в'язкості було значно зменшено вміст цього вартісного компонента за рахунок введення оксиду барію до складу фрити «В» та зниження вмісту оксиду алюмінію для фрити «А» (табл. 2).

Ріст кристалізаційної в'язкості  $\eta = 10^{8,1-8,5}$  Па·с в області температур 1050–1150 °С для дослідних фрит свідчить як про інтенсивне формування нуклеаторів, так і про ріст кристалів у їх складі (рис. 2). Для дослідної фрити «В» спостерігається максимум зростання в'язкості  $10^{8,5}$  Па·с при 1150 °С, з наступним стрімким зниженням в'язкості до 1200 °С (рис.2), що пов'язано з підвищенням вмістом оксиду кальцію у складі фрит та високою кристалізаційною здатністю інвертних стекел (SiO<sub>2</sub> < 50 мас. %).

Для дослідної фрити «А» максимум наростання в'язкості  $10^{8,3}$  Па·с спостерігається при температурі 1050 °С, однак для даної фрити характерним є полого зниження від 1050 до 1300 °С. Підтвердженням значної швидкості наростання в'язкості для дослідної фрити «В» (швидкість твердіння) свідчить різка зміна крайового кута змочування (рис. 3 б) та стрімка зміна характеристичних кривих плавкості (Shape factor (коефіцієнт форми), Area object (площа об'єкта)) (рис. 4 б) у вузькому інтервалі.

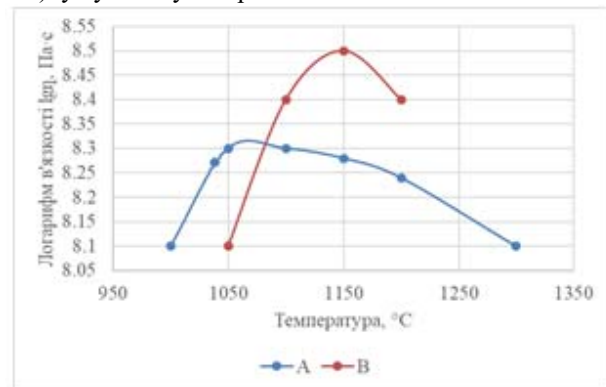


Рисунок 2 – Зміна в'язкості дослідних фрит при термічній обробці

Для фрити «А» цей інтервал (від DT до FT) є значно ширшим на що вказують характеристичні температури розм'якшення (табл. 3), які визначалися за зміною крайового кута (рис. 3 а) та характеристичною кривою плавкості (рис.4 а). Саме протікання послідовний стадій при температурній обробці фрит: розм'якшення, формування сфери, напівсфери та плавлення є показником можливості застосування розроблених фрит за технологією одноразового випалу.

Таблиця 3 – Характеристичні температури розм'якшення фрит

Характеристичні температури	Фрити	
	А	Б
Температура деформації DT	1042.3	1125.0
Температура кулі ST	1082.0	1133.0
Температура півкулі HT	1132.0	1143.0
Температура подачі FT	1301.0	1232.0
Температура спікання SIN	763.3	733.0

Особливістю характеру плавлення фрити «В» є значна тривалість фазових перетворень від процесу спікання до температури формування сфери, яка спостерігається на кривих Shape factor (фактор форми) та Area object (площа об'єкта), як пряма лінія (рис.4 б). Це дозволяє значно скоротити інтервал плавкості та змістити його в область температур 1130–1200°C.

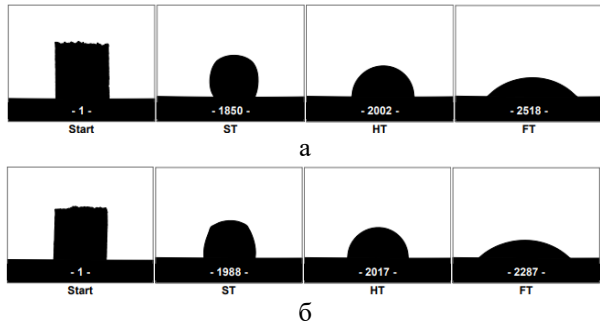


Рис 3. Змочувальна здатність дослідних фрит: а – фрити «А»; б – фрити «Б»

**Висновки.** Встановлено необхідність розширення асортименту керамічної плитки та керамограніту шляхом модифікації структури та текстури склопокриттів з урахуванням екологічності потокового виробництва та доступної вартості оздоблювальних матеріалів широкого вжитку. Визначено перспективність застосування технології одноразового випалу, що дозволить зменшити витрати паливно-енергетичних ресурсів на одиницю виробу, скоротити загальний час випалу виробів, ефективніше використовувати виробничі платформи в технологічному циклі та збільшити потужність виробництва за допомогою наявних виробничих ресурсів. Визначено відмінності складів фрит та особливостей зміни їх технологічних властивостей (плавкості, в'язкості, поверхневого натягу та змочувальної здатності) для одержання якісних склопокриттів за технологією одноразового випалу. Встановлено особливості зміни в'язкості для висококальцієвих цинкаломосилікатних фрит при термічній обробці. Визначено, що забезпечення кристалізаційної в'язкості  $\eta = 10^{8,1-8,5}$  Па·с в області температур зародкоутворення 1050–1150 °C для дослідних фрит свідчить про інтенсивне формування та ріст кристалічних фаз, що є визначальним для забезпечення їх плавкості у області температур 1100–1200 °C. Застосування розроблених фрит у технології одноразового випалу дозволить суттєво

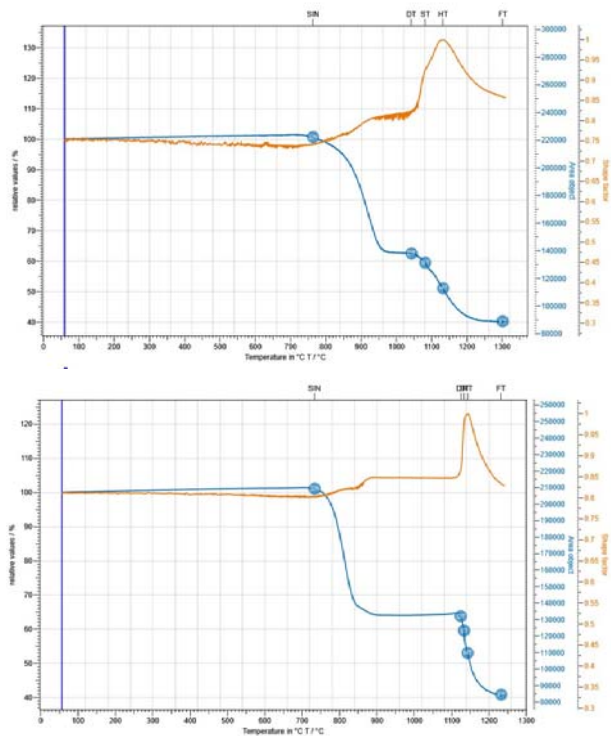


Рис 4. Плавкісні характеристики дослідних фрит : а – фрити «А»; б – фрити «Б»

підвищити конкурентоздатність керамічної плитки та сприяти стабілізації ринку в умовах сталого розвитку держави.

#### Список літератури

- Selli N. T., Basaran N., Kesmez Ö. Investigación del uso de nanopartículas de dióxido de titanio sintetizadas por el método de reflujo como agente blanqueador en gres porcelánico estándar. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2024. Vol. 63, Iss. 1. P. 47–58.
- Bakhtierkhalzi M., WahedullIslam M., Suzauddin M., NurullIslam M., Mahmood A. A. Effect of TiO<sub>2</sub> assintering additive on microstructural, physical, and mechanical properties of CeO<sub>2</sub> doped zirconia toughened alumina ceramic composite. Ceramics International. 2023. Vol. 49, Iss. 4. P. 6666–6670.
- Kesmez Ö. Preparation of hybrid nanocomposite coatings via sol-gel method f hydrophobica self-cleanin properties. Journal of Molecular Structure. 2020. Vol. 1205. 127572.
- Pokroeva Y., Savvova O., Voronov H., Fesenko O., Khrystych O. Biocidal Protective Glass-Ceramic Coatings for Porcelain Stoneware. 2nd International Conference on Smart Technologies in Urban Engineering, STUE 2023. Lecture Notes in Networks and Systems, 2023. Vol. 808. P. 391–402.
- Pekkan K., Karasu B. Zircon-free frits suitable for single fast-firing opaque wall tile glaze sand their industrial productions. Journal of the European Ceramic Society. 2009. Vol. 29, Iss. 9. P. 1571–1578.
- Cantavella V., Moreno A., Mezquita A., Llorens D., Barberá J., Palanques A. Temperature Distribution inside a ceramic TILE during industrial firing. QUALICER 2006: IX World

- Congress on Ceramic Tile Quality. Vol. 1. Castellón: Camara Oficial de Comercio, 2006. P. BC147-BC160
7. Melchiades F. G., Rego B. T., Higa S. M., Alves H. J., Boschi A. O. Factors affecting glaze transparency of ceramic tiles manufactured by the single firing technique. Journal of the European Ceramic Society. 2010. Vol. 30, Iss. 12. P. 2443–2449.
  8. Savvova O. V., Shevetovsky V. V., Pokroeva Ya. O., Zinchenko I. V., Babich O. V., Voronov H. K. Development of antibacterial glazing for ceramic tiles. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. 2022. Iss. 3. P. 60–66.
  9. Savvova O., Pokroieva Y., Voronov H., Babich O., Smyrnova Y. Antibacterial matte glass-ceramic coatings with satin texture for ceramic tiles. Chemistry and Chemical Technology. 2023, Vol. 17, Iss. 3. P. 655–663.
  10. Applied Ceramic Technology. Italy: Sacmi imola, 2005. Vol. 1, P. 191–192.
  11. Hesse A. The Heating Microscope and EMI III Software Hesse Instruments. URL: [http://www.gantenbein.com.tr/docs/hesse/BRO\\_HeatingMicroscope\\_201502\\_EN\\_600dpi.pdf](http://www.gantenbein.com.tr/docs/hesse/BRO_HeatingMicroscope_201502_EN_600dpi.pdf) (дата звернення 15.11.2023).
  12. Hrma P., Kruger A. A. High-temperature viscosity of many-component glass melts. Journal of Non-Crystalline Solids. 2016. Vol. 437. P. 17–25.
  13. Neuville D. R. Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts. Chemical Geology. 2006. Vol. 229, Iss. 1-3. P. 28–41.
  14. Nemilov S. V. Maxwell equation and classical theories of glass transition as a basis for direct calculation of viscosity at glass transition temperature. Glass Phys. Chem. 2013. Vol. 39. P. 609–623.
  15. Ojovan M. I. Viscous flow and the viscosity of melts and Glasses. Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology, Part B. 2012. Vol. 53, No. 4. P. 143–150.
  16. Саввова О. В., Воронов Г. К., Фесенко О. І., Смирнова Ю. О., Пилипенко О. І., Покроєва Я. О., Тур О. Г. Структура склокерамічних матеріалів : монографія. Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2023. 152 с.
  3. Kesmez Ö. Preparation of hybrid nanocomposite coatings via sol-gel method f hydrophobica self-cleanin properties. Journal of Molecular Structure. 2020. Vol. 1205. 127572.
  4. Pokroeva Y., Savvova O., Voronov H., Fesenko O., Khrystych O. Biocidal Protective Glass-Ceramic Coatings for Porcelain Stoneware. 2nd International Conference on Smart Technologies in Urban Engineering, STUE 2023. Lecture Notes in Networks and Systems, 2023. Vol. 808. P. 391–402.
  5. Pekkan K., Karasu B. Zircon-free frits suitable for single fast-firing opaque wall tile glaze sand their industrial productions. Journal of the European Ceramic Society. 2009. Vol. 29, Iss. 9. P. 1571–1578.
  6. Cantavella V., Moreno A., Mezquita A., Llorens D., Barberá J., Palanques A. Temperature Distribution inside a ceramic TILE during industrial firing. QUALICER 2006: IX World Congress on Ceramic Tile Quality. Vol. 1. Castellón: Camara Oficial de Comercio, 2006. P. BC147-BC160
  7. Melchiades F. G., Rego B. T., Higa S. M., Alves H. J., Boschi A. O. Factors affecting glaze transparency of ceramic tiles manufactured by the single firing technique. Journal of the European Ceramic Society. 2010. Vol. 30, Iss. 12. P. 2443–2449.
  8. Savvova O. V., Shevetovsky V. V., Pokroeva Ya. O., Zinchenko I. V., Babich O. V., Voronov H. K. Development of antibacterial glazing for ceramic tiles. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. 2022. Iss. 3. P. 60–66.
  9. Savvova O., Pokroieva Y., Voronov H., Babich O., Smyrnova Y. Antibacterial matte glass-ceramic coatings with satin texture for ceramic tiles. Chemistry and Chemical Technology. 2023, Vol. 17, Iss. 3. P. 655–663.
  10. Applied Ceramic Technology. Italy: Sacmi imola, 2005. Vol. 1, P. 191–192.
  11. Hesse A. The Heating Microscope and EMI III Software Hesse Instruments. URL: [http://www.gantenbein.com.tr/docs/hesse/BRO\\_HeatingMicroscope\\_201502\\_EN\\_600dpi.pdf](http://www.gantenbein.com.tr/docs/hesse/BRO_HeatingMicroscope_201502_EN_600dpi.pdf) (accessed 15.11.2023).
  12. Hrma P., Kruger A. A. High-temperature viscosity of many-component glass melts. Journal of Non-Crystalline Solids. 2016. Vol. 437. P. 17–25.
  13. Neuville D. R. Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts. Chemical Geology. 2006. Vol. 229, Iss. 1-3. P. 28–41.
  14. Nemilov S. V. Maxwell equation and classical theories of glass transition as a basis for direct calculation of viscosity at glass transition temperature. Glass Phys. Chem. 2013. Vol. 39. P. 609–623.
  15. Ojovan M. I. Viscous flow and the viscosity of melts and Glasses. Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology, Part B. 2012. Vol. 53, No. 4. P. 143–150.
  16. Саввова О. В., Воронов Г. К., Фесенко О. І., Смирнова Ю. О., Пилипенко О. І., Покроєва Я. О., Тур О. Г. Структура склокерамічних матеріалів : монографія. Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2023. 152 с.

#### References (transliterated)

1. Selli N. T., Basaran N., Kesmez Ö. Investigación del uso de nanopartículas de dióxido de titanio sintetizadas por el método de reflujo como agente blanqueador en gres porcelánico estándar. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2024. Vol. 63, Iss. 1. P. 47–58.
2. Bakhtierkhalzi M., WahedulIslam M., Suzauddin M., NurulIslam M., Mahmood A. A. Effect of TiO<sub>2</sub> assintering additive on microstructural, physical, and mechanical properties of CeO<sub>2</sub> doped zirconia toughened alumina ceramic composite. Ceramics International. 2023. Vol. 49, Iss. 4. P. 6666–6670.

Надійшла(accepted) 15.02.2024

#### Відомості про авторів / About the Authors

**Саввова Оксана Вікторівна (Savvova Oksana)** – доктор технічних наук, професор, професор кафедри хімії та інтегрованих технологій, Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-6664-2274; e-mail: savvova\_oksana@ukr.net

**Покроєва Яна Олександрівна (Pokroieva Yana)** – аспірант кафедри хімії та інтегрованих технологій Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, Харків, Україна; ORCID: 0000-0003-0112-7436; e-mail: yana.pokroieva@kname.edu.ua

**К.В. ШЕВЧЕНКО, А.Б. ГРИГОРОВ**

### **ОСОБЛИВОСТІ ОТРИМАННЯ БЕНЗИНОВОЇ ФРАКЦІЇ ТЕРМІЧНИМ ПІРОЛІЗОМ ПОЛІОЛЕФІНОВОЇ СИРОВИНИ**

В статті розглянуто особливості проведення процесу термічного піролізу вторинної полімерної сировини, спрямованого на отримання бензинової фракції – бази для отримання сумішевого або синтетичного автомобільного бензину. Спираючись на світовий досвід переробки полімерів, для дослідження було обрано поліолефіни, представлені поліетиленом високої густини (HDLP) та поліпропілен (PP). Термічний піроліз проводили при атмосферному тиску (0,10-0,12 МПа) на лабораторній установці реакторного типу з подальшим видаленням бензинової фракції (30-210 °С) із рідких продуктів піролізу за методом ASTM D 86. Встановлено, що температурний інтервал, в якому необхідно проводити піроліз поліолефінової сировини, складає для HDLP – 400-430°C (максимальний вихід бензинової фракції при 420°C); для PP - 350-370 °С (максимальний вихід бензинової фракції при 365 °С). Керуючи тривалістю термічного піролізу можна збільшити вихід бензинової фракції у середньому на 15-17 %, що необхідно враховувати при промисловому впровадженні та подальшій експлуатації установок піролізу полімерної сировини. Збільшення температури кінця кипіння бензинової фракції з 150 °С до 210 °С дозволяє збільшити її вихід на 9 % (для HDLP) і на 12 % (для PP). Але відповідно спостерігається і збільшення вмісту у ній олефінів (на 13-14 %), що є позитивним моментом з точки зору стійкості до детонації бензинової фракції і негативним – з огляду на низьку її хімічну стабільність. Проведені дослідження показали, що вторинну поліолефінову сировину необхідно розглядати як альтернативну до класичної сировини (нафти та газового конденсату), а процес піролізу як основний технологічний процес отримання бензинової фракції – бази для отримання товарного автомобільного бензину. Перспективними місцями реалізації даної технології є як виробничі майданчики нафтопереробних заводів, так і майданчики, розташовані у безпосередній близькості до місць накопичення сировини – портів, міських сміттєзвалищ, спеціальних полігонів.

**Ключові слова:** вторинна сировина, поліолефіни, піроліз, бензинова фракція, олефіни, температура, тиск, тривалість процесу

**K.V. SHEVCHENKO, A.B. GRIGOROV**

### **FEATURES OF RECEIVING THE GASOLINE FRACTION BY THERMAL PYROLYSIS OF POLYOLEFIN RAW MATERIALS**

The article examines the peculiarities of the process of thermal pyrolysis of secondary polymer raw materials, aimed at obtaining a gasoline fraction - the basis for obtaining mixed or synthetic automobile gasoline. Based on the global experience of polymer processing, polyolefins represented by high-density polyethylene (HDLP) and polypropylene (PP) were chosen for the study. Thermal pyrolysis was carried out at atmospheric pressure (0.10-0.12 MPa) on a reactor-type laboratory installation with subsequent removal of the gasoline fraction (30-210 °C) from liquid pyrolysis products according to the ASTM D 86 method. It has been established that the temperature interval in which pyrolysis of polyolefin raw materials must be carried out is for HDLP - 400-430 °C (the maximum output of the gasoline fraction at 420 °C); for PP - 350-370 °C (maximum yield of gasoline fraction at 365 °C). By controlling the duration of thermal pyrolysis, it is possible to increase the yield of the gasoline fraction by an average of 15-17%, which must be taken into account during the industrial implementation and further operation of pyrolysis plants for polymer raw materials. Increasing the temperature of the end of boiling of the gasoline fraction from 150 °C to 210 °C allows to increase its output by 9% (for HDLP) and by 12% (for PP). But at the same time, there is also an increase in the content of olefins in it (by 13-14%), which is a positive point from the point of view of resistance to detonation of the gasoline fraction, and a negative point - in view of its low chemical stability. The conducted studies showed that secondary polyolefin raw materials should be considered as an alternative to classic raw materials (oil and gas condensate), and the pyrolysis process as the main technological process for obtaining the gasoline fraction - the basis for obtaining commercial automobile gasoline. Prospective places for the implementation of this technology are both production sites of oil refineries and sites located in close proximity to places of accumulation of the raw materials - ports, city landfills, special landfills.

**Key words:** secondary raw materials, polyolefins, pyrolysis, gasoline fraction, olefins, temperature, pressure, process duration

**Вступ.** Товарний автомобільний бензин відноситься до основного продукту, який на сьогоднішній день виробляється з вуглеводневої сировини (нафти або газового конденсату) та користується значним попитом на ринку нафтопродуктів України. Зменшення обсягів виробництва автомобільних бензинів, яке спостерігається в Україні останнім часом, при постійному розширенні автомобільного парку, призвело до необхідності імпортування цього палива із країн Європейського Союзу, що негативно позначилось на енергетичній незалежності України і її обороноздатності. Тому наукові роботи, які пов'язані з розробкою і промисловим впровадженням сучасних енергоефективних технологій виробництва автомобільного бензину в Україні, на сьогоднішній день, відрізняються своєю актуальністю.

**Постановка проблеми.** Одним з основних завдань нафтопереробної промисловості України є збільшення обсягів виробництва автомобільного бензину, якість якого задовольняє вимоги діючого стандарту екологічної безпеки, зокрема за вмістом сірки вміст якої не повинен перевищувати 5 ppm [1]. Вирішення цього завдання включає у себе як шлях удосконалення існуючих технологій переробки нафти та газового конденсату (наприклад, розвинення процесу гідроочищення продуктів), так і шлях, що пов'язаний з пошуком альтернативної сировини з мінімальним вмістом сірки. На сьогодні другий шлях для України є більш простим та реалізується за рахунок залучення до технологічного процесу виробництва вторинної полімерної сировини. Запаси цієї сировини складають мільйони тон [2-4], а отже, дозволяють її розглядати як перспективну сировину,



здатну забезпечити промислове виробництво автомобільного бензину.

**Аналіз останніх джерел.** На сьогодні, з числа вторинної полімерної сировини, яку можна залучати до виробництва автомобільного бензину, більшість авторів [5-9] виділяють поліолефінову сировину, тобто поліетилен (HDLP) та поліпропілен (PP), які переробляють методом термічного або каталітичного піролізу. Як сировина ці полімери мають ряд суттєвих переваг перед нафтою і газовим конденсатом, які полягають в відсутності в їх складі сірковмісних сполук, відсутність токсичної дії (особливо коли йде мова про одноразовий посуд, пакувальні матеріали тощо) та географія місць їх накопичення (спрощена логістика) на території України.

Використовуючи принципи проектування виробництв нафтопереробної промисловості [10, 11], слід зазначити, що установки з виробництва автомобільного бензину з вторинної полімерної сировини необхідно розташовувати на виробничих майданчиках нафтопереробних заводів, використовуючи існуючу інфраструктуру, або на майданчиках у безпосередній близькості до місць накопичення сировини – портів, міських сміттєзвалищ, спеціальних полігонів.

**Метою роботи є:** дослідження особливостей отримання бензинової фракції термічним піролізом поліолефінової сировини, які в майбутньому будуть враховані при промисловому впровадженні даної технології на підприємствах нафтопереробної галузі України.

#### Виклад основного матеріалу

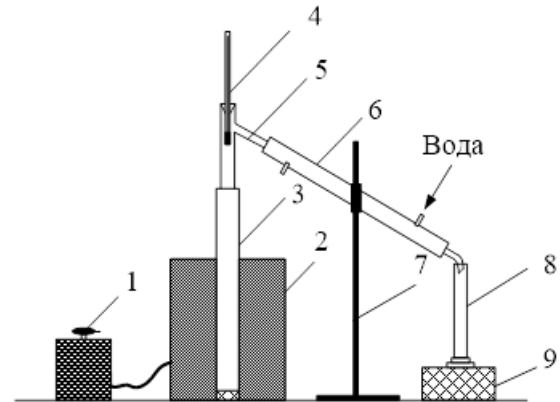
Першим кроком на шляху розробки та подальшого промислового впровадження технології виробництва автомобільного бензину шляхом переробки вторинної полімерної сировини методом термічного піролізу виступають лабораторні дослідження, проведені за програмою, що складається з наступних основних етапів:

1) Проведення термічного піролізу поліетилену (HDLP) та поліпропілену (PP) при атмосферному тиску (0,10-0,12 МПа) на лабораторній установці реакторного типу (див. рис. 1).

2) Розділення рідких продуктів піролізу за методом ASTM D 86. Отримання бензинової фракції – цільовий продукт для виробництва синтетичного бензину.

3) Визначити вплив тривалості та температурного інтервалу піролізу полімерної сировини на вихід широкої бензинової фракції з межами кипіння 30-210 °С.

4) Встановлення взаємозв'язку між виходом бензинової фракції, вмістом у ній олефінів і температурою кінця кипіння фракції ( $t_{к.к.}$ , °С).



**Рис. 1. Лабораторна установка з переробки поліетилену:**

- 1 – автотрансформатор, 2 – пічка, 3 – кварцова трубка,  
4 – термометр, 5 – дефлегматор,  
6 – холодильник, 7 – штатив, 8 – приймач конденсату;  
9 – підставка

Робота цієї установки полягає в наступному: у реактор періодичної дії, який складається з трубчатого електропечі (2) та кварцової трубки (3) поміщається 200 г подрібненої сировини (поліетилен та поліпропілен), яка нагрівається до температури піролізу (в залежності від сировини до 380-420 °С). Швидкість нагріву контролюється лабораторним автотрансформатором (1). При піролізі полімерної сировини утворюються пари та газ, які проходять крізь дефлегматор (5), термометр (4) та холодильник (6). Пари, що сконденсувалися, надходять до приймачу конденсату (8), а газ піролізу виходить у примусову вентиляційну систему. Слід зауважити, що при здійсненні лабораторного піролізу полімерної сировини, вода, що подається до холодильнику (6) повинна мати температуру не менше ніж 70 °С. Це зумовлено досить високою температурою застигання продуктів піролізу, що здатні при охолодженні переходити в твердий стан.

Результати дослідження виходу бензинової фракції ( $x$ , г) від температури ( $t$ , °С) піролізу представлено на рис. 2. Представлені результати свідчать про те, що температура в реакторі, особливо в зоні піролізу, суттєво впливає на вихід рідких продуктів, зокрема бензинової фракції (30-210 °С).

Процес утворення бензинової фракції при піролізі HDLP інтенсивно протікає в інтервалі температур 400-430 °С (максимальний вихід бензинової фракції при 420 °С, складає 22 г). При піролізі PP цей інтервал дещо зміщується в область менших температур та складає 350-370 °С (максимальний вихід бензинової фракції при 365 °С, складає 24 г). Саме цих температурних інтервалів необхідно дотримуватися при реалізації термічного піролізу полімерної сировини, спрямованому на отримання бензинової фракції.

Збільшення температури понад визначеного інтервалу буде призводити до перевитрати палива на нагрівання реакційної суміші, що в остаточному підсумку, сприятиме підвищенню собівартості кінцевого продукту.

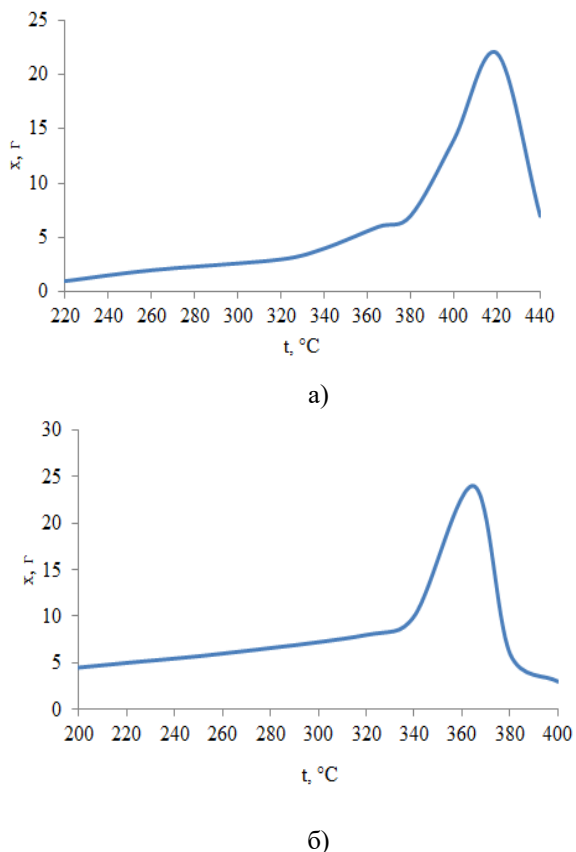


Рис. 2. Залежність виходу ( $x$ , г) бензинової фракції від температури ( $t$ , °C) піролізу: а) HDLP, б) PP

На наступному етапі досліджень було встановлено залежність масового виходу ( $x$ , %) цільового продукту піролізу – широкої рідкої паливної фракції від тривалості ( $\tau$ , хв.) піролізу (див. рис. 3), що є важливим технологічним параметром процесу від якого залежать техніко-економічні показники його ефективності.

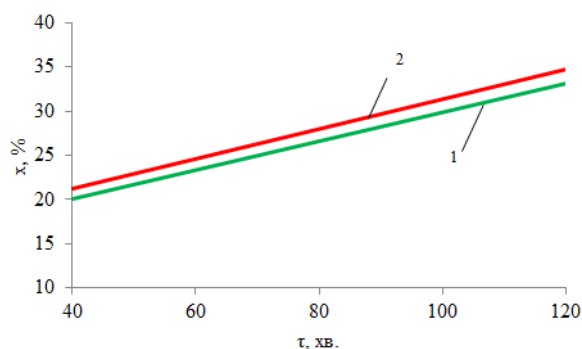


Рис. 3. Залежність виходу ( $x$ , %) бензинової фракції від тривалості ( $\tau$ , хв) піролізу: 1 – HDLP, 2- PP

З отриманої залежності (див. рис. 3) виходить, що варіюючи тривалість процесу піролізу можна суттєво збільшити вихід бензинової фракції (30-210 °C). Так, це збільшення у середньому складає 15-17 %. Це пов'язано, насамперед, з поганою керованістю процесу, у порівнянні з каталітичним піролізом. При термічному піролізі полімерної сировини розпад полімерного ланцюга може відбуватися як за ланцюговим механізмом, так і випадково [12].

Характер залежностей для HDLP і PP повністю ідентичний, що пояснюється однаковою природою полімерів (відносяться до поліолефінів). Дещо збільшений вихід (1-2 %) бензинової фракції при піролізі PP зумовлено хімічною будовою його молекул – у PP кожний другий атом вуглецю є третинним [13] і менш термічно стійким ніж молекули лінійної будови.

Далі з рідких продуктів піролізу виділялися бензинові фракції з різними межами википання (до 30-150 °C, 30-180 °C, 30-200 °C та 30-210 °C), що відповідали зразкам товарних бензинів, які зустрічаються на ринку нафтопродуктів України.

Результати дослідження залежності виходу фракцій від температури їх кінця кипіння ( $t_{к.к.}$ , °C), представлено на рис. 4.

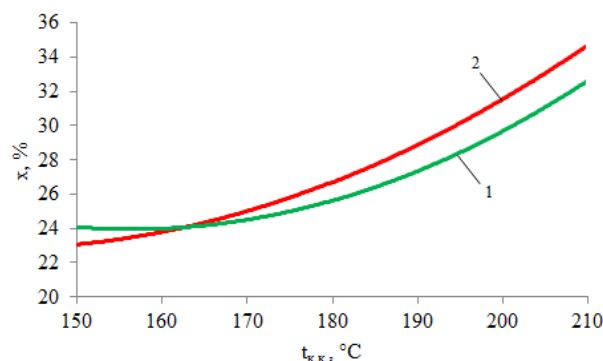


Рис. 4. Залежність виходу ( $x$ , %) бензинової фракції від кінця кипіння ( $t_{к.к.}$ , °C): 1 – HDLP, 2- PP

Залежності, представленні на рис. 4, ілюструють, що зі збільшенням температури кінця кипіння бензинової фракції з 150 °C до 210 °C відбувається збільшення виходу фракції: на 9 % для HDLP і на 12 % для PP. Але при підвищенні цієї температури зменшується повнота випаровування палива, порушується розподіл його по циліндрах двигуна, збільшується його витрата.

Відомо, що в рідких продуктах піролізу полімерної сировини завжди присутні олефінові вуглеводні, які, з одного боку, підвищують стійкість до детонації бензинової фракції [14], з іншого – погіршують її хімічну стабільність [15]. Результати дослідження залежності вмісту олефінів (O, %) від температури їх кінця кипіння ( $t_{к.к.}$ , °C), представлено на рис. 5.

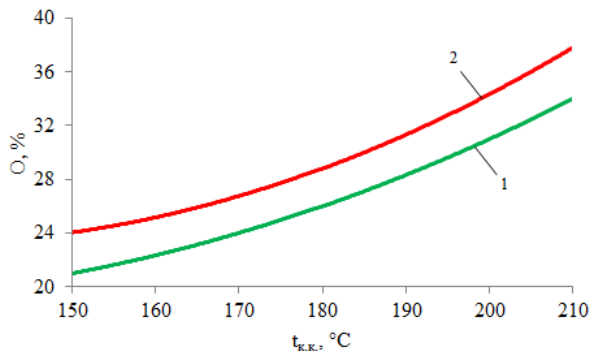


Рис. 5. Залежність вмісту олефінів (O, %) бензинової фракції від кінця кипіння ( $t_{к.к.}$ , °C): 1 – HDLP, 2- PP

Результати досліджень, представлені на рис. 4 ілюструють, що зі збільшенням температури кипіння бензинової фракції (на 60 °C) відбувається і збільшення вмісту у ній олефінів (13-14 %). Згідно з таблицею [1], вміст олефінів в товарних автомобільних бензинах не повинен перевищувати 18 %, що зумовлює необхідність їх зменшення або шляхом додаткової селективної очистки, або компаундуванням з іншими компонентами (базовими фракціями, присадками тощо).

Розраховані регресії, що описують експериментально отримані залежності (див. рис. 3-5), представлені в табл. 1.

Таблиця 1 – Рівняння регресії для отриманих залежностей

№	Полімер	Функція	Регресії для отриманих залежностей при $p=0,95$	$R^2$
1.	HDLP	$x=f(\tau)$	$x = 0,165 \times \tau + 13,4$	0,9973
	PP		$x = 0,17 \times \tau + 14,4$	0,9966
2.	HDLP	$x=f(t_{к.к.})$	$x = 0,003 \times t_{к.к.}^2 - 0,9485 \times t_{к.к.} + 98,167$	0,9835
	PP		$x = 0,0024 \times t_{к.к.}^2 - 0,6788 \times t_{к.к.} + 70,333$	0,9939
3.	HDLP	$O=f(t_{к.к.})$	$O = 0,0017 \times t_{к.к.}^2 - 0,3833 \times t_{к.к.} + 41$	0,9999
	PP		$O = 0,0023 \times t_{к.к.}^2 - 0,6159 \times t_{к.к.} + 63,583$	0,9983

Розраховані коефіцієнти детермінації ( $R^2$ ) мають досить високі значення (0,9835-0,9999), що свідчить про адекватність представлених залежностей в дослідженому діапазоні значень.

### Висновки

Представлені результати експериментальних досліджень дозволили визначити температурний інтервал в якому необхідно проводити піроліз поліолефінової сировини, спрямованого на отримання

бензинової фракції (межі википання 30-210 °C) – базового компоненту в виробництві товарного автомобільного бензину. Для піролізу HDLP цей інтервал складає 400-430 °C (максимальний вихід бензинової фракції при 420 °C); для піролізу PP - 350-370 °C (максимальний вихід бензинової фракції при 365 °C).

Тривалість піролізу є тим технологічним параметром варіюючи яким можна збільшити вихід бензинової фракції у середньому на 15-17 %, що необхідно враховувати при промисловому впровадженні та подальшій експлуатації установок піролізу полімерної сировини.

Збільшення температури кінця кипіння бензинової фракції з 150 °C до 210 °C дозволяє збільшити її вихід на 9 % (для HDLP) і на 12 % (для PP). Але водночас спостерігається і збільшення вмісту у ній олефінів (на 13-14 %), що є позитивним моментом з точки зору стійкості до детонації бензинової фракції і негативним – з огляду на низьку її хімічну стабільність.

### Список літератури

1. ДСТУ 7687:2015 «Бензини автомобільні евро. Технічні умови». – К.: «ДП УкрНДНЦ», 2015. – 15 с.
2. Коломієць Т.М. Сучасні проблеми експертизи, регулювання та безпеки господарських систем / Т.М. Коломієць, Т.А. Караваєв, Т.Г. Глушкова // Вісник Львівського торговельно-економічного університету. Технічні науки. – 2021. – № 26. – С. 86-94.
3. Національна стратегія управління відходами до 2030 року: Розпорядження Кабінету Міністрів України від 8 листопада 2017 р. № 820-р). – 28с.
4. Турілова Х.О. Тверді побутові відходи в Україні: Потенціал розвитку галузі поводження з твердими побутовими відходами /Х.О. Турілова, Н.Л. Рязанова. Київ, 2015. – 152 с.
5. Md Hafizur Rahman. Pyrolysis of waste plastics into fuels and chemicals: A review / Md Hafizur Rahman, Prakashbhai R. Bhoi, Pradeep L. Menezes // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2023. – Volume 188. – 113799. URL: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113799>
6. Michal Holubčík. Pyrolysis Conversion of Polymer Wastes to Noble Fuels in Conditions of the Slovak Republic / Michal Holubčík, Ivana Klačková, Peter Durčanský // Energies. – 2020. – Volume 13(18). – 4849. URL: <https://doi.org/10.3390/en13184849>
7. Shushay Hagos Gebre. Recent Trends in the Pyrolysis of Non-Degradable Waste Plastics / Shushay Hagos Gebre, Marshet Getaye Sendeku, Mohamed Bahri // Chemistry Open. – 2021. – Volume 10, 1202–1226. URL: <https://doi.org/10.1002/open.2021001841202>
8. Shah H.N. A review on gasification and pyrolysis of waste plastics / H.N. Shah, M. Amin, A. Iqbal, I. Nadeem, M. Kalin, A.M. Soomar, A.M. Galal // Front. Chem. – 2022. – Volume 10. – 960894. URL: <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.960894>
9. Ранський А.П. Альтернативна енергетика: отримання синтез-нафти в процесі піролізної переробки поліпропіленових відходів / А.П. Ранський, Б.В. Коріненко // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2023. – № 2. – С. 6-14.
10. Юшко В. Л. Проектування нафтопереробних і нафтохімічних підприємств : підручник / В.Л. Юшко, М.В. Бурмістр, С.М. Русалін, С.Г. Пгіцин; Укр. держ. хім.-технол. ун-т. – Д., 2006. – 511 с.
11. Яцюк, Л. А. Основи проектування хімічних виробництв: навч. посібник / Л.А. Яцюк, О.І. Букет, Г.С. Васильєв; «НТУУ КПІ». – Київ: КПІ, 2017. – 72 с.
12. Кузьменко М.Я. Технологія виробництва та перероблення

високомолекулярних сполук : підручник. Кн. 1. Полімери одержані за реакцією полімеризації, полімераналогічні перетворення, координаційні полімери / М.Я. Кузьменко, М.В. Бурмістр, Ю.М. Кобельчук. Дніпропетровськ : ДВНЗ «Укр. держ. хім.-технол. унт», 2015. – 545 с.

13. Солодка Л.М. Хімія та фізико-хімія високомолекулярних сполук : навч. посіб. / Л.М. Солодка, Г.А. Побігай, А.Ф. Бурбан. Київ : Вид. дім «Кієво-Могилянська академія», 2014. – 122 с.

14. Бойченко С.В. Антидетонаційні властивості авіаційних бензинів і способи їх забезпечення / С.В. Бойченко, О.Г. Кондакова // Вісник Національного транспортного університету. – 2016. – Випуск 2 (35). – С. 21-27.

15. Моторні палива: властивості та якість [текст] підручник / Сергій Бойченко, Андрій Пушак, Петро Топільницький, Казимир Лейда; за заг. ред. проф. С. Бойченка. – К. : «Центр учбової літератури», 2017. – 324 с.

#### References (transliterated)

1. DSTU 7687:2015 «BENZYN Y AVTOMOBIL'NI YEVRO. Tekhnichni umovy». – К.: «DP UkrNDNTS», 2015. – 15 s.

2. Kolomiets' T.M. Suchasni problemy ekspertyzy, rehulyuvannya ta bezpeky hospodars'kykh system / T.M. Kolomiets', T.A. Karavayev, T.H. Hlushkova // Visnyk L'vivs'koho torhovel'no-ekonomichnoho universytetu. Tekhnichni nauky. – 2021. – № 26. – S. 86-94.

3. Natsional'na stratehiya upravlinnya vidkhodamy do 2030 roku: Rozporyadzhennya Kabinetu Ministriv Ukrayiny vid 8 lystopada 2017 r. № 820-r). – 28s.

4. Turilova K.H.O. Tverdi pobutovi vidkhody v Ukraini: Potensial rozvytku haluzi porodzhennya z tverdymy pobutovymy vidkhodamy / K.H.O. Turilova, N.L. Ryazanova. Kyiv, 2015. – 152 s.

5. Doktor Khafizur Rakhman. Pirolyz plastykovykh vidkhodiv u palyvo ta khimikaty: ohlyad / doktor Khafizur Rakhman, Prakashbkhay R. Bkhoz, Pradip L. Menezes // Ohlyady vidnovlyuvanoyi ta staloyi enerhiyi. – 2023. – Tom 188. – 113799.

URL: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113799>

6. Mikhal Holubchuk. Pirolyzne peretvorennya polimerykh vidkhodiv na blahorodne palyvo v umovakh Slovats'koyi Respubliki / Mikhal Holubchuk, Ivana Klachkova, Peter Dyurchans'kyu // Enerhetyka. – 2020. – Tom 13(18). – 4849.

URL: <https://doi.org/10.3390/en13184849>

7. Shushay Khahos Hebre. Ostanni tendentsiyi pirolizu plastmas, shcho ne rozkladayut'sya, vidkhodiv / Shushay Khahos Hebre.] Marshet

Hetaye Sendeku, Mokhamed Bakhri // Chemistry Open. – 2021. – Tom 10, 1202–1226.

URL: <https://doi.org/10.1002/open.2021001841202>

8. Shakh K.H. K.H. Ohlyad hazyfikatsiyi ta pirolizu plastykovykh vidkhodiv / K.H. K.H. Shakh, M. Amin, A. Ikbal, I. Nadim, M. Kalin, A.M. Soomar, A.M. Halal // Front. Chem. – 2022. – Tom 10. – 960894.

URL: <https://doi: 10.3389/fchem.2022.960894>

9. Rans'kyu A.P. Al'ternatyvna enerhetyka: otrymannya syntezy nafty v protsesi polipropilenovoyi pererobky / A.P. Rans'kyu, B.V. Korinenko // Visnyk Vinnyts'koho politekhnichnoho instytutu. – 2023. – № 2. – S. 6-14.

10. Yushko V . L. Proektuvannya naftererobnykh i naftokhimichnykh pidpnyemstv : pidruchnyk / V.L. Yushko, M.V. Burmistr, S.M. Rusalyn, S.H. ptitsyn; ukr. derzh. khim.-tekhnol. un-t. – D., 2006. – 511 c.

11. Yatsyuk L . A. Osnovy proektuvannya khimichnykh vyrobnystv: navch. posibnyk / L.A. Yatsyuk, O.I. Buket, H.S. Vasylyev; «NTUU KPI». – Kyiv : KPI, 2017. – 72 s.

12. Kuz'menko M.YA. Tekhnolohiya vyrobnytstva ta pereroblennya vysokomolekulyarnykh spolk : pidruchnyk. Kн. 1. Polimery oderzhani za reaktsiyeyu polimeryzatsiyi, polimeranolohichni peretvorennya, koordynatsiyi polimery / M.YA. Kuz'menko, M.V. Burmistr, YU.M. Kobel'chuk. Dnipropetrovs'k : DVNZ «Ukr. derzh. khim.-tekhnol. un-t», 2015. – 545 c.

13. Solodka L.M. Khimiya ta fizyko-khimiya vysokomolekulyarnykh spolk : navch. posib. / L.M. Solodka, H.A. Pobihay, A.F. Burban. Kyiv : Vyd. dim «Kyievo-Mohylyans'ka akademiya», 2014. – 122 s.

14. Boychenko S.V. Antydetonatsiyi vlastyivosti aviatsiynykh benzyniv i sposoby yikh zabezpechennya / S.V. Boychenko, O.H. Kondakova // Visnyk Natsional'noho transportnoho universytetu. – 2016. – Vypusk 2 (35). – S. 21-27.

15. Motorni palyva: vlastyivosti ta yakist' [tekst] pidruchnyk / Serhiy Boychenko, Andriy Pushak, Petro Topil'nyts'kyu, Kazymyr Leyda; za zah. red. prof. S. Boychenka. – K. : «Tsentri uchbovoyi literatury», 2017. – 324 s.

Надійшла (received) 10.02 2024р

#### Відомості про авторів / About the Authors

**Шевченко Кирило Володимирович, (Shevchenko Kyryl)** – доктор філософії (PhD), Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4819-4663>; e-mail: [drekstar2007@gmail.com](mailto:drekstar2007@gmail.com).

**Григоров Андрій Борисович, (Grigorov Andriy)** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технологія переробки нафти, газу та твердого палива; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5370-7016>; e-mail: [grigorovandrey@ukr.net](mailto:grigorovandrey@ukr.net).



## ЗМІСТ

<i>Є. В. Манойло, Ю. О. Манойло, К. Ю. Ренко, О. О. Жуга, Д. В. Давидов, Т.М. Арсланалієв</i>	Особливості масообміну в апаратах з рухомою насадкою в трифазному пінному шарі.....	3
<i>О.В. Бабіч, О.В. Саввова, О.І. Фесенко, А.О. Гонко</i>	Дослідження температурного коефіцієнту лінійного розширення біосумісних склокристаличних матеріалів на основі системи $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ .....	10
<i>О.Л. Зімін, І.Г. Зезекало</i>	Методика та особливості досліджень фільтраційних властивостей ущільнених глибокозалягаючих гірських порід.....	17
<i>К. М. Палєєва</i>	Аналіз перспектив застосування методів виявлення витоків природного газу для підвищення ефективності моніторингу атмосферного повітря на об'єктах ГТС.....	25
<i>М. Т. Малафєєв, О.О. Гапонова, І.В. Рябова</i>	Особливості фазових діаграм двочастотного маятника в Ян - Теллерівському потенціалі та теплоємність води.....	32
<i>В. І. Дмитренко, Ю. Г. Дяченко</i>	Підвищення змащувальних властивостей водноглинистих бурових розчинів під час похило-скерованого та горизонтального буріння.....	44
<i>О. В. Христич, А. М. Корогодська, Г. М. Шабанова, С. М. Логвінков</i>	До питання про співіснування нікелової і кобальтової шпинелі.....	57
<i>І.М. Фик, Д.В. Римчук</i>	Вплив природних факторів підтримування пластового тиску на пізній стадії розробки газоконденсатних родовищ.....	63
<i>О. Г. Левицька</i>	Особливості екологічно орієнтованих рекреаційних комплексів Європи.....	72
<i>О.В. Саввова, Я. О. Покроєва</i>	Дослідження впливу вязкості фрит на плавкісні характеристики глазурей для керамічної плитки одноразового випалу.....	78
<i>К.В. Шевченко, А.Б. Григоров</i>	Особливості отримання бензинової фракції термічним піролізом поліолефінової сировини.....	84

## ABSTRACT

- E. V. Manoilo, Y. O. Manoilo, K. Y. Repko, O. O. Zhuha, D. V. Davydov, T. M. Arslanaliiev** Masstransfer features in the apparatuses with a moving nozzle in a three-phase foam layer.....3
- O.V. Babich, O.V. Savvova, O.I. Fesenko, A.O. Hopko** Study of thermal coefficient of linear expansion of biocompatible glass crystalline materials based on the system  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{MgO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  .....10
- O.L. Zimin, I.H. Zezekalo** Methodology and features of research of filtration properties of compacted deep-seated rocks.....17
- K. Paleyeva** Analysis of the prospects of application of natural gas leak detection methods to increase the efficiency of atmospheric air monitoring at HTS facilities.....25
- N. T. Malafayev, O. O. Gaponova, I.V. Riabova** Features of phase diagrams of a two-frequency pendulum in Jan - Teller potential and heat capacity of water.....32
- V. I. Dmytrenko, YU. GR. Diachenko** Increase of the lubricating properties of water-clay drilling muds during inclined and horizontal drilling.....44
- O. V. Khrystych, A. M. Korogodska, H. M. Shabanova, S. M. Logvinkov** On the question of the coexistence of nickel and cobalt spinel.....57
- I.M. Fik, D.V.Rymchuk** Influence of natural factors of supporting reservoir pressure at the late stage of development of gas condensate fields.....63
- O. H. Levytska** Peculiarities of ecologically oriented recreational complexes of Europe.....69
- O.V. Savvova, Y. O. Pokroieva** Study of the influence of frit viscosity on the melting characteristics of glazes for single-fired ceramic tiles.....78
- K.V. Shevchenko, A.B. Grigorov** Features of receiving the gasoline fraction by thermal pyrolysis of polyolefin raw materials.....84

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК НАЦІОНАЛЬНОГО ПОЛІТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ  
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ».

СЕРІЯ: ХІМІЯ, ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ТА ЕКОЛОГІЯ

Збірник наукових праць

№ 1(11)'2024

Науковий редактор: д-р техн. наук, проф. І. М. Рищенко, НТУ «ХПІ», Україна.

Відповідальний редактор: канд. техн. наук, доц. О. О. Гапонова, НТУ «ХПІ», Україна.

**Адреса редакції та видавництва:** 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2, НТУ «ХПІ»  
Навчально-науковий інститут хімічних технологій та інженерії (ННІ ХТІ)  
Тел.. (057)707-60-96, e-mail: [redaktor.ccte.0821@gmail.com](mailto:redaktor.ccte.0821@gmail.com).

Підп. до друку 07.05.2024. Формат 60×80 1/8. Папір офсетний.  
Друк офсетний. Гарнітура Times. Умов. друк. арк. 6,17. Облік.-вид. арк. 8,88  
Тираж 100 прим. Зам. №59. Ціна договірна.

Друк ФОП Шейніна О.В., м. Харків, вул. Плеханівська, 16  
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи  
до Державного реєстру видавців, виготовників та розповсюджувачів  
видавничої продукції ДК № 2779 від 28.02.2007р.