

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**

№ 2(12)'2024

Збірник наукових праць

Видання засноване у 1961 р.

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

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

№ 2(12)'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. – № 2(12) 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 Index Copernicus (Польща), індексується пошуковими системами Google Scholar i Crossref; зареєстрований у світовому каталозі періодичних видань бази даних Ulrich's Periodicals Directory (New Jersey, USA).

Офіційний сайт видання: <http://ccte.kpi.edu.ua/>

Засновник Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».

Редакційна колегія серії:

Головний редактор:

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

Відповідальний редактор:

Гапонова О. О., Ph.D., 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., 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 Bauingenieur-

wesen 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.

Founder National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”.

Editorial staff:

Chief editor:

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

Responsible editor:

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 Bauingenieur-

wesen 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.

Рекомендовано до друку Вченою Радою НТУ «ХПІ»

Протокол № 8 від 01 листопада 2024 р.

Р. В. КРИВОБОК, О. С. РЯБІНІН, О. С. РИЩЕНКО, А. А. ВОРОНКІН, В. В. ЛЕБЕДЄВ

СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ У ВИРОБНИЦТВІ КЕРАМІКИ: СТВОРЕННЯ АЛЮМОСИЛКАТНИХ ВИРОБІВ ЗА ДОПОМОГОЮ 3D-ДРУКУ ТА ВПЛИВ ІННОВАЦІЙНИХ ПІДХОДІВ НА ГАЛУЗЬ

У статті розглянуто сучасні тенденції у виробництві кераміки при створенні алюмосилкатних керамічних виробів за допомогою 3D-друку або аддитивного виробництва. Кераміка є матеріалом з високою продуктивністю, оскільки вона має тверді, механічно-міцні властивості, відмінну стійкість до зношування, а також високий температурний і корозійний опір. Також розглянуто традиційні методи виробництва кераміки, які складаються з трьох етапів: підготовки матеріалу, формування (може бути виконане за допомогою різних методів, таких як ізостатичне пресування, пресування під тиском, лиття під тиском, стрічкове лиття, гелеве лиття, відливання суспензії та ін.) та спікання. Технологія 3D-друку – це ефективний та перспективний метод виробництва, який продовжує розвиватися і знаходити нові застосування в різних галузях: медична, хімічна, біохімічна, екологічна, технічна, радіотехнічна промисловості та ін. Нові дослідження і розробки дозволяють вдосконалювати якість і точність друку, а також розширювати можливості використання керамічних матеріалів. Особливе значення надано перевагам використання 3D-друку для виготовлення керамічних виробів, зокрема можливості створювати індивідуальний дизайн продукції та досягати потрібної форми, складу, мікроструктури і властивостей. Використання технології 3D-друку також допомагає зменшити відходи та знизити витрати на матеріали, що робить виробничий процес більш екологічним та економічно вигідним. В цілому, стаття надає відомості про актуальні напрямки у виробництві кераміки та вплив інноваційних методів на цю галузь промисловості. Проаналізовано переваги та перспективи використання 3D-друку для створення керамічних виробів, а також надано огляд матеріалів та методів, які використовуються в цьому процесі. Крім того, у статті розглянуто матеріали, які застосовуються в технології 3D-друку, що можуть бути класифіковані в залежності від їх придатності до обраного методу виготовлення або за типом матеріалу.

Ключові слова: 3D-друк, аддитивне виробництво, космічна техніка, технічна кераміка, оксидна кераміка, методи виробництва, технології виробництва.

R. V. KRYVOBOK, O. S. RIABININ, O. S. RYSHCHENKO, A. A. VORONKIN, V. V. LEBEDEV

CONTEMPORARY TRENDS IN CERAMIC PRODUCTION: CREATION OF ALUMINOSILICATE PRODUCTS USING 3D PRINTING AND THE IMPACT OF INNOVATIVE APPROACHES ON THE INDUSTRY

The article discusses modern trends in the production of ceramics in the creation of aluminosilicate ceramic products using 3D printing or additive manufacturing. Ceramic is a high-performance material because it has hard, mechanically strong properties, excellent wear resistance, and high temperature and corrosion resistance. Traditional methods of ceramic production are also considered, which consist of three stages: material preparation, molding (can be performed using various methods, such as isostatic pressing, pressure pressing, pressure casting, tape casting, gel casting, suspension casting, etc.) and sintering. 3D printing technology is an effective and promising production method that continues to develop and find new applications in various fields: medical, chemical, biochemical, environmental, technical, radio engineering, etc. New research and development allow to improve the quality and accuracy of printing, as well as to expand the possibilities of using ceramic materials. Special importance is given to the advantages of using 3D printing for the manufacture of ceramic products, in particular, the ability to create an individual product design and achieve the desired shape, composition, microstructure and properties. The use of 3D printing technology also helps to reduce waste and lower material costs, making the production process more environmentally friendly and cost-effective. In general, the article provides information about current directions in the production of ceramics and the impact of innovative methods on this branch of industry. The advantages and prospects of using 3D printing to create ceramic products are analyzed, and an overview of the materials and methods used in this process is provided. In addition, the article discusses the materials used in 3D printing technology, which can be classified depending on their suitability for the chosen manufacturing method or by the type of material.

Keywords: 3D printing, additive manufacturing, space technology, technical ceramics, oxide ceramics, production methods, manufacturing technologies.

Вступ.

Протягом останніх років, в різних галузях виробництва, почала активно використовуватись сучасна технологія 3D-друку, яка до того ж відома як аддитивне виробництво (АВ). Ця інноваційна виробнича технологія впливає на загальноприйняті методи виробництва різноманітних видів продукції, враховуючи також і виготовлення кераміки. Тому, вона може використовуватись для створення складних керамічних структур, які за допомогою традиційних методів виробництва неможливо або дуже складно виготовити. Можливості технології 3D-друку для створення складних форм роблять її ідеальним вибором у виробництві функціональних складників різних областей, таких наприклад, як: хімічна, біохімічна, екологічна, технічна, радіотехнічна промисловості та ін.

Основна перевага технології 3D-друку полягає у можливості створення особливого дизайну продукції, а також здатність досягти необхідної форми, складу, мікроструктури та потрібних властивостей. Матеріали, виготовлені за технологією 3D-друку мають високу міцність та твердість, що робить їх універсальними у використанні. Крім того, вони мають відмінну термічну та хімічну стійкість, а також задовільні оптичні, електричні та магнітні властивості [1]. Це дозволяє здійснити пристосування продукції під певні вимоги та потреби, що насамперед необхідно та важливо в галузях, де кожен компонент може мати виняткові особливості. Завдяки своїй високій міцності та стійкості, кераміка є ідеальним матеріалом для різноманітних сфер застосування, зокрема автомобільної, матеріалів для елементів конструкцій космічної техніки, медичної та електронної промисловості. Завдяки властивостям

кераміки, вибір цього матеріалу дає можливість створювати високотехнологічні вироби, які здатні витримувати екстремальні умови та вимоги сучасних технологій, а не лише виготовлення деталей і компонентів. Тому створення керамічних виробів з використанням 3D-друку є однією з найновітніших інновацій у цій галузі [2].

До недавнього часу, виробництво складних керамічних деталей обмежувалося через брак необхідних технологій. Однак, у результаті використання технологій аддитивного виробництва, відкриваються нові можливості для створення складних керамічних структур, які можуть задовольнити різноманітні вимоги галузі кераміки.

Крім того, використання 3D-друку зменшує кількість відходів, що утворюються під час виробництва, оскільки матеріал використовується більш ефективно, і зменшує витрати матеріалів для створення геометрії виробів. До того ж, ця технологія сприяє збереженню ресурсів та зменшенню негативного впливу на навколишнє середовище.

Загалом, 3D-друк є продуктивним і перспективним методом виробництва, який продовжить модернізуватись та відкривати нові можливості використання в різних індустріях.

Ця стаття пропонує детальніше ознайомитися з процесом виготовлення алюмосилікатних керамічних виробів за допомогою 3D-друку, а також розгляне переваги та перспективи використання цієї технології.

Аналіз досліджені і публікацій.

З розвитком технологій, інформація про 3D-друк була обмеженою, і тому технологія аддитивного виробництва вважалася специфічною, доступною лише для окремих спеціалістів. Але за останні роки ситуація суттєво зазнала змін. Аддитивне виробництво продовжує розвивати різні сфери промисловості і одним з найбільш перспективних напрямків застосування цієї технології є кераміка. Зростання потреби та розповсюдження 3D-друку у багатьох сферах виробництва, модернізація технологій та зниження вартості обладнання, зробили цю технологію більш доступною для широкого кола користувачів. Технологія 3D-друку використовується не лише в промисловості, але і в освіті, медицині, архітектурі та навіть у побуті, тому що однією з головних переваг 3D-друку кераміки – це можливість створення складних геометричних форм, які складно виготовити традиційними методами виробництва, що дозволяє дизайнерам і інженерам реалізовувати свої ідеї та створювати унікальні продукти, які відповідають високим стандартам якості та естетики.

3D-друк кераміки почав динамічно розвиватися і набирати популярність приблизно з середини 2010-х років (рис. 1) [3] і цей процес був обумовлений кількома ключовими факторами.

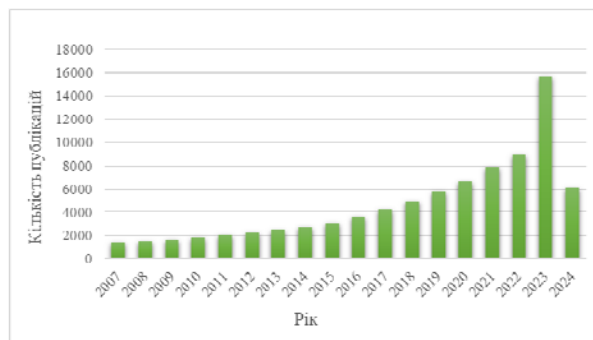


Рис. 1 – Розвиток 3D-друку кераміки по роках

Перш за все, технологічний прогрес став вирішальним фактором у розвитку 3D-друку кераміки. Нові технології і матеріали дозволили створювати більш точні і якісні керамічні вироби. У даному випадку, розробка спеціальних керамічних суспензій і паст, які можна використовувати в 3D-принтерах, значно покращила якість друку [4].

В різних областях, наприклад, медицина, архітектура, дизайн, виробництво – попит до створення керамічних виробів, виготовлених за допомогою 3D-друку почав зростати, що допомогло вдосконаленню цієї технології. За допомогою технології 3D-друку кераміки в архітектурі, є можливість для виробництва складних та незвичайних елементів, щоб створювати інноваційні дизайнерські рішення та архітектурні конструювання. У медицині, за допомогою 3D-друку кераміки, виготовляються керамічні імплантати, які адаптуються під конкретні потреби пацієнта, що в подальшому призводить до значного покращення результатів лікування.

Наукові дослідження та інноваційні рішення також відіграли важливу роль у впровадженні 3D-друку кераміки. Науковими центрами, дослідницькими лабораторіями, компаніями та університетами, почалось активне дослідження можливостей технології 3D-друку кераміки, що надало змогу науковцям зробити значну кількість публікацій наукових праць та патентів (рис. 2).



Рис. 2 – Документи за різними напрямками наукових досліджень

Ці дослідження дозволили розробити нові методи і матеріали для 3D-друку кераміки, а також вивчити їх властивості і застосування. Таким чином, дослідження в галузі матеріалознавства дозволили створити керамічні матеріали з покращеними механічними і фізичними властивостями, що розширило можливості їх використання.

Використання інноваційних технологій також підштовхнуло до еволюції 3D-друку кераміки. Поява комерційних 3D-принтерів, на яких можна друкувати керамічні матеріали, зробила цю технологію більш доступною для широкого кола користувачів, що стимулює розвиток креативних та інноваційних проєктів. Крім того, зростання конкуренції на ринку 3D-принтерів, призвело до зниження їх вартості, що також зробило цю технологію доступною для малого та середнього бізнесу, сприяючи їхньому розвитку.

Одним з перших значних досягнень у цій галузі стало створення 3D-принтерів, які могли друкувати керамічні матеріали з високою точністю й якістю. В тому числі, в індустрії ювелірного виробництва, 3D-друк кераміки дає змогу створювати особливі та складні вироби без недосконалих граней або країв. Поверхні виробів мають високий ступінь гладкості та відмінну текстуру без деформацій або дефектів лиття [5].

Інформація про 3D друк кераміки постійно зростає, оскільки технологія продовжує розвиватися і знаходити нові застосування в різних галузях. Нові дослідження і розробки дозволяють покращувати якість і точність друку, а також розширювати можливості використання керамічних матеріалів. Таким чином, використання технології 3D-друку кераміки має великий потенціал для подальшого розвитку, оскільки цей вид діяльності стає все більш популярним та перспективним.

До того ж, 3D-друк кераміки дозволяє виробляти вироби малими партіями, що робить цю технологію особливо привабливою для виробництва ексклюзивних та персоналізованих виробів.

Ще однією важливою перевагою 3D-друку кераміки є можливість використання різних матеріалів, включаючи біосумісні та біорозкладні матеріали. Це також відкриває нові можливості для створення біомедичних виробів, таких як керамічні каркаси для регенерації кісткової тканини. Такі каркаси можуть бути виготовлені з матеріалів, які мають хорошу біосумісність та біорозкладність, що робить їх придатними для використання в медицині.

Через збільшення онлайн-ресурсів, таких як блоги, форуми та відео-тutorіали, користувачі мають можливість ділитись досвідом та знаннями у виробництві даної технології, що дозволяє швидше освоїти цю технологію та почати застосовувати її у різних галузях виробництва. Новачки також можуть швидше освоїти технологію 3D-друку кераміки через соціальні мережі та онлайн-спільноти, що стають платформами для обміну ідеями та проєктами. Також важливо відзначити, що розвиток програмного забезпечення для 3D-моделювання та дизайну робить

процес створення моделей більш доступним та інтуїтивно зрозумілим. Це дозволяє навіть недосвідченим користувачам виготовляти складні та функціональні вироби.

Дослідниками [6] відзначено, що програмне забезпечення відіграє ключову роль у 3D-друку глини та інших матеріалів. Як і багато інших машин для цифрового виробництва, 3D-принтери для глини використовують .gcode файли, які можуть бути згенеровані за допомогою комерційних слайсерів, таких як Cura або Simplify3D, або шляхом написання коду безпосередньо.

Їх лабораторія віддає перевагу написанню власного gcode за допомогою Grasshopper і Python, що дозволяє розширювати можливості 3D-друку в глині та підтримувати друк унікальних матеріалів, таких як бронза і скло, але лише обмежений спектр геометрій можна друкувати на 3D-принтері з глиною, якщо використовувати комерційно доступне програмне забезпечення для слайсингу.

Тому авторами розроблено спеціалізовані програмні рішення WeaveSlicer і TRAVel Slicer для розширення друкованих геометрій, які значно розширюють можливості 3D-друку. WeaveSlicer дозволяє друкувати геометрії з постійною товщиною стінки, генеруючи коливний шлях, що особливо корисно для глиняних скульптур. TRAVel Slicer, в свою чергу, створює неперервні спіральні шляхи для матеріалів з нелінійною реологією, таких як бронзова глина і скляна паста, що мінімізує затримки та забезпечує більш чисті друки. Ці ресурси дають можливість успішно друкувати складні та унікальні форми, які неможливо було б реалізувати за допомогою традиційного програмного забезпечення.

У цілому, революція технології 3D-друку в області кераміки відкриває нові горизонти для інновацій та розвитку. Вона дозволяє створювати унікальні та високоякісні вироби, які відповідають високим стандартам якості та естетики, а також задовольняють індивідуальні потреби кожного споживача.

Застосування 3D-друку в космічній галузі.

Аддитивні технології, пов'язані з пошаровим нарощуванням і синтезом об'єктів за допомогою комп'ютерних 3D-технологій, сьогодні виходять на перший план при створенні космічного обладнання. На думку вчених, 3D-друк може значно прискорити освоєння позаземного простору.

Як і в інших галузях промисловості, 3D друк може спростити виробництво багатьох деталей космічних апаратів, усуваючи потребу в інструментах, тим самим значно зменшуючи витрати на деталь – особливо для невеликих за обсягом і нестандартних деталей, необхідних для ракет. Але відмова від інструментів може також скоротити час виготовлення, що допоможе ще більше знизити витрати і прискорити польотні цикли. Наприклад, Space Shuttle пройшов шлях від концепції до першого польоту трохи більше дев'яти років. Для порівняння, каліфорнійська компанія Relativity Space, що

базується в Каліфорнії, може надрукувати цілу ракету всього за 60 днів, використовуючи адитивне виробництво.

Але не лише нові деталі можуть отримати вигоду від 3D друк. Оскільки багаторазові ракети швидко стають нормою для космічних запусків, попит на запасні та змінні частини збільшився. Маючи можливість швидко та економічно ефективно виготовляти ці деталі, адитивне виробництво може допомогти продовжити термін служби цих ракет та їхніх двигунів, ще більше знижуючи витрати та скорочуючи час ремонту. Забезпечуючи швидше відновлення ракет та інших транспортних засобів, адитивне виробництво може забезпечити більшу кількість запусків, що сприятиме впровадженню більшої кількості готових рішень для космічних польотів [29].

Але 3D друк деталей для дослідження космосу – це не лише земна діяльність. Протягом багатьох років NASA та інші космічні агентства друкують полімерні деталі на Міжнародній космічній станції.

Окрім підтвердження концепції, що деталі можна друкувати в умовах мікрогравітації, дослідження підкреслюють одну з ключових переваг адитивного виробництва для майбутніх космічних досліджень - придатність до вторинної переробки. Надаючи можливість не лише виготовляти більшість деталей чи інструментів, які можуть знадобитися астронавтам, але й багаторазово переробляти ці деталі, 3D-друк може звільнити астронавтів від необхідності передбачати кожен деталь чи інструмент, які можуть знадобитися їм під час місії. Натомість, у космос потрібно буде брати лише сировину [29].

Застосування 3D-друку кераміки в галузі кісткової інженерії.

Тканинна інженерія, яка поєднує біологію, інженерію та медицину, ефективно використовує 3D-друк для створення кісткових каркасів. Лікування кісткових дефектів завжди було складною задачею в ортопедії, тому каркаси, як важливий компонент інженерії кісткової тканини, виготовлені за допомогою технології 3D-друку, пропонують значні переваги в дослідженні та лікуванні клінічних кісткових дефектів.

Нанокompatитні каркаси, створені за допомогою 3D-друку, показують сприятливі результати в преклінічних дослідженнях. Ці каркаси можуть включати остеокондуктивну матрицю, остеоіндуктивні білки та остеогенні клітини, що сприяє росту нової кісткової тканини. Однією з ключових проблем в ортопедичній хірургії є лікування затриманого зрощення, неправильного зрощення та взагалі незрощення кісток. Для вирішення цієї проблеми використовуються різні методи, включаючи кісткову трансплантацію та заміники кісткової тканини. Автори [7] зосереджені в огляді сучасних кісткових трансплантатів і їх заміників, що використовуються в клінічній практиці ортопедичної хірургії, а також

розглядаються переваги та недоліки різних технологій створення композитних каркасів, властивості керамік і полімерів.

Тканинна інженерія кісток є міждисциплінарною областю, в якій розробляються нові методи, враховуючи метод 3D-друку, для лікування пацієнтів з кістковими пошкодженнями або захворюваннями. Основна мета тканинної інженерії кісток – відновлення пошкоджених кісток за допомогою унікальних нанотехнологічних методів. Людська тверда тканина (кістка) є однією з найважливіших структур людського тіла, забезпечуючи підтримку, захист і функціональність. Пошкодження кісток може бути результатом віку, дегенеративних захворювань або нещасних випадків. Заміна кісток включає імплантацію нової кістки або відповідної заміни між місцями пошкодженої твердої тканини (кістки) або втраченої твердої тканини (кістки) для підтримки процесу загоєння. Методи лікування цих пошкоджень, які існують, часто виявляються неефективними, оскільки вони залежать від аутотрансплантатів, аллотрансплантатів і біоміметичних або різних штучних ресурсів і підходів. Аутотрансплантати, хоча і вважаються стандартом для кісткової трансплантації, мають обмеження через можливі захворювання донора, створення інших терапевтичних труднощів і низьку доступність тканин. Ефективність заміника імплантата сильно залежить від середовища розриву або дефекту твердої тканини (кістки). Це обмежує використання імплантата, будь то невеликий наповнювач або великий наповнювач, який діє як каркас, що сприяє формуванню нової кістки. Вибір заміника імплантата, який задовольняє цим умовам, і одна або кілька стратегічних правил кісткового загоєння (остеокондукція, остеоіндукція і остеогенез) не є вичерпними. Принаймні, конструкція імплантата повинна бути остеокондуктивною в своєму середовищі, щоб використовуватися як невеликі наповнювачі, що сприяють формуванню нових кісткових клітин.

Включення факторів росту, таких як костні морфогенетичні білки (BMPs), допомагає клітинам рости, і остеоіндуктивне середовище може бути додано до імплантата для стимулювання ще більш швидкого загоєння. Постійне з'явлення нових революційних або покращених матеріалів для імплантації зберігає область твердої тканини (кістки) як захоплюючу можливість для майбутніх досліджень, спрямованих на подолання цих прогалів у створенні структури імплантата, яка відповідає вимогам адекватної тимчасової кісткової структури.

Протези з металів і кісткового цементу, полімерів і кераміки є додатковими варіантами лікування. Тканинна інженерія може бути розділена на різні підходи. Основний метод створення міцних тканинних (наприклад, кісткових і хрящових) заміників полягає в поєднанні живих клітин, природно активних молекул і тимчасових тривимірних (3D) пористих каркасів.

Використовуючи цей метод, тканинна інженерія створює тверду тканину (кістку) з розсіяних клітин, які можуть перетворюватися в остеобласти на високопористих біоматеріалах.

В останні десятиліття виробництво частин тіла, твердих (кісток) і м'яких тканин стало багатообіцяючою альтернативою для лікування або заміни втрати тканин і органів, викликаних інфекцією або болем. Найбільш досліджений метод включає використання синтетичного позаклітинного матриксу (каркасу), зазвичай призначеного для тимчасового використання і, отже, виготовленого з біорозкладних або біодеградуємих полімерів. Тканинна інженерія привернула увагу до виробництва пористих структур для підтримки регенерації тканин.

Виробництво твердої тканини (кістки) може вирішити багато проблем, таких як бактеріальна інфекція, нестача донорів, висока вартість і повільна васкуляризація (розширення, відновлення звужених або перекритих кровоносних судин). Відновлення кісток є основною метою тканинної інженерії кісток. Воно може бути корисним у терапевтичних або репаративних цілях при широкому спектрі кісткових дефектів. Як зазначено вище, тканинна інженерія кісток вимагає трьох основних компонентів: клітинних апаратів позаклітинного матриксу (каркасу) і факторів росту.

Згідно з останнім звітом про світовий ринок ортопедичних трансплантатів і виробництва матеріалів, загальний ринок ортопедичних трансплантатів і пристроїв зростає зі середньорічного темпу зростання (CAGR) майже на 8,8% протягом наступного десятиліття, щоб досягти близько 91,42 мільярда доларів до 2025 року. Ортопедичні трансплантати зростають з темпом 7-10% за останнє десятиліття, і очікується, що цей ріст продовжиться в найближчі роки.

Успіх виробництва частин тіла, м'яких і твердих тканин каркасів врешті-решт залежатиме від того, чи зможе він витримати прикріплення клітини, ріст і, врешті-решт, поділ клітин у відповідну структуру. Тому біорозкладний каркас повинен бути біосумісним і мати проникний зв'язок для створення неформальної васкуляризації та швидкого росту нової структури [7].

В залежності від використовуваних матеріалів, 3D-друковані каркаси можна класифікувати на два типи: однокомпонентні каркаси та композитні каркаси. Однокомпонентні каркаси включають п'ять класифікацій: металеві біоматеріальні каркаси (медичні імплантати), керамічні каркаси (біопротези для заміни кісток), VAG-каркаси (біоактивне скло, яке зв'язується з кістковою та м'якими тканинами), полімерні каркаси (натуральні та синтетичні полімери для кісткової тканини) та нановолоконні каркаси (покриває біосумісність і сприяє адгезії каркасу з кістковою тканиною). Композитні каркаси, в свою чергу, можна розділити на сім категорій: PMMA кісткові цементні каркаси (висока міцність на стиск, зручність обробки, біосумісність та візуалізація), CPC кісткові цементні каркаси (хороша пластичність і

заповнення складних кісткових дефектів), полімерні каркаси (органічні сполуки), желатинові каркаси (висока водорозчинність, низька імуногенність, висока гістосумісність і низька вартість), PLA-каркаси (композити, допоміжні матеріали), PCL-каркаси (мають високу біосумісність та біорозкладність, що робить їх придатними для використання як основного матеріалу в каркасах для інженерії кісткової тканини) та PLGA-каркаси (біорозкладне органічне сполучення, що складається з двох мономерів – молочної кислоти та гліколевої кислоти) [8].

Видалення пухлин, деформації, спортивні травми та інфекції можуть призвести до кісткових дефектів. У Сполучених Штатах щорічно реєструється понад 6,5 мільйонів випадків кісткових дефектів. Найбільш поширеним методом лікування кісткових дефектів є кісткова трансплантація. По всьому світу щорічно виконується два мільйони кісткових трансплантацій.

Авторами [9] досліджено виготовлення кісткових каркасів з біосумісних матеріалів, таких як фосфат кальцію та його похідні, що служать тимчасовою основою для росту нової кісткової тканини. Передові технології 3D-друку дозволяють створювати складні, специфічні для пацієнта геометрії, що імітують природну кісткову структуру. Основна мета таких каркасів – це забезпечення механічної підтримки та направлення росту клітин, сприяючи регенерації кісткової тканини.

Порівняно з класичними методами регенерації та ремонту кісток, кісткові каркаси за 3D-технологією мають переваги. По-перше, технологія 3D-друку дозволяє точно налаштовувати кісткові каркаси у відповідності до конкретних анатомічних потреб пацієнта. Для забезпечення кращої підгонки та вирівнювання, цифровий дизайн можна модифікувати під розмір, форму та структуру дефекту або відсутньої кістки. По-друге, за допомогою 3D-друку можна створювати високо складні та комплексні структури, які відтворюють природну будову кістки. Це включає інтеграцію пористих структур, взаємозв'язаних каналів та специфічних поверхневих характеристик, які можуть полегшити прикріплення клітин, дифузю поживних речовин та васкуляризацію. По-третє, за допомогою 3D-друку кісткові каркаси можуть бути створені відповідно до унікальних вимог пацієнта. Цей підхід збільшує ефективність відновлення кісток та мінімізує ймовірність ускладнень, оскільки він пристосований під індивідуальні потреби, а також підвищує результативність терапії.

Сталий розвиток та екологічні проблеми стають все більш актуальними, оскільки світ стикається з серйозними екологічними проблемами. Загострення екологічних проблем, таких як забруднення повітря, викиди токсичних речовин у водні та ґрунтові системи, втрата біорізноманіття, а також виснаження природних ресурсів лише посилюється через швидкий ріст людського населення та впливу економічної

діяльності на навколишнє середовище. Тому, для створення інженерії тканин та біоматеріалів використовуються відновлювані та перероблені відходи, що є одним із перспективних напрямків. Цей напрямок показує значний потенціал для вирішення проблем, пов'язаних з дефіцитом природних ресурсів та збільшенням обсягу відходів.

Одним із способів врахування сталості при розробці біоматеріалів є використання натуральних полімерів. Ці матеріали є одним із найбільш стійких типів біоматеріалів завдяки їх достатку, здатності до самовідновлення та можливості переробки відходів для повторного використання. Виділяють використання полісахаридів (целюлоза, бактеріальна целюлоза, альгінат та хітин з ракоподібних), натуральних волокон з бамбуку та кокосу, а також білків (морський колаген, шовковий фіброїн та перероблений кератин) для досліджень натуральних полімерів та їх композитів інженерії кісткових тканин [10].

Тому, адитивне виробництво (3D-друк) стійке завдяки своїй адитивній природі та має потенціал для забезпечення замкнутого циклу поставок для виробництва медичних пристроїв, таких як ортопедичні імплантати, які також адаптовані під конкретного пацієнта. Хоча адитивне виробництво не є технологією без відходів, вона генерує менше відходів порівняно з багатьма іншими традиційними процесами. Також, відновлювані матеріали та різні типи відходів можуть перероблятися для того, щоб зменшити вплив промислової діяльності на навколишнє середовище та зменшити залежність населення від первинних матеріальних ресурсів. Перетворення відходів у біоматеріали для інженерії кісткової тканини є добре встановленою практикою. Водночас використання перероблених металів у виготовленні біоматеріалів знаходиться в зародковому стані. Адитивне виготовлення біоматеріалів з відновлюваних та перероблених ресурсів лише нещодавно почало вводиться у виробництво [10].

Біоактивне скло традиційно синтезувалося з використанням високотемпературної техніки плавлення, але з розвитком хімії золь-гель технології, стало можливим отримання різних складів біоактивного скла, що містять до 90 мол.% SiO_2 . Це дозволило використовувати біоактивне скло як резервуар іонів, таких як Ca, Mg, Cu, Zn та Ag, а також рідкоземельних металів для терапевтичних іонів. Тим не менш, потрібні індивідуальні елементи та зміни при дефектах кісток та травмах. Таким чином, тривимірний 3D-друк композитів біоактивних стеклов має потенціал для надання індивідуальних кісткових імплантатів. Синтетичні полімери, такі як полілактидна кислота (PLA), полі(лактид-ко-гліколева кислота) (PLGA), полівініловий спирт (PVA), полікапролактон (PCL), полі(гідроксибутират-ко-гідроксивалерат) (PHBV) та акрилонітрил-бутадієн-стирол, використувалися для виготовлення біомедичних кісткових імплантатів. Серед цих

полімерів імплантати на основі PLGA, PCL, PLA та акрилонітрил-бутадієн-стиролу досягли стадії клінічних випробувань. PLA, PLGA та PCL навіть отримали схвалення FDA США як матеріали для 3D-друку біомедичних імплантатів.

Натуральні полімери, такі як колаген, желатин, шовковий фібрин та фібрин, а також полісахариди, такі як хітозан та альгінат, використовуються в комбінації з біоактивним склом для поліпшення біологічних та механічних властивостей. Наприклад, колаген забезпечує нативну позаклітинну матрицю для кісткових клітин, а хітозан поліпшує механічні та біологічні властивості біоматеріалів. Дослідниками показано, що 3D-друковані композитні каркаси з біоактивного скла продемонстрували сприятливі результати в преклінічних дослідженнях та мають великий потенціал у клінічному застосуванні в найближчому майбутньому. Основною перевагою композитів біоактивного скла є їх високі механічні властивості та біологічні остеогенні властивості. Однак вибір полімерів повинен ґрунтуватися на їхньому застосуванні або області кістки, що потребує заміни. Розробка та оптимізація формулювання грають ключову роль у розробці імплантатів [11,12].

3D-друк на основі гідрогелів став інноваційною технологією в біомедичних дослідженнях, особливо в таких галузях, як тканинна інженерія, регенеративна медицина, загоєння ран і персоналізована медицина [13-16]. Завдяки можливості створення каркасів з високою точністю та специфічними властивостями для кожного пацієнта, ця технологія надає нові можливості в терапії, зокрема в напрямку персоналізованих рішень [17]. Використання тривимірних друкованих каркасів дозволяє не лише ранню діагностику захворювань через моделювання *in vitro*, але й кастомізацію лікування та оптимальне дозування з контрольованими профілями вивільнення, які ефективно адаптуються до потреб окремої людини [18]. Екструзійний 3D-друк, як одна з найрозвиненіших технік, дозволяє створювати гідрогелеві каркаси зі складною геометрією, що відкриває нові перспективи в біомедичних застосуваннях [19].

Одним з важливих аспектів створення гідрогелевих каркасів є вибір біоматеріальних чорнил, які повинні відповідати певним реологічним вимогам для стабільного друку та збереження структури після нього [20]. Природні полімери, зокрема з рослинних джерел, стають популярнішими завдяки своїй біосумісності, відновлюваності та низькій імуногенності [20]. Наприклад, використання натрію альгінату в поєднанні з желатином покращує адгезію клітин та забезпечує контрольоване гелювання при низьких температурах [20]. Додаткове включення наноматеріалів, таких як мезопористі наночастинки кремнезему (MSNs), дозволяє значно покращити механічні властивості та біоактивність гідрогелів [21-24]. MSNs мають високу пористість, велику питому поверхню та легкість функціоналізації, що робить їх ефективними носіями для молекулярної візуалізації,

доставки ліків та білків, а також контрольованого вивільнення біологічних агентів залежно від їх ізоелектричної точки [25-33].

Таким чином, поєднання 3D-друку з інноваційними біоматеріалами та нанокompозитами відкриває нові шляхи для розробки персоналізованих та ефективних медичних рішень. Використання різних типів полімерів і наночастинок у композиції гідрогелів дозволяє створювати матеріали з необхідними механічними, біологічними та терапевтичними властивостями, що відповідають індивідуальним потребам пацієнтів [34-35].

Таким чином, технологія 3D-друку відкриває нові можливості для створення кісткових каркасів, які можуть значно покращити процес регенерації кісток. Використання біосумісних матеріалів (фосфат кальцію, біоактивне скло, нанокompозити) дає можливість для виготовлення складних, індивідуальних форм для пацієнта, що сприяють росту клітин та механічній підтримці. Стійкість матеріалів та використання відновлюваних ресурсів також відіграють важливу роль у розвитку цієї галузі.

Матеріали та методи створення сучасних керамічних виробів з використанням 3D-друку.

Кераміка вважається матеріалом з високою продуктивністю, завдяки своїм твердим, механічно-міцним властивостям, відмінній стійкості проти зношування, температурному і корозійному опору. Керамічні матеріали з особливими властивостями широко застосовуються в різних сучасних галузях промисловості, включаючи енергетику, авіацію, оборонну техніку, хімічну промисловість, а також в мехатроніці та біомедичних дослідженнях. Кераміка є ключовим компонентом для розробки нових технологій та продуктів, що відповідають високим стандартам вимог сучасного світу.

Виробництво керамічних виробів за допомогою традиційних методів складається з трьох етапів: підготовки матеріалу, формування (який є найбільш трудомістким) та спікання. Формування кераміки може бути виконане за допомогою різних методів, таких як ізостатичне пресування, пресування під тиском, лиття під тиском, стрічкове лиття, гелеве лиття, відливання суспензії та ін. [1, 2]. Хоча технологічний процес кожного з цих методів може відрізнятися, більшість з них вимагає використання форм. Це обмежує можливості виготовлення складних компонентів, оскільки форми мають прості геометричні форми. Крім того, обробка матеріалів може бути складною через крихкість кераміки.

Матеріали, які використовуються в технологіях аддитивного виробництва чи 3D-друку, можуть бути класифіковані в залежності від їх придатності до обраного методу виготовлення (наприклад, порошки, волокна, дріт, рідина, лист та суспензії) або за типом матеріалу (наприклад, метали, полімери та кераміка). Вибір матеріалу для виробництва залежить від конкретного призначення продукту. При цьому матеріал повинен мати відповідні фізичні властивості та забезпечувати необхідну механічну міцність після

обробки, яку можна вдосконалити під час подальшої обробки [1, 36].

На сьогоднішній день все більше уваги приділяється розробці технічної кераміки, оскільки вона має широкий спектр застосувань у різних галузях промисловості.

Модернізована (вдосконалена) кераміка, ще відома як «тонка» або «технічна» кераміка – це керамічні матеріали, що мають такі властивості: висока міцність, жорсткість, стійкість до зношування, хімічна інертність, теплостійкість та ін. Ці матеріали виготовляються з високоякісних сировинних матеріалів, таких як оксиди, карбіди, нітриди та бориди металів, а також неметалевих сполук: кремнію, оксид алюмінію, карбід кремнію, нітрид кремнію та інші.

Тонка, технічна кераміка знайшла широке застосування в різних галузях промисловості, включаючи авіакосмічну, автомобільну, електронну, медичну та хімічну промисловість. Ці матеріали використовуються для виготовлення компонентів двигунів, турбін, насосів, підшипників, електронних плат, сенсорів, медичних імплантатів та інших високотехнологічних виробів.

Однією з головних переваг тонкої, технічної кераміки є її здатність працювати в екстремальних умовах, таких як високі температури, високий тиск, агресивні середовища та інші важкі умови експлуатації. Ці матеріали також мають низький коефіцієнт теплового розширення, що дозволяє їм зберігати стабільну геометрію при зміні температури [37, 38].

Технічну кераміку, відповідно до її хімічної природи, класифікують на оксиди металів, такі як оксид алюмінію (Al_2O_3) і цирконій (ZrO_2), або на неоксиди, такі як карбіди, нітриди або бориди. Ці високоєфективні керамічні матеріали можуть бути класифіковані залежно від їхнього призначення на конструкційну кераміку, електрокераміку (з діелектричними, п'єзоелектричними та піроелектричними властивостями), оптикераміку, кераміку для хімічної обробки, керамічні покриття, біокераміку та сверхпровідники.

Серед оксидних керамік, які найчастіше досліджуються для аддитивного виробництва, варто відзначити Al_2O_3 за його універсальністю, доступною ціною та низькою температурою спікання, а також ZrO_2 за високу ударостійкість, низьку температуру спікання та широке використання в промисловості. Хоча кремній (SiO_2) та силікатна кераміка іноді не розглядаються як технічні керамічні матеріали, їх включено в цей огляд через їх широке використання у декількох наукових групах як економічна альтернатива оксиду алюмінію та іншим сучасним керамічним матеріалам на початкових етапах. Неоксидні керамічні матеріали, такі як карбід кремнію (SiC), карбід вольфраму (WC), карбід бору (B_4C), нітрид кремнію (Si_3N_4), нітрид алюмінію (AlN) і диборид цирконію (ZrB_2), зазвичай відзначаються

вищою термостійкістю, а також підвищеною міцністю та мають опір до руйнування (рис. 3).



Рис. 3 – Схема класифікації керамічних матеріалів, які використовуються в аддитивному виробництві

Більше того, якщо оксидну кераміку можна досить легко обробляти (температура спікання зазвичай не перевищує близько 1550 °C), обробка неоксидної кераміки виявляється набагато складнішою через її вищу твердість; температура спікання, як правило, значно перевищує 1700 °C [37, 39].

Керамічні матеріали застосовуються у різних методах аддитивного виробництва, таких як екструзія, струменева обробка з використанням зв'язуючих речовин та направлене енерговиділення. Ці технології дозволяють створювати складні керамічні конструкції шляхом послідовного нанесення матеріалу та його обробки. Проте методи, які ґрунтуються на екструзії, є найбільш популярними завдяки доступності виготовлення обладнання для цих процесів, що робить їх економічно вигідними. Такі технології здебільшого використовуються в виробництві через свою простоту та ефективність, дозволяючи швидко та ефективно виготовляти керамічні вироби різної складності. Додатково, цей метод дозволяє використовувати різноманітні матеріали, а втрати матеріалу під час виробництва є незначними. Це робить екструзію привабливим вибором для виготовлення керамічних виробів з урахуванням ефективного використання матеріалів та зниження витрат. Процеси виробництва керамічних виробів за допомогою екструзії включають різні методи, такі як нанесення кераміки шляхом плавлення, формування керамічних виробів за допомогою екструзії для отримання різних форм, автоматизоване лиття, використання 3D-друку з термопластами та екструзійне виготовлення в замороженій формі. Ці методи надають можливість створювати керамічні вироби з різноманітною геометрією та властивостями, що розширює можливості їх використання у різних галузях, включаючи промисловість, будівництво та медицину.

Методи екструзійного виробництва кераміки також включають лиття під тиском, пресування під тиском, стрічкове лиття та гелеве лиття. Ці технології виробництва дозволяють створювати більш складні

геометричні форми, ніж традиційні методи виробництва кераміки. Проте, витрати на виробництво можуть бути вищими у порівнянні з іншими методами, оскільки для їх застосування може знадобитися високоякісне обладнання. Тим не менш, вони відкривають широкі можливості для створення високоякісних керамічних виробів з різноманітними властивостями [40, 41].

Аддитивне виробництво керамічних матеріалів дає можливість забезпечення більшої гнучкості у формуванні та дизайні.

Технології 3D-друку кераміки.

Залежно від методу попередньої підготовки матеріалів, технологію 3D-друку керамічних матеріалів можна класифікувати у трьох категоріях: рідкі, порошкові та тверді матеріали.

Технологія, що базується на суспензії (slurry-based), передбачає використання суспензії в якості вихідного матеріалу, яка складається з твердих частинок, розміщених у рідині. У випадку кераміки, суспензія може містити керамічні частинки, розміщені у водній або неводній рідині. Ця технологія часто використовується в таких процесах, як стереолітографія (SLA) та мультиджетний друк (MJP), для виготовлення керамічних виробів. Суспензія повинна бути ретельно диспергована в рідині з використанням необхідних поверхнево-активних речовин та добавок, щоб забезпечити рівномірне розподілення частинок та запобігти їх осіданню. Після цього суспензія може бути використана для формування шарів за допомогою різних технологій друку, а потім піддається подальшій обробці, такій як піроліз та спікання, для отримання кінцевого керамічного виробу [42, 43].

Технологія, що базується на енергії (power-based), передбачає використання джерела енергії для виготовлення виробів [44]. У контексті виробництва кераміки, ця технологія може включати в себе такі методи, як селективне лазерне спікання (SLS) та електронно-променева плавка (EBM) [45, 46].

У SLS порошок кераміки розсипається тонким шаром на платформі, а лазер високої потужності селективно спікає порошок, утворюючи твердий шар. Цей процес повторюється шарозашарово, поки не буде створена вся деталь.

У EBM використовується електронний промінь для плавлення порошку кераміки. Цей процес відбувається в вакуумі, що дозволяє досягти високої щільності та міцності виробу.

Обидва методи дозволяють виготовляти вироби з високою точністю та складною геометрією, але SLS зазвичай використовується для виробництва прототипів та дрібносерійної продукції, тоді як EBM – для виготовлення великогабаритних виробів з високими вимогами до міцності та щільності [47-50].

Технологія, що базується на об'ємних твердих матеріалах (bulk solid-based), передбачає використання твердих матеріалів у вигляді блоків, пластин або інших об'ємних форм для виготовлення

виробів. У контексті виробництва кераміки, ця технологія може включати такі методи, як фрезерування, токарна обробка та стругальна обробка.

У фрезеруванні використовується фрезерний станок для вирізання матеріалу з об'ємної заготовки. Цей процес може бути виконаний з використанням різних типів фрез, таких як плоскі, круглі або сферичні, для створення різних форм та геометрій.

У токарній обробці використовується токарний верстат для обробки заготовки, що обертається, за допомогою різців. Цей процес може бути використаний для створення циліндричних, конічних та інших обертових форм.

У стругальній обробці використовується стругальний верстат для обробки поверхні заготовки за допомогою стругального інструменту. Цей процес може бути використаний для створення плоских, фаскових та інших поверхонь [51].

Об'ємні тверді матеріали, що використовуються в цій технології, можуть бути керамічними, металевими або полімерними, в залежності від потрібних властивостей виробу. Ця технологія дозволяє виготовляти вироби з високою точністю та складною геометрією, але може бути менш ефективною, ніж інші методи виробництва, такі як 3D-друк, для виготовлення великої кількості однакових виробів [1, 52].

Висновки та перспективи подальшого розвитку даного напрямку.

Протягом останнього часу, наукові дослідження та промислові потреби зробили кераміку новітньою областю для впровадження технологій 3D-друку. У даному огляді проведено аналіз інформації про технології 3D-друку та асортимент матеріалів, які застосовуються для створення керамічних виробів. Завдяки технологіям 3D-друку, керамічні компоненти з надзвичайно складною та універсальною структурою тепер можуть бути реалізовані у різних галузях, що було неможливим при виготовленні традиційними методами. Це демонструє високий потенціал застосування технології 3D-друку та актуальність цього інноваційного підходу.

Технологія 3D-друку представляє собою складний процес, що включає ряд етапів підготовки до виготовлення кінцевих керамічних виробів. Отже, властивості остаточних деталей також повинні відповідати вимогам, які визначаються складом та мікроструктурою, що формуються з використанням певних матеріалів і процесу спікання.

Але, незважаючи на великі досягнення у виборі відповідних керамічних матеріалів та оптимізації процесів обробки та після обробки, існують перешкоди для більш широкого застосування 3D-друку в керамічному виробництві.

Для того щоб розширити сферу застосування 3D-друку в керамічній промисловості та досягти значного впливу на виробництво якісних технічних керамічних деталей у великих масштабах, необхідно акцентувати

майбутні досягнення в цій області на розвитку матеріалів та оптимізації процесів. Особлива увага повинна бути приділена вдосконаленню методів формування, що дозволять виготовляти високоєфективні керамічні компоненти з мінімальними витратами матеріалу та часу.

Список літератури

1. Chen Z., Li Z., Li J., Liu C., Lao C., Fu Y., Liu C., Li Y., Wang P., He Y. 3D printing of ceramics: A review. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019. Vol. 39, No. 4. pp. 661–687. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013.
2. Romanczuk-Ruszek E., Sztorch B., Pakuła D., Gabriel E., Nowak K., Przekop R. 3D Printing Ceramics – Materials for Direct Extrusion Process. *Ceramics*. 2023. Vol. 6, No. 1. pp. 364–385. doi: 10.3390/ceramics6010022.
3. Google Scholar. URL: <https://scholar.google.com.ua/scholar> (accessed 01.08.2024).
4. del-Mazo-Barbara L., Ginebra M.-P. Rheological characterisation of ceramic inks for 3D direct ink writing: A review. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021. Vol. 41. pp. 18–33. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.031.
5. Zhang G., Wang J., Li J., Zhou X., Zhou Y. Research on Key Technologies of Jewelry Design and Manufacturing Based on 3D Printing Technology. *Coatings*. 2024. Vol. 14, No. 6. pp. 1–11. doi: 10.3390/coatings14060701.
6. Bell F., Friedman-Gerlicz C., Gould J., McClure E., Gelosi D., Bustos A., Silva Lovato M., Suina J., Buechley L. Demonstrating New Materials, Software, and Hardware from the Hand and Machine Lab. *Conference on Human Factors in Computing Systems (CHI EA '24)*. Conference Paper, Honolulu, HI, USA (11–16 May 2024). doi: 10.1145/3613905.3648647.
7. Mahmood S.K., Abdul Razak I., Yasee M.T., Yusof L.M., Mahmood Z.K., Gimba F.I., Zakaria Z.B. 3-D nanocomposite scaffolds: Tissue engineering for bone reconstruction. *Iraqi Journal of Veterinary Sciences*. 2022. Vol. 36, No. 2. pp. 433–444. doi: 10.33899/ijvs.2021.130481.1831.
8. Dong J., Ding H., Wang Q., Wang L. A 3D-Printed Scaffold for Repairing Bone Defects. *Polymers*. 2024, Vol. 16, No. 706. pp. 1–34. doi: 10.3390/polym16050706.
9. Farnaz Darghiasi S., Farazin A., Sadat Ghazali H. Design of bone scaffolds with calcium phosphate and its derivatives by 3D printing: A review. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2024. Vol. 151. doi: 10.1016/j.jmbbm.2024.106391.
10. Putra N. E., Zhou J., Zadpoor A. A. Sustainable Sources of Raw Materials for Additive Manufacturing of Bone-Substituting Biomaterials. *Advanced Healthcare Materials*. 2024. Vol. 13. pp. 1–18. doi: 10.1002/adhm.202301837.
11. Dukle A., Murugan D., Nathanael A.J., Rangasamy L., Oh T.-H. Can 3D-Printed Bioactive Glasses Be the

- Future of Bone Tissue Engineering? *Polymers*. 2022. Vol. 14. pp. 1–20. doi: 10.3390/polym14081627.
12. Hassan M., Dave K., Chandrawati R., Dehghani F., Gomes V. G. 3D printing of biopolymer nanocomposites for tissue engineering: Nanomaterials, processing and structure-function relation. *European Polymer Journal*. 2019. Vol. 121. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2019.109340.
13. He Y., Yang F., Zhao H., Gao Q., Xia B., Fu J. Research on the printability of hydrogels in 3D bioprinting. *Scientific Reports*. 2016. Vol. 6. p. 29977. doi: 10.1038/srep29977.
14. Derby B. Printing and prototyping of tissues and scaffolds. *Science*. 2012. Vol. 338. No. 6109. pp. 921–926. doi: 10.1126/science.1226340
15. Murphy S.V., Atala A. 3D bioprinting of tissues and organs. *Nature Biotechnology*. 2014. Vol. 32. No. 8. pp. 773–785. doi: 10.1038/nbt.2958.
16. Fonseca K.B., Maia F.R., Cruz F.A., Andrade D., Juliano M.A., Granja P.L., Barrias C.C. Influence of RGD density on cell adhesion, proliferation, and migration in RGD-functionalized alginate hydrogels. *Soft Matter*. 2013. Vol. 9. No. 13. pp. 3283–3292. doi: 10.1039/c3sm27560d.
17. Liu X., Peng W., Wang Y., Zhu M., Sun T., Peng X., Wang J. Synthesis of an RGD-grafted oxidized sodium alginate–N-succinyl chitosan hydrogel and an in vitro study of endothelial and osteogenic differentiation. *Journal of Materials Chemistry B*. 2013. Vol. 1. No. 22. pp. 4484–4492. doi: 10.1039/C3TB20552E
18. Young S., Wong M., Tabata Y., Mikos A.G. Gelatin as a delivery vehicle for the controlled release of bioactive molecules. *Journal of Controlled Release*. 2005. Vol. 109. No. 1–3. pp. 256–274. doi: 10.1016/j.jconrel.2005.09.023.
19. Ma S., Zheng X., Zhang C., Wang H., Li H. International Conference on Intelligent Robotics and Applications, 2015, Springer, Cham
20. Advincula R.C., Dizon J.R.C., Caldon E.B., et al. On the progress of 3D-printed hydrogels for tissue engineering. *MRS Communications*. 2021. Vol. 11. pp. 539–553. doi: 10.1557/s43579-021-00069-1
21. Barrett-Catton E., Ross M.L., Asuri P. Multifunctional hydrogel nanocomposites for biomedical applications. *Polymers*. 2021. Vol. 13. p. 856. doi: 10.3390/polym13060856.
22. Manzano M., Vallet-Regí M. Mesoporous silica nanoparticles for drug delivery. *Advanced Functional Materials*. 2020. Vol. 30. p. 1902634. doi: 10.1002/adfm.201902634.
23. Watermann A., Brieger J. Mesoporous silica nanoparticles as drug delivery vehicles in cancer. *Nanomaterials*. 2017. Vol. 7. p. 189. doi: 10.3390/nano7070189.
24. Hosseinpour L., Walsh L.J., Xu C. Biomedical application of mesoporous silica nanoparticles as delivery systems: a biological safety perspective. *Journal of Materials Chemistry B*. 2020. Vol. 8. p. 9863. doi: 10.1039/D0TB01868F.
25. Karaman D.S., Desai D., Senthilkumar R., et al. Shape engineering vs organic modification of inorganic nanoparticles as a tool for enhancing cellular internalization. *Nanoscale Research Letters*. 2012. Vol. 7. p. 358. doi: 10.1186/1556-276X-7-358.
26. Rahmani S., Budimir J., Sejalon M., Daurat M., Aggad D., Vives E., Raehm L., Garcia M., Lichon L., Gary-Bobo M., et al. Large pore mesoporous silica and organosilica nanoparticles for Pepstatin A delivery in breast cancer cells. *Molecules*. 2019. Vol. 24. p. 332. doi: 10.3390/molecules24020332.
28. Xia T., Kovochich M., Liong M., Meng H., Kabehie S., George S., Zink J.I., Nel A.E. Polyethyleneimine coating enhances the cellular uptake of mesoporous silica nanoparticles and allows safe delivery of siRNA and DNA constructs. *ACS Nano*. 2009. Vol. 3. No. 10. pp. 3273–3286. doi: 10.1021/nn900918w
29. Kao K.-Y., Lo S.-C., Chen H.-L., Chen J.-H., Chen S.-A. Self-assembly and photophysical properties of conjugated polymer nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*. 2014. Vol. 118. No. 49. pp. 14510–14518. doi: 10.1021/jp508775b
30. Saikia D., Deka J.R., Wu C.-E., Yang Y.-C., Kao H.-M. pH responsive selective protein adsorption by carboxylic acid functionalized large pore mesoporous silica nanoparticles SBA-1. *Materials Science and Engineering: C*. 2019. Vol. 94. pp. 232–241. doi: 10.1016/j.msec.2018.09.043
31. Kwon D., Cha B.G., Cho Y., Min J., Park E.-B., Kang S.-J., Kim J. Extra-large pore mesoporous silica nanoparticles for directing in vivo M2 macrophage polarization by delivering IL-4. *Nano Letters*. 2017. Vol. 17. No. 5. pp. 2747–2756. doi: 10.1021/acs.nanolett.6b04130.
32. Xu C., He Y., Li Z., Ahmad Nor Y., Ye Q. Nanoengineered hollow mesoporous silica nanoparticles for the delivery of antimicrobial proteins into biofilms. *Journal of Materials Chemistry B*. 2018. Vol. 6. pp. 1899–1902. doi: 10.1039/C7TB03201C
33. Tu J., Boyle A.L., Friedrich H., Bomans P.H.H., Bussmann J., Sommerdijk N.A.J.M., Jiskoot W., Kros A. Mesoporous silica nanoparticles with large pores for the encapsulation and release of proteins. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016. Vol. 8. No. 47. pp. 32211–32219. doi: 10.1021/acsami.6b11324.
34. Zengin A., Castro J.P.O., Habibovic P., van Rijt S.H. Injectable, self-healing mesoporous silica nanocomposite hydrogels with improved mechanical properties. *Nanoscale*. 2021. Vol. 13. pp. 1144–1154. doi: 10.1039/D0NR07406C.
35. Piantanida E., Boškoski I., Quero G., Gallo C., Zhang Y., Fiorillo C., Arena V., Costamagna G., Perretta S., De Cola L. Nanocomposite hyaluronic acid-based hydrogel for the treatment of esophageal fistulas. *Materials Today Bio*. 2021. Vol. 10. p. 100109. doi: 10.1016/j.mtbio.2021.100109.
36. Bourell D., Kruth J., Leu M., Levy G., Rosen D., Beese A., Clare A. Materials for additive manufacturing.

- CIRP Annals*. 2017. Vol. 66, No. 2. pp. 659–681. doi: 10.1016/j.cirp.2017.05.009.
37. Lakhdar Y., Tuck C., Binner J., Terry A., Goodridge R. Additive manufacturing of advanced ceramic materials. *Progress in Materials Science*. 2021. Vol. 116. pp. 1–50. doi: 10.1016/j.pmatsci.2020.100736.
38. Iyasara A., Odewale I., Nwabine E., Osonwa N., Azubuike T., Amaakaven V. Understanding Ceramic Science and Technology beyond Clay. *International Journal of Information, Engineering & Technolog*. 2023. Vol. 12, No. 3. pp. 17–24. doi: 42721454381232.
39. Bhatia A., Sehgal A. Additive manufacturing materials, methods and applications: A review. *Materials Today: Proceedings*. 2023. Vol. 81, No. 2. pp. 1060–1067. doi: 10.1016/j.matpr.2021.04.379.
40. Sun D., Lu Y., Karaki T. Review of the applications of 3D printing technology in the field of piezoelectric ceramics. *Resources Chemicals and Materials*. 2023. Vol. 2, No. 2. pp. 128–142. doi: 10.1016/j.recmm.2023.02.001.
41. Budharaju H., Suresh S., Sekar M., De Vega B., Sethuraman S., Sundaramurthi D., Kalaskar D. Ceramic materials for 3D printing of biomimetic bone scaffolds – Current state-of-the-art & future perspectives. *Materials & Design*. 2023. Vol. 231. pp. 1–30. doi: 10.1016/j.matdes.2023.112064.
42. Liu J., Zhu R., Zhang T., Wang X., Tang Y. Fabrication and properties of SiO₂/SiO₂ composite ceramic based on stereolithography technology. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2024. Vol. 12, No. 2. pp. 141–150. doi: 10.1080/21870764.2024.2324526.
43. Qu P., Liang G., Hamza M., Mo Y., Jiang L., Luo X., Liu Z., Liu C., Lou Y., Chen Z. 3D printing of high-purity complex SiC structures based on stereolithography. *Ceramics International*. 2024. Vol. 50, No. 13. pp. 23763–23774. doi: 10.1016/j.ceramint.2024.04.100.
44. McAleer E., Alazzawi M., Haber R., Akdoğan E. Effect of resin composition on cure depth, dimensional accuracy, and surface roughness in Al₂O₃ stereolithographic 3D printing. *International Journal of Ceramic Engineering & Science*. 2024. Vol. 6, No. 3. pp. 1–12. doi: 10.1002/ces2.10212.
45. Diao Q., Zeng Y., Chen J. The Applications and Latest Progress of Ceramic 3D Printing. *Additive Manufacturing Frontiers*. 2024. Vol. 3, No. 1. pp. 1–24. doi: 10.1016/j.amf.2024.200113.
46. Jin F., Li Q., Yang K., Qiu Y., Fan J., Liu X., Liang J., Zhou Y., Li J. Optimisation and application of high solid loading stereolithography 3D printing ceramic cores slurry. *Ceramics International*. 2024. Vol. 50, No. 2. pp. 3574–3583. doi: 10.1016/j.ceramint.2023.11.107.
47. Романенко В.В., Хайдуров В.В. Аналіз сучасних технологій адитивного виробництва // The 3rd International scientific and practical conference «European congress of scientific achievements», 2024. Barcelona, Spain. 2024. pp. 82–88.
48. Kısasöz B., Tütük İ., Koç E., Karabeyoğlu S., Kısasöz A. Investigation of wear behavior of PA 12 matrix ceramic reinforced composites produced by selective laser sintering method. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*. 2024. pp. 1029–1035. doi: 10.17341/gazimmfd.1207967.
49. Song Y., Ghafari Y., Asefnejad A., Toghraie D. An overview of selective laser sintering 3D printing technology for biomedical and sports device applications: Processes, materials, and applications. *Optics & Laser Technology*. 2024. Vol. 171. doi: 10.1016/j.optlastec.2023.110459.
50. Villa A., Gianchandani P., Baino F. Sustainable Approaches for the Additive Manufacturing of Ceramic Materials. *Ceramics*. 2024. Vol. 7, No. 1. pp. 291–309. doi: 10.3390/ceramics7010019.
51. Patel A., Taufik M. Extrusion-Based Technology in Additive Manufacturing: A Comprehensive Review. *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2024. Vol. 49. pp. 1309–1342. doi: 10.1007/s13369-022-07539-1
52. J Myerberg The New Space Race: How 3D Printing Is Driving Current And Future Space Exploration 2022.

Відомості про авторів / About the Authors

Кривобок Руслан Вікторович (Krivobok Ruslan) – кандидат технічних наук, доцент, завідувач науково-дослідною частиною Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2334-4434>; e-mail: krivobok491@gmail.com

Рябінін Олександр Сергійович (Riabinin Oleksandr) – аспірант, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-4460-4133>; e-mail: Oleksandr.Riabinin@ihti.khpi.edu.ua

Рищенко Олександр Сергійович (Ryshchenko Oleksandr) – кандидат технічних наук, завідувач НДВ НТНЦ Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-9008-2279>; e-mail: oleksandr.ryshchenko@khpi.edu.ua

Лебедєв Володимир Володимирович (Lebedev Vladimir) – кандидат технічних наук, доцент кафедри технології пластичних мас і біологічно активних полімерів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6934-2349>; e-mail: vladimirlebedev1980@ukr.net

Воронкін Андрій Анатолійович (Voronkin Andrii) – доктор філософії, асистент кафедри технології пластичних мас і біологічно активних полімерів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8893-4400>; e-mail: andrii.voronkin@khpi.edu.ua

Д. І. НЕЧИПОРЕНКО, Т. Б. НОВОЖИЛОВА, К. В. СЕБКО, О. В. ЗДОРЕНКО

ВИЗНАЧЕННЯ ПОХИБОК ДВОПАРАМЕТРОВИХ ВИМІРЮВАНЬ ЕЛЕКТРИЧНИХ ТА ТЕМПЕРАТУРНИХ ПАРАМЕТРІВ ЗРАЗКІВ СТІЧНИХ ВОД ВИРОБНИЦТВА ФРУКТОВИХ СОКІВ

Сьогодні у всьому світі дуже гостро стоїть питання промислових викидів в навколишнє середовище. Для використання будь якої технології та апаратурного оформлення очистки стічних вод необхідно точно знати її фізико-хімічні властивості. Тому останнім часом знайшла подальший розвиток загальна теорія оцінювання похибок сумісних електромагнітних вимірювань фізико-хімічних параметрів слабких електролітичних рідин (стічних вод виробництва фруктових соків), за рахунок аналізу співвідношень, які описують характеристики точності електромагнітного перетворювача (ЕП). Тому в статті наведено дослідження методики обробки даних при сумісних двопараметрових вимірюваннях електричних і температурних параметрів зразків стічних вод харчових підприємств. Запропоновано методику оцінювання температурної похибки зразка γ_t , яка безпосередньо впливає на амплітудні, фазові та частотні компоненти сигналів ЕП. Знайдено вирази для визначення похибок сумісних вимірювань електричних та температурних параметрів зразків кислих за своїм походженням стічних вод. Запропонована методика оцінювання похибок сумісних вимірювань дозволяє знайти діапазони зміни сигналів безконтактних ЕП, які відповідають межах зміни фізико-механічних параметрів зразків рідин, здійснювати вибір вимірювальної апаратури, встановити раціональні за похибками вимірювань режими роботи ЕП та автоматизованих пристроїв, які їх використовують, підвищити вірогідність контролю фізико-механічних характеристик зразків стічних вод та суттєво підвищити якість управління процесами очищення стоків харчових та переробних виробництв за рахунок вибору раціональних методів очищення на основі даних, отриманих електромагнітним методом вимірювань.

Ключові слова: сумісні вимірювання, харчові та переробні виробництва, стічні води, електромагнітний перетворювач, двопараметровий метод, електролітична рідина, фізико-хімічні параметри, відносні похибки вимірювань, питомий електричний опір.

D. NECHYPORENKO, T. NOVOZHYLOVA, K. SEBKO, O. ZDORENKO

DETERMINATION OF ERRORS OF TWO-PARAMETER MEASUREMENTS OF ELECTRICAL AND TEMPERATURE PARAMETERS OF WASTEWATER SAMPLES OF FRUIT JUICE PRODUCTION

Today, the issue of industrial emissions into the environment is very acute all over the world. To use any technology and equipment for wastewater treatment, it is necessary to know its physical and chemical properties. Therefore, the general theory of error estimation of compatible electromagnetic measurements of physicochemical parameters of weak electrolytic liquids (wastewater from fruit juice production) has recently been further developed, due to the analysis of ratios that describe the characteristics of the accuracy of the electromagnetic transducer (ET). Therefore, the article presents a study of data processing techniques for compatible two-parameter measurements of electrical and temperature parameters of wastewater samples of food enterprises. A method of estimating the temperature error of the sample γ_t is proposed, which directly affects the amplitude, phase and frequency components of ET signals. Expressions were found for determining the errors of simultaneous measurements of electrical and temperature parameters of samples of acidic wastewater. The proposed method of evaluating the errors of compatible measurements allows to find the ranges of changes in signals of non-contact E that correspond to the limits of changes in the physical and mechanical parameters of liquid samples, to select measuring equipment, to establish rational modes of operation of ET and automated devices that use them, to increase the probability of physical control -mechanical characteristics of wastewater samples and significantly improve the quality of management of wastewater treatment processes of food and processing industries due to the selection of rational cleaning methods based on data obtained by the electromagnetic method of measurements.

Keywords: compatible measurements, food and processing industries, waste water, electromagnetic transducer, two-parameter method, electrolytic liquid, physicochemical parameters, relative measurement errors, specific electrical resistance.

Вступ На сьогодні, у сучасній літературі є практично відсутнім загальний підхід до оцінювання похибок сумісних електромагнітних вимірювань фізико-механічних параметрів зразків електролітичних рідин. При цьому, аналіз похибок вимірювань компонентів сигналів електромагнітних перетворювачів дозволяє в цілому оцінювати якість роботи всієї автоматизованої системи вимірювань фізико-хімічних параметрів зразків стічних вод. Задля вирішення важливих питань, які пов'язано з удосконаленням методів оцінювання похибок вимірювань електролітичних рідин, призводять вимоги сумісних багатопараметрових вимірювань, яким притаманна ускладнення вимірювальних завдань та засобів багатопараметрових вимірювань [1–3]. При цьому, розширення можливостей обробки даних пов'язано з розвитком методології вимірювань та вдосконаленням математичних методів, а також

розробкою перспективних алгоритмів вимірювальних та обчислювальних процедур при реалізації багатопараметрових методів вимірювань [4–9]. Таким чином, важливою науково-практичною проблемою застосування загальної теорії похибок вимірювань стосовно оцінювання похибок фізико-хімічних параметрів зразків електролітичних рідин є удосконалення існуючих методик та створення нових теоретичних положень визначення похибок сумісних вимірювань багатьох параметрів стічних вод харчових та переробних виробництв на базі ЕП.

Метою роботи є дослідження методики визначення похибок спільних двопараметрових вимірювань електричних та температурних параметрів зразків кислих стічних вод виробництва фруктових соків, при реалізації двопараметрового електромагнітного метода на основі універсальних функцій перетворення трансформаторного

електромагнітного перетворювача.

Для досягнення мети необхідно було вирішити наступні завдання:

1. Розглянути схему включення теплового ЕП і відповідні алгоритми реалізації двопараметрового електромагнітного метода сумісних вимірювань питомого електричного опору λ та температури t зразків стічних вод виробництва фруктових соків.

2. Дослідити можливість застосування теоретичних положень загальної теорії похибок щодо сумісних двопараметрових вимірювань параметрів λ і t зразків кислих стічних вод.

Методика визначення похибок двопараметрових вимірювань зразка кислих стічних вод виробництва фруктових соків

На рис. 1 з урахуванням результатів наукових праць [10-14], наведено схему ЕП для сумісного визначення питомого електричного опору λ та температури t зразка стічних вод.

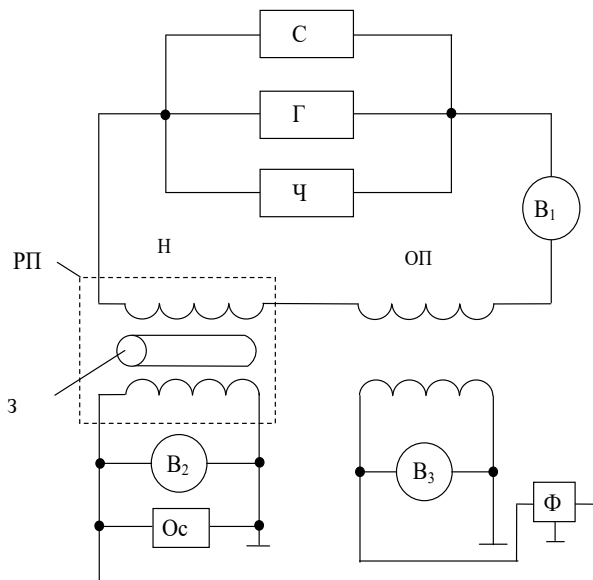


Рис. 1 – Схема ЕП для сумісних багатопараметрових електромагнітних вимірювань фізико-хімічних параметрів зразка стічних вод

Схема містить самопис – С, генератор – Г, частотомір – Ч, робочий перетворювач – РП, опорний перетворювач – ОП, вольтметри – В₁, В₂ і В₃, осцилограф – ОС, фазометр – Ф. ОП має ідентичне з РП число витків, довжину l та радіус a_n . Збуджуюча котушка призначена для створення магнітного поля та внаслідок цього вихрових струмів у зразку рідини (який розташовано у скляній пробірці), у свою чергу, вимірювальна котушка призначена для вимірювання ЕРС E_{2t} , яка наводиться магнітним потоком, що проходить безпосередньо у зразку. Для контролю форми намагнічувального струму та напруги джерела змінного струму генератора Г – застосовують самопис – С, частоту змінення струму фіксує вимірювач частоти – Ч.

За допомогою вимірювача напруги В₂, визначають ЕРС E_{2t} , яка залежить від температури зразка рідини, при цьому одночасно осцилографом ОС визначають форму цієї ж ЕРС. Вимірювач напруги В₂, свій вихідний сигнал подає на один вхід вимірювача фазового кута зсуву – Ф, опорну ЕРС E_0 вимірюють за допомогою вольтметра В₃, вхід ОП з'єднується з іншим входом Ф. За допомогою Ф визначають залежний від температури фазовий кут зсуву φ_{2t} поміж ЕРС E_0 і ЕРС E_{2t} ЕП. Задля імітації виробничих умов та підвищення вірогідності контролю інформативних параметрів, схема передбачає нагрівання зразка стічних вод в процесі вимірювань за допомогою нагрівача – Н [13].

Таким чином, за допомогою схеми включення ЕП необхідно визначити два магнітних потоки: опорний магнітний потік Φ_0 (при відсутності у перетворювачі скляної трубки з рідиною) і магнітний потік Φ_2 (при наявності у перетворювачі зразка стічних вод) та фазовий кут φ_{2t} поміж ними, після цього виділивши амплітудні та фазові складові компонентів багатопараметрового сигналу ЕП, а також після введення нормованих параметрів, які пов'язують компоненти сигналів з фізико-хімічними характеристиками зразка стічних вод, є можливим (при реалізації електромагнітних методів) отримати значення питомого електричного опору λ і температури t зразків стічних вод [1, 2].

При цьому, використовуючи представлення функцій Кельвіна у вигляді степеневих рядів [1-3], встановлюють універсальні функції перетворення $G = f(A)$ і $\varphi = f(A)$. Слід визначити, що навіть незначні змінення питомого електричного опору λ та температури t , призводять до змінення компонентів сигналів багатопараметрових електромагнітних перетворювачів: магнітних потоків Φ_0 , Φ_1 і Φ_2 , відповідних ЕРС E_0 , E_Σ і E_2 та фазових кутів зсуву φ_0 і φ_{2t} і як наслідок, узагальнених нормованих характеристик узагальненого магнітного параметра A та нормованого магнітного потоку G [13], які пов'язують компоненти сигналів ЕП з фізико-хімічними характеристиками зразків стічних вод.

Для універсальної функції перетворення $A=f(G)$, абсолютну похибку вимірювань можна розглянути як частинний диференціал функції, тобто з урахуванням [15-17], маємо

$$dA = \frac{\partial A}{\partial G} dG, \quad (1)$$

де $\frac{\partial A}{\partial G}$ – частинна похідна A по G , dG – диференціал G .

Відносний диференціал функції $A = f(G)$, з урахуванням [15-17], записується у вигляді

$$\frac{dA}{A} = \frac{1}{A} \cdot \frac{\partial A}{\partial G} G \frac{dG}{G}. \quad (2)$$

При відомому радіусі a_n скляної трубки (який дорівнює a рідини) і відомих значеннях частоти магнітного поля f , для питомого електричного опору λ зразка стічних вод, маємо

$$\frac{dA}{A} = \frac{da}{a} - \frac{d\lambda}{2\lambda} + \frac{df}{2f}, \quad (3)$$

де $\frac{da}{a}$; $\frac{d\lambda}{\lambda}$ і $\frac{df}{f}$ – відносні диференціали

інформативних параметрів досліджуваної моделі: ЕП→зразок стічних вод, тобто: радіуса a , питомого електричного опору λ і частоти магнітного поля f .

При цьому для схеми наведеної на рис 1, маємо

$$\frac{dG}{G} = \frac{dE_2}{E_2} - \frac{dE_{20}}{E_{20}}, \quad (4)$$

де dE_2 / E_2 та dE_{20} / E_{20} – відносні диференціали відповідних величин ЕРС ЕП зі зразками стічних вод.

З виразів (2), (3) і (4), отримаємо

$$\frac{da}{a} - \frac{d\lambda}{2\lambda} + \frac{df}{2f} = \frac{1}{A} \cdot \frac{\partial A}{\partial G} \cdot G \left(\frac{dE_2}{E_2} - \frac{dE_{20}}{E_{20}} \right). \quad (5)$$

Звідси випливає

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = 2 \frac{da}{a} + \frac{df}{f} - 2 \frac{\partial A}{\partial G} \cdot \frac{G}{A} \left(\frac{dE_2}{E_2} - \frac{dE_{20}}{E_{20}} \right). \quad (6)$$

На підставі наведеного вище, через абсолютний диференціал з урахуванням результатів робіт [15-17], можна записати формулу для визначення абсолютної похибки питомого електричного опору γ_λ зразка стічних вод

$$d\lambda = \lambda'_{t_0} dt_0 + \lambda'_\alpha d\alpha + \lambda'_t dt + \lambda'_{\lambda_0} d\lambda_0, \quad (7)$$

де "штрихи" означають частинні похідні функції λ стічних вод за аргументами, вказаними індексами: dt_0 ; $d\alpha$; dt і $d\lambda_0$ – диференціали t_0 , α , t і λ_0 .

Далі для оцінювання похибок двопараметрових вимірювань електричних та температурних параметрів зразків, з урахуванням [15-17], маємо:

$$\begin{aligned} \lambda'_{t_0} &= \left[\frac{\lambda_0(t-t_0)}{1+\alpha t_0} \right]' = \\ &= \frac{\alpha \lambda_0 [(-1) \cdot (1+\alpha t_0) - \alpha(t-t_0)]}{(1+\alpha t_0)^2} = \\ &= \frac{\alpha \lambda_0 (-1 - \alpha t_0 - \alpha t + \alpha t_0)}{(1+\alpha t_0)^2} = \\ &= -\alpha \lambda_0 \frac{1+\alpha t}{(1+\alpha t_0)^2}; \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \lambda'_\alpha &= \lambda(t-t_0) \left(\frac{\alpha}{1+\alpha t_0} \right)' = \\ &= \lambda_0(t-t_0) \left[\frac{(1+\alpha t_0) - \alpha t_0}{(1+\alpha t_0)^2} \right] = \end{aligned} \quad (9)$$

$$= \lambda_0(t-t_0) \frac{1+\alpha t_0 - \alpha t_0}{1+\alpha t_0} = \lambda_0 \frac{t-t_0}{1+\alpha t_0};$$

$$\lambda'_t = \frac{\alpha \lambda_0}{1+\alpha t_0}; \quad (10)$$

$$\lambda'_{\lambda_0} = 1 + \frac{\alpha(t-t_0)}{1+\alpha t_0} = \frac{1+\alpha t_0 + \alpha t - \alpha t_0}{1+\alpha t_0} = \frac{1+\alpha t}{1+\alpha t_0}. \quad (11)$$

Слід визначити, що наведені вище похідні функції багатьох змінних потрібно знаходити у контрольних точках, відповідно до досліджуваного діапазону температур зразків стічних вод, тобто у діапазоні $18 \leq t \leq 40$ °С.

Таким чином, для визначення відносної похибки питомого електричного опору зразків стічних вод $\frac{d\lambda}{\lambda}$, замінивши відносні диференціали на відповідні значення аргументів [15-17], маємо

$$\begin{aligned} \frac{\gamma \lambda}{\lambda} &= \frac{-\alpha \lambda_0 (1+\alpha t) t_0}{(1+\alpha t_0)^2 \lambda} \frac{\gamma t_0}{t_0} + \frac{\alpha \lambda_0 (t-t_0)}{\lambda (1+\alpha t_0)} \frac{\gamma \alpha}{\alpha} + \\ &+ \frac{\alpha \lambda_0 t}{(1+\alpha t_0) \lambda} \frac{\gamma t}{t} + \frac{\lambda_0 (1+\alpha t)}{(1+\alpha t_0) \lambda} \frac{\gamma \lambda_0}{\lambda_0}. \end{aligned} \quad (12)$$

Для спрощення формули розрахунку похибок функції багатьох змінних, позначимо коефіцієнти впливу наступним чином:

$$F_{t_1} = \frac{-\alpha \lambda_0 (1+\alpha t) t_0}{(1+\alpha t_0)^2 \lambda}; \quad (13)$$

$$J_\alpha = \frac{\alpha \lambda_0 (t-t_0)}{\lambda (1+\alpha t_0)}; \quad (14)$$

$$Z_t = \frac{\alpha \lambda_0 t}{(1+\alpha t_0) \lambda}; \quad (15)$$

$$Q_{\rho_1} = \frac{\lambda_0 (1+\alpha t)}{(1+\alpha t_0) \lambda}. \quad (16)$$

Прирівнявши (8) і (12) з урахуванням коефіцієнтів впливу, отримаємо:

$$\begin{aligned} F_{t_0} \frac{\gamma t_0}{t_0} + G_\alpha \frac{\gamma \alpha}{\alpha} + Z_t \frac{\gamma t}{t} + Q_{\lambda_0} \frac{\gamma \lambda_0}{\lambda_0} = \\ = \frac{2\gamma a}{a} + \frac{\gamma f}{f} - \frac{2\partial A}{\partial G} \left(\frac{\gamma E_2}{E_2} - \frac{\gamma E_{20}}{E_{20}} \right). \end{aligned} \quad (17)$$

З останнього виразу для температурної похибки, яка впливає на компоненти сигналів перетворювача, маємо

$$\frac{\gamma t}{t} = \frac{1}{B_t} \left[\frac{2da}{a} + \frac{df}{f} - F_{t_0} \frac{dt_1}{t_1} - G_\alpha \frac{d\alpha}{\alpha} - \left[-Q_{\lambda_0} \frac{d\lambda_0}{\lambda_0} - \frac{2\partial x}{\partial G} G \left(\frac{dE_2}{E_2} \right) \right] \right]. \quad (18)$$

Таким чином, в рамках поставленої наукової і практичної проблеми було досліджено похибки вимірювань компонентів сигналів електромагнітних перетворювачів, а також відносні похибки вимірювань електричних та температурних параметрів зразків стічних вод. Слід визначити, що при обробці даних багатопараметрових вимірювань широко застосовуються різні чисельні методи, які або пов'язані зі спрощеннями досліджуваних моделей і перетворенням вихідних співвідношень, або є допоміжними при реалізації методів визначення похибок фізико-хімічних параметрів зразків стічних вод. До них відносять, наприклад, методи наближення функції перетворення (мається на увазі наближення пов'язане із застосуванням поліномів або заміною при виконанні досліджень вихідної функції іншими простими функціями близькими до лінійних характеристик, тобто статечними функціями), а також методи вирішення систем рівнянь (близьких до лінійних).

Висновки

Таким чином, в рамках дослідження важливої науково-практичної проблеми застосування загальної теорії похибок вимірювань стосовно оцінювання похибок фізико-механічних параметрів зразків електролітичних рідин, розглянута методика визначення похибок спільних двопараметрових вимірювань електричних та температурних параметрів зразків кислих стічних вод виробництва фруктових соків, при реалізації двопараметрового електромагнітного метода на основі універсальних функцій перетворення трансформаторного ЕП. При цьому, обробка даних при електромагнітних вимірюваннях фізико-механічних параметрів зразків стічних вод, що контролюються, представляє собою заключний етап вимірювальної процедури, яка зводиться до важливого завдання: за виміряними компонентами сигналів ЕП зі зразками стічних вод, знаючи геометричні характеристики ЕП та отримані в результаті багатопараметрових вимірювань фізико-механічні параметри зразків стічних вод: визначають похибки вимірювань компонентів сигналів ЕП та нормованих величин, а також похибки параметрів досліджуваних зразків, тобто питомого електричного опору λ і температури γ . Слід визначити, що зміст та обсяг обробки даних можуть бути різні залежно від виду вимірювань параметрів зразків стічних вод, кількості знайдених параметрів та властивостей експериментальних даних, а також поставлених початкових вимог до точності багатопараметрових вимірювань параметрів зразків. При цьому завжди найважливішим завданням є визначення результату

вимірювань фізико-хімічних характеристик та похибок результату вимірювань відповідно до певного алгоритму, всі ці операції і становлять у цьому випадку обробку результатів вимірювань. За рахунок застосування співвідношень, що описують точнісні характеристики багатопараметрових перетворювачів, визначено похибки вимірювань компонентів сигналів ЕП на основі оцінювання характеристик функції багатьох змінних. Науковою новизною роботи є дослідження методу оцінювання похибок сумісних вимірювань функції багатьох змінних, тобто функції перетворення, яка виражена залежністю нормованих характеристик перетворювача від важливих інформативних параметрів електролітичних рідин (до яких відносять харчові продукти та зразки стічних вод харчових виробництв). Практичне значення роботи полягає у тому, що визначення похибок сумісних вимірювань фізико-хімічних параметрів зразків стічних вод надає змогу встановлювати раціональні режими роботи багатопараметрових ЕП, підвищити вірогідність контролю фізико-хімічних характеристик зразків стічних вод та суттєво підвищити якість управління процесами очищення електролітичних рідин (у тому числі стічних вод практично будь яких харчових виробництв) за рахунок вибору раціональних методів очищення на основі даних, отриманих за допомогою ЕП.

Перспективи подальших досліджень в цієї області полягають в створенні повністю автоматизованих систем багатопараметрового вимірювального контролю параметрів стічних вод харчових та переробних виробництв на основі занурюваних ЕП.

Список літератури

1. Бабак В.П., Масвський С.М., Щербак Л.М. Основи побудови систем аналізу сигналів у неруйнівному контролі: навч. посіб. Київ: Либідь, 1993. 194 с.
2. Хандецький В.С., Бабак В.П. Обробка сигналів. Київ: «Либідь», 1999. 495 с.
3. Куц Ю.В. Статистична фазометрія / Ю.В. Куц, Л.М. Щербак // Тернопіль: Тернопільський державний університет ім. І. Пулюя, 2009. 383 с.
4. Лисенко Ю.Ю. Застосування накладних перетворювачів в імпульсному вихрострумовому контролі / Ю.Ю. Лисенко, Ю.В. Куц, А.Г. Протасов, О.Л. Дугін // Вісник НТУУ «КПІ». Серія приладобудування. Київ, 2016. Вип. 51. С. 58–63.
5. Arjun V., Sasi B., Purna B., Rao C., Mukhopadhyay C.K., Jayakumar T. Optimisation of pulsed eddy current probe for detection of sub-surface defects in stainless steel plates, *Sensors and Actuators A: Physical* 226 (2015). P. 69–75.
6. D. Zhou, J. Wang, Y. He, D. Chen, K. Li, Influence of metallic shields on pulsed eddy current sensor for ferromagnetic materials defect detection,

Sensors and Actuators A: Physical 248 (2016). P. 162–167.

7. Yong Lia, Bei Yana Wenjia, Lia Haoqing Jinga, Zhenmao Chena DaLib Pulse-modulation eddy current probes for imaging of external corrosion in nonmagnetic pipes NDT & E International Volume 88, June 2017, P. 51–58.

8. Обшта А.Ф. Проблема модифікації діагностичної моделі на основі розв'язку оберненої задачі з використанням вимірних даних. НАН України. Збірник наукових праць. Інститут проблем моделювання в енергетиці ім. Г.Є. Пухова. Київ, 2004. Вип. 27. С. 63–67.

9. Безвесильна О.М., Киричук Ю.В. Високоточний вимірювач кутів. Київ: Журнал ММІ. НТУУ «КПІ», 2004. №41. С. 210–212.

10. Обшта А.Ф., Стащук М.Г., Горопацький В.Г. Математична модель оцінки взаємовпливу робочих середовищ, конструкцій та елементів давачів при фізико-хімічних вимірюваннях. Вісник НУ “Львівська політехніка” Комп'ютерні системи проектування. Теорія і практика. Львів, 2004. № 522. С. 186–192.

11. Колесников А.О., Замула М.А. Неруйнівні методи контролю процесів тужавлення і твердіння будівельних композиційних матеріалів із крупним наповнювачем. Технічні науки та технології, (2 (32)), 2023. С. 397–406. DOI: 10.25140/2411-5363-2023-2(32)-397-406.

12. Куц Ю.В. Застосування перетворення Гільберта для аналізу сигналів автоматизованого вихрострумовеого контролю. Частина 1. Теоретичні аспекти використання перетворення Гільберта у вихрострумовеому контролі / Ю.В. Куц, В.М. Учанін, Ю.Ю. Лисенко, О.Е. Левченко // Технічна діагностика і неруйнівний контроль. – 2021. – №3. – С. 7–13. DOI: 10.37434/tdnk2021.03.01

13. Лисенко Ю.Ю. Імпульсний вихрострумовеий контроль із застосуванням багатоелементних перетворювачів / Лисенко Ю.Ю., Куц Ю.В., Левченко О.Е. // XXI Міжнародна науково-технічна конференція “Приладобудування: стан і перспективи”, 17 – 18 травня 2022 р., Київ, Україна : збірник матеріалів конференції. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – С. 207–209. <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/49486>.

14. Маєвський С.М. Фазовимірювальні системи неруйнівного контролю [Електронний ресурс]: навчальний посібник. КПІ ім. Ігоря Сікорського. Електронні текстові дані (1 файл: 3,46 Мбайт). Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. 288 с.

15. Сидоренко Ю.В. Параметрична інтерполяційна функція Гауса / Ю.В. Сидоренко // Комп'ютерне моделювання в хімії і технологіях та системах сталого розвитку (КМХТ-2014): збірник наукових статей IV Міжнародної науково-практичної конференції. Київ: НТУУ «КПІ», 2014. С. 67–73.

16. Корогод Г.О. Підвищення вірогідності вимірювального контролю температури розплаву скла / Г.О. Корогод // Вимірювальна та обчислювальна

техніка в технологічних процесах (ВОТТП_15_2015): матеріали XV Міжнародна науково-технічна конференції, Одеса (Затока), 10-14 вересня 2015 р. Одеса–Хмельницький: ХНУ, 2015. С. 41–42.

17. Чинков В.М. Основи метрології та вимірювальної техніки / Навч. посіб. / Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». Харків: НТУ «ХПІ», 2005. 524 с.

References (transliterated)

1. Babak V.P., Mayevs'kyu S.M., Shcherbak L.M. Osnovy pobudovy system analizu syhnaliv u neruynivnomu kontroli: navch. posib. Kyiv: Lybid', 1993. 194 s.

2. Khandets'kyu V.S., Babak V.P. Obrobka syhnaliv. Kyiv: «Lybid'», 1999. 495 s.

3. Kuts YU.V. Statystychna fazometriya / YU.V. Kuts, L.M. Shcherbak // Ternopil': Ternopil's'kyu derzhavnyy universytet im. I. Pulyuya, 2009. 383 s.

4. Lysenko YU.YU. Zastosuvannya nakladnykh peretvoryuvachiv v impul'snomu vykhrostrumovomu kontroli / Yu.Yu. Lysenko, YU.V. Kuts, A.H. Protasov, O.L. Duhin // Visnyk NTUU «KPI». Seriya prykladobuduvannya. Kyiv, 2016. Vyp. 51. S. 58–63.

5. Arjun V., Sasi B., Purna B., Rao C., Mukhopadhyay C.K., Jayakumar T. Optimisation of pulsed eddy current probe for detection of sub-surface defects in stainless steel plates, Sensors and Actuators A: Physical 226 (2015). P. 69–75.

6. D. Zhou, J. Wang, Y. He, D. Chen, K. Li, Influence of metallic shields on pulsed eddy current sensor for ferromagnetic materials defect detection, Sensors and Actuators A: Physical 248 (2016). P. 162–167.

7. Yong Lia, Bei Yana Wenjia, Lia Haoqing Jinga, Zhenmao Chena DaLib Pulse-modulation eddy current probes for imaging of external corrosion in nonmagnetic pipes NDT & E International Volume 88, June 2017, P. 51–58.

8. Obshta A.F. Problema modyfikatsiyi diahnostychnoyi modeli na osnovi rozv'yazku obrnenoyi zadachi z vykorystannyam vymiryanykh danykh. NAN Ukrainy. Zbirnyk naukovykh prats'. Instytut problem modelyuvannya v enerhetytsi im. H.YE. Pukhova. Kyiv, 2004. Vyp. 27. S. 63–67.

9. Bezvesyl'na O.M., Kyrychuk Yu.V. Vysokotochnyy vymiryuvach kutiv. Kyiv: Zhurnal MMI. NTUU "KPI", 2004. №41. S.210–212.

10. Obshta A. F., Stashchuk M. H., Horopats'kyu V. H. Matematychna model' otsinky vzayemovplyvu robochyykh seredovyshch, konstruktsiy ta elementiv davachiv pry fizyko-khimichnykh vymiryuvannyakh. Visnyk NU “L'vivs'ka politekhnika” Komp'yuterni systemy proektuvannya. Teoriya i praktyka. L'viv, 2004. № 522. S. 186–192.

11. Kolesnykov A.O., Zamula M.A. Neruynivni metody kontrolyu protsesiv tuzhavlennya i tverdinnya budivel'nykh kompozytsiynykh materialiv iz krupnym

napovnyuvachem. Tekhnichni nauky ta tekhnolohiyi, (2 (32)), 2023. S. 397–406. DOI: 10.25140/2411-5363-2023-2(32)-397-406.

12. Kuts Yu. V. Zastosuvannya peretvorennya Hil'berta dlya analizu syhnaliv avtomatyzovanoho vykhrostrumovoho kontrolyu. Chastyna 1. Teoretychni aspekty vykorystannya peretvorennya Hil'berta u vykhrostrumovomu kontroli / YU.V. Kuts, V.M. Uchanin, YU.YU. Lysenko, O.E. Levchenko // Tekhnichna diahnostyka i neruynivnyy kontrol'. – 2021. – №3. – S. 7–13. DOI: 10.37434/tdnk2021.03.01

13. Lysenko Yu.Yu. Impul'snyy vykhrostrumovyy kontrol' iz zastosuvannyam bahatoelementnykh peretvoryuvachiv / Lysenko YU.YU., Kuts YU.V., Levchenko O.E. // XKHI Mizhnarodna naukovo-tekhnichna konferentsiya "Pryladobuduvannya: stan i perspektyvy", 17 – 18 travnya 2022 r., Kyiv, Ukrayina : zbirnyk materialiv konferentsiyi. – Kyiv : KPI im. Ihorya Sikors'koho, 2022. – S. 207–209. <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/49486>.

14. Mayevs'kyi S.M. Fazovymiryval'ni systemy neruynivnoho kontrolyu [Elektronnyy resurs]: navchal'nyy posibnyk. KPI im. Ihorya Sikors'koho. Elektronni tekstovi dani (1 fayl: 3,46 Mbayt). Kyiv: KPI im. Ihorya Sikors'kohMayevs'kyi S.M.

Fazovymiryval'ni systemy neruynivnoho kontrolyu [Elektronnyy resurs]: navchal'nyy posibnyk. KPI im. Ihorya Sikors'koho. Elektronni tekstovi dani (1 fayl: 3,46 Mbayt). Kyiv: KPI im. Ihorya Sikors'koho, 2018. 288 s.

15. Sydorenko YU.V. Parametrychna interpolyatsiyina funktsiya Hausa / YU.V. Sydorenko // Komp'yuterne modelyuvannya v khimiyi i tekhnolohiyakh ta systemakh staloho rozvytku (KMKHT-2014): zbirnyk naukovykh statey IV Mizhnarodnoyi naukovo-praktychnoyi konferentsiyi. Kyiv: NTUU «KPI», 2014. S. 67–73.

16. Korohod H.O. Pidvyshchennya virohidnosti vymiryval'noho kontrolyu temperatury rozplavu skla / H.O. Korohod // Vymiryval'na ta obchyslyval'na tekhnika v tekhnolohichnykh protsesakh (VOTTP_15 2015): materialy XV Mizhnarodna naukovo-tekhnichna konferentsiyi, Odesa (Zatoka), 10-14 veresnya 2015 r. Odesa–Khmel'nyts'kyi: KHNU, 2015. S. 41–42.

17. Chynkov V.M. Osnovy metrolohiyi ta vymiryval'noyi tekhniky / Navch. posib. / Natsional'nyy tekhnichnyy universytet "Kharkiv's'kyi politekhnichnyy instytut", Kharkiv: NTU "KHPI", 2005. 524 s.

Відомості про авторів / About the Authors

Нечипоренко Дмитро Ігорович (Nechyporenko Dmytro) – кандидат технічних наук, доцент кафедри хімічної техніки та промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5570-1061>, e-mail: Dmytro.Nechyporenko@khi.edu.ua

Новожилова Тетяна Борисівна (Novozhylova Tetiana) – доцент кафедри хімічної техніки та промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2551-6954>, e-mail: Tetiana.Novozhylova@khi.edu.ua

Себко Кіріл Вадимович (Sebko Kiril) – магістр кафедри хімічної техніки та промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8451-062X>, e-mail: proff935@gmail.com

Здоренко Олексій Валерійович (Zdorenko Oleksii) – магістр кафедри хімічної техніки та промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-2694-1917>, e-mail: alz123@meta.ua

О. Й. МІХЕДЬКІНА, Г. І. ЛАРИНА, О. В. ЦИГАНКОВ

ОСОБЛИВОСТІ РОЗКРИТТЯ ЦИКЛУ В *gem*-ДИГАЛОГЕНЦИКЛОПРОПІЛПОХІДНИХ ТІОАНІЗОЛУ В СИСТЕМІ $\text{CuSO}_4/\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$

Наведено результати досліджень розкриття циклопропанового кільця в 2,2-дихлор(дибром)циклопропілметил(феніл)сульфідах під дією Купрум сульфату в водному диметилформаміді. Показано, що за цих умов при нагріванні за температури 100-105 °С протягом 10-11 годин утворюються суміші трьох ізомерних хлор(бром)-алілових спиртів. Співвідношення цих спиртів визначені співставленням інтегральних інтенсивностей сигналів протонів в спектрах ЯМР ^1H та інтегральних інтенсивностей хроматограм і приблизно складає 3,54:3,15: 1 для дихлоро- та 5,1:3,9:1 для дибромоциклопропілпохідних. Будову ізомерних спиртів доведено за результатами аналізу спектрів ЯМР ^1H та фрагментації в мас-спектрах.

При дії іону Cu(II)^+ за тих же умов на продукти окиснення сульфідів 2,2-дихлоро- та 2,2-дибромоциклопропілметилфенілсульфонів розкриття циклу за даними тонкошарової хроматографії не спостерігали. При досягненні температури вище 150 °С відбувається осмолення відповідних сульфонів.

Проаналізовано вплив природи галогену на регіоселективність реакції. Вірогідний механізм реакції, який передбачає утворення алільного катіону як ключового проміжного продукту. Отримані результати розширюють уявлення про реакційну здатність *gem*-дигалогенциклопропанів та відкривають нові перспективи для синтезу функціоналізованих органічних сполук, зокрема, потенційних біологічно активних. Виявлено, що заміна фенілтіо-замісника на фенілсульфонільний істотно знижує реакційну здатність циклопропанового кільця.

Ключові слова: *gem*-дихлор(дибром)циклопропілпохідні тіоанізолу, ізомерні хлор(бром)алілові спирти, розкриття тричленного циклу під дією іонів Cu(II)^+ , сольволиз алільних карбокатионів.

О. І. MIKHEDKINA, H. I. LARINA, A. V. TSYGANKOV

FEATURES OF CYCLE OPENING IN THE *gem*-DIHALOGENCYCLOPROPYL DERIVATIVES OF THIOANISOLE IN THE SYSTEM $\text{CuSO}_4/\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$

The results of studies on the cleavage of the cyclopropane ring in 2,2-dichloro- and 2,2-dibromocyclopropylmethyl(phenyl)sulfides under the action of copper sulfate in aqueous dimethylformamide are presented. It is shown that under these conditions, when heated at 100-105 °C for 10-11 hours, mixtures of three isomeric chloro(bromo)-allyl alcohols are formed. The ratios of these alcohols were determined by comparing the integral intensities of the proton signals in the ^1H NMR spectra and the integral intensities of the chromatograms and are approximately 3.54:3.15:1 for dichloro- and 5.1:3.9:1 for dibromocyclopropyl derivatives. The structure of the isomeric alcohols was proved by the results of NMR ^1H analysis and fragmentation in the mass spectra.

Under the same conditions, the action of Cu(II)^+ ion on the oxidation products of 2,2-dichloro- and 2,2-dibromocyclopropylmethylphenylsulfonil sulfides did not show ring cleavage according to thin layer chromatography. When the temperature reaches above 150 °C, the corresponding sulfones are charred.

The influence of the nature of the halogen on the regioselectivity of the reaction was analyzed. A likely reaction mechanism involves the formation of an allylic cation as a key intermediate. The obtained results expand the understanding of the reactivity of *gem*-dihalogencyclopropanes and open new perspectives for the synthesis of functionalized organic compounds, in particular, potential biologically active ones. It was found that replacing the phenylthio substituent with a phenylsulfonyl one significantly reduces the reactivity of the cyclopropane ring.

Keywords: *gem*-dichloro(dibromo)cyclopropyl derivatives of thioanisole, isomeric chloro(bromo)allyl alcohols, opening of the three-membered cycle under the action of Cu(II)^+ ions, solvolysis of allylic carbocations.

Вступ. *Gem*-дигалогенциклопропани мають широке застосування в органічному синтезі. Важливою особливістю їх є те, що хоча вони є деформаційно напруженими органічними молекулами, при цьому вони мають достатню кінетичну стабільність і їх можна проводити через багатостадійні послідовні реакції. Але найважливішим в хімії циклопропану є циклопропіл-алільні перетворення циклопропіл-галогенідів. Реакції розкриття циклу в *gem*-дигалогенциклопропанах широко вивчаються з метою отримання нових синтонів для синтезу малодоступних природних сполук складних структур [1–3]. Більшість цих реакцій відбувається як елімінування галогенідного аніону з утворенням алільного катіону та синхронне розкриття циклопропанового кільця [4] (див. рис. № 1). Подальша доля цього інтермедіату залежить від умов, за яких він утворюється. Якщо середовище лужне, то відбувається депротонування катіону і утворюються дієни, що здатні вступати в подальші реакції циклопрієднання.

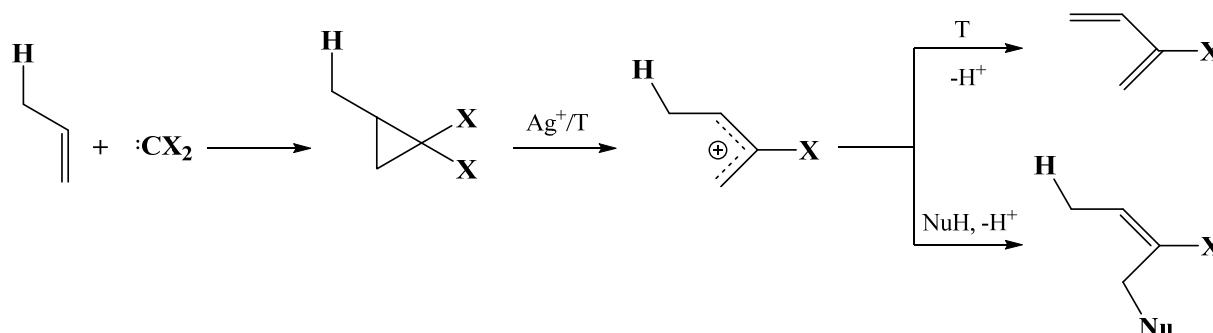
Якщо ж до реакційної суміші додати нуклеофіл, то відбувається захоплення катіоном нуклеофілу і утворюються алільні системи. В тому випадку, коли генеруються несиметричні катіони, то тоді можливе утворення сумішей регіоізомерних продуктів захоплення.

В якості реагентів, що сприяють розкриттю тричленного циклу, використовують алкоголяти лужних металів [5], метиллітій [6], вторинні аміни [7]. При цьому залежно від умов реакції та будови вихідного галогенциклопропану утворюються алени, ортоестери, ненасичені кислоти, естери, аміді.

Часто розкриття тричленного циклу в *gem*-дигалогенциклопропанах проводять за допомогою кислот Льюїса. Так у присутності таких сполук як AlCl_3 та FeCl_3 *gem*-дихлорциклопропани утворюють хлоралільні катіони, здатні вступати з ароматичними вуглеводнями в реакції алкілування за Фріделем-Крафтсом [8]. У той же час галогеналільний катіон, утворений у присутності солей срібла, може бути захоплений аніоном нуклеофільного розчинника

(вода, метанол, оцтова кислота), перетворюючись на галогеналілові спирти [9-10], етери [11] або, як у разі

застосування ацетату срібла в оцтовій кислоті, естери [12-14].

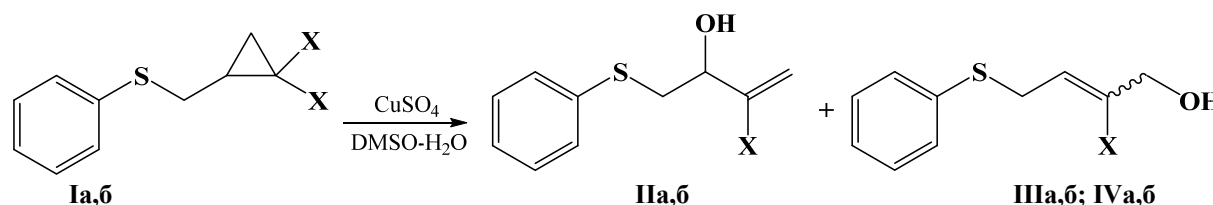


X = Cl або Br

Рисунок 1 – Схема утворення алільного карбокатиону і його трансформація в дієнову та алільну структури

Також відомо [5-15], що деякі *гем*-дигалогеналкілциклопропани зазнають розкриття тричленного циклу не тільки у присутності іонів срібла, а й під впливом міді та її солей з утворенням галогеналілових спиртів. Аналіз свідчить про те, що циклопропіл-алільні перетворення є потужними інструментами в синтезі органічних сполук широкого асортименту, включаючи складні або сильно напружені карбо- та гетероциклічні структури, в тому числі алкалоїди, терпеноїди, тощо [18].

Результати та обговорення. Розкриття циклу у присутності іонів срібла та міді у сульфідах, що мають в структурі *гем*-дигалогенциклопропільний фрагмент не вивчалось (не описано) раніше. Тому, продовжуючи дослідження з вивчення реакційної здатності синтезованих нами сульфідів [19], ми здійснили розкриття тричленного циклу в 2,2-дибромо- і 2,2-дихлороциклопропілметил(феніл)-сульфідах **Ia, б** у присутності купрум сульфату в середовищі водного диметилсульфоксиду (ДМСО) (див. рис. № 2).

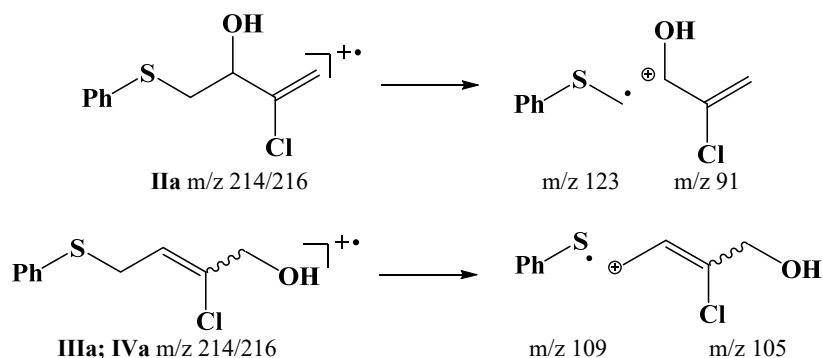


X = Cl (а); Br (б)

Рисунок 2 –Схема синтезу ізомерних галогеналілових спиртів **IIa, б – IVa, б**

Реакції проводилися при температурі (100-105) °С і при мольному співвідношенні реагентів дигалогенциклопропан:CuSO₄·5H₂O:ДМСО:H₂O, що дорівнює 1:1:10:14. Закінчення реакції контролювалося за допомогою тонкошарової хроматографії за зникненням плям вихідних сполук. Після відповідної обробки реакційних мас в обох випадках виділено малорухливі в'язкі рідини з виходами 46 % та 53 % для сполук **Ia** та **Iб** відповідно. Після проведення хромато-мас спектральних досліджень було встановлено, що кожна з виділених сумішей містить три ізомерні сполуки. Усі вони характеризуються низькоінтенсивними піками однаковими за масою молекулярних іонів для кожної

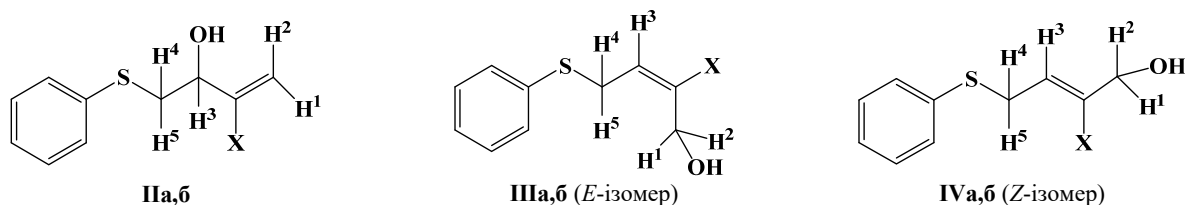
суміші (див. табл. № 1). За напрямком фрагментації та за передбачуваним механізмом згідно [15-17], цими сполуками є алілові спирти **IIa-IVa** та **IIб-IVб**. Основний напрямок фрагментації молекулярного іона для сполуки **IIa** – розрив зв'язку C(3)-C(4) з утворенням частинки з m/z 123, яка в спектрі має найбільшу інтенсивність та частинки з m/z 91. У той же час для сполук **IIIa** та **IVa** спостерігається інша картина фрагментації. Найбільшу інтенсивність у спектрі має частинка з m/z 109, що відповідає утворенню стійкого алільного катиону [M-105]⁺ (див. рис. № 3). Аналогічна фрагментація спостерігається для сполук **IIб-IVб**

Рисунок 3 – Схема фрагментації молекулярних йонів в мас-спектрах сполук **IIa-IVa**

Для того, щоб довести будову продуктів реакції розкриття тричленного циклу в сполуках **Ia,б**, ми розділили виділені суміші хроматографією на колонці і проаналізували їх за допомогою спектроскопії ЯМР ^1H .

Так, у спектрах ЯМР ^1H сполук **IIa-IVa** фіксуються сигнали всіх протонів (див. табл. № 1). У спектрі сполуки **IIa** спостерігаються сигнали гемінальних протонів H^1 , H^2 у вигляді двох дублетів в області 5,37 м.д. 5,56 м.д. з константами спин-спінової взаємодії (КССВ) 1,4 Гц, що свідчить про наявність термінального подвійного зв'язку, сигнал протону гідроксильної групи в області 5,95 м.д., а також мультиплет при 3,0-3,24 м.д. належить магнітно-нееквівалентним протонам H^4 і H^5 . Подібні сигнали фіксуються у спектрі сполуки **IIб**. Наявність подвійного зв'язку з чотирма різними замісниками передбачає існування двох геометричних *E*-і *Z*-

ізомерів. За відомим методом [20], що дозволяє з'ясувати тип одержаного ізомеру, ми здійснили обчислення хімічних зсувів протонів олефінового ряду. Розрахунок хімічних зсувів для протону H^3 дав такі значення: $\delta(\text{H}^3)$ 5,95 м.д., $\delta(\text{H}^3)$ 5,82 м.д. для Cl-заміщеного та $\delta(\text{H}^3)$ 6,14 м.д., $\delta(\text{H}^3)$ 6,34 м.д. для Br-заміщеного. Порівняння отриманих величин із даними спектрів ЯМР ^1H дозволило віднести структури **IIIa,б** до *E*-ізомерів, а структури **IVa,б** до *Z*-ізомерів. У спектрі сполуки **IIIa** (*E*-ізомер) є триплет в області 6,0 м.д., що належить протону H^3 . Для сполуки **IVa** (*Z*-ізомер) спостерігається триплет для протону H^3 при 5,93 м.д. з КССВ 7,0 Гц. Розраховані величини хімічних зсувів для сполук **IIIб** і **IVб** теж підтверджують припущення, що зроблене на основі аналізу спектрів цих сполук.

Таблиця 1 – ЯМР ^1H спектри, δ , м.д., J , Гц та мас-спектри, m/z (I , %) сполук **IIa,б – IVa,б**

	H^1, H^2	H^3	H^4, H^5	$\text{H}_{\text{аромат}}$	ОН	m/z (I , %)
IIa	5,37 д ($J = 1,4$) 5,56 д ($J = 1,4$)	4,23 д.д. ($J = 6,0, 11,6$)	3,0-3,24 м	7,12-7,4 м	5,95 д ($J = 5,3$)	216 (5), 214 (5), 186 (10), 123 (100), 109 (10), 91 (5), 77 (15)
IIIa	3,98 д ($J = 5,7$)	6,0 т ($J = 7,3$)	3,77 д.д. ($J = 1,0, 7,3$)	7,16-7,49 м	5,51 т ($J = 5,7$)	216 (5), 214 (15), 161 (5), 147 (5), 109 (100), 106 (10) 105 (25), 77 (20)
IVa	3,93 с	5,93 т ($J = 7,0$)	3,66 д ($J = 7,3$)	7,12-7,53 м	- *	214 (5), 197 (45), 161 (50), 147 (5), 135 (30), 129 (5), 109 (100), 91 (5), 77 (10)
IIб	5,61 д ($J = 1,7$) 5,99 д ($J = 1,7$)	4,15 д.д. ($J = 5,8, 11,5$)	2,97-3,24 м	7,11-7,50 м	5,97 д ($J = 4,5$)	260 (7), 258 (5), 232 (5), 179 (25), 151 (5), 135 (5), 123 (100), 109 (15), 91 (5), 77 (25)
IIIб	3,98 с	6,09 т ($J = 7,1$)	3,76 д.д. ($J = 0,9, 7,3$)	7,07-7,4 м	- *	260 (3), 258 (5), 179 (5), 149 (25), 137 (5), 123 (15), 110 (100), 84 (5), 77 (20)
IVб	4,03 с	6,21 т ($J = 7,3$)	3,61 д ($J = 7,3$)	7,15-7,46 м	- *	260 (5), 258 (5), 148 (25), 123 (5), 110 (100), 84 (5), 77 (20)

*Сигнали протонів гідроксильних груп не фіксуються через дейтерообмін.

Слід зазначити, що заміна фенілтіо-замісника у сполуках **Ia,б** на фенілсульфонільний дезактивує циклопропанове кільце. Відповідні 2,2-дихлоро-(дибromo)циклопропілметилфенілсульфони навіть при тривалому нагріванні при (100-105) °С не розкривають тричленного циклу і виділяються з реакційної суміші в незміненому вигляді. При вищих температурах (приблизно 150 °С) відбувається осмолення реакційних мас.

Висновки. Таким чином порівняння даних ЯМР ¹H і мас-спектрів дозволило зробити висновок, що продуктами реакції розкриття тричленного циклу сполук **Ia,б** є ізомерні алільні спирти. Отже, реакція гемінальних дигалогенциклопропанів під дією купрум сульфату протікає найвірогідніше через утворення стабільного алільного катіону, який надалі захоплює гідроксильний аніон з утворенням відповідного спирту.

Порівнянням інтегральних інтенсивностей сигналів протонів у спектрах ЯМР ¹H сумішей та інтегральних інтенсивностей хроматограм відповідних сумішей ми визначили приблизне співвідношення ізомерних алільових спиртів і вони склали **IIa:IIIa:IVa** / 3,54:3,15:1 і **IIб:IIIб:IVб** / 5.1:3,9:1.

Експериментальна частина. Спектри ЯМР ¹H зареєстровані на приладі Varian Mercury VX-200 із робочою частотою 200 МГц у ДМСО-d₆, внутрішній стандарт – ТМС. Хід реакції та чистоту виділених продуктів контролювали за допомогою тонкошарової хроматографії на пластинках Silufol UV-254, елюент – гексан-ацетон, 4:1, проявник – пари йоду у вологій камері. Суміші продуктів аналізувалися на хромато-мас спектрометрі GC-Column-CP-Sil 5CB, MS-Varian 1200L з енергією іонізуючого випромінювання 70 еВ. Розділення отриманих сумішей проводилося на колонці d=0,09 м, L=0,8 м, елюент – гексан-ацетон, 8:1, силікагель для хроматографії 100/250.

Вихідні сполуки (**Ia,б**) були синтезовані за розробленою нами раніше методикою [19].

Одержання 3-галоген-1-(фенілтіо)бут-3-ен-2-олів (IIa,б) та 2-галоген-4-(фенілтіо)бут-2-ен-1-олів (IIIa,б, IVa,б) (загальна методика). До розчину 0,001 моль CuSO₄·5H₂O в 0,73 мл (0,01 моль) ДМСО і 0,25 мл (0,015 моль) води додають 0,001 моль відповідного дигалогенциклопропану. Реакційну масу перемішують при температурі 100-105 °С протягом 10-11 годин. Хід реакції контролюють методом ТІХХ. Після охолодження реакційну масу розбавляють водою (10 мл) та екстрагують етером (2×2 мл). Етерний шар висушують над Na₂SO₄ і після відгону розчинника виділяють суміш галогеналільових спиртів у вигляді в'язкої малорухливої рідини. Вихід сирої суміші сполук **IIa-IVa** склав 0,18 г (46 %) і суміші **IIб-IVб** - 0,21 г (53%), відповідно.

Отримані суміші були розділені за допомогою колоночної хроматографії та охарактеризовані за допомогою спектрів ЯМР ¹H та мас-спектрометрії.

Список літератури

- Fedorynski M. Syntheses of *gem*-Dihalocyclopropanes and Their Use in Organic Synthesis. *Chemical Reviews*. 2003. Vol. 103. No. 4. Pp. 1099-1132. doi: 10.1021/cr0100087.
- Nair V. Formation and Further Transformations of 1,1-Dihalocyclopropanes. *Comprehensive Organic Synthesis*. Oxford: Pergamon press, 1991. Pp. 999-1029. doi: 10.1016/B978-0-08-052349-1.00114-1.
- Ebner Ch., Carreira E.V. Cyclopropanation Strategies in Recent Total Syntheses. *Chemical Reviews*. 2017. Vol. 117. No. 18. Pp. 11651-11679. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00798.
- Banwell M.G., Lehmann A.L., Menon R.S., Willis A.C. New methods for the synthesis of certain alkaloids and terpenoids. *Pure and Applied Chemistry*. 2011. Vol. 83. No. 3. Pp. 411-423. doi: 10.1351/PAC-CON-10-10-21
- Jendrala H., Cyclopropyl to Allyl Rearrangement. *Houben-Weyl Methods of Organic Chemistry*. Vol. E 17 c. Stuttgart: Thieme, 1997. P. 2313.
- Arct J., Skattebol L. Chemistry of *gem*-Dihalocyclopropanes. XVIII. Reactions of *gem*-Dibromocyclopropylmethyl Sulfides with Methylolithium. *Acta Chemica Scandinavica*. Ser. B. 1982. Vol. 36. No. 9. Pp. 593-598. doi: 10.3891/acta.chem.scand.36b-0593.
- Tishchenko I.G., Kulinkovich O.G., Masalov N.V. *N,N*-Dialkyl-4-oxoalkanamides from *gem*-Dichlorocyclopropyl Ketones. *Synthesis*. 1982. Iss. 4. Pp. 268-270. doi: 10.1055/s-1982-29773.
- Tanabe Y., Wakimura K., Nishii Y., Muroya Y. Synthesis of 2,5-Diaryl-3-halofurans via Regioselective Ring Cleavage of Aryl 3-Aryl-2,2-dihalocyclopropyl Ketones. *Synthesis*. 1996. Iss. 3. Pp. 388-392. doi: 10.1055/s-1996-4218.
- Skell P.S., Sandler S.R. Reactions of 1,1-dihalocyclopropanes with electrophilic reagents. Synthetic route for inserting a carbon atom between the atoms of a double bond. *Journal of the American Chemical Society*. 1958. Vol. 80. Iss. 8. Pp. 2024-2025. doi: 10.1021/ja01541a070.
- Le Van Chau, Schlosser M. Silberion-induzierte Ringöffnung von Chlorofluorocyclopropanen. *Synthesis*. 1974. Iss. 2. Pp. 115-116. doi: 10.1055/s-1974-23251.
- Baird M.S., Hussain H.H. *Journal of Chemical Research. Synopses*. 1988. Iss. 9. P. 292
- Sandler S.R. Reactions of *gem*-Dihalocyclopropanes with Electrophilic Reagent. Formation of Allyl Derivatives and/ or Dienes. *The Journal of Organic Chemistry*. 1967. Vol. 32. Iss. 12. Pp. 3876-3881. doi: 10.1021/jo01287a035.
- Banwell M.G., Reum M.E. *Advances in Strain in Organic Chemistry*. London: JAI Press, 1991. Vol. 1. P. 19.
- Kenney H.E., Kamanowsky D., Cook L.L., Wrigley A.N. Preparation and etherification reaction of fatty dichlorocyclopropanes. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 1964. Vol. 41. Iss. 1. Pp. 82-85. doi: 10.1007/BF02661913.
- Nozaki H., Shirafuji T., Yamamoto Y. Dehalogenation of Organic Halides by means of Copper(I) Chloride in Dimethyl Sulphoxide. *Tetrahedron*. 1969. Vol. 25. Iss. 16. Pp. 3461-3467. doi: 10.1016/S0040-4020(01)82880-5.
- Novikov M.A., Volchkov N.V., Lipkind M.B., Nefedov O.M. Copper(I)-catalyzed solvolysis of *gem*-chlorofluoro- and *gem*-bromofluorocyclopropanes. Preparation of 2-fluoroallylic ethers, esters and alcohols. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2015. Vol. 180. Pp. 131-143. doi: 10.1016/j.jfluchem.2015.09.001.
- Korneva O.S., Nefedov O.M., Preparation of allyl alcohols from monohalo- and *gem*-dihalobutylcyclopropanes in the presence of copper and its salts. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*. 1991. Vol. 40. Iss. 11. Pp. 2194-2196. doi: 10.1007/bf00961036.
- Banwell M.G., Beck D.A., Stanislawski P.C., Sydnes M.O., Taylor R.M. Pyrroles and *gem*-Lihalocyclopropanes as Building Blocks for Alkaloid Synthesis. *Current Organic Chemistry*. 2005. Vol. 9. Iss. 15. Pp. 1589-1600. doi: 10.2174/138527205774370469.
- Mikhed'kina E.I., Nedel'ko P.V., Prezhdo V.V. Synthesis of Sulfides by Reactions of 1,1-dichloro-2-chloro-methylcyclopropane with S-Nucleophiles. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2005. Vol. 41. Iss. 3. Pp. 370-375. doi: 10.1007/s11178-005-0172-4.
- Aksenov V.S., Terent'eva G.A., Savinykh Yu.V. Nucleophilic Substitution Reactions of Cyclopropane Derivatives. *Russian Chemical Reviews*. 1980. Vol. 49. No. 6. Pp. 549-557. doi: 10.1070/rc1980v049n06abeh002487.

21. Gordon A., Ford R. *The Chemist's companion: A Handbook of Practical Data, Techniques and References*. New York: Wiley. 1972. 537 p.

22. Günther H. *NMR Spectroscopy: Basic Principles, Concepts, and Applications in Chemistry*, Third Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2013. 734 p.

23. Richards S.A. and Hollerton J.C. *Essential Practical NMR for Organic Chemistry*, Second Edition. John Wiley & Sons Ltd. 2023. 273 p.

References (transliterated)

1. Fedorynski M. Syntheses of *gem*-Dihalocyclopropanes and Their Use in Organic Synthesis. *Chemical Reviews*. 2003. Vol. 103. No. 4. Pp. 1099-1132. doi: 10.1021/cr0100087.
2. Nair V. Formation and Further Transformations of 1,1-Dihalocyclopropanes. *Comprehensive Organic Synthesis*. Oxford: Pergamon press, 1991. Pp. 999-1029. doi: 10.1016/B978-0-08-052349-1.00114-1.
3. Ebner Ch., Carreira E.V. Cyclopropanation Strategies in Recent Total Syntheses. *Chemical Reviews*. 2017. Vol. 117. No. 18. Pp. 11651-11679. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00798.
4. Banwell M.G., Lehmann A.L., Menon R.S., Willis A.C. New methods for the synthesis of certain alkaloids and terpenoids. *Pure and Applied Chemistry*. 2011. Vol. 83. No. 3. Pp. 411-423. doi: 10.1351/PAC-CON-10-10-21
5. Jendralla H., Cyclopropyl to Allyl Rearrangement. *Houben-Weyl Methods of Organic Chemistry*. Vol. E 17 c. Stuttgart: Thieme, 1997. P. 2313.
6. Arct J., Skattebol L. Chemistry of *gem*-Dihalocyclopropanes. XVIII. Reactions of *gem*-Dibromocyclopropylmethyl Sulfides with Methylolithium. *Acta Chemica Scandinavica*. Ser. B. 1982. Vol. 36. No. 9. Pp. 593-598. doi: 10.3891/acta.chem.scand.36b-0593.
7. Tishchenko I.G., Kulinkovich O.G., Masalov N.V. *N,N*-Dialkyl-4-oxoalkanamides from *gem*-Dichlorocyclopropyl Ketones. *Synthesis*. 1982. Iss. 4. Pp. 268-270. doi: 10.1055/s-1982-29773.
8. Tanabe Y., Wakimura K., Nishii Y., Muroya Y. Synthesis of 2,5-Diaryl-3-halofurans via Regioselective Ring Cleavage of Aryl 3-Aryl-2,2-dihalocyclopropyl Ketones. *Synthesis*. 1996. Iss. 3. Pp. 388-392. doi: 10.1055/s-1996-4218.
9. Skell P.S., Sandler S.R. Reactions of 1,1-dihalocyclopropanes with electrophilic reagents. Synthetic route for inserting a carbon atom between the atoms of a double bond. *Journal of the American Chemical Society*. 1958. Vol. 80. Iss. 8. Pp. 2024-2025. doi: 10.1021/ja01541a070.
10. Le Van Chau, Schlosser M. Silberion-induzierte Ringöffnung von Chlorofluorocyclopropanen. *Synthesis*. 1974. Iss. 2. Pp. 115-116. doi: 10.1055/s-1974-23251.
11. Baird M.S., Hussain H.H. *Journal of Chemical Research. Synopses*. 1988. Iss. 9. P. 292
12. Sandler S.R. Reactions of *gem*-Dihalocyclopropanes with Electrophilic Reagent. Formation of Allyl Derivatives and/or Dienes. *The Journal of Organic Chemistry*. 1967. Vol. 32. Iss. 12. Pp. 3876-3881. doi: 10.1021/jo01287a035.
13. Banwell M.G., Reum M.E. *Advances in Strain in Organic Chemistry*. London: JAI Press, 1991. Vol. 1. P. 19.
14. Kenney H.E., Kamanowsky D, Cook L.L., Wrigley A.N. Preparation and etherification reaction of fatty dichlorocyclopropanes. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 1964. Vol. 41. Iss. 1. Pp. 82-85. doi: 10.1007/BF02661913.
15. Nozaki H., Shirafuji T., Yamamoto Y. Dehalogenation of Organic Halides by means of Copper(I) Chloride in Dimethyl Sulphoxide. *Tetrahedron*. 1969. Vol. 25. Iss. 16. Pp. 3461-3467. doi: 10.1016/S0040-4020(01)82880-5.
16. Novikov M.A., Volchkov N.V., Lipkind M.B., Nefedov O.M. Copper(I)-catalyzed solvolysis of *gem*-chlorofluoro- and *gem*-bromofluorocyclopropanes. Preparation of 2-fluoroallylic ethers, esters and alcohols. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2015. Vol. 180. Pp. 131-143. doi: 10.1016/j.jfluchem.2015.09.001.
17. Korneva O.S., Nefedov O.M., Preparation of allyl alcohols from monohalo- and *gem*-dihalobutylcyclopropanes in the presence of copper and its salts. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*. 1991. Vol. 40. Iss. 11. Pp. 2194-2196. doi: 10.1007/bf00961036.
18. Banwell M.G., Beck D.A., Stanislawski P.C., Sydnes M.O., Taylor R.M. Pyrroles and *gem*-Lihalocyclopropanes as Building Blocks for Alkaloid Synthesis. *Current Organic Chemistry*. 2005. Vol. 9. Iss. 15. Pp. 1589-1600. doi: 10.2174/138527205774370469.
19. Mikhed'kina E.I., Nedel'ko P.V., Prezhdo V.V. Synthesis of Sulfides by Reactions of 1,1-dichloro-2-chloro-methylcyclopropane with S-Nucleophiles. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2005. Vol. 41. Iss. 3. Pp. 370-375. doi: 10.1007/s11178-005-0172-4.
20. Aksenov V.S., Terent'eva G.A., Savinykh Yu.V. Nucleophilic Substitution Reactions of Cyclopropane Derivatives. *Russian Chemical Reviews*. 1980. Vol. 49. No. 6. Pp. 549-557. doi: 10.1070/rc1980v049n06abeh002487.
21. Gordon A., Ford R. *The Chemist's companion: A Handbook of Practical Data, Techniques and References*. New York: Wiley. 1972. 537 p.
22. Günther H. *NMR Spectroscopy: Basic Principles, Concepts, and Applications in Chemistry*, Third Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2013. 734 p.
23. Richards S.A. and Hollerton J.C. *Essential Practical NMR for Organic Chemistry*, Second Edition. John Wiley & Sons Ltd. 2023. 273 p.

Відомості про авторів / About the Authors

Міхедькіна Олена Йосипівна (Mikhedkina Olena) – кандидат хімічних наук, доцент, професор кафедри органічної хімії, біохімії, лакофарбових матеріалів та покриттів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1435-3830>; e-mail: olena.mikhedkina@khp.edu.ua

Циганков Олександр Валерійович (Tsygankov Alexandr) – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри органічної хімії, біохімії, лакофарбових матеріалів та покриттів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», провідний науковий співробітник відділу органічної та біоорганічної хімії, Державна наукова установа Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5298-8450>; e-mail: geminalsystems@gmail.com

Ларіна Ганна Іванівна (Larina Hanna) – старший викладач кафедри органічної хімії, біохімії, лакофарбових матеріалів та покриттів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-5095-1447>; e-mail: anna.larina@khp.edu.ua

O. H. LEVYTSKA, V. V. TSARENKO

ANALYSIS OF POLLUTANTS EMISSIONS IN THE CONDITIONS OF COMBUSTION OF ALTERNATIVE AND TRADITIONAL SOLID FUELS

The problem of pollutant emissions and the correlation of emission values with climate change is an extremely urgent task today. Climate change is causing glaciers to melt, which is causing water levels in reservoirs to rise. The issues of environmental pollution by the products of combustion of solid fuels are becoming more and more relevant. Among the pollutants that enter the air after the combustion of fuel in the furnaces of boiler units, there are also greenhouse gases that stimulate the greenhouse effect, causing climate change. The work determines emission indicators and emissions of pollutants into the atmospheric air. The task of the work is to identify and recommend the use of modern and effective methods for reducing emissions of pollutants into the atmosphere. The work uses analytical articles and sites that raise the problem of climate change. The work also shows the results of calculating pollutant emissions from combined heat and power boilers, carried out according to the recommendations of national guidelines. A high value of dust emission is typical for straw and flax fescue. In terms of nitrogen oxide emissions, wood waste has the highest values. Slightly lower values for the emission of carbon dioxide, methane, NMVOC are determined for wood waste. It is important to note that when gaseous fuels are burned, there will be no emissions of suspended particulate matter. It should also be noted that natural gas and wood waste do not contain sulfur-containing compounds, which ensures the absence of sulfur dioxide in flue gases when fuels are burned. However, when gases are burned, mercury compounds can be released in trace amounts. One of the options for solving the problem is the transition to alternative energy sources. The development of such sources is already underway, but their implementation in practice, unfortunately, is slow.

Keywords: emissions; atmosphere; fuels; climate change, gases.

O. Г. ЛЕВИЦЬКА, В. В. ЦАРЕНКО

АНАЛІТИКА ВИКИДІВ ЗАБРУДНЮЮЧИХ РЕЧОВИН В УМОВАХ СПАЛЮВАННЯ АЛЬТЕРНАТИВНИХ ТА ТРАДИЦІЙНИХ ТВЕРДИХ ПАЛИВ

Проблема викидів забруднюючих речовин та кореляція значень викидів зі зміною клімату є надзвичайно актуальним завданням сьогодення. Зміна клімату спричиняє танення льодовиків, що веде до підвищення рівня води у водоймах. Питання забруднення навколишнього середовища продуктами згоряння твердого палива стають все більш актуальними. Серед забруднюючих речовин, які потрапляють в повітря після згоряння палива в топках котельних агрегатів, є і парникові гази, що стимулюють парниковий ефект та можуть бути причиною зміни клімату. В роботі визначаються показники емісії та викиди забруднюючих речовин в атмосферне повітря. Завданням роботи є виявлення та рекомендація до використання сучасних та ефективних методів зменшення викидів забруднюючих речовин в атмосферу. У роботі використані аналітичні статті та сайти, які порушують проблему зміни клімату. У роботі також наведено результати розрахунку викидів забруднюючих речовин від комбінованих теплоенергетичних котлів, виконаних відповідно до рекомендацій національних методик. Високе значення викиду пилу характерно для костриці солом'яної і льняної. За рівнем викидів оксидів азоту деревні відходи мають найвищі значення. Дещо нижчі значення викиду вуглекислого газу, метану, НМЛОС визначаються саме для деревних відходів. Важливо відзначити, що при спалюванні газоподібного палива не буде викидів зважених твердих частинок. Також слід зазначити, що природний газ і деревні відходи не містять сірковмісних сполук, що забезпечує відсутність діоксиду сірки в димових газах при спалюванні палива. Однак при спалюванні газів сполуки ртуті можуть виділятися в незначних кількостях. Одним з варіантів вирішення проблеми є перехід на альтернативні джерела енергії. Розробка таких джерел вже ведеться, але їх реалізація на практиці, на жаль, відбувається повільно.

Ключові слова: викиди; атмосфера; палива; зміна клімату, гази.

Introduction. Environmental pollution is a problem that often affects the functioning and life of a critical number of regions and territories.

For example, the article (Laela et al., 2023) determined the concentrations of arsenic in soil and rice, while samples were taken in several cities and regions of East Java, and high levels of this pollutant were found in several places. Clogging of water is also dangerous. Thus, the transfer of microplastics through the food chain has an adverse effect on organisms (Rahmayanti et al., 2022) living in water.

Authors of the article (Piracha et al., 2022) are reported about significant temperature differences between urban areas and adjacent rural regions as a characteristic feature of urbanization. Frequent emissions of pollutants in cities include carbon, sulfur, nitrogen, and dust compounds.

The article (Houngbégnon et al., 2019) states that intersections are the areas with the highest levels of exposure to PM 2.5, which negatively affects drivers and passengers in traffic.

And, of course, high risks exist in industrial zones. According to studies presented in (Lin et al., 2021), it was

found that areas located in the zone of influence of industrial facilities that are sources of volatile combustible gases in many cities are not monitored, but the probability of an increase in the level of such substances remains high.

The issues of environmental pollution by the products of combustion of solid fuels are becoming more and more relevant. Among the pollutants that enter the air after the combustion of fuel in the furnaces of boiler units, there are also greenhouse gases that stimulate the greenhouse effect, causing climate change.

In particular, the authors (Bauer et al., 2015) considered scenarios for assessing the impact of policies stabilization of climate change in fossil fuel markets, where oil and gas are shown to generate higher revenues than coal, while the latter is the largest among those considered by the source of CO₂ emissions.

Global warming is steadily leading to the melting of glaciers and, as a result, an increase in the level of the World Ocean.

Traditional natural gas is becoming a scarce resource. New alternative gaseous and solid fuels are emerging. Experts are inclined to interpret "alternative

energy" as non-traditional energy sources. These include solar energy, wind energy, geothermal energy, and biomass. At the same time, the importance of developing energy solutions that not only minimize environmental impact, but also use inexhaustible or renewable resources to meet energy needs is emphasized (Ківва, 2022).

The problems of comparing the quantitative and qualitative composition of combustion products when using natural gas and alternative fuels remain relevant.

The work presents estimated comparative assessment of emissions re-lease in combustion products during work of high-power steam boilers with the use of traditional fuel – natural gas and alternative fuels – blast-furnace and coke-oven gases generated in the process of technological cycle at iron and steel and coke-chemical enterprises. Biomass has also been investigated as an alternative resource.

Calculation algorithm is shown and formulas for assessment of carbon content in exhaust gases and biomass are defined, conclusions on ecological efficiency of gaseous fuels and biomass are given.

The main factor disrupting the climate balance is the use of coal fuels and inefficient use of energy. Greenhouse gases such as CO₂, CH₄ and N₂O, that are generated due to human activity can cause an increase in the greenhouse effect.

According to the data of United States Environmental Protection Agency the fossil fuel combustion produces about 65% of global emissions of greenhouse gases (United States Environmental Protection Agency Website, Covert et al., 2016).

Excessive amounts of these gases trap the sun's heat in the lower atmosphere, preventing it from escaping back into space. This causes the planet to heat up, which in turn leads to an increase in the average annual temperature on Earth (Ukrainian Climate Network).

Rising temperatures on Earth contribute to the melting of glaciers in Greenland, the Arctic and Antarctica, leading to the release of water into the oceans. This leads to a rise in sea level, and as a result, coastal areas become victims of flooding. During the twentieth century alone, global sea level increased by 20 cm and continues to rise annually. The reservoir has already deepened entire islands and poses a threat to cities such as Melbourne, New York, Dakar, not to mention Venice or Amsterdam (Марченко et al., 2020).

Methodology. When determining the gross emission of hazardous substances for combustion units, there is used the method of continuous measurements with the application of in-process control devices or as per calculation of the index of hazardous emission – the specific value of emissions that is determined for a particular unit and takes into consideration the fuel characteristics, in particular its chemical composition, combustion processes and methods of emission reduction, assessment of the purification systems performance (Збірник показників емісії, 2004).

Index of hazardous emission and lower wet heating value of this fuel were calculated according to procedure (Збірник показників емісії, 2004). To

determine the indexes of emissions of NO_x and sulphurous anhydride, it was used the parameters of the effectiveness of primary measures to reduce emissions, efficiency of flue gases purification from pollutant, purification plant performance coefficient, low load (Збірник показників емісії, 2004). In the calculations, we set the fuel consumption equal to 1 t.

Results and discussion Pollutant emissions from solid fuel combustion include non-methane volatile organic compounds (NVOC), dust, soot, methane, compounds of sulphur, carbon, nitrogen and are partially captured in gas cleaning equipment. The problem of capturing of pollutants during fuel combustion in small household installations is actual because additional equipment is expensive to install, and the capacity of heating systems, as a rule, is not so large as to be checked by inspection authorities.

Therefore, a significant part of pollutant emissions that are generated during the combustion of solid fuels is simply not taken into account in the summary reports about emissions.

Below the emissions from the combustion of coal or coal briquettes based on the data (Методики розрахунку викидів забруднюючих речовин, 2011) are examined and are shown on Fig. 1.

In addition, when burning coal or coal briquettes, 3169 kg of carbon dioxide is released per ton of fuel.

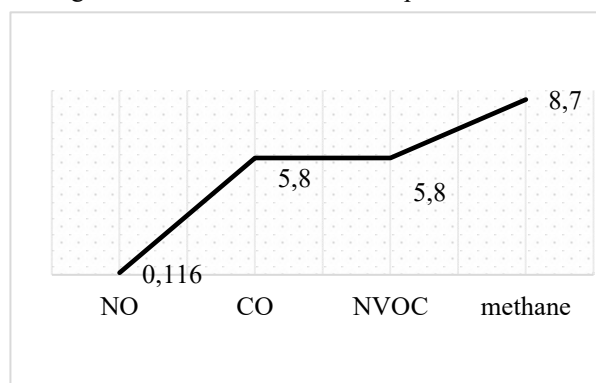


Figure 1 – Emissions of harmful substances during the combustion of coal or coal briquettes, kg per ton of fuel (using data of Методика розрахунку викидів забруднюючих речовин, 2011)

From the graph of Fig. 1 it can be seen that the expected high levels of methane, carbon monoxide and NVOC emissions have been obtained.

Emissions from the burning of peat or peat briquettes based on data (Методики розрахунку викидів забруднюючих речовин, 2011) are shown on Fig. 2.

In addition, when burning peat or peat briquettes, 1070 kg of carbon dioxide is emitted per ton of fuel. Taking into account this fact and the data of Fig. 2, emissions from the combustion of peat or peat briquettes are the highest in terms of carbon dioxide, significantly lower in terms of other pollutants. Among the latter, there are higher emissions for carbon oxides and NVOC and the lowest emissions for nitrogen oxide.

Emissions from combustion of wood waste, straw, flax firewood, sunflower husk are shown on Fig. 3. These alternative fuels are often used today in small industries or households.

In addition, due to rising temperatures, the deep layer of the Earth, which previously remained frozen for thousands of years, begins to melt – this is the so-called permafrost or permafrost. This leads to a series of serious problems: as the permafrost melts, the ground above it shifts, causing buildings and infrastructure to collapse.

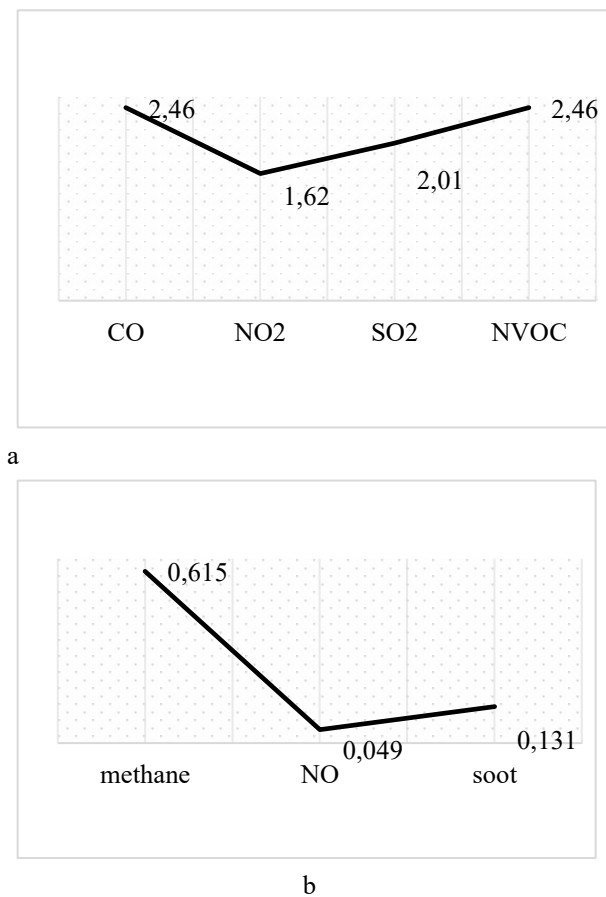


Figure 2 – Emissions of harmful substances: a – CO, NO₂, SO₂, NVOC, b – methane, NO, soot, during the combustion of peat or peat briquettes, kg per ton of fuel (using data of Методика розрахунку викидів забруднюючих речовин, 2011)

Emissions of harmful substances during the combustion of various types of fuels in boilers are shown in Fig. 3. Sulfur dioxide emissions when burning straw will be 2 kg per ton of fuel, when burning sunflower husks – 3.2 kg per ton of fuel.

A high value of dust emission is typical for straw and flax fescue. In terms of nitrogen oxide emissions, wood waste has the highest values.

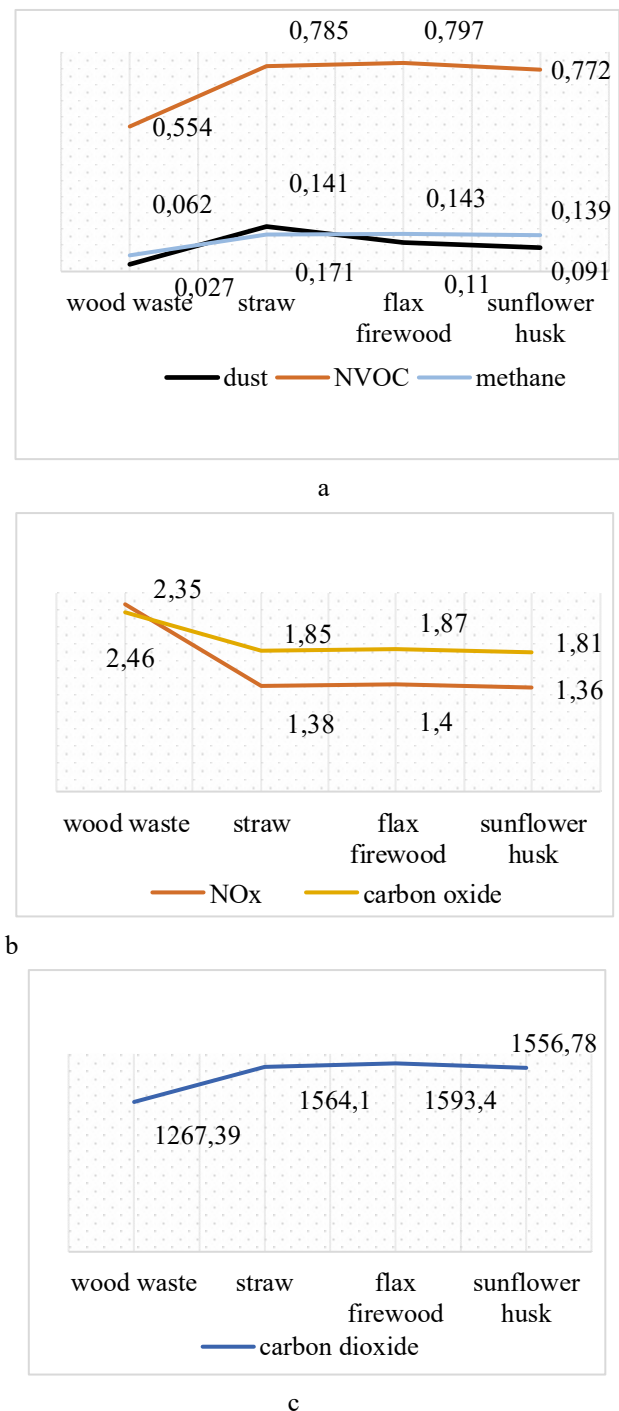


Figure 3 – Emissions of harmful substances: a – dust, NVOC, methane, b – NO_x, carbon oxide, c – carbon dioxide, during the combustion of different types of fuels, kg per ton of fuel

Slightly lower values for the emission of carbon dioxide, methane, NVOC are determined for wood waste.

Conclusions. Comparing the considered alternative and traditional sources of emissions, it should be said that carbon dioxide emissions are very high for all types of fuels, but the highest emission values are shown for traditional coal and coal briquettes. Logically, carbon monoxide emissions are also highest for coal and coal briquettes.

Estimates of methane and NVOC emissions also indicate to the advantage of alternative fuels. Emissions of these pollutants for traditional coal are the highest among all the fuels considered.

Emissions of alternative fuels contain dust or soot in small quantities.

Considering the alternative fuels, it is difficult to single out one type of fuel that can be called the most environmentally friendly. Of course, emissions occur when all fuels are burned, and for each fuel there are pollutants for which the emission is relatively higher, as

well as there are substances for which the emission is relatively lower.

In any case, all the types of considered alternative fuels are competitive in comparison with traditional coal, for some substances they have lower emission values. At the same time, one and all the wood waste, straw, flax firewood, sunflower husk are the waste that is recyclable and the environmental problems are solved with their use.

One of the options for solving the problem is the transition to alternative energy sources. The development of such sources is already under-way, but their implementation in practice, unfortunately, is quite slow.

Список літератури

1. Laela, N., Pasma S. A., Santoso M. Arsenic Levels in Soil and Rice and Health Risk Assessment via Rice Consumption in Industrial Areas of East Java, Indonesia. *Environment and Natural Resources Journal*. 2023, No 21(4), pp. 370-380.
2. Rahmayanti, R., Adji, B. K., Nugroho, A. P. Microplastic Pollution in the Inlet and Outlet Networks of Rawa Jombor Reservoir: Accumulation in Aquatic Fauna, Interactions with Heavy Metals, and Health Risk Assessment. *Environment and Natural Resources Journal*. 2022, No 20(2), pp. 192-208.
3. Piracha A., Tariq Chaudhary M. Urban Air Pollution, Urban Heat Island and Human Health : a review of the Literature. *Sustainability*. 2022, No 14(15). URL: <https://doi.org/10.3390/su14159234>
4. Houngbégnon P., Ayivi-Vinz G., Lawin H., Houessionon K., Tanimomon F., Kêdoté M., Fayomi B., Dossougbété S., Agueh V. Exposure to PM2.5 Related to Road Traffic : Comparison between Crossroads and Outside of Crossroads at Cotonou, Benin. *Open Journal of Air Pollution*. 2019, No 8, pp. 108–117.
5. Lin S., Liu Z., Qian J., Li X., Zhang Q. Flammability and Explosion Risk of Post-explosion CH₄/air and CH₄/coal dust/air Mixtures. *Combustion Science and Technology*. 2021, no 193 (8), pp. 1279–1292.
6. Bauer N., Bosetti V., Hamdi-Cherif M., Kitous A., McCollum D., Méjean A., Rao S., Turton H., Paroussos L., Ashina Sh., Calvin K., Wada K., Vuuren D. CO₂ emission mitigation and fossil fuel markets: Dynamic and international aspects of climate policies. *Technological Forecasting and Social Change*. Elsevier B.V. 2015, No 90 (A), pp. 243–256.
7. Ківва. І. Вугілля, нафта та газ, прощавай-те! Електроенергію добуватимуть у космосі. URL: <https://zaborona.com/vugillya-nafta-ta-gaz-proshhavajte-elektroenergiyu-dobuvatymut-u-kosmosi/> (дата звернення: 09.08.2024).
8. Global Greenhouse Gas Emissions Data. United States Environmental Protection Agency Website. URL: <https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data> (дата звернення: 09.08.2024).
9. Covert T.R., Greenstone M., Knittel C.R. Will We Ever Stop Using Fossil Fuels? URL: https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=2720633 (дата звернення: 10.08.2024).

10. Ukrainian Climate Network. URL: https://ucn.org.ua/?page_id=66 (дата звернення: 10.08.2024).
11. Марченко Ю., Капустинська Т., Тишук О., Фроношук М. Планетарний масштаб: все, що треба знати про кліматичну кризу – простою мовою і з подарунками. URL: <https://vygravaino.platfor.ma/articles/eko> (дата звернення: 10.08.2024).
12. Збірник показників емісії (питомих викидів) забруднюючих речовин в атмосферне повітря різними виробництвами. 2004. Український науковий центр технічної екології, No. 1, pp. 184
13. Методика розрахунку викидів забруднюючих речовин та парникових газів у повітря від використання палива на побутові потреби в домогосподарствах: наказ № 98 від 22.04.11. 2011, Держкомстат України, pp. 19.

References

1. Laela, N., Pasma S. A., Santoso M. Arsenic Levels in Soil and Rice and Health Risk Assessment via Rice Consumption in Industrial Areas of East Java, Indonesia. *Environment and Natural Resources Journal*. 2023, No 21(4), pp. 370-380.
2. Rahmayanti, R., Adji, B. K., Nugroho, A. P. Microplastic Pollution in the Inlet and Outlet Networks of Rawa Jombor Reservoir: Accumulation in Aquatic Fauna, Interactions with Heavy Metals, and Health Risk Assessment. *Environment and Natural Resources Journal*. 2022, No 20(2), pp. 192-208.
3. Piracha A., Tariq Chaudhary M. Urban Air Pollution, Urban Heat Island and Human Health : a review of the Literature. *Sustainability*. 2022, No 14(15). URL: <https://doi.org/10.3390/su14159234>
4. Houngbégnon P., Ayivi-Vinz G., Lawin H., Houessionon K., Tanimomon F., Kêdoté M., Fayomi B., Dossougbété S., Agueh V. Exposure to PM2.5 Related to Road Traffic : Comparison between Crossroads and Outside of Crossroads at Cotonou, Benin. *Open Journal of Air Pollution*. 2019, No 8, pp. 108–117.
5. Lin S., Liu Z., Qian J., Li X., Zhang Q. Flammability and Explosion Risk of Post-explosion CH₄/air and CH₄/coal dust/air Mixtures. *Combustion Science and Technology*. 2021, No 193 (8), pp. 1279–1292.
6. Bauer N., Bosetti V., Hamdi-Cherif M., Kitous A., McCollum D., Méjean A., Rao S., Turton H., Paroussos

- L., Ashina Sh., Calvin K., Wada K., Vuuren D. CO₂ emission mitigation and fossil fuel markets: Dynamic and international aspects of climate policies. *Technological Forecasting and Social Change. Elsevier B.V.* 2015, No 90 (A), pp. 243–256.
7. Kivva. I. Vugillya, nafta ta gaz, proshchavaj-te! Elektroenergiyu dobutatimut' u kosmosi. URL: <https://zaborona.com/vugillya-nafta-ta-gaz-proshhavajte-elektroenergiyu-dobuvatymut-u-kosmosi/> (accessed 2024 August 9).
8. Global Greenhouse Gas Emissions Data. United States Environmental Protection Agency Website. URL: <https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data> (accessed 2024 August 9).
9. Covert T.R., Greenstone M., Knittel C.R. Will We Ever Stop Using Fossil Fuels? URL: https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=2720633 (accessed 2024 August 10).
10. Ukrainian Climate Network. URL: https://ucn.org.ua/?page_id=66 (accessed 2024 August 10).
11. Marchenko Yu., Kapustins'ka T., Tishchuk O., Fronoshchuk M. Planetarnij masshtab: vse, shcho treba znati pro klimatichnu krizu – prostoyu movoyu i z podarunkami. URL: <https://vygravaino.platfor.ma/articles/eko> (accessed 2024 August 10).
12. Zbirnyk pokaznykiv emisii (pytomykh vykydiv) zabrudniuiuchykh rehovyn v atmosferne povitria riznymi vyrobnystvamy. [Collection of emission indicators (specific emissions) of pollutants into the air by different productions]. 2004, Ukrainian Scientific Center of Technical Ecology [Ukrayinskij naukovej centr tehnicnoyi ekologiyi]. No. 1, pp. 184 (in Ukrainian)
13. Metodika rozrahunku vikidiv zabrudnyuyuchih rehovyn ta parnikovih gaziv u povitrya vid vikoristannya paliva na pobutovi potrebi v domogospodarstvah: nakaz № 98 vid 22.04.11 [Methodology for calculating emissions of pollutants and greenhouse gases into the air from the use of fuel for household needs in households: decree no. 98 of 22.04.11], 2011, Derzhkomstat Ukrainy [State Statistics Committee of Ukraine], p. 19.

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

Царенко Валерія Вікторівна (Tsarenko Valeria) – студентка кафедри Безпеки життєдіяльності Дніпровського національного університету ім. Олеся Гончара, м. Дніпро, Україна, ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-3862-4860>, e-mail: V.Tsarenko@ftf.dnu.edu.ua

М. Т. МАЛАФАЄВ, О. О. ГАПОНОВА, Т. В. ШКОЛЬНИКОВА

ПРО МЕХАНІЗМ ПЛАВЛЕННЯ ЛЬОДУ

На основі теорії ефекту Яна – Теллера (ЕЯТ) запропоновано модель можливого механізму плавлення льоду. Зростання теплоємності льоду поблизу 0 °С у півтора рази, порівняно із законом Дюлонга та Пті, дозволяє припустити, що в ньому відбувається початкове збудження обертальних коливальних мод молекул води. Спочатку відбувається збудження обертальної низькочастотної моди, потім – збудження проміжної обертальної моди. Ефект зв'язаності мод та нестійкості обертальних мод коливань молекули на проміжній обертальній частоті пов'язаний з наявністю зв'язку між усіма низькочастотними та високочастотними обертальними модами молекули через рівняння Ейлера. Тому збудження проміжної частоти у льоду призводить до можливості збудження всіх обертальних коливальних мод, що відбувається в ньому при температурі 0 °С після отримання ним теплоти плавлення. Збудження обертальних коливальних мод веде до появи можливостей складання коливальних мод та їх синхронізації. Зростання амплітуди обертальних коливань, зближення при цьому частот цих двох мод коливань та їх подальша синхронізація призводить до появи обертань атомів водню молекули води навколо осей міжмолекулярних зв'язків, до стійкого вигину водневих зв'язків та їх подальшого ослаблення у воді. Внаслідок цього ослаблення сил зв'язків масо зниження обертальних частот коливань для молекул води та їх локальних зарядів. Внаслідок цього зниження частот, коливання локальних зарядів молекул води стають менш випромінюючими та менш загасаючими. Тому в рідкій фазі води ці обертальні коливальні моди стають новими незатухаючими та незалежними модами коливань її молекул. Поява нових мод коливань у молекул веде до подвоєння теплоємності води порівняно з льодом. Збудження під час плавлення льоду всіх трьох обертальних коливальних мод призводить до появи у нього аномально великої величини теплоти плавлення.

Ключові слова: плавлення льоду, ефект Яна – Теллера, коливальні моди, теплоємність.

N. T. MALAFAYEV, O. O. GAPONOVA, T. V. SHKOLNIKOVA

ON THE MECHANISM OF ICE MELTING

Based on the theory of the Jahn-Teller effect (JTE), a model of a possible mechanism of ice melting is proposed. The increase in the heat capacity of ice near 0 °C by 1.5 times, compared with the Dulong and Petit law, suggests that the initial excitation of rotational vibrational modes of water molecules occurs in it. First, the excitation of the rotational low-frequency mode occurs, then the excitation of the intermediate mode. The effect of mode coupling and instability of rotational modes of molecule vibrations at an intermediate rotational frequency is associated with the presence of a connection between all low-frequency and high-frequency rotational modes of the molecule through the Euler equations. Therefore, excitation of the intermediate frequency in ice leads to the possibility of excitation of all rotational vibrational modes, which occurs in it at a temperature of 0 °C after it receives the heat of fusion. Excitation of rotational vibrational modes leads to the emergence of possibilities for the addition of vibrational modes and their synchronization. The increase in the amplitude of rotational oscillations, the convergence of the frequencies of their oscillation modes and their subsequent synchronization leads to the appearance of rotations of hydrogen atoms of a water molecule around their axes of intermolecular bonds, to a stable bending of hydrogen bonds and their subsequent weakening in water. As a result of this weakening of the bond forces, we have a decrease in the rotational frequencies of oscillations for water molecules and their local charges. As a result of this decrease in frequencies, oscillations of local charges of water molecules become less radiating and less damped. Therefore, in the liquid phase of water, these rotational oscillation modes become new undamped independent oscillation modes of its molecules. The appearance of new oscillation modes in molecules leads to a doubling of the heat capacity of water compared to ice. Excitation of all three of its rotational oscillation modes during melting of ice leads to the appearance of an anomalously large value of the heat of fusion.

Key words: ice melting, Jahn-Teller effect, oscillation modes, heat capacity.

Вступ. Зростання вдвічі теплоємності води порівняно з льодом зумовлене появою великої кількості нових ступенів свободи молекул та їх відповідних коливальних мод у рідкій воді, що призводить до наявності великої кількості аномалій у властивостей води. Однак питання про аномально велику кількість нових ступенів свободи молекул у рідкій воді досі серйозно ніким не розглядалося, і тому потрібен його пильний розгляд, зокрема, їх зміна під час самого процесу плавлення льоду.

Огляд літератури Велику теплоємність води нерідко пов'язують із конфігураційною теплоємністю води [1], але вона з погляду фізики не витримує критики, хоча в ній присутні «поперечні» коливання зв'язків, а також деякі інші фізично не загальнозначені деформації. Причому, «поперечні» коливання зв'язків завжди розглядаються як хаотичні та невпорядковані [1;2]. Також теплоємність води часто пов'язують із незалежними коливаннями всіх трьох атомів молекули [2]. Однак всі атоми в молекулі води жорстко зв'язані аж до дуже високих температур, а в інших більш високомолекулярних рідинах такого ефекту не спостерігається. Є багатокomпонентні моделі, що містять навіть не

тільки «лід» та «воду» [3]. Однак вони також не дуже фізичні й не прижилися. Теплоємність води значно велика для поділу її мод коливань стандартно на тільки три трансляційні та три обертальні коливальні моди. При цьому природа обертальних та лібраційних коливань молекул у воді, які спостерігаються в її ІЧ-спектрах [1], та їх роль для величини її теплоємності не розглядаються та не обговорюються.

Розглядаючи механізм плавлення льоду, ми повинні задіяти фундаментальну теорію фазових перетворень – теорію ефекту Яна – Теллера (ЕЯТ) [4], яка розглядає причини нестійкості лінійних зв'язків та конфігурацій атомів та молекул, і головне – вплив коливань атомів та молекул на властивості речовини та фазові перетворення у неї. Тому необхідно розглянути питання: які нові коливальні моди з'являються у льоду при переході його в нову рідку фазу, і як це пов'язано з появою вигинів водневих зв'язків в рідкій воді [5]. У [6] показано, що такими новими модами коливань у воді є обертальні («лібраційні» [1]) коливання молекул, що є кооперативними та ведуть до появи не випадкових [5], а динамічних, коливальних вигинів водневих зв'язків у воді. Поява великої кількості нових

обертальних коливальних мод в рідкій воді веде до зростання вдвічі теплоємності води порівняно з льодом та великого числа аномалій властивостей води, часто максимальних за величиною серед рідин.

Теплоємність у речовині пропорційна числу ступенів свободи її молекул та відповідному їм числу їх коливальних мод. Теплоємності C_p і C_v поблизу 0°C у практично нестисливій воді вважаємо рівними та будемо далі розглядати теплоємність C_p . Оскільки одному ступеню свободи молекули відповідає при коливаннях одна питома газова стала $R = 8314/18 = 462$ Дж/(кг К), а число ступенів свободи молекули в рідкій воді аномально велике: $n = C_p/R = 9$. Тому потрібен розгляд, як та які нові коливальні моди з'являються у воді під час плавлення льоду. Теплоємність льоду при 0°C у півтора рази більша, ніж за емпіричним законом Дюлонга та Пті, що дорівнює: $C_v = C_p = 3R$, у якому розглядаються лише три трансляційні моди коливань. Для рідкої води теплоємність, при урахуванні нових обертальних коливальних мод, має зрости вдвічі [6], тоді як вона реально та аномально зростає втричі, порівняно з цим законом і вдвічі порівняно з льодом при 0°C – до $C_p = 9R$, що потребує аналізу та пояснення природи цього аномального числа коливальних мод у молекул води та причин цього явища.

Мета та завдання роботи. Метою роботи є пояснення на базі теорії ЕЯТ фізичного механізму плавлення льоду і причин появи великої кількості нових коливальних мод у ньому при переході його в рідку фазу. Для цього було поставлено та вирішено такі завдання:

- визначити, які нові явища та особливості з'являються під час плавлення льоду;
- визначити, які нові коливальні моди з'являються у молекул води при переході льоду в нову рідку фазу;
- пояснити механізм того, чому у льоду коливальні обертальні моди були нестійкими та швидко загасаючими, а у воді вони стали стійкими та кооперативними;
- пояснити, чому у льоду аномально велика величина теплоти плавлення.

Основна частина. Теплоємність льоду зростає при температурі 0°C до $C_p = 4,5R$. Це можна пояснити наявністю трьох трансляційних мод, а також появою поблизу точки плавлення обертальних мод коливань з вкладом $1,5R$. У першу чергу повинна збудитися найнижча за частотою обертальна мода ω_1 . При цьому збуджуються в першу чергу найслабші міжшарові зв'язки в льоду і, конкретно, атоми водню в цих зв'язках, які далі збуджують всю свою молекулу в гексагональному шарі. Але ці поперечні коливання, швидше за все, будуть для молекул індивідуальними, а не кооперативними, оскільки осі обертання для мод ω_1 сусідніх молекул звичайно не збігаються, немає умов для синхронізації коливань, сили зв'язків великі та тому ці коливання швидко згасають. Але з іншого боку, ці коливання передаватимуть імпульси сусіднім молекулам, а також вони можуть збуджувати, хоч і слабо інші,

навіть більш високочастотні, обертальні моди коливань цих молекул.

Обертальні частоти молекули води пов'язані з її трьома моментами інерції I_i , які співвідносяться в ній приблизно як: 1:2:3 [1]. Розглянемо молекулу води та її коливання як деякий фізичний крутильний маятник. Частоти крутильного маятника по осях i дорівнюють: $\omega_i = \sqrt{K/I_i}$, де K – коефіцієнт жорсткості пружних сил (сил зв'язку), що діють на маятник, $I_i = \sum m_j l_{ji}^2$ – момент інерції щодо осі i , де l_{ji} – відстані мас маятника j (атомів j молекули) до однієї з осей її обертання i . Відношення частот для обертальних частот маятника, як і молекули води, залежить від моментів інерції по осях. Діапазон зміни їх частот дорівнює: $\omega_{\max}/\omega_{\min} = \omega_3/\omega_1 \approx \sqrt{3} \approx 1,73$ та зміна для проміжної частоти: $\omega_2/\omega_1 \approx \sqrt{3/2} \approx 1,22$.

Після частоти ω_1 поблизу 0°C має збуджуватися наступна обертальна мода $\omega_2 \approx 1,22 \omega_1$ (обертальні коливання відбуваються навколо осі Z молекули [1] – бісектриси кута Н-О-Н молекули), яка є проміжною за моментом інерції та частотою. Про початок її збудження говорить зростання теплоємності льоду додатково на $0,5R$. Відповідно до рівнянь Ейлера [7] дана проміжна обертальна мода є нестійкою до зовнішніх збуджень, що призводить до змін напрямку обертання по цій осі через збудження високочастотної моди ω_3 . Для молекул води ці збудження можуть зумовлюватися наявністю будь-яких мод коливань сусідніх молекул, їх несинхронністю. Але головне: ця проміжна мода коливань забезпечує зв'язок між усіма обертальними модами коливань молекули води. Безумовно, наявність сильних міжмолекулярних сил обмежуватиме зростання цих «загальмованих обертань» [1] на проміжній частоті, але зв'язки між обертальними модами молекули через рівняння Ейлера повинні зберегтися, навіть, для випадку обертальних коливань. Розуміння наявності даної зв'язаності всіх обертальних мод коливань через проміжну моду є найважливішим для розуміння, як процесу плавлення льоду, так і причин існування метастабільної переохолодженої води.

Внаслідок цього зв'язку та отримання теплоти плавлення, при температурі 0°C у рідкій фазі води відбувається збудження всіх трьох обертальних мод молекул води. Складання двох обертальних мод коливань, за наявності синхронізації їх частот та фаз, може вести до появи обертань атомів водню молекул води навколо осей зв'язку з сусідніми молекулами і до появи стійких вигинів водневих зв'язків у воді. Ці постійні вигини зв'язків супроводжуються значним послабленням величин спрямованих сил зв'язків молекул у воді, що сприяє додатковому зростанню амплітуд коливань та кутів вигинів зв'язків. У стабілізації вигинів зв'язків беруть участь відцентрові сили, що виникають під час обертання атомів водню молекул води навколо осей зв'язків та доцентрові сили самих зв'язків, на тлі ослаблення цих сил зв'язків у воді внаслідок їх вигинів, а також сили відштовхування електронних орбіталей сусідніх молекул вздовж їх загальних осей зв'язків.

Моделювання обертальних коливань за допомогою моделі двочастотного маятника [8] показує, що за малих швидкостей маятник здійснює незалежні по осям двочастотні коливання. Середній кут його відхилення від осі нульовий, хоча при цьому маятник із частотою биття цих частот змінює напрямок обертання навколо своєї осі коливань, а кут його відхилення від осі постійно змінюється від нуля до максимуму. Зі зростанням початкової швидкості маятника його частоти коливань по осях зближуються і, за деякої швидкості і далі, вони стають рівними. Рівності частот також сприятиме наявність великого моменту імпульсу у маятника щодо осі обертання. В результаті синхронізації частот та їх фаз з'являються еліпсоподібні коливання – обертання маятника в одному напрямку навколо осі та майже постійний ненульовий середній кут його відхилення від осі коливань. Потенційна енергія маятника за таких коливань помітно зменшується, а його кінетична енергія постійно велика.

Для випадку молекули води такий перехід від її незалежних коливань по осях до еліпсоподібних, зі стрибком зміни величини середнього кута вигину зв'язку, унаслідок появи нових і стійких обертальних коливань молекул, означає фазовий перехід із твердого стану – льоду в новий рідкий стан.

При цьому, згідно з теорією ЕЯТ [4], зміниться також вид потенціалу взаємодії. Якщо раніше у льоду мінімум потенціалу був на осі зв'язку, то тепер він зміниться і спостерігатиметься при середньому куті вигину зв'язку. Це означає, що навколо його осі зв'язку в новому рідкому стані з'явився круговий жолоб потенціалу, типу «самбреро», в якому далі відбуватимуться коливання молекули води, і в якому також повинні з'явитися і нові три моди коливань молекули у жолобі цього потенціалу, які впливають з аномальної величини теплоємності води [9].

Швидкість атома водню при його обертанні навколо осі зв'язку повинна відповідати його тепловій швидкості, а його радіус обертання – куту вигину зв'язку. Внаслідок досить великого радіусу обертання та кута вигину зв'язку для легкого атома водню, отримаємо зменшення міжмолекулярних відстаней у воді, що веде до аномального зростання густини води, порівняно з льодом. Швидке зростання кута вигину зв'язку поблизу точки плавлення льоду веде до появи максимуму густини у води при 4 °С. Найважливішими фізичними наслідками появи цих великих вигинів зв'язків у молекул води є перехід її у рідкий стан та зміни як величини, так і появи зовсім нового типу та вигляду потенціалу взаємодії молекул у рідкій воді [4; 9].

Ослаблення сил зв'язків внаслідок їх вигинів призводить до зниження частот обертальних коливань молекул. Це веде до більшої стабільності їх амплітуд внаслідок зменшення втрат енергії на електромагнітне випромінювання від коливань великих локальних зарядів молекул води, що пропорційне четвертому ступеню частоти коливань ω^4 [10]. Більш високочастотне та інтенсивне електромагнітне випромінювання від коливань локальних зарядів молекул води у льоду призводить до швидкої релаксації цих обертальних коливань. Для

більш низькочастотних обертальних коливань молекул у воді, ці коливання не можуть повністю релаксувати між періодичними актами їх збуджень, як внаслідок зниження частоти, так і через зростання числа їх збуджень у воді й тому ці коливання в рідкій воді зберігаються і стають стійкими у часі.

Тому можна дійти до висновку, що вище температури 0 °С середні амплітуди коливань і кути вигинів зв'язків у рідкій воді стають значними. Вони досягають такої величини, що ослаблення сил зв'язку стає достатнім для зниження частоти коливань настільки, що ці коливання в рідкій воді перестають повністю релаксувати і обертальні коливання молекул стають у ній стійкими та кооперативними у її новій фазі стану. Для того щоб таке збудження стало не локальним, а загальним і кооперативним, треба надати льоду додаткову енергію, як теплоту плавлення, для збудження в ньому всіх трьох обертальних мод коливань його молекул.

Зростання найвищої обертальної частоти ω_3 для молекули води щодо проміжної становитиме $\omega_3 \approx \sqrt{2} \omega_2 \approx 1,41 \omega_2$, що досить добре узгоджується із зниженням цієї частоти під час плавлення. Зниження лібраційних частот при плавленні становить приблизно 1,4 рази [1]. Це говорить про послаблення сил зв'язків у воді під час плавлення в $1,4^2 \approx 2$ рази, а випромінювання від коливань локальних зарядів молекул води через зменшення її частоти в $1,4^4 \approx 4$ рази. Після плавлення льоду всі його обертальні моди молекули стають зв'язаними та стійкими у часі, а тому і новими кооперативними модами коливань молекул води у її новій рідкій фазі.

З погляду квантової механіки для молекул, які можуть дифундувати через потенційний бар'єр, має спостерігатися безперервний енергетичний спектр [11]. Це веде до можливості моделювання коливань молекул за законами класики, що бачимо у роботах [8–9, 12–13]. Однак випромінювання та поглинання квантів повинні працювати в рамках квантової механіки, що під час моделювання звичайно не відбувається та не враховується.

Маємо також квантовомеханічні обмеження для випромінювання. Так енергія кванта для обертальної частоти виявляється помітно більшою за теплову енергію однієї коливальної моди ($h\nu > k_B T$). При поглинанні кванта проміжної обертальної частоти він, внаслідок зв'язку мод, зможе збуджуватися решта обертальних частот молекули, хоча для інших частот це безпосередньо, без збудження проміжної обертальної частоти, мабуть неможливо. Однак при випромінюванні квантів виникають проблеми – їх енергії великі, порівняно з тепловою енергією однієї моди коливань молекули, зворотний процес перетворення енергії трьох або більше обертальних частот в квант для однієї молекули, швидше за все, малоімовірний. Очевидно, що тут можлива релаксація збудження через процес колективізації та синхронізації коливань низки сусідніх молекул. Це говорить про необхідність урахування статистичної ймовірності акта такого випромінювання. Так як це випромінювання відбувається при коливаннях декількох молекул і забирає велику енергію, це повністю знищить таке збудження молекули у льоду.

Все це вимагає розробки теоретичної, мабуть квантовомеханічної, моделі релаксації обертальних коливань молекул у льоду та у воді, оскільки даний механізм релаксації в рамках випромінювання локальних зарядів молекул, що коливаються, до кінця не зрозумілий та суперечливий.

Для реалізації збудження всіх трьох мод обертальних коливань молекул у льоду під час плавлення потрібна додаткова енергія – теплота плавлення. При цьому випадкове збудження молекул в льоду його високочастотних мод ω_3 і ω_2 супроводжуватиметься швидкою релаксацією цих коливань. Хоча лід вище температури 0 °C не може існувати у твердій фазі, але він перейде в рідку фазу лише після отримання теплоти плавлення, збудження при цьому трьох обертальних мод коливань всіх молекул, подальшої синхронізації мод і появи значного та стійкого вигину кутів зв'язків у молекул. Також відзначимо, що є необхідними взаємозв'язок та взаємопідтримка коливань сусідніх молекул у деякому мінімальному об'ємі поблизу зовнішніх стінок, щоб ці обертальні коливання молекул води могли стати спільними та незатухаючими.

Вважаючи, що теплота плавлення льоду веде до зростання числа ступенів свободи молекул води, знайдемо їхнє число. З $Q_{nl} = n R T_{nl}$, знайдемо це число: $n = Q_{nl} / R T_{nl} = 332000 / 462 / 273 = 2,63$. Ця величина близька до трьох, тобто теплота плавлення йде на збудження трьох ступенів свободи обертальних коливань молекул води. Нестача в 0,37 одиниць ступенів свободи говорить про наявність прихованої теплоти плавлення льоду та її одержання нижче температури 0 °C під час зростання його теплоємності на $\Delta C_p = 1,5R$ для часткового збудження обертальних коливань. Збудження у воді всіх трьох обертальних мод коливань молекули води веде до витрати повної теплоти плавлення $Q_{nl0} = 3RT_{nl} = 3 * 462 * 273 = 378$ кДж / кг, що близько до величини теплоти плавлення льоду $Q_{nl} = 332$ кДж / кг. Їхня різниця – це прихована теплота плавлення Q_{nl}' . Мала величина цієї теплоти, при значному зростанні теплоємності на ΔC_p , говорить про наявність у льоду механізму швидкої релаксації обертальних коливань навіть для низькочастотної моди, а тим більш, для високочастотних мод. Розмір цієї прихованої частини теплоти плавлення становить $Q_{nl}' \approx Q_{nl0} / 8 \approx Q_{nl} / 7$.

Під час поступового охолодження води нижче 0 °C амплітуди всіх її коливань будуть поступово зменшуватимуться. Проте внаслідок колективізації обертальних коливань молекул, механічної зв'язаності мод коливань у молекулі через проміжну моду [7] вони підтримуватимуть одне одного, та якщо обертальні коливання не зможуть загасати повністю, то ми отримаємо метастабільну фазу – переохоложену воду [14]. Ця вода може невпорядковано застигнути у вигляді аморфного льоду поблизу температури 230 К. Лише при появі зародків нової фази – кристалів льоду або за наявності будь-яких включень, з потрібними міжатомними відстанями та обов'язковою можливістю релаксації обертальних мод коливань, стає можливим виморожування обертальних коливань молекул води та перехід її у тверду фазу та

нижчий енергетичний стан. При цьому процесі є обов'язковим повне загасання обертальних коливань молекул води та відведення їх енергії у вигляді теплоти плавлення.

У роботі [6] для процесу кристалізації води розглянуто, як критична величина при 0 °C, величина ступеня зв'язаності молекул, що дорівнює відношенню енергії активації течії до внутрішньої теплоти пароутворення $E_a / r' = 0,5$, з можливістю течії при можливості розриву половини або більшої частки зв'язків молекул від повної величини енергії їх зв'язків, що дорівнює величині внутрішньої теплоти пароутворення r' . Зростання теплоємності льоду до $4,5R$ також можна розглядати як критичну величину для процесу збудження при його плавленні половини з обертальних мод коливань молекули води. Очевидно, можна вважати аналогічною критичною величиною для процесу його плавлення й відношення теплоємностей льоду та води при 0 °C: C_p (лід) / C_p (вода) = 0,5, а також зростання прихованої частини теплоти плавлення у льоду до його повної величини, що дорівнює $Q_{nl}' \approx Q_{nl} / 7$.

Властивості води в нанопорах очікуються близькими до властивостей «зв'язаної» води – малорухливої та з малою теплоємністю. У [15] встановлено, що теплоємність води в нанопорах розміром 1...2 нм навіть для температури вище 0 °C відповідає закону Дюлонга і Пті та дорівнює $C_p \approx 3R$ і втричі менша, ніж у звичайної об'ємної води. У таких нанопорах два моношари молекул води мають товщину близько 0,5 нм, що близько до радіусу нанопори. Перший поверхневий моношар води сильно взаємодіє з навколишніми стінками або макромолекулами, що утворюють пори, і обертальні коливання молекул води в ньому повністю пригнічені їх швидкою релаксацією біля зовнішніх стінок. А цей шар сам пригнічує обертальні коливання у другому і навіть наступних моношарах молекул води. Це підтверджує міркування в рамках теорії ЕЯТ [4;16] про те, що при наявності слабких взаємозв'язків в молекул – у нанопорах та у «зв'язаній» воді, часто спостерігаються лише трансляційні коливання молекул і часто повністю пригнічені обертальні коливання молекул [15;16].

Таким чином, застосування теорії ЕЯТ [4], її динамічного випадку для розгляду збудження обертальних мод коливань молекул води при плавленні льоду разом з результатами моделювання лібраційних коливань за допомогою моделі двочастотного маятника [8, 9] дозволяє прояснити механізм процесу його плавлення, його динаміку та низку особливостей цього процесу.

Висновки

1. Швидке зростання теплоємності льоду поблизу 0 °C свідчить про початок збудження обертальних коливань молекул води. Критичною величиною для процесу плавлення при 0 °C можна вважати зростання його теплоємності до $C_p = 4,5R$ або зростання відношення до C_p (лід) / C_p (вода) = 0,5.

2. Збудження проміжної обертальної частоти коливань молекули води веде до реалізації зв'язку між усіма обертальними модами молекули через рівняння Ейлера. Це стимулює їх загальне збудження

та плавлення льоду, що відбувається після отримання теплоти плавлення.

3. Збудження обертальних мод коливань молекул веде до їхнього складання і синхронізації, що веде до появи обертань атомів водню молекул навколо осей зв'язків та постійних вигинів водневих зв'язків. При температурі 0 °C амплітуди вигинів зв'язку молекул досягають такої величини, що ослаблення зв'язків та зниження частот коливань

стають достатніми, щоб ці коливання у воді стали новими кооперативними модами.

4. Висока величина теплоти плавлення льоду при його переході в рідку фазу обумовлена необхідністю збудження всіх трьох обертальних мод коливань молекул води, хоча частина від теплоти плавлення (прихована частина теплоти плавлення $Q_{пл}' \approx Q_{пл} / 7$) отримана ним ще в стані льоду.

Список літератури

1. Эйзенберг Д., Кауцман В. *Структура і властивості води* / пер. с англ. – Л.: Гидрометеоздат, 1975. 280 с.
2. Зацепина, Г. Н. *Фізичні властивості і структура води* – 2-ге вид. – М.: МГУ, 1987. – 171 с.
3. Мазно Н. *Наука о льде* / пер. с яп. – М.: Мир, 1988. – 231 с.
4. Берсукер И. Б. *Эффект Яна – Теллера и вибронні взаємодії в сучасній хімії*. – пер. с англ. – М.: Наука, 1987, 344 с.
5. Popl J.A. Proc. Roy. Soc. London, 1951. V. A 205, 163.
6. Малафаев Н.Т. О взаимодействиях и динамике молекул в чистой воде / Східноєвропейський журнал передових технологій. – Харків, 2011. Т. 52, №4/8, С. 48–58. Режим доступа: <http://journals.uran.ua/ejet/article/view/1465/1363>.
7. Сивухин Д.В. Загальний курс фізики. *Т.І. Механіка* — М., 1979, 457 с.
8. Малафаев Н. Т., Погожих Н. И. Моделирование вращательных колебаний молекул воды / Східноєвропейський журнал передових технологій – Харків, 2015. 2/5 (74). С. 27-35. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.40569>
9. Малафаев М. Т., Гапонова О.О. Моделирование колебаний молекул воды с помощью модели двохчастотного маятника в Ян - Теллерівському потенціалі / Інтегровані технології та енергозбереження, Харків, 2023, №2, С. 25-44. <https://doi.org/10.20998/2078-5364.2023.2.03>
10. Крауфорд Ф. *Волны*. (Берклевский курс физики. Том 3) / пер. с англ. – М.: Наука, 1976, 528 с.
11. Вихман Э. *Квантовая физика*. (Берклевский курс физики. Том 4) – пер. с англ. – М.: Наука, 1977, 416 с.
12. Основи фізики води / В.Я. Антонченко, А.С. Давидов, В.В. Ільїн. – Київ: Наук. Думка, 1991. – 672 с.
13. Маленков Г.Г. Структура і динаміка рідкої води // Журнал структурної хімії. — 2006. — Т. 47. — С. 5–35.
14. Вода и водні розчини при температурах нижче 0 °C / К.А. Анджел и др. – пер. с англ. – Київ: Наук. Думка, 1985. – 388 с.
15. 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. <https://doi.org/10.3390/ijms21020622>
16. Іштван Е. А., Малафаев Н. Т., Погожих Н. И. Особливості обертальних мод коливань молекул у вільному та пов'язаному станах. / Східноєвропейський журнал передових технологій – Харків, 2013. №5/6(65), С.11-15.

References (transliterated)

1. Eisenberg, D., Kauzmann, W. (2005). *The structure and properties of water*. Oxford University press, 308.

Відомості про авторів / About the Authors

Малафаєв Микола Тимофійович (Malafayev Nikolay) кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри 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

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/0000-0001-8695-251X>, e-mail: gaponova.czn@gmail.com

Школьнікова Тетяна Василівна (Shkolnikova Tetiana) кандидат технічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3803-4156>, e-mail: shktv192@gmail.com

M. Y. BUROVA, O. O. YATSKEVYCH, O. P. VARAVINA

FEATURES OF USING SURFACTANTS TO INTENSIFY THE OPERATION OF WATERED WELLS

At the late stage of field development, the reservoir pressure drops. For various reasons, liquid begins to rise into the bottomhole zone of the formation, which may entail a sharp drop in the gas well production rate and a reduction in the well life. There are many methods of flooded wells operating, among which the method of using foaming surfactants has recently become increasingly widespread. This paper examines the reasons for the influx of liquid into the wellbore, as well as the features of the use of foaming surfactants to intensify gas production from flooded wells. In addition, an overview was made of various types of foaming surfactants used to intensify gas production by removing liquid from flooded wells, their advantages and disadvantages, and the feasibility of using certain types of foaming surfactants was considered, depending on the mineralization of the liquid and the presence of gas condensate in its composition. An algorithm for selecting foaming surfactants to remove liquid from the bottomhole is presented. The requirements for foaming surfactant compositions are set forth. Processes occurring at application of foaming surfactants for liquid removal from wellbore are described. Parameters characterizing properties of foaming surfactants solutions and factors influencing foaming properties of surfactants are indicated. Methods of injecting aqueous solutions of surfactants into production wells are described. The technology of gas well bottomhole treatment with liquid surfactants, methods of process control, as well as problems that may arise when using surfactants are described.

Keywords: well flooding; surfactants; foaming surfactants; anionic surfactants; nonionic surfactants; foaming properties; intensification of gas production; bottomhole treatment; gas-liquid mixtures.

М. Я. БУРОВА, О. О. ЯЦКЕВИЧ, О. П. ВАРАВІНА

ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН ДЛЯ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ РОБОТИ ОБВОДНЕНИХ ГАЗОВИХ СВЕРДЛОВИН

На пізній стадії розробки родовищ відбувається падіння пластового тиску в покладі. За різноманітних причин починається підйом рідини в привибійну зону пласта, що може спричинити різке падіння дебіту свердловини по газу і скорочення терміну функціонування свердловини. Існують багато методів експлуатації обводнених свердловин, серед яких останнім часом все більше розповсюджується метод застосування піноутворюючих поверхнево-активних речовин. У даній роботі розглядаються причини надходження рідини у стовбур свердловини, а також особливості використання піноутворюючих поверхнево-активних речовин для інтенсифікації видобутку газу з обводнених свердловин. Крім цього зроблено огляд різноманітних типів піноутворюючих поверхнево-активних речовин, що застосовуються для інтенсифікації видобутку газу шляхом винесення рідини з обводнених свердловин, їх переваг та недоліків і розглянута доцільність використання тих чи інших типів піноутворюючих поверхнево-активних речовин в залежності від мінералізації рідини і наявності газоконденсату у її складі. Наведений алгоритм вибору піноутворюючих поверхнево-активних речовин для видалення рідини із вибою свердловин. Викладені вимоги до композицій піноутворюючих поверхнево-активних речовин. Описані процеси, які відбуваються під час застосування піноутворюючих поверхнево-активних речовин для виносу рідини зі стовбура свердловини. Зазначені показники, що характеризують властивості розчинів піноутворюючих поверхнево-активних речовин, та чинники, що впливають на піноутвірні властивості поверхнево-активних речовин. Описані методи закачування водних розчинів поверхнево-активних речовин в експлуатаційні свердловини. Описана технологія обробки вибоїв газових свердловин рідкими поверхнево-активними речовинами, методи контролю за веденням процесу а також проблеми, що можуть виникати під час використання поверхнево-активних речовин.

Ключові слова: обводнення свердловин; поверхнево-активні речовини; піноутвірні ПАР; аніоногенні ПАР; неіоногенні ПАР; піноутвірні властивості; інтенсифікація видобутку газу; обробка вибою свердловини; газо-рідинні суміші.

A significant number of gas reservoirs are associated with water drive formation systems and are developed under conditions of inflow of formation water into the gas-saturated zone and water flooding of wells [1].

The water flooding of a large number of fields under development is a serious and common problem in the oil and gas industry. Water flooding has increased rapidly in recent years. In this regard, the issue of reducing the amount of liquid accumulated in the well is becoming more acute in order to reduce operating costs and increase gas and condensate production.

Water flows through a cement plug at the bottom of the well, through the filter holes along with the well product, defects in the tubing (cracks, shells in the metal, leaky threaded connections). These defects occur

during poor-quality cementing, corrosion of the tubing under the influence of mineralized waters of the formations washing it.

In addition, it is possible that water flows from one formation to another, which occurs as a result of their opening during well drilling and the absence of insulation from each other with cement stone. Although in this case the formation water does not enter the tubing, its contact with the outer surface of the pipes can lead to corrosion and subsequently damage the tightness of the tubing.

Cross-flows are always unacceptable as the following undesirable effects occur:

- well production rate is disturbed, as well as the nature of saturation of the productive formation, which leads to a decrease in both the production capabilities of the well and the coefficient of extraction of well product from the formation;

- the natural salinity of formation waters along the well section is disturbed, which distorts the assessment of the nature of formation saturation during geophysical studies;

- reduced reliability of gas-oil ratio value during oil production, which disturbs the design reservoir development technology;

- secondary oil and gas deposits are formed, which may make it difficult to drill further wells at the field;

- in the presence of hydrogen sulfide and carbon dioxide in the incoming water, intense corrosion of underground and ground-based equipment and cement stone occurs. During insulation work, it is necessary to isolate the upper and lower waters flowing through the cement plug and through the annulus, as well as the bottom waters of individual beds and waters flowing through an adjacent well.

Accumulation of liquid in a gas well occurs when the produced gas is unable to carry it out of the wellbore, which leads to a decrease in production and a reduction in the life of the well.

The main reason for the accumulation of liquid at the bottomhole of gas wells is the low difference between the operating pressure and the pressure in the flow line within one well cluster, which leads to the accumulation of liquid at the bottomhole of the wells.

When gas moves to the ground surface at a sufficiently high speed, it carries liquid too. The high gas velocity provides a flow regime in which the liquid is in a finely dispersed state. This results in a low volume fraction of liquid in the flow in the tubing or production string and low pressure losses caused by the gravitational component of the flow.

The main reasons for the flooding of production wells in gas fields are a drop in reservoir pressure in productive formations, active movement of bottom water, which leads to flooding of perforated intervals of the productive formation.

The presence of annular pressures during well operation is also one of the contretemps. One of the reasons for the presence of annular pressures is the poor quality of cementing and the insufficient supply of cement slurry behind the casing string to the wellhead when the well exits the drilling. Poor quality of well cementing also promotes to the formation of interbed flows and their premature flooding.

For low-rate gas wells operating on the verge of profitability, the continuation or termination of operation may depend on the optimization and reduction of the volume of accumulated liquid. Fluid accumulation is shown not only in low-rate wells, in gas wells with a large tubing diameter and/or high wellhead pressure, fluid accumulation can also occur, even at high production rates.

Few gas wells produce completely dry gas. Under certain conditions (with a decrease in temperature and pressure of the gas stream rising to the ground surface), liquid can be formed in the wellbore of a gas well. Both hydrocarbons (condensate) and water can condense from the gas. In some cases, fluid may enter the

wellbore as a result of an influx of water from an underlying aquifer or other sources.

If the formation pressure drops lower the dew point, the condensate is produced together with the gas in liquid form; if the formation pressure is above the dew point, the condensate enters the wellbore as a vapor phase together with the gas and becomes liquid in the tubing or separator.

There may be several sources of water entering the well:

- water may come from the aquifer zone above or lower the pay bed;

- if the formation is operated in water drive mode, the water moving through the formation will eventually reach the wellbore;

- water may enter the wellbore from another productive zone which is some distance from this gas formation;

- unbound formation water can be removed from the formation together with gas;

- water and/or hydrocarbons may enter the wellbore as a vapor phase along with the gas and condense in the production tubing.

If the gas production rate is high enough, the gas may entrain water from the bottom aquifer, even if it is not perforated in the well.

Liquid hydrocarbons may also enter the gas well as a vapor phase. If the formation temperature exceeds the critical condensation temperature (the maximum temperature at which the formation of a liquid phase is possible with a decrease in temperature), there is no liquid in the formation, but it can fall out in the form of droplets in the wellbore in the same way as it happens with condensation of water vapor.

During the late phase of gas field development, specific issues must be addressed to increase well production rates and reduce water cut.

When gas-liquid mixtures move along the wellbore, the following gas-liquid structures may exist: dispersed, dispersed-annular, projectile-annular, projectile, etc. In the gas-liquid flow, when it moves along the wellbore, the processes of film formation and fluid dispersion occur.

To change the structure of the gas-liquid flow, foaming compositions of surfactants are injected into wells, when they are dissolved in the well fluid and gas passes through it, a foam structure, consisting of gas bubbles separated by a film of water, is formed, but the density of the foam structure is significantly less than the density of the liquid in the wellbore and a significantly lower gas velocity is required for its removal than for water removal.

The accumulated experience in the development of gas and gas condensate fields evidences that the injecting of surfactant based foaming agents at the bottomhole, which lead to foaming of the liquid or gas-liquid mixture in the wellbore and its removal to the ground surface, is the most effective way to remove the accumulated liquid from the well.

Water surfactant injection is also effective for oil wells. Aqueous surfactant solutions injected into the

formation have a multifaceted effect on the physical and chemical properties of formation systems. Even with a small concentration, they promote a significant decrease in the surface tension of water at the border with oil and solid surface, as a result of which oil is more completely displaced from the porous medium. Surfactants promote the crushing of oil globules covered by water, reduce the necessary pressure drop for liquids filtration in a pore medium, and improve the washing properties of water. Surfactants affect the wettability of the pore surface with formation fluids: a decrease in the wettability angle, the intensity of capillary absorption of water into oil-saturated rock. As a result, oil droplets that stick to the rock are washed away.

The essence of this method is that when foaming surfactants are injected at the bottomhole, they dissolve in the liquid accumulated at the bottomhole, and when gas passes through a column of liquid with dissolved surfactants, a foam, consisting of gas bubbles separated by a liquid film, is formed.

When the reagent is at the bottomhole, it dissolves in the well fluid. The rate of dissolution of the reagent in the well fluid depends on the rate and volume of gas that passes. When the gas is filtered through the liquid remaining at the bottomhole, the solution foams. Having a density 3 or 4 times lower than the density of water, the foam system with a gas flow rises along the tubing to the wellhead, which ensures the removal of well fluid. The developed surfactant compositions make it possible to remove condensation liquid with an admixture of formation water from the bottomhole without negative impact on the gas gathering network, booster complex and gas dehydration units.

The list of surfactants used to remove bottomhole fluid is quite large, but anionic (ASA) and non-ionic surfactants (NSA) are most used. ASA belong to the class of surfactants that, when dissolved in water, dissociate into a positively charged cation and a negatively charged anion. The most typical representatives of these surfactants are water-soluble soaps of higher carboxylic acids, which are the products of the interaction of these acids with alkali metal hydroxides. The foaming capacity of these surfactants depends on the length of the hydrocarbon radical: it is maximum with a length of 13 to 14 carbon atoms, and then it decreases. Depending on the length of the alkyl chain of the original organic substances, methods for the synthesis of sulfates and sulfonates, various brands of surfactants of this class are produced: sodium decyl sulfate, sulfanol NP-1, sulfanol NP-3, DS-PAC, etc. The main disadvantages of these surfactants are the significant effect of the salt composition of water on the solubility, dissociation and surface tension of the formed systems, and the change in the characteristics of surfactants in the presence of organic solvents. Anionic surfactants have a high foaming capacity, but their using is limited by the salinity of the liquid and the presence of gas condensate in the liquid.

NSAs do not dissociate into ions in aqueous solutions. Their typical representatives are oxyethylated chemical compounds: alkyl phenols, alcohols, fatty acids, amides, etc. These NSAs also include imidazolines, high molecular weight oil-soluble amines, oxazolines, carboxylic acids and their esters, metal soaps of these acids with polyvalent metals. NSAs include neonol AF 9-12, oxyethylated fatty alcohols and alkyl phenols, oxyethylated fatty acids, block copolymers based on diamine, block copolymers of ethylene oxide and propylene oxide, oxyethylated alkyl phenols OP-7, OP-10, etc. Due to the high molecular weight and low solubility of these surfactants, they cannot form a large amount of foam, therefore, it becomes necessary to combine ASA with them. NSAs are more cost effective because they are easier to produce than surfactants from other groups. The greatest development was the production of oxyethylated fatty acids, alkylphenols, alcohols, amines, mercaptans, etc. The disadvantages of NSAs include their high cost, especially block copolymers, low solubility in aqueous solutions, and the need to clean the well from the remnants of NSAs. The advantages of using NSAs are the formation of foams with hydrocarbon fluids (gas condensate). The main indicators characterizing the properties of foams are their stability, rheological characteristics, density and elasticity. The duration of the existence of foam depends on the concentration and type of surfactant, the multiplicity of the foam, its temperature, dispersion and the presence of stabilizers. Non-ionic surfactants are mainly used to remove highly mineralized liquids from gas wells.

Two reagents for foaming at well bottomhole have been developed by JSC "UKRGASVYDOBUVANNYA" and PE "RPE ALEXSS-A".

The first one is "Reagent for foam RF-1," designed for foaming highly mineralized (up to 300 g/dm³) water-gas-condensate mixtures (with a condensate content of up to 50 %) in a wide temperature range (up to 170 °C); the second one - "Reagent for foam RF-1K," designed for foaming hydrocarbon mixtures in a wide temperature range and removing them from oil and gas production wells.

The task of the foaming agent RF-1 is to increase the efficiency of removing highly mineralized water-condensate mixtures and formation water from the bottomhole of gas, gas-condensate, oil-gas-condensate wells at high temperatures. The task is solved by the fact that foaming reagent, which includes alkyl sulfates, alpha olefin sulfonates and water, contains triethanolamine salts of alkyl sulfates.

Due to addition of alkyl sulphates to triethanolamine salts as foaming component, efficiency of removal of water-condensate mixture with gas condensate content of up to 30 vol % and dissolved calcium and magnesium salts of more than 1.5 wt % of liquid from well increases. The efficiency of using the reagent does not decrease at temperatures of 90-150 °C. The foaming agent RF-1, together with the liquid, is

easily removed from the well, which ensures the flow of gas, and, as a result, increases production by 3-5 times. Sludge is removed from the well together with water, which ensures effective cleaning of the wellbore from pollutions. The technology for preparing the reagent does not differ from the known one, therefore, there are no additional costs.

The RF-1K foaming agent was designed to improve the efficiency of removing hydrocarbon condensate at its significant content and insignificant water content. The problem is solved by the fact that polymethylsiloxane and hydrocarbon solvent are introduced into polymethylvinylsiloxane.

As the hydrocarbon solvent, for example, diesel fuel, kerosene, condensate, etc. can be used. The RF-1K reagent is not aggressive to the well equipment, therefore it can be used as a corrosion inhibitor. The reagent is RF-1K easy to use, does not require complex preparatory work and additional equipment.

When selecting surfactants to remove water from the bottomhole, geophysical surveys (GPS) should be carried out and information about the state of the well should be refined. During GPS, the following parameters are determined:

- well depth;
- sump;
- perforation interval height;
- casing string and tubing diameters;
- packer availability and setting depth;
- bottomhole temperature;
- salt content in water (PPM);
- bottomhole pressure;
- wellhead pressure;
- wellhead pressure drop;
- type of produced fluid (oil, gas, gas condensate);
- current well production (oil, gas, gas condensate);
- the height of the water column in the tubing or casing string (it is necessary to calculate the volume of liquid that will be removed by foam).

Before surfactant is injected into the well, a hydrochemical analysis of the removed fluid is performed, and based on the results of the analysis, the surfactant composition is selected for treatment of the bottomhole in laboratory conditions. Laboratory studies evaluate the ability of surfactants to foam well fluids (condensation, formation water, process fluids), foam system stability. Based on the stability of the foam obtained from the surfactant, the surfactant concentration in the well fluid is selected, at which foaming begins.

Developed surfactant compositions should provide foaming of liquid with mineralization from 1 to 30 g/dm³ and more. The life cycle of the foam must ensure that liquid can be removed from the well and breaking before entering the complex gas treatment unit. Surfactant solutions shall not affect DEG drying properties, well operation and corrosion of field equipment.

Based on the analysis of the development object operation, the surfactant component composition and

its volume are selected to remove fluid from the bottomhole.

The developed surfactant compositions create a stable foam system, which in static mode has a degree of destruction from 10 to 35 % per 10 minutes. In the process of being the surfactants at the bottomhole, their dissolution in the liquid occurs during 14 - 16 hours in static mode. In dynamic mode, the dissolution of the surfactant is much faster and depends on the speed and amount of gas passing through the liquid. When gas passes through the liquid accumulated on the bottomhole, the process of its foaming occurs, and the amount of foam constantly increases throughout the process. Foam system is lifted by gas flow to wellhead. In the process of lifting the foam system along the tubing, its destruction occurs in the amount of 10 to 15 %, depending on the roughness of the tubing walls. As a result of destruction of the foam system, it turns into a liquid, which, depending on the velocity of the upward gas flow, flows to the bottomhole at a flow speed of less than 5 m/s or rises to the wellhead at a gas flow speed of more than 5 m/s. At the wellhead, foam from the tubing enters the trail and moves here faster than through the tubing, where it loses its properties and collapses.

However, few surfactants and stabilizers can be effectively used in gas production. The main parameters characterizing the properties of surfactant solutions are their stability, rheological characteristics, density and elasticity. The lifetime of foam formed from surfactants in a well depends on the type and concentration of surfactants in the fluid. Injection of foaming surfactants into the well can be carried out in the form of aqueous solutions or solid rods and balls. The most common bottomhole treatment technology is the injection of aqueous surfactant solutions with hydrate inhibitor into the well.

The technology of the bottomhole treatment with liquid surfactants is the most technologically advanced and simple method.

A prerequisite for effective removal of liquid with surfactants is the formation of a stable foam at the bottomhole, which is a dispersed system consisting of gas bubbles. The foaming properties of surfactants are influenced by a number of factors such as the salinity of the formation water, the temperature of the formation, the presence of condensate in the liquid, etc.

These processes become more difficult significantly due to the presence of water of various mineralization in the formation. High mineralization sharply reduces the foaming ability of surfactants. The foaming process is mainly influenced by calcium and magnesium salts. The composition of the foaming agent and its concentration are selected depending on the composition of the liquid, its mineralization and the presence of hydrocarbons.

The following methods of introducing foaming surfactants into the gas-liquid flow are possible: centralized injection into the hole annulus from CGTP by inhibitor pipelines; dosed surfactant injection into the hole annulus from wellhead tanks; periodic

injection of diluted and viscous surfactant solutions into the hole annulus using mobile pumping units; surfactant dosing by using tubing as a container for surfactant storage and well operation through the hole annulus; surfactant injection through capillary tubes mounted inside tubing; introduction to the bottomhole of solid surfactants in the form of cylindrical rods, balls, cones and other shapes by tubing and other methods.

Pumping of liquid surfactants to the bottomhole is performed through the well pipeline, which is lowered into the well to the bottomhole.

The technology for treatment the bottomhole of gas wells with liquid surfactants is carried out in the following order: the well is worked out at the flare device and stopped; surfactant is then pumped and pushed to the bottomhole using a compressor; at the next stage, the well is worked out at the flare device and put into operation.

Control over the process is carried out both for production and injection wells. The concentration of the solution is measured both during injection into injection wells and during sampling from production wells, and the surface tension is measured in laboratory conditions. Input profile for injection wells and output profiles for production wells are taken. Water content, gas and liquid production rates, etc. are measured.

But problems can arise with surfactants. This is the formation of stable foam systems (emulsions), which causes difficulties in the operation of field equipment, a decrease in the quality of industrial gas treatment, and an additional load on the BCS equipment.

In wells with sand plug growth in the perforation interval, surfactants will increase sand production due to high foam bearing capacity. The use of surfactants is not recommended in these wells, it is most reasonable to carry out work to fix the bottomhole zone of the formation in them.

One of the important factors influencing the efficiency of liquid removal from well bottomholes is the design of production wells, therefore, when productive formations are penetrated by wells with horizontal end, the efficiency of treatment of well bottomholes with liquid surfactants becomes very low.

References (transliterated)

1. Vybir tekhnolohichnoho rezhymu roboty obvodnennykh hazovykh i hazokondensatnykh sverdlovykh pid chas vvedennia u NKT tverdykh pinoutvoriuvalnykh PAR / R.M. Kondrat, L.I. Matisysh // Rozvidka ta rozrobka naftovykh i hazovykh rodovysch, 2022. Iss. 4 (85). p. 62-70.
2. Pidvyshchennia produktyvnosti nyzkodebitnykh obvodnennykh hazovykh i hazokondensatnykh sverdlovykh / R. M. Kondrat, O. R. Kondrat, Yu. V. Marchuk, I. I. Khomyn. Ivano-Frankivsk: Vydavnytstvo IFNTUNH, 2007.
3. Poverkhnevo-aktyvni rozchyny dlia protsesiv naftovyluchennia. R. M. Kondrat, L. B. Moroz, V. D. Mykhailiuk, B. L. Lytvyn // PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE. 2008. T. 9, Iss. 3. p. 655-658.
4. Rozrobka ta ekspluatatsiia hazovykh i hazokondensatnykh rodovysch: navchalnyi posibnyk / R. M. Kondrat, O. R. Kondrat, N. S. Dremlukh. Ivano-Frankivsk: Nova Zoria, 2015.
5. Osoblyvosti zavershalnoi stadii rozrobky rodovysch nafty i hazu / R. M. Kondrat, V. M. Doroshenko, O. R. Kondrat. Ivano-Frankivsk: Vydavnytstvo IFNTUNH, 2007.
6. Metodyka rozrakhunku parametriv hazlifnoi ekspluatatsii obvodnennykh hazovykh sverdlovykh prynadkhodzheni na vybii hazu i vody z riznykh plastiv / R. M. Kondrat, L. I. Khaidarova // Rozvidka ta rozrobkanaftovykh i hazovykh rodovysch, 2018. Iss. 1. p. 60-64.
7. Pidvyshchennia hazovyluchennia z hazovykh rodovysch pry vodonapirnomu rezhymi shliakhom rehulivannia nadkhodzhenia zakonurnoi plastovoi vody i vydobutku zeshchemlenoho hazu. / O. R. Kondrat, R. M. Kondrat // Naftohazova haluz Ukrainy, 2019 t. 4. p. 21-26.
8. Promyslovi doslidzhennia umov stabilnoi roboty hazokondensatnykh sverdlovykh za rakhunok vlasnoi enerhii plastovoho hazu. Yu. V. Marchuk, O. R. Kondrat // Rozvidka ta rozrobka naftovykh i hazovykh rodovysch. 2010. № 3(36). p. 131.
9. Eksperymentalni doslidzhennia kharakterystyk protsesu vynesennia tverdoi fazy z vyboiu hazovoi sverdlovykh zastosuvanniam pinnykh system. / R. M. Kondrat, N. S. Dremlukh, A. V. Uhrynovskiy, A. I. Ksenych // Rozvidka ta rozrobka naftovykh i hazovykh rodovysch. 2017. Iss. 2. p. 90-96.
10. Patent na korysnu model 25655 Ukraina, MPK (2006) E21B 43/00 E21B 21/14 (2007.01). Pinoutvoriuvach "Reahent dlia piny RP-1" / Fesenko Yu. L., Kul A. Y., Shcherbyna O. V., Fyk I. M., Volosnyk Ye. O., Kaplunovskiy A. O., Shcherbyna V. H. ; vlasnyky: DK "Ukrhazvydobuvannia"; NAK "Naftohaz Ukrainy"; PP"NVP Aleks-A"; (Ukraina). – № u200705223 ; applicated 14.05.2007 ; published 10.08.2007, Bull. № 12. 3 p.
11. Patent na korysnu model 27708 Ukraina, MPK (2006) E21B 43/00 E21B 21/14 (2006.01). Pinoutvoriuvach "Reahent dlia piny RP-1K" / Shcherbyna O. V., Shcherbyna V. H., Fyk I. M., Kaplunovskiy A. O. ; vlasnyk PP "NVP Aleks-A"; (Ukraina). – № u200707587 ; applicated 06.07.2007 ; published 12.11.2007, Bull. № 18. 2 p.
12. Analiz prychnyn ta vyznachennia optymalnoi stratehii ekspluatatsii sverdlovykh v umovakh obvodnennia hazovykh pokladiv na hazokondensatnykh rodovyschakh: Zvit UkrNDIhaz / Zakharchenko D. I., Labunets O. S. Kharkiv, 2019. 82 p.

Відомості про авторів / About the Authors

Бурова Марина Яківна (Burova Maryna) – старший викладач кафедри видобування нафти, газу та конденсату, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6107-436X>; e-mail: burova58@ukr.net

Яцкевич Олена Олександрівна (Yatskevych Olena) – старший викладач кафедри видобування нафти, газу та конденсату, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4310-2800>; e-mail: yatskevich47@gmail.com

Варавіна Олена Павлівна (Varavina Olena) – доцент кафедри видобування нафти, газу та конденсату, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6715-5651>; e-mail: ovaravina2024@gmail.com

О. В. ХРИСТИЧ, А. М. КОРОГОДСЬКА, Г. М. ШАБАНОВА, С. М. ЛОГВИНКОВ, Р. М. ВОРОЖБИЯН

ХАРАКТЕРИСТИКА СУБСОЛІДУСНОЇ БУДОВИ СИСТЕМИ $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$

У роботі наведено результати розрахунків, що характеризують елементи субсолідусної будови системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$, перспективною для отримання модифікованих глиноземистих цементів та гетерофазних матеріалів з комплексом унікальних властивостей. Недостатньо відомостей про будову чотирикомпонентної діаграми стану визначеної багатокомпонентної системи, ускладнює одержання таких матеріалів. Для прогнозування фазового складу матеріалів проведено теоретичні дослідження будови системи. Виконано аналіз особливостей співіснування гетерофазних комбінацій з урахуванням геометропозитивних та статистичних характеристик. Визначено технологічні ризики прогнозування фазового складу матеріалів, що виникають у певних концентраційних областях досліджуваної системи. Розрахунки проводилися у всьому температурному інтервалі, як до температури плавлення трійного оксидного з'єднання $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ при 1439 K, так і більш високотемпературної області. За відомими методиками розраховані характеристики евтектик у деяких перерізах досліджуваної системи, що становить інтерес для технологічного проектування матеріалів. Результати розрахунків характеристик евтектик показують, що серед аналізованих тетраедрів мінімальна температура евтектики (1367 K) відзначається між оксидами кобальту, нікелю, кальційкобальтовим алюмінатом та моноалюмінатом кальцію, що може бути реалізовано для синтезу гетерофазних матеріалів з високим вмістом $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$. Такі матеріали мають практичне застосування в різних галузях промисловості: виробництво вапна; вапняних в'язучих; корундових абразивних матеріалів та вогнетривих; високотемпературних каталізаторів; кераміки з особливими електромагнітними властивостями.

Ключові слова: субсолідусна будова, багатокомпонентна система, довжина конод, обсяг елементарного тетраедра, ступінь асиметрії, ймовірність існування, розрахунок евтектик.

O. V. KHRISTYCH, A. M. KOROHODSKA, H. M. SHABANOVA, S. M. LOGVINKOV, R. M. VOROZHBIYAN

CHARACTERIZATION SUBSOLIDUS SYSTEM STRUCTURE $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$

The paper presents the results of calculations characterizing the elements of the subsolidus structure of the $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$ system, which is promising for the production of modified aluminous cements and heterophase materials with a complex of unique properties. Insufficient information about the structure of the four-component phase diagram of a certain multicomponent system makes it difficult to obtain such materials. To predict the phase composition of materials, theoretical studies of the structure of the system were carried out. An analysis of the features of the coexistence of heterophase combinations was carried out, taking into account geometric-topological and statistical characteristics. The technological risks of predicting the phase composition of materials that arise in certain concentration regions of the system under study are shown. Calculations were carried out over the entire temperature range, both up to the melting point of the ternary oxide compound $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ at 1439 K, and in a higher temperature region. Using known methods, the characteristics of eutectics in some sections of the system under study, which is of interest for the technological design of materials, were calculated. The results of calculations of the characteristics of eutectics show that among the analyzed tetrahedra, the minimum eutectic temperature (1367 K) is observed between the oxides of cobalt, nickel, calcium-cobalt aluminate and calcium monoaluminate, which can be realized for the synthesis of heterophase materials with a high content of $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$. Such materials have practical application in various industries: lime production; lime binders; corundum abrasives and refractories; high temperature catalysts; ceramics with special electromagnetic properties.

Keywords: subsolidus structure, a multi-component system, the length of tie lines, the volume of an elementary tetrahedron, the degree of asymmetry, calculation of eutectic.

Вступ. Останніми роками в різних галузях промисловості, в яких використовуються високотемпературні агрегати, спостерігається тенденція зростання обсягів випуску та застосування вогнетривких цементів з використанням відходів, що забезпечує значну економію сировинних, енергетичних ресурсів. Головною перевагою глиноземистих цементів є використання їх у різних галузях виробництва: металургійній, хімічній, нафтопереробній тощо. Глиноземистий цемент є найбільш вивченим та дослідженим з розряду вогнетривких в'язучих, але він має ряд недоліків, уникнути яких можна шляхом прогнозування та варіації фазового складу цементу. Перспективним є створення нових ефективних вогнетривких матеріалів на основі глиноземистих цементів, отриманих з використанням відходів хімічних підприємств, які можуть замінити оксид кальцію на інші оксиди лужноземельних елементів з більш високою температурою плавлення, що дозволить надати одержуваним в'язучим матеріалам інші унікальні властивості [1-4]. Доцільно в цьому аспекті

розглянути систему $\text{CaO} - \text{CoO} - \text{NiO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, яка важлива не тільки для поліпшення експлуатаційних характеристик широкого асортименту виробів з матеріалів, що випускаються на основі сполук цієї системи, але й перспективна для отримання модифікованих глиноземистих цементів та функціональних матеріалів[5,6].

Субсолідусна будова багатокомпонентних систем складає фізико-хімічну основу управління взаємозв'язком «склад – структура – властивості» при отриманні тугоплавких неметалевих матеріалів, що належать цим системам. Підвищений інтерес до сполук системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$ обумовлений освоєнням нових процесів дисперсного зміцнення та розкислення спеціальних сплавів, що включають кобальт та нікель [7,8]. Відповідно, зростає роль фундаментальних відомостей та детальних характеристик субсолідусної будови системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$, що визначають термодинамічно рівноважні комбінації між усіма сполуками. Недостатність відомостей про субсолідусну будову діаграми стану визначеної багатокомпонентної

системи ускладнює одержання таких матеріалів, тому метою роботи став розрахунок характеристик структурних елементів субсолідусної будови та їх аналіз по відношенню до технологічно значущих стадій синтезу матеріалів.

Мета роботи.

Метою роботи є розрахунок характеристик елементів субсолідусної будови, аналіз їх по відношенню до технологічно значущих стадій синтезу матеріалів на основі досліджуваної системи, а також розрахунок характеристичних даних евтектик в деяких елементарних тетрадрах системи, важливих для прогнозування режимів випалу тугоплавких неметалічних матеріалів.

Теоретичні положення та методи досліджень.

Результати досліджень [9, 10] складають повний набір елементів субсолідусної будови системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$ і були прийняті як вихідні для визначення їх характеристик. Розрахунок геометро-топологічних та статистичних характеристик виконували за методиками [11], а для визначення температур та складів евтектик в елементарних тетрадрах, що включають потрібну сполуку $\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$ – використовували метод розв'язання системи

нелінійних рівнянь для перетину поверхонь ліквідусу [12, 13].

Результати розрахунків та їх обговорення.

Довжини конод розраховані для низько- та високотемпературної тетрадрації досліджуваної системи [9] і зведені в табл. 1.

Максимальну довжину має конода $\text{NiO} - \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, яка представлена у субсолідусній будові досліджуваної системи у всьому температурному інтервалі. У субсолідусній ділянці до 1439 К мінімальну довжину має конода між гексаалюмінатом кальцію та кальцій-кобальтовим алюмінатом, а вище 1439 К – коноду $\text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$, яка перевищує вищезгадану майже в 2,5 рази (табл. 1). Ці особливості відображаються відповідним чином на обсягах та ступені асиметрії елементарних тетрадрів, представлених в табл. 2.

На всій температурній ділянці субсолідусної будови максимальний об'єм та відносно незначну асиметрію має елементарний тетрадр № 8 (табл. 2). Ця обставина передбачає досить прості технологічні заходи щодо дозування та змішування вихідних інгредієнтів при отриманні матеріалів з фазовим складом, що відповідає цьому елементарному тетрадру.

Таблиця 1 - Довжини конод у системі $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$

№	Конода	L, від. од.	
		до 1439 К	вище 1439 К
1	$\text{CoO}-\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	0,8743	0,8743
2	$\text{CoO}-\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	0,8661	0,8661
3	$\text{CoO}-\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}$	0,7202	-
4	$\text{CoO}-\text{CaAl}_2\text{O}_4$	0,8789	0,8789
5	$\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}-\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	0,1513	-
6	$\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}-\text{CaAl}_2\text{O}_4$	0,1808	-
7	$\text{Ca}_3\text{CoAl}_4\text{O}_{10}-\text{NiO}$	0,8300	-
8	$\text{CoO}-\text{NiAl}_2\text{O}_4$	0,8695	-
9	$\text{CoAl}_2\text{O}_4-\text{NiAl}_2\text{O}_4$	0,4232	0,4232
10	$\text{CaAl}_2\text{O}_4-\text{CoAl}_2\text{O}_4$	0,3897	-
11	$\text{CoAl}_2\text{O}_4-\text{CaAl}_4\text{O}_7$	0,3639	-
12	$\text{CoAl}_2\text{O}_4-\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	0,3863	0,3863
13	$\text{NiAl}_2\text{O}_4-\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	0,3890	0,3890
14	$\text{NiAl}_2\text{O}_4-\text{CaAl}_4\text{O}_7$	0,4268	0,4268
15	$\text{NiAl}_2\text{O}_4-\text{CaAl}_2\text{O}_4$	0,4238	0,4238
16	$\text{NiO}-\text{CaAl}_2\text{O}_4$	0,8789	0,8789
17	$\text{NiO}-\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	0,9171	0,9171
18	$\text{NiO}-\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	0,9114	0,9114
19	$\text{CoO}-\text{CaAl}_4\text{O}_7$	-	0,9102

Таблиця 2 – Об'єми елементарних тетрадрів системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$

№	Елементарний тетрадр	Об'єм, %	Ступінь асиметрії
			L_{\max}/L_{\min}
Вище 1439 К			
1	$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}-\text{CoAl}_2\text{O}_4-\text{NiAl}_2\text{O}_4$	0,0143	5,29
2	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}-\text{CoO}-\text{CoAl}_2\text{O}_4-\text{NiAl}_2\text{O}_4$	0,0195	2,47
3	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}-\text{CaAl}_4\text{O}_7-\text{CoO}-\text{NiAl}_2\text{O}_4$	0,0592	6,50
4	$\text{CaAl}_4\text{O}_7-\text{CaAl}_2\text{O}_4-\text{CoO}-\text{NiAl}_2\text{O}_4$	0,0550	7,46
5	$\text{CaAl}_2\text{O}_4-\text{CoO}-\text{NiO}-\text{NiAl}_2\text{O}_4$	0,2020	2,36

6	CaAl ₂ O ₄ -Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ -CoO-NiO	0,1400	7,14
7	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ -Ca ₃ Al ₂ O ₆ -CoO-NiO	0,1300	7,69
8	Ca ₃ Al ₂ O ₆ -CaO-CoO-NiO	0,3800	2,63
	Сума	1,0000	-
	Max	0,3800	7,69
	Min	0,0143	2,36
Нижче 1439 К			
1	Al ₂ O ₃ -CaAl ₁₂ O ₁₉ -CoAl ₂ O ₄ -NiAl ₂ O ₄	0,0143	5,29
2	CaAl ₁₂ O ₁₉ -CoAl ₂ O ₄ -NiAl ₂ O ₄ -CaAl ₄ O ₇	0,0251	3,05
3	CoAl ₂ O ₄ -NiAl ₂ O ₄ -CaAl ₄ O ₇ -CaAl ₂ O ₄	0,0233	3,28
4	CoAl ₂ O ₄ -NiAl ₂ O ₄ -CaAl ₂ O ₄ -CoO	0,0853	2,08
5	NiAl ₂ O ₄ -CaAl ₂ O ₄ -CoO-NiO	0,2020	2,34
6	CaAl ₂ O ₄ -CoO-NiO-Ca ₃ CoAl ₄ O ₁₀	0,0850	5,53
7	CoO-NiO-Ca ₃ CoAl ₄ O ₁₀ -Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	0,0316	6,61
8	NiO-Ca ₃ CoAl ₄ O ₁₀ -Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ -CaAl ₂ O ₄	0,0235	6,28
9	CoO-Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ -NiO-Ca ₃ Al ₂ O ₆	0,1300	1,06
10	CoO-Ca ₃ Al ₂ O ₆ -NiO-CaO	0,3800	1,14
	Сума	1,0000	-
	Max	0,3800	6,61
	Min	0,0143	1,06

Мінімальний об'єм має елементарний тетраедр № 1 (табл.1), що має значну асиметрію і передбачає високу точність дозування і значний час змішування інгредієнтів матеріалів, що синтезуються. Не менш важливим є додатковий контроль зазначених технологічних операцій для зниження ризику вийти за межі об'ємів елементарних тетраедрів з високим ступенем асиметрії (вище 1439 К: № 3, 4 і 6, 7; нижче

1439 К: № 6 – 8) та синтезувати нецільові сполуки у фазовому складі матеріалів.

Геометро-топологічні характеристики елементів субсолідусної будови дозволяють оцінити відносну термодинамічну стабільність сполук системи та ймовірність появи фаз при дії випадкових факторів, результати розрахунків представлені в табл. 3.

Таблиця 3 – Геометро-топологічна характеристика фаз системи CaO - Al₂O₃ – CoO – NiO

№	Сполука	У скількох тетраедрах існує	Зі скількома фазами співіснує	Сумарна площа існування, S, відн. од.	Імовірність існування, ω, відн. од.
Вище 1439 К					
1	CaO	1	2	0,3800	0,0950
2	CoO	7	8	0,9857	0,2464
3	Al ₂ O ₃	1	2	0,0143	0,0036
4	NiO	4	5	0,8520	0,2130
5	CoAl ₂ O ₄	2	3	0,0338	0,0084
6	NiAl ₂ O ₄	5	6	0,3500	0,0875
7	CaAl ₂ O ₄	3	4	0,3970	0,0992
8	CaAl ₄ O ₇	2	3	0,1142	0,0285
9	CaAl ₁₂ O ₁₉	3	4	0,0930	0,0232
10	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	2	3	0,2700	0,0675
11	Ca ₃ Al ₂ O ₆	2	3	0,5100	0,1275
	Сума			4,000	1,000
	Max			0,9857	0,2464
	Min			0,0143	0,036
Нижче 1439 К					
1	CaO	1	2	0,3800	0,0950
2	CoO	7	8	0,9139	0,2285
3	Al ₂ O ₃	1	2	0,0143	0,0036
4	NiO	6	7	0,8521	0,2130
5	CoAl ₂ O ₄	4	5	0,1480	0,0370
6	NiAl ₂ O ₄	5	6	0,3500	0,0875

7	CaAl ₂ O ₄	5	6	0,4191	0,1048
8	CaAl ₄ O ₇	2	3	0,0483	0,0121
9	CaAl ₁₂ O ₁₉	2	3	0,0394	0,0098
10	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	2	3	0,1851	0,0463
11	Ca ₃ Al ₂ O ₆	2	3	0,5100	0,1275
12	Ca ₃ CoAl ₄ O ₁₀	3	4	0,1401	0,0350
	Сума			4,000	1,000
	Max			0,9139	0,2285
	Min			0,0143	0,0036

Максимальна ймовірність існування відзначається у оксиду кобальту, який співіснує з усіма сполуками субсолідусної області досліджуваної системи. Відповідно, оксид кобальту CoO може вважатися найбільш термодинамічно стійким серед будь-яких фазових композицій, і може часто ідентифікуватися в матеріалах системи CaO - Al₂O₃ - CoO - NiO, як акцесорна фаза, що утворилася в локальних місцях матеріалу через вплив на технологію випадкових факторів. Корунд у подібних ситуаціях найменш можливо ідентифікувати, тому що, у всьому температурному інтервалі субсолідусної будови, він є лише в одному елементарному тетраедрі з малим об'ємом та має мінімальну ймовірність існування. Ймовірність існування Al₂O₃ у фазових композиціях досліджуваної системи на порядок менша, ніж у потрійної оксидної сполуки Ca₃CoAl₄O₁₀, а порівняно з CoO ще менша: у 63 та 68 разів у низько- та високотемпературній субсолідусній будові (табл. 3).

Наявність у складах цементних композицій чистих оксидів є небажаним, оскільки можливим є їх подальше перетворення у процесах служби, тому з технологічної точки зору розгляд тетраедрів, які містять дані фази є недоцільним. Серед тетраедрів, які містять технологічно значущі фази, найбільший об'єм мають CaAl₁₂O₁₉ - CoAl₂O₄ - NiAl₂O₄ - CaAl₄O₇ та CoAl₂O₄ - NiAl₂O₄ - CaAl₄O₇ - CaAl₂O₄, що зумовлює розробку спеціальних в'язучих матеріалів саме на основі сполук обраних тетраедрів.

Також відзначимо, що кальцій-кобальтовий алюмінат має дуже значну ймовірність існування, тому що він присутній у трьох елементарних тетраедрах з малим сумарним об'ємом. Вважається доцільним оцінити температуру можливої появи розплаву через утворення евтектик у цих елементарних тетраедрах. Розраховані значення температур та складу евтектик представлені в табл. 4.

Таблиця 4 - Характеристики евтектичних точок у системі CaO - Al₂O₃ - CoO - NiO.

№	Переріз	T _{евт} , К	Склад евтектики, мол.%			
			X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
1	CoO-NiO-Ca ₃ CoAl ₄ O ₁₀ -CaAl ₂ O ₄	1367	38,49	42,33	11,74	7,43
2	CoO-NiO-Ca ₃ CoAl ₄ O ₁₀ -Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	1387	40,17	44,12	15,71	-
3	NiO-Ca ₃ CoAl ₄ O ₁₀ -Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ - CaAl ₂ O ₄	1450	49,86	37,22	0,03	12,88

Результати розрахунків характеристик евтектик (табл. 4) показують, що серед аналізованих тетраедрів мінімальна температура евтектики (1367 К) відзначається між оксидами кобальту, нікелю, кальцій-кобальтовим алюмінатом та моноалюмінатом кальцію. Температура цієї евтектики лише на 163 К нижче за температуру розкладання Ca₃CoAl₄O₁₀ і можна прогнозувати вузький інтервал спікання матеріалів у цій області. У складі цієї евтектики в максимальній кількості міститься CoO, мінімальний - CaAl₂O₄. В елементарному тетраедрі № 3 (табл. 4) інтервал спікання ще вужчий, таким чином, температура появи евтектичного розплаву та температура розкладання Ca₃CoAl₄O₁₀ відрізняються лише на 80 К. Крім того, у складі евтектики невеликий вміст (всього 0,03 мол.%) кальцій-кобальтового алюмінату і ця особливість може бути

реалізована для синтезу гетерофазних матеріалів з високим вмістом Ca₃CoAl₄O₁₀.

Висновки. Таким чином, проведений аналіз та виконаний комплекс досліджень субсолідусної будови системи CaO - Al₂O₃ - CoO - NiO надає технологам важливі фундаментальні відомості про фазові рівноваги, що дозволяють прогнозувати різні термодинамічно стабільні комбінації сполук, керувати процесами синтезу та формувати заданий комплекс властивостей у матеріалах зазначеної системи. На підставі отриманих результатів розглянута можливість синтезу матеріалів, які мають практичне застосування в різних галузях промисловості: виробництво вапна; вапняних в'язучих; корундових абразивних матеріалів та вогнетривих; високотемпературних каталізаторів; кераміки з особливими електромагнітними властивостями. Отримані результати досліджень можуть використовуватися для вирішення низки

екологічних проблем при створенні функціональних матеріалів за ресурсозберігаючої технологією.

Список літератури

1. Kurdowski W. *Cement and Concrete Chemistry*. Heidelberg (DE): Springer Publ., 2014. 700 p.
2. Older I. *Special Inorganic Cements* / I. Older. London: E & FN Spon, 2000. 376 p.
3. Vert T., Smith J. D. *Refractory Material Selection for Steelmaking*. Wiley & Sons, 2016. 390 p.
4. Ropp R. C. *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*. Amsterdam: Elsevier, 2013. 1187 p.
5. Shackelford J. F., Doremus R.H. *Ceramic and Glass Materials. Structure, Properties and Processing*. New York (NY, USA): Springer Science+Business Media, 2008. 201 p.
6. Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G., "Spinel Production," *Refractories and Industrial Ceramics*, 2017. Vol. 58, No 2. Pp. 162–168.
7. Логвінков С. М. *Твердофазні реакції обміну в технології кераміки*: монографія. Харків: ХНЕУ, 2013. 250 с.
8. 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.
9. Khrystych O.V., Shabanova G.N., Korohodska A.N., Logvinkov S.M., Mykhailova E.A. Physico-chemical basics of creating alumina cements based on nickel and cobalt spinel. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2024. No. 5. Pp. 262–271.
10. Христич О. В., Корогодська А. М., Шабанова Г. М., Логвінков С. М. До питання про співіснування нікелевої і кобальтової шпінелі. Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Харків: НТУ «ХПІ», 2024. № 1(11). С. 57–62. <http://ccte.khpi.edu.ua/article/view/304574>
11. Бережний А. С. *Багатокомпонентні системи окислів*. Київ: Наукова думка, 1970. 541с.
12. Epstein L. F., Howland W. H. Benary mixture of UO₂ on other oxiden. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1953. Vol. 36, No.10. Pp. 334-335.
13. Горощенко Я. Г. *Масцентричний метод зображення багатокомпонентних систем*. Київ: Наукова думка, 1982. 263 с.

References (transliterated)

1. Kurdowski W. *Cement and Concrete Chemistry*. Heidelberg (DE): Springer Publ., 2014. 700 p.
2. Older I. *Special Inorganic Cements* I. Older. London: E & FN Spon, 2000. 376 p.
3. Vert T., Smith J.D. *Refractory Material Selection for Steelmaking*. Wiley & Sons, 2016. 390 p.
4. Ropp R.C. *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*. Amsterdam: Elsevier, 2013. 1187 p.
5. Shackelford J.F., Doremus R.H. *Ceramic and Glass Materials. Structure, Properties and Processing*. New York (NY, USA): Springer Science+Business Media, 2008. 201 p.
6. Kashcheev I.D., Zemlyanoi K.G., "Spinel Production," *Refractories and Industrial Ceramics*, 2017. vol. 58, no 2. pp. 162–168.
7. Logvinkov S.M. *Tverdofaznyye reaktsii obmena v tekhnologii keramiki [Solid state exchange reactions in ceramics technology]*. Kharkov, KhNEU Publ., 2013. 250 p.
8. 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
9. Khrystych O.V., Shabanova G.N., Korohodska A.N., Logvinkov S.M., Mykhailova E.A. Physico-chemical basics of creating alumina cements based on nickel and cobalt spinel. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2024, No. 5, pp. 262-271.
10. Khrystych O.V., Korohodska A.M., Shabanova H.M., Logvinkov S.M. Do pytannia pro spivisnuvannia nikelivoi i kobaltovoii shpineli. *Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu «KhPI»*. Kharkiv: NTU «KhPI», 2024. № 1(11). S. 57-62. <http://ccte.khpi.edu.ua/article/view/304574>
11. Berezhnoy A.S. *Mnogokomponentnye sistemy okislov [Multicomponent oxide systems]*. Kiev: Naukova Dumka [Scientific thought], 1970. 544 p.
12. Epstein L.F., Howland W.H. Benary mixture of UO₂ on other oxiden. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1953. Vol. 36, № 10. Pp. 334-335.
13. Horoshchenko Ya.H. *Mastsentrychnyi metod zobrazhennia bahatokomponentnykh system*. Kyiv: Naukova dumka, 1982. 263 s.

Відомості про авторів / About the Authors

Христич Олена Валеріївна (Khrystych Olena) – кандидат технічних наук, доцент, докторант кафедри загальної та неорганічної хімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2190-1492>, e-mail: el-green@ukr.net

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

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

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

Ворожбіян Роман Михайлович (Vorozhbiian Roman) – кандидат технічних наук, доцент кафедри автоматизації технологічних систем та екологічного моніторингу, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0864-2281>, e-mail: Roman.Vorozhbiian@khpi.edu.ua

УДК 665.637.8

doi: 10.20998/2079-0821.2024.02.08

О. Є. ПОЛЯК, В. М. ГУНЬКА

ВЛАСТИВОСТІ БІТУМУ, МОДИФІКОВАНОГО АДГЕЗІЙНИМИ ДОБАВКАМИ НА ОСНОВІ ВІДНОВЛЮВАНОЇ СИРОВИНИ

Основними характеристиками якості дорожніх нафтових бітумів є: адгезійні властивості, що визначають зчеплення в'язучих із мінеральними матеріалами; реологічні властивості, що обумовлюють технологічні та експлуатаційні параметри; фізико-хімічні властивості, що визначають стійкість до впливу погодно-кліматичних і експлуатаційних чинників впродовж терміну служби (стійкість до старіння). Бітум являється основним в'язучим матеріалом асфальтобетонних покриттів, тому саме властивості бітуму визначають показники асфальтобетонів. Зчеплюваність бітуму з мінеральним матеріалом, таким як щебінь або скло, є одним з головних показників при проектуванні та будівництві автомобільних доріг. Даний показник визначає міцність та тривалість експлуатації дорожнього покриття. Тоді як відсутність зчеплюваності може призвести до значного пошкодження асфальтобетону. Оскільки більшість дистильованих та окислених бітумів володіють низькими адгезійними властивостями, то необхідним є введення до них адгезійних добавок. Найбільш поширеним методом покращення зчеплюваності бітумних в'язучих із кам'яними матеріалами, що містяться в складі асфальтобетонних сумішей, є використання адгезійних домішок (поверхнево-активних речовин – ПАР): катіонних, аніонних та неіоногенних.

Проблема одержання високоякісних дорожніх бітумів є досить гострою. З'являється все більше досліджень, направлених на виготовлення асфальтобетонних покриттів із альтернативних поновлюваних біоресурсів. Саме тому, в даній роботі, запропоновано модифікувати в'язучі ПАР рослинного походження. Дані ПАР одержані методом амідкування ріпакової олії. Такі добавки є вигідними з точки зору виробництва, доступними, екологічно безпечними і виготовляються з відновлюваної сировини, яка в достатній кількості вирощується в Україні. Одержаними добавками було проведено модифікування бітуму та визначення його зчеплюваності з поверхнями щебню та скла.

Ключові слова: дорожній бітум; зчеплюваність, адгезійні властивості, ріпакова олія, ПАР, аміни.

О. Ye. POLIAK, V. M. GUNKA

PROPERTIES OF BITUMEN MODIFIED WITH ADHESIVE ADDITIVES BASED ON RENEWABLE RAW MATERIALS

The main quality characteristics of road petroleum bitumen are: adhesive properties that determine the adhesion of binders to mineral materials; rheological properties that determine technological and operational parameters; physical and chemical properties that determine resistance to weather, climate and operational factors during the service life (aging resistance). Bitumen is the main binder of asphalt pavements, so it is the properties of bitumen that determine the performance of asphalt concrete. The adhesion of bitumen to mineral material, such as crushed stone or glass, is one of the main indicators in the design and construction of roads. This indicator determines the strength and service life of the road surface. Whereas a lack of cohesion can lead to significant damage to asphalt concrete. Since most distillation and oxidised bitumen have low adhesive properties, it is necessary to introduce adhesive additives to them. The most common method of improving the adhesion of bitumen binders to stone materials contained in asphalt mixtures is the use of adhesive additives (surfactants): cationic, anionic and non-ionic.

The problem of producing high-quality road bitumen is quite acute. There is an increasing number of studies aimed at the production of asphalt pavements from alternative renewable bioresources. That is why, in this paper, it is proposed to modify binding surfactants of plant origin. These surfactants are obtained by amidation of rapeseed oil. Such additives are profitable in terms of production, affordable, environmentally friendly and made from renewable raw materials, which are grown in sufficient quantities in Ukraine. The resulting additives were used to modify the bitumen and determine its adhesion to the surfaces of crushed stone and glass.

Keywords: road bitumen; adhesion, adhesive properties, rapeseed oil, surfactants, amines.

Вступ.

З органічних в'язучих найбільшого застосування в дорожньому будівництві знайшли нафтові бітуми. Асфальтобетонне покриття складається з двох ключових компонентів: бітуму та заповнювачів, таких як щебінь. Бітум виконує роль зв'язуючої речовини, що скріплює частинки мінеральних матеріалів, утворюючи міцне асфальтобетонне покриття, за рахунок створення достатньої внутрішньої когезії. Завдяки своїй неполярній природі, бітум має високі водовідштовхувальні властивості. Відомо, що для виробництва якісного бітуму найкраще підходить низькопарафініста нафта. Однак, через її обмежену доступність, використовують майже будь-які нафтові залишки, що призводить до зниження якості бітуму і, відповідно, асфальтобетонного покриття.

Найбільш розповсюдженим є руйнування дорожнього покриття під дією води, з утворенням ям

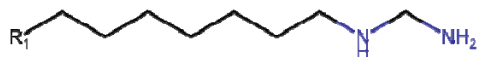
та вибоїн, а також викришування щебню з дорожнього полотна. Відомо, що вода має можливість проникати крізь бітумну плівку навіть при повному покритті щебню в'язучим, наприклад в місцях зносу тонких бітумних плівок гострими кромками каменю.

Асфальтобетон загалом є матеріалом з високими водонепроникними властивостями, але волога все ж може проникати в його пори кількома шляхами. Це може відбуватися через просочування поверхневих вод, підйом вологи з дорожньої основи під дією капілярних сил, а також через проникнення водяної пари з атмосфери, що може конденсуватися в порах асфальтобетону. Крім того, через тиск від коліс транспортних засобів вода втискається в поверхню дороги перед колесом, що котиться, а потім виштовхується позаду колеса. Це створює ефект перекачування води в шарах дорожнього покриття, що сприяє прискоренню зносу асфальтобетону і

виникненню пошкоджень, таких як вибоїни та тріщини [1–3].

Одним з найважливіших показників, які визначають якість асфальтобетонів в процесі їх експлуатації є зчеплюваність бітумів з поверхніми мінеральних матеріалів. Адгезійні добавки значно покращують зчеплення бітуму з поверхнею мінеральних матеріалів, що суттєво підвищує довготривалу водостійкість і морозостійкість асфальтобетонних покриттів. Це забезпечує більшу стійкість дорожніх покриттів до впливу вологи і низьких температур, що допомагає знизити ризик утворення пошкоджень та продовжити термін їх експлуатації [4–5].

Сьогодні найбільшого застосування, як адгезійні добавки, знайшли поверхнево-активні речовини (ПАР), що дозволяють підвищити водостійкість та інші властивості асфальтобетонів за рахунок підвищення зчеплення плівки бітуму з мінеральними матеріалами. Розрізняють катіонні, аніонні та неіоногенні ПАР. Однак, як адгезійні добавки використовують саме катіонні поверхнево-активні речовини. Молекули в таких добавках концентруються на поверхні розділу бітум/щебінь. При цьому позитивно заряджені групи (гідрофільна частина) поверхнево-активних добавок приєднуються до негативно-заряджених частин на поверхні кам'яних матеріалів, а гідрофобні вуглеводневі частини закріплюються у бітумі. Отже, адгезійні добавки працюють як зв'язуюча ланка між в'язучим та поверхнею кам'яного матеріалу, таким чином, створюючи опір до дії води.



гідрофобна частина гідрофільна частина (NH₂)

Рис. 1 Хімічна структура адгезійних добавок

Відомо, що до катіоноактивних (ПАР) належать групи первинних, вторинних та третинних амінів (наприклад солі аліфатичних та ароматичних амінів), чотиризаміщеного амонію, що містить азотовмісну групу, а також діаміни, поліаміни, імідозоліни та інші [6–7].

Мета роботи

Встановлення впливу адгезійних добавок на основі відновлювальної сировини на зчеплюваність бітуму марки БНД 70/100 з мінеральними матеріалами.

Методика дослідження

Для досліджень було обрано окиснений дорожній нафтовий бітум марки БНД 70/100 виробництва ПАТ «Укртатнафта» (м. Кременчук) та добавки типу ПАР, що одержані на кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу Національного

університету «Львівська політехніка» методом амідуювання «сирої» ріпакової олії. Такі добавки є економічно вигідними для виробництва, доступними за ціною, екологічно безпечними і виготовляються з відновлюваної сировини, яку в достатній кількості вирощують в Україні. Це робить їх привабливими не лише з точки зору поліпшення якості дорожніх покриттів, але й з позиції екологічної та економічної доцільності [8–9].

Модифікування бітуму одержаними адгезійними добавками проводили на лабораторній установці (рис.1) за 150 °С, впродовж 30 хв.

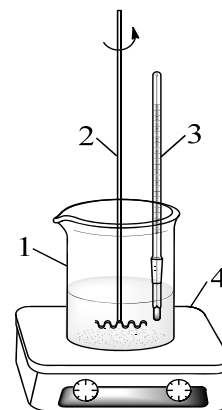


Рис.2 Лабораторна установка для модифікування бітуму: 1 – ємність зі зразком; 2 – змішувач; 3 – термометр; 5 – електроплита

В результаті серії модифікувань одержано три добавки А1, А2, А3 з вмістом поліаміну 40, 20 та 10 % мас., відповідно.

Фізико-механічні показники вихідного бітуму наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Показники дорожнього нафтового бітуму марки БНД 70/100

Показник	Одиниці вимірювання	Значення
Глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25 °С	0,1 мм	78
Температура розм'якшення	°С	47,8
Зчеплюваність з поверхнею щебню	балів	3
Зчеплюваність з поверхнею скла	%	26,1

Досліджений вихідний та модифіковані бітуми аналізували відповідно до стандартизованих методик нормативних документів, а саме:

- пенетрація за температури 25 °С [10];
- температура розм'якшення [11];
- зчеплюваність з поверхнею скла [12];
- зчеплюваність з поверхнею щебню [13];
- дуктильність за температури 25 °С [14].

Результати досліджень

На рис. 3 зображено скляні пластини з бітумом та бітумом, модифікованим адгезійною добавкою А1 після випробувань. Як видно з рис. 3 та табл.2 оптимальний вміст добавки становить 0,4 % мас., при ньому зчеплюваність з поверхню скла становить 95,1 %. Згідно з нормативними даними [15] адгезія повинна становити не менше 75 %. Близьким до цього є значення зчеплюваності з вмістом А1 – 0,2 % мас., а саме 74,3 %.

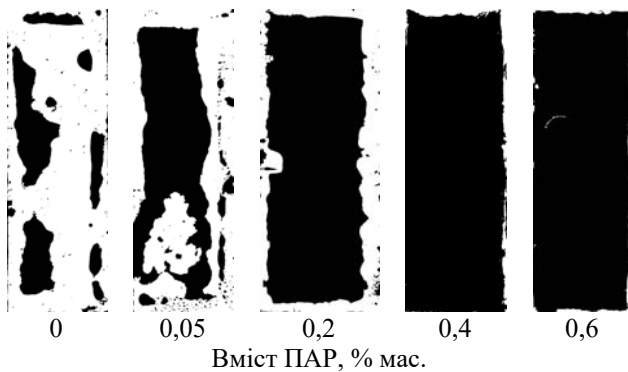


Рис. 3 Скляні пластини з бітумом, модифікованим А1 після випробувань

Таблиця 2 – Значення зчеплюваності з поверхню скла за різного вмісту ПАР

Вміст ПАР, % мас.	0	0,05	0,2	0,4	0,6
Зчеплюваність, %	26,1	47,4	74,3	95,1	96,9

На рис. 4 подано зчеплюваності з поверхнями скла в залежності від вмісту ПАР у бітумі. Найкращий показник зчеплюваності проявляє добавка А1, вміст поліаміну в якій становить 40 % мас. Водночас добавка А2 (вміст поліаміну 20 % мас.) показує не менш хороші результати. При додаванні добавки у кількості 0,4 % мас. відсоток зчеплюваності бітумної плівки з скляними пластинами складає 85,1 %, що відповідає вимогам встановленим СОУ 45.2-00018112-067:2011 [15].

Також можна зробити висновок про високу ефективність добавки А1, адже за її вмісту у в'язучому всього 0,05 % мас. адгезія зростає з 26,1 до 47,4 %.

Зчеплюваність зі щебнем зображено на рис. 5, згідно з яким відмінну адгезію до щебню проявляє бітум, модифікований всіма трьома добавками (А1, А2 і А3) при вмісті в ньому ПАР 0,6 % мас. Оптимальними для використання у модифікуванні є добавки А1 та А2, які забезпечують зчеплюваність зі щебнем у 5 балів, за вмісту добавки 0,4 % мас.

За результатами адгезії з мінеральними матеріалами вважаємо оптимальним вміст добавки у в'язучому 0,4 % мас. Основні фізико-механічні показники бітуму та бітуму модифікованого подано у табл. 3. Виходячи з даних наведених у цій таблиці бачимо, що дані адгезійні добавки практично не впливають на пенетрацію та температуру

розм'якшеності. Водночас, зменшення дуктильності при додаванні добавок може бути наслідком змін у структурі бітуму або його реологічних властивостях, що призводить до зменшення його гнучкості.

Таблиця 3 – Фізико-механічні показники вихідного бітуму та бітуму, модифікованого ПАР

Показник	БНД 70/100 без добавки	БНД 70/100+А1	БНД 70/100+А2	БНД 70/100+А3
Глибина проникності голки (пенетрація) за температури 25 °С, 0,1 мм	78	93	92	89
Температура розм'якшення, °С	47,8	44,0	46,4	46,6
Дуктильність за температури 25 °С, см	>150	132	139	141

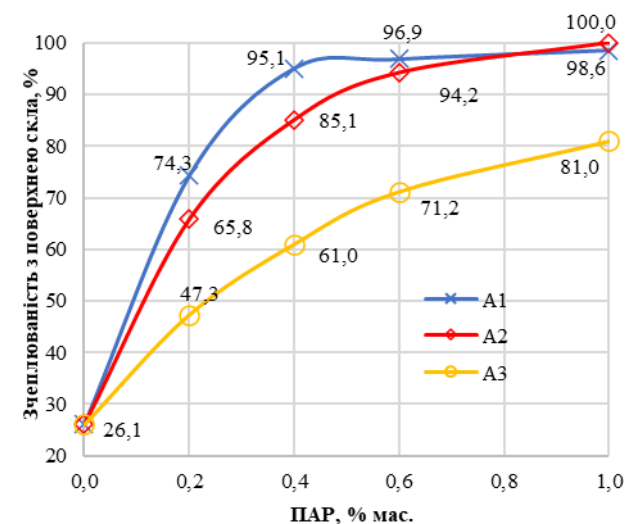


Рис. 4 Зчеплюваність з поверхню скла в залежності від вмісту ПАР

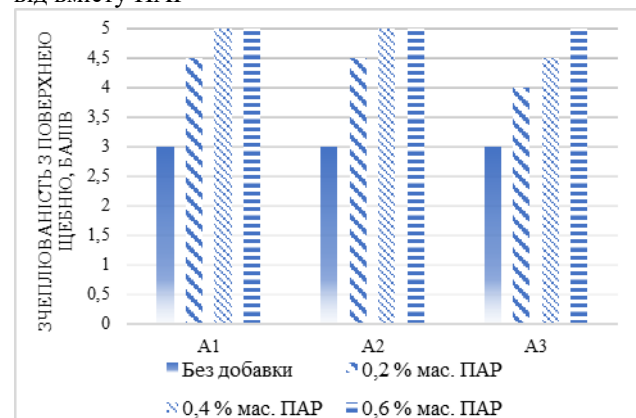


Рис. 5 Зчеплюваність з поверхню щебню в залежності від вмісту ПАР

Також, варто відзначити, що значення зчеплюваності з поверхню щебню не завжди

співвідносяться із значеннями зчеплюваності із поверхнею скла через різні фізико-хімічні властивості цих матеріалів (наприклад поверхнева структура, хімічний склад та гідрофобність поверхні).

Одержані добавки по значення їх зчеплюваності з мінеральними матеріалами відповідають адгезійним добавкам на основі ПАР згідно ДСТУ 9187:2022 [16].

Висновки

Проведено модифікування нафтового дорожнього окисненого бітуму БНД 70/100 адгезійними добавками амінного типу (А1, А2 та А3, з вмістом поліаміну 40, 20 та 10 % відповідно) одержаними на основі відновлюваної сировини, а саме ріпакової олії.

На основі експериментальних даних встановлено, що оптимальний вміст кожної з добавок за показником зчеплюваності зі щебнем становить 0,4 %. Адгезія А1, А2 та А3 становить 5; 5; 4,5 балів відповідно і ці значення відповідають вимогам до бітуму, модифікованого адгезійними добавками.

При вмісті у в'язучому 0,4 % мас. зчеплюваність бітумної плівки з поверхнею скла добавки А1 складає – 95,1 %, А2 – 85,1 %. Добавка А1 за вмісту у бітумі у кількості всього 0,05 % мас. покращує адгезію з 26,1 до 47,4 %. Це свідчить про її високу ефективність навіть за незначного вмісту у в'язучому.

Список літератури

- Rossi C. O., Caputo P., Baldino N., Lupi F. R., Miriello D., & Angelico R. Effects of adhesion promoters on the contact angle of bitumen-aggregate interface. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2016. Т. 70. Р. 297–303.
- Porto M., Caputo P., Loise V., Eskandarsefat S., Teltayev B., & Oliviero Rossi C. Bitumen and bitumen modification: A review on latest advances. *Appl. Sci.* 2019. №9(4). Р. 742. <https://doi.org/10.3390/app9040742>
- Pstrowska K., Gunka V., Sidun I., Demchuk Y., Vytrykush N., Kułazyński M., Bratychak M. Adhesion in Bitumen/Aggregate System: Adhesion Mechanism and Test Methods. *Coatings* 2022. 12, P. 1934. <https://doi.org/10.3390/coatings12121934>
- Пиріг Я. І.; Галкін А. В. Особливості впливу адгезійних добавок на бітуми різного структурно-реологічного типу. *Сучасні технології та методи розрахунків у будівництві*, 2022. 18, С. 89-97.
- Жданюк В. К., Шурупова А. А. Порівняльні дослідження впливу поверхнево-активних речовин на показник зчеплення бітумів з мінеральною поверхнею. *Наукові нотатки*, 2014. № 45. С. 188–192.
- Вирожемський В. К., Кіщинський С. В., Копинець І. В., Соколова О. Б., Гудима І. В., & Юнак А. Л. Вплив технологічних температур на зчеплюваність бітумів, модифікованих

адгезійними добавками, з мінеральним матеріалом. *Автошляховик України*, 2018, 2. С. 49–57.

- Пиріг Я., Галкін А., Новаковська В., & Павло Р. Вплив добавок Iterlene на властивості в'язких бітумів. *Вісник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету*, 2022. 96. С. 131–131.
- Старчевський В.Л., Гринчук Ю.М., Маціпура П.А. Адгезійні властивості бітуму, модифікованого епоксидом рослинного походження у присутності ініціаторів. *Науковий вісник НЛТУ України*, 2021. Т. 31, № 3. С. 85–88.
- Starchevskyy V., Hrynychuk Y., Matcipura P., & Reutskyy V. V. INFLUENCE OF INITIATORS ON THE ADHESION PROPERTIES OF BITUMEN MODIFIED BY NATURAL ORIGIN EPOXIDE. *Chemistry & Chemical Technology*. 2021, Vol. 15. No 1. P. 142–147.
- ДСТУ EN 1426:2018. Бітум та бітумні в'язучі. Визначення глибини проникності голки (пенетрації) (EN 1426:2015, IDT), 2018.
- ДСТУ EN 1427:2018. Бітум та бітумні в'язучі. Визначення температури розм'якшеності за методом кільця і кулі (EN 1427:2015, IDT), 2018.
- ДСТУ 9169:2021 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення зчеплюваності з мінеральним матеріалом, 2021.
- ДСТУ 8787:2018. Бітум та бітумні в'язучі. Метод визначення зчеплюваності зі щебнем, 2018.
- ДСТУ 8825:2019. Бітум та бітумні в'язучі. Визначення розтяжності, 2019.
- СОУ 45.2-00018112-067:2011 Будівельні матеріали. Бітуми дорожні в'язкі, модифіковані добавками адгезійними. Технічні умови. Зміна № 1, 2011.
- ДСТУ 9187:2022 Добавки на основі поверхнево-активних речовин для дорожніх бітумів. Технічні умови, 2022.

References (transliterated)

- Rossi C. O., Caputo P., Baldino N., Lupi F. R., Miriello D., & Angelico R. Effects of adhesion promoters on the contact angle of bitumen-aggregate interface. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2016. Т. 70. Р. 297–303.
- Porto M., Caputo P., Loise V., Eskandarsefat S., Teltayev B., & Oliviero Rossi C. Bitumen and bitumen modification: A review on latest advances. *Appl. Sci.* 2019. №9(4). Р. 742. <https://doi.org/10.3390/app9040742>
- Pstrowska K., Gunka V., Sidun I., Demchuk Y., Vytrykush N., Kułazyński M., Bratychak M. Adhesion in Bitumen/Aggregate System: Adhesion Mechanism and Test Methods. *Coatings* 2022. 12, P. 1934. <https://doi.org/10.3390/coatings12121934>

4. Pyrih Ya. I.; Halkin A. V. Osoblyvosti vplyvu adheziinykh dobavok na bitumy riznoho strukturno-reolohichnoho typu. Suchasni tekhnologii ta metody rozrakhunkiv u budivnytstvi, 2022. 18. P. 89–97.
5. Zhdaniuk V. K., Shurupova A. A. Porivnialni doslidzhennia vplyvu poverkhnevo-aktyvnykh rehovyn na pokaznyk zcheplennia bitymiv z mineralnoiu poverkhneiu. Naukovi notatky, 2014. No 45. P. 188–192.
6. Virozhemskiy V. K., Kishchynskiy S. V., Kopynets I. V., Sokolova O. B., Hudyma I. V., & Yunak A. L. Vplyv tekhnolohichnykh temperatur na zcheplyvanist bitymiv, modyfikovanykh adheziinymy dobavkamy, z mineralnym materialom. Avtoshlyakhovyk Ukrainy, 2018, 2. P. 49–57.
7. Pyrih Ya., Halkin A., Novakivska V., Pavlo R. Vplyv dobavok Iterlene na vlastyvoli v'yazkykh bitymiv. Visnyk Kharkivskoho natsionalnoho avtomobilno-dorozhnoho universytetu, 2022. 96. P. 131-131.
8. Starchevskiy V. L., Hrynchuk Yu. M., Matsipura P. A. Adheziini vlastyvoli bitumu, modyfikovanoho epoksydom roslynnoho pokhodzhennia u prysutnosti initsiatoriv. Naukovyi visnyk NLTU Ukrainy, 2021. T. 31, No 3. P. 85-88.
9. Starchevskyy V., Hrynchuk Y., Matsipura P., & Reutskyy V. V. INFLUENCE OF INITIATORS ON THE ADHESION PROPERTIES OF BITUMEN MODIFIED BY NATURAL ORIGIN EPOXIDE. Chemistry & Chemical Technology. 2021, Vol. 15. No 1. P. 142–147.
10. DSTU EN 1426:2018. Bitym ta bitymni v'yazuchi. Vyznachennia hlybyny proniknosti holky (penetrazhii) (EN 1426:2015, IDT), 2018.
11. DSTU EN 1427:2018. Bitym ta bitymni v'yazuchi. Vyznachennia temperatury rozmyakshennosti za metodom kiltsia i kuli (EN 1427:2015, IDT), 2018.
12. DSTU 9169:2021. Bitym ta bitymni v'yazuchi. Vyznachennia zcheplyvanosti z mineralnym materialom, 2021.
13. DSTU 8787:2018. Bitym ta bitymni v'yazuchi. Metod vyznachennia zcheplyvanosti zi shchebenem, 2018.
14. DSTU 8825:2019. Bitum ta bitumni viazhuchi. Vyznachennia roztiashnosti, 2019.
15. SOU 45.2-00018112-067:2011. Budivelni materialy. Bitymy dorozhni v'yazki, modyfikovani dobavkamy adheziinymy. Tekhnichni umovy. Zmina № 1, 2011.
16. DSTU 9187:2022. Dobavky na osnovi poverkhnevo-aktyvnykh rehovyn dlia dorozhnykh bitymiv. Tekhnichni umovy, 2022.

Подяка

Дана робота виконана в рамках реалізації проекту «Інноваційні комплексні підходи для відновлення транспортних споруд» від Національного фонду досліджень України (грант № 2023.05/0026).

Відомості про авторів /About authors

Поляк Ольга Євгенівна (Poliak Olha) – аспірант кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2100-9122>; e-mail: olha.y.poliak@lpnu.ua.

Гунька Володимир Мирославович (Gunka Volodymyr) – доцент кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3480-0693>; e-mail: volodymyr.m.hunka@lpnu.ua.

М. Г. ЗИНЧЕНКО, Н. О. БУКАТЕНКО, Я. Т. МІСИК

РЕЦИКЛІНГ ПОБУТОВИХ ТА ПРОМИСЛОВИХ СТІЧНИХ ВОД З ВИКОРИСТАННЯМ ТЕХНОЛОГІЇ ВЕРМІФІЛЬТРАЦІЇ

Однією з найбільш масштабних проблем сучасності є дефіцит прісної води, що наростає. За даними Всесвітньої організації охорони здоров'я до середини 21 століття половина жителів планети відчуватиме гостру нестачу прісної води. Одночасно зі зростаючим споживанням чистої води зростає і обсяг стічних вод комунальних, сільськогосподарських і промислових підприємств. При цьому обсяги води, що щорічно використовуються, більш, ніж на порядок перевищують обсяги стічних вод, що очищаються. Неочищені стічні води характеризуються високим вмістом органічних домішок та хвороботворних мікроорганізмів, здатних викликати захворювання, небезпечні для життя людини. У зв'язку з викладеним надзвичайно важливим завданням є забезпечення ефективного очищення стічних вод від забруднень з подальшим рециклінгом очищених стоків – повторним їх використанням для інших цілей: в оборотній системі промислових підприємств, системах сільськогосподарського та ландшафтного зрошення. З цього погляду великий інтерес викликає процес верміфільтрації – очищення стічних вод з використанням дощових черв'яків. Технологія заснована на здатності черв'яків працювати, як «біофільтри». Черв'яки поглинають органічні та неорганічні поллютанти зі стічних вод, перетравлюють їх і виділяють у вигляді своїх екскрементів (копролітів) у навколишнє середовище. При такій переробці відбувається очищення, дезінфекція, детоксикація стічних вод; очищені стоки придатні для повторного використання. Також відбувається трансформація органічних та неорганічних компонентів стічних вод у вермикомпост, що має властивості органо-мінерального добрива, та біомасу дощових черв'яків, яка може служити сировиною для кормової та фармацевтичної промисловості.

Ключові слова: стічні води; біотехнологія; очищення; верміфільтрація; дощові черв'яки; вермикомпост

M. G. ZINCHENKO, N. O. BUKATENKO, Y. T. MISYK

RECYCLING OF DOMESTIC AND INDUSTRIAL WASTEWATER USING VERMIFILTRATION TECHNOLOGY

One of the biggest problems of our time is the growing shortage of fresh water. According to the World Health Organization, by the middle of the 21st century, half of the planet's inhabitants will experience an acute shortage of fresh water. Simultaneously with the growing consumption of clean water, the annual volume of wastewater from municipal, agricultural and industrial enterprises also increases. At the same time, the volume of water used annually is more than an order of magnitude higher than the volume of treated wastewater. Untreated wastewater is characterized by a high content of organic impurities and pathogenic microorganisms capable of causing diseases that are dangerous for human life. In connection with the outlined extremely urgent task is to ensure effective purification of wastewater from pollution with subsequent recycling of purified effluents - their reuse for other purposes: in the circulating system of industrial enterprises, agricultural and landscape irrigation systems. From this point of view, the process of vermifiltration - wastewater treatment using earthworms - is of great interest. The technology is based on the ability of worms to work as "biofilters". Worms absorb organic and inorganic pollutants from wastewater, digest them and release them in the form of their excrement (coprolites) into the environment. With such processing, wastewater is cleaned, disinfected, and detoxified; treated effluents are suitable for reuse. There is also a transformation of organic and inorganic components into organo-mineral fertilizer - vermicompost and biomass of earthworms, which can serve as raw materials for the fodder and pharmaceutical industry.

Key words: wastewater; biotechnology; purification; vermifiltration; earthworms; vermicompost

Вступ. Щорічна витрата води на земній кулі за всіма видами водопостачання становить 3300-3500 км³, причому близько 70% використаної води йде в систему каналізації у вигляді стоків. Неочищені стічні води представляють глобальну проблему для водних ресурсів та здоров'я людей. Саме тому розробка та застосування сучасних технологій переробки стічних вод є невід'ємною частиною сталого розвитку суспільства. Важливим етапом у переробці стічних вод є їхнє подальше використання. Очищені стоки можна застосовувати для промислових потреб, а при правильному знезараженні та обробці використовувати як питну воду.

Для очистки стічних вод широко використовують фізичні, хімічні та біологічні методи, які є енергетично витратними, дорогими в установці та обслуговуванні; до того ж їх використання зазвичай пов'язано з утворенням осаду та надлишкового активного мулу, що вимагає застосування спеціального обладнання для їх

переробки та зберігання і приводить до вторинного забруднення навколишнього середовища.

Отже, використання існуючих методів очистки стоків не дозволяє зробити замкнений технологічний цикл переробки забруднених стічних вод. У зв'язку з цим особливо актуальними стають спеціальні технології, здатні забезпечити якість очищеної води, придатної для повторного використання та водночас бути економічно привабливими.

Найбільше цим вимогам відповідає верміфільтрація - новий біологічний метод очищення стічних вод, також відомий під терміном "люмбрифільтрація". Верміфільтрація є продовженням вермікомпостування твердих відходів; це інженерна система, в якій вдало поєднуються два процеси: біофільтрація та вермікомпостування, тобто спільне використання аеробних мікроорганізмів у складі біофільтру та дощових черв'яків у складі верміфільтру. По суті верміфільтр є різновидом біофільтру, але з додаванням дощових черв'яків для підвищення

ефективності очищення. У системі верміфільтра мікроби здійснюють біологічну деградацію відходів, а дощові черв'яки розкладають та гомогенізують матеріал насадки біофільтра, тим самим збільшуючи площу поверхні для дії мікробів. Насадкою біофільтра можуть бути різні матеріали-носії для біоплівки: деревна стружка, тирса, великий пісок, керамзит, гравій, а також пористі матеріали (шлак, пемза) щільністю 500-1500 кг/м³ і пористістю 40-50%. Для здійснення процесу очистки стічні води подаються на поверхню верміфільтра, просочуються під дією сили тяжіння через шар верміфільтра, потім через шари біофільтра і, нарешті, очищена вода збирається на дні пристрою та видаляється з установки. Розчинені колоїдні та завислі тверді частинки затримуються у верхній частині шару верміфільтра. переробляються дощовими черв'яками у вермікомпост, а поллютанти, що залишилися в стічних водах після проходження верхнього шару, піддаються біодеградації ґрунтовими мікробами, які іммобілізовані у біофільтрі. Життєдіяльність дощових черв'яків сприяє поглинанню зі стічних вод мулистий та глинистої фракцій, виділяючи їх у складі гранульованих копролітів, що збільшує «гідралічну провідність» усієї системи [1].

Черв'яки здатні видаляти до 90 % БСК, 80 % ХСК, і 90-95 % завислих речовин стічних вод, проковтуючи їх та поглинаючи органічні сполуки через стінки свого тіла Ферменти, що виробляються черв'яками, розкладають хімічні речовини домішок стічних вод, які не розкладаються мікробами. Також за рахунок дії ферментів кишечника дощових черв'яків відбувається знищення патогенів (тотальних колиформ, стрептококів, сальмонел, E. coli). до рівня, що відповідає рекомендаціям Всесвітньої організації охорони здоров'я щодо безпечного повторного використання води у виробництві [2].

Отже, технологія верміфільтрації здатна забезпечити високу якість очищеної стічної води. Технологія екологічна, оскільки виключає утворення осадів та виділення шкідливих газів. Вона також економічно приваблива, оскільки в процесі верміфільтрації утворюються цінні продукти, які можуть бути реалізовані.

Мета статті – надати інформацію щодо технології верміфільтрації – інноваційної технології очистки стічних вод, яка знайшла широку популярність у багатьох країнах світу, але практично невідома в Україні; представити переваги її впровадження в нашій країні.

Стан та перспективи розвитку технології верміфільтрації у світі

Вперше експеримент із використанням черв'яків у складі краплинних біофільтрів провів Hartenstein із співробітниками у 1984 році [3]. Було показано, що компостний черв'як *Eisenia fetida* та африканський нічний виповзок *Eudrilus eugeniae*

суттєво покращують ефективність роботи біофільтру при очищенні стічних вод.

Термін "верміфільтрація" (*vermis* – черв'як (лат.)) був вперше запропонований професором Jose Toha (Чілі) у 1992 році [4]. На той час ця технологія була випробувана для очищення міських стічних вод і відходів свиначства та показала хороші результати. Пізніше вона була прийнята для очищення різних промислових та побутових стічних вод і набула популярності переважно в країнах з теплим кліматом.

В останні роки відзначено появу значної кількості нових досліджень, спрямованих на вивчення можливості використання вермікультури для очищення стічних вод різного походження та складу, а також визначення впливу біологічних (види та кількість черв'яків, склад фільтруючого середовища) та гідралічних параметрів (гідралічне навантаження, час гідралічного утримування) процесу на ефективність очистки.

Одним з найважливіших параметрів для підтримки оптимальних рівнів температури, аеробних умов та вологості у системі верміфільтра є гідралічне навантаження потоку стічних вод на поверхню фільтру. Підтримка оптимальних технологічних параметрів у верміфільтрі забезпечує сприятливі умови існування дощових черв'яків. Китайські вчені [5] встановили, що навантаження від 2,4 до 6,0 м³ стічних вод на м² на день практично не впливало на щільність і біомасу черв'яків. Однак при подальшому збільшенні гідралічного навантаження чисельність дощових черв'яків поступово зменшувалася і за показника 6,7 м³/м² на добу знижувалася на одну третину; при цьому у них порушувалися дихальні функції. Автори вважають, що для забезпечення сприятливих умов проживання дощових черв'яків у зоні верміфільтра гідралічне навантаження має бути менше 6,7 м³/м²/добу.

Гідралічне навантаження також впливає на час контакту стічних вод з біоплівкою: більш висока швидкість гідралічного навантаження призводить до зменшення часу утримання стічних вод у шарі верміфільтра і, отже, зниженню ефективності їхнього очищення [6].

Більшість досліджень процесу верміфільтрації проведено з використанням дощових черв'яків виду *Eisenia fetida*. Спроба використати інші види черв'яків у процесі очищення міських стічних вод показала, що черв'яки виду *Perionyx sansibaricus* та *Perionyx excavatus* виявляють високу активність, забезпечуючи зниження вмісту розчинених речовин на 88,6%, зважених речовин – на 99,8 %, нітратного азоту - на 92,7 % фосфору – на 98,3 %, ХСК – на 90 % [7] тоді як черв'яки виду *Eudrilus eugeniae* гинуть ще до кінця процесу [8].

Одним із ключових факторів процесу верміфільтрації є температура, оскільки її коливання призводить до зміни активності дощових черв'яків. У роботі [9] вивчали вплив

сезонної температури на ефективність обробки стоків та видалення патогенів. Повідомляється, що більш ефективне зниження БСК та ХСК досягається в літній період за середньої температури 26-27 °С. Ця температура є оптимальною для зростання, активності та розмноження дощового черв'яка виду *Eisenia fetida*, а будь-яке відхилення від неї призводить до зниження ефективності обробки стоків і чисельності черв'яків. Ефективність видалення патогенів з підвищенням температури збільшується: при 38-40 °С спостерігається зниження кількості сальмонел на 96,9 %, кишкової палички на 99,3 %.

Вплив зимових температур на активність дощових черв'яків вивчали у роботі [10]. Було показано, що температура в насадці верміфільтра взимку була на 1-5 °С вищою, ніж у навколишньому середовищі. В цих умовах здатність дощових черв'яків до поглинання та перетравлення органічних відходів стічних вод складала близько 1/3 від такої в літній період при однаковому гідравлічному навантаженні, а швидкість видалення забруднюючих речовин була вдвічі нижчою за таку в літній період. Звідси слідує висновок, що в зимовий період верміфільтр потрібно утеплювати.

Фільтруючий матеріал верміфільтра має подвійне призначення: утримувати завислі тверді речовини на своїй поверхні та забезпечувати середовище проживання, сприятливе для існування популяції компостних черв'яків і мікроорганізмів. Площа поверхні та пористість цих фільтруючих матеріалів впливають на ефективність очищення. Матеріали з низькою гранулометриєю (дрібні частинки) та великою площею поверхні можуть повисити продуктивність верміфільтру, але утруднити дренаж стічних вод. Садовий ґрунт у певній кількості повинен бути використаний в установці верміфільтрації як місце існування черв'яків. Крім того, він є найбільш підходящим субстратом для нітрифікуючих бактерій (*Nitrobacteraceae*, *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*), які окислюють аміак, що утворюється в процесі гниття органічних речовин, до нітритів та нітратів [11]. Дослідження різних природних матеріалів, таких як річковий пісок, деревне вугілля, скляні кульки як фільтруючий матеріал для верміфільтра показали, що найбільш високою була ефективність зниження ХСК, БСК та зважених частинок на насадці з річкового піску, відповідно 96 %, 89 % та 90 % [12]. Автори дійшли висновку, що результати дослідження можуть бути використані на різних децентралізованих установках для очищення стічних вод.

Дослідження ефективності верміфільтрації стічних вод проводилися як для муніципальних, так і для промислових стічних вод. Так у роботі [13] проведено дослідження з очищення токсичних стічних вод нафтової промисловості. Показано, що

черв'яки *Eisenia fetida* не тільки вижили в нафтовому середовищі, а й очистили темно-коричневі стічні води з різким запахом до блідо-жовтої води без запаху, що вказує на зникнення всіх токсичних вуглеводнів. Вуглеводні C10-C14 були відновлені дощовими черв'яками на 99,9 %, C15-C28 на 99,8 % і C29-C36 на 99,7 %.

Позитивні результати були отримані у процесі очищення стічних вод промислових підприємств молочної промисловості [14]. Відходи цих підприємств містять велику кількість завислих речовин, а також органічних домішок у розчиненому та колоїдному стані. Дощові черв'яки за п'ять днів знижували показники по БСК більш ніж на 98 %, ХСК - на 95 %, зменшували загальний вміст розчинених речовин на 90-92 %, вміст зважених твердих речовин - на 90-95 %. Очищена вода могла використовуватися повторно для іригації.

У роботі [15] проведено аналіз результатів досліджень процесу верміфільтрації останнього десятиліття, який показав широкі можливості застосування цієї технології. Особливо відзначено її ефективність для очищення сильнозабруднених стічних вод (ХСК \geq 92 г/л, БСК \geq 25 г/л): при оптимальних параметрах процесу ступінь очищення становить відповідно 89% і 91%. Показано, що існує можливість застосування технології для зниження концентрації важких металів – Zn, Pb, Cr, Cu – при комбінуванні очищення побутових стічних вод та органічної фракції твердих побутових відходів. Автори також підкреслили екологічність методу порівняно з іншими методами очистки стічних вод. За рахунок того, що дощові черв'яки створюють у фільтраційному шарі аеробне середовище, пригнічується розвиток анаеробних мікроорганізмів, що виробляють парникові гази. Завдяки цьому у верміфільтрі припиняється утворення та викид цих газів в атмосферу.

Отже, численні публікації свідчать про високий рівень знань та ступінь практичного освоєння технології верміфільтрації в багатьох країнах. На думку провідних зарубіжних фахівців [16, 17] верміфільтрація є однією з найбільш перспективних технологій для масового впровадження в найкоротші терміни.

Системи верміфільтрації для очищення стічних вод не потребують складного та дорогого обладнання.

Основні принципи конструювання систем верміфільтрації зводяться до наступного [18]:

1. Фільтруючий матеріал складається з кількох шарів, розмір часток яких зазвичай збільшується з глибиною. Ці шари можуть бути мінеральними (пісок, гравій, пористі матеріали (шлак, пемза)) або органічними (компост, кора, тирса).

2. Додатковий верхній фільтруючий шар (верміфільтр) включає органічний субстрат або ґрунт, що містить популяцію дощових черв'яків,

таких як *Eisenia fetida*, *Eisenia andrei*, *Perionyx sansibaricus* або *Lumbricus Rubellus*.

3. Стічні води подаються у верхню частину фільтра за допомогою розподільчої системи, просочуються через матеріал, що фільтрує, покритий біоплівкою, утвореною колоніями мікроорганізмів. Дощові черв'яки живляться мікробною біомасою, твердими та колоїдними речовинами, що містяться у стічних водах.

4. Очищені стічні води збираються в нижньому шарі гравію або в окремому відстійнику, звідки вони можуть бути спрямовані на скидання, подальшу обробку або повторне використання.

5. Фільтруючі шари не вимагають особливого догляду, оскільки популяція дощових черв'яків підтримує мережу каналів по всьому середовищу. У поверхневому шарі, що фільтрує, з часом накопичуються капроліти дощових черв'яків, які необхідно періодично видаляти для використання в якості біогумусу у сільському господарстві або садівництві.

6. Системи верміфільтрації не вимагають зовнішнього джерела живлення, хоча для подачі води до розподільчих пристроїв можуть використовуватися насоси.

Верміфільтри можуть експлуатуватися як одиночні агрегати або в системі послідовно комунікованих між собою фільтрів (самопливних чи насосних), залежно від ступеня забруднення стічних вод та необхідної якості очищеної води (рис. 1) Більша кількість верміфільтрів у системі може підвищити ступінь очищення, оскільки у багатоступінчастих системах збільшується загальний обсяг аеробної зони, що створюється черв'яками. Пересуваючись по субстрату, черв'яки його розривають, утворюють проходи, заповнені повітрям. Стабільні аеробні умови всередині шару, що фільтрує, сприяють розвитку мікроорганізмів, що здійснюють процеси нітрифікації амонію і окислення органічних речовин і забезпечують зниження ХСК у стічних водах.

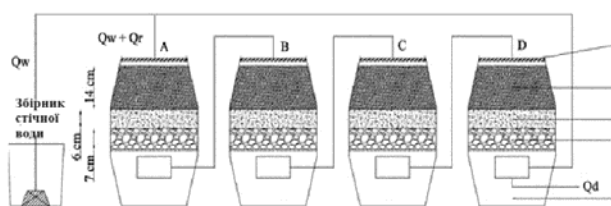


Рисунок 1 – Ступінчаста система верміфільтрів

Q_w – вихідний потік стічних вод; Q_r – зворотний потік води на додаткову очистку; Q_d – очищена вода

Також у аеробному середовищі, що утворюється, пригнічується діяльність анаеробних мікробів, що викликають процеси гниття, тому процес верміфільтрації не супроводжується

виділенням смердючих газів, що також є важливою перевагою технології верміфільтрації [19].

Установка кількох агрегатів послідовно може розглядатися як альтернатива централізованим системам водовідведення, прийнятим у більшості країн світу. З урахуванням того, що багато невеликих міст і селищ не можуть дозволити собі створювати та обслуговувати дорогі станції очищення стічних вод, децентралізовані системи знаходять все більше визнання фахівців [20].

Так, у Франції на основі запатентованого способу обробки побутових та агропромислових стічних вод за допомогою технології верміфільтрації [21] розроблено проект Resyclaqua очищення стічних вод від передмістя Монпельє з населенням 2000 осіб.

Триступенева система верміфільтрації з використанням дощового черв'яка *Eisenia fetida* випробовувалась протягом тривалого періоду для очищення побутових стічних вод у сільській місцевості та показала наступну ефективність: хімічна потреба у кисні – 81,3 %; амоній 98 %; загальний азот (нітрати) – 60,2 %, загальний фосфор – 98,4 % [22].

Інноваційне рішення для виробництва чистої води високої якості було запропоновано у рамках Європейського проекту Horizon 2020 (Project European Union's Horizon 2020) [23]. Комплексна установка включає біологічні та фізико-хімічні очисні модулі; стічна вода послідовно проходить верміфільтр (люмбрифільтр), фільтр з дафніями, ультрафіолетову або біосонячну (biosolar) систему очищення (рис.2).



Рисунок 2 - Комплексна установка очищення стічних вод

Система призначена для невеликих та середніх населених пунктів. Технологія пройшла випробування на пілотних установках в Ірландії та Іспанії (університет Жирони). Якість очищеної води відповідає вимогам Рамкової директиви Європейського парламенту з водних ресурсів. Регенерована та дезінфікована вода може бути спрямована на повторне використання або спущена у природні прісноводні водойми.

Переваги технології верміфільтрації

Технологія очищення стічних вод методом верміфільтрації має значні переваги перед традиційними аеробними технологіями, а саме: низькі інвестиції, низькі експлуатаційні витрати при високому ступені очищення.

До переваг системи верміфільтрації відноситься також те, що вона може бути встановлена децентралізовано, на місці утворення

стічних вод, що дозволить знизити навантаження на станцію очищення стічних вод. При цьому очищена вода не містить патогенних мікроорганізмів і токсичних хімікатів і придатна для використання у системі замкнутого водопостачання підприємства, що дозволяє економити значні обсяги прісної води. Повторне використання верміфільтрованої води, вермікомпоста як органічного добрива та біомаси компостних черв'яків як білкового корму для тварин дає можливість частково компенсувати витрати на цю технологію та підвищити її рентабельність. Важливо відзначити також, що процес верміфільтрації проходить без утворення побічних продуктів – осадів стічних вод і поганопахучих газів, що відрізняє його від традиційних способів очищення стічних вод і робить більш екологічним.

Обмеження технології верміфільтрації: незважаючи на значні переваги перед відомими аеробними технологіями, існують деякі обмеження для широкого застосування технології верміфільтрації у практиці очистки стічних вод. Це пов'язано з кількома причинами, а саме:

- досі не проводилися великомасштабні та довгострокові випробування, безперервний моніторинг процесу в польових умовах із очищенням реальних стічних вод. Більшість досліджень проведено у лабораторних та пілотних масштабах;

- не проведені тривалі систематичні дослідження впливу очищеної верміфільтрованої води на зростання та врожайність сільськогосподарських культур;

- неможливо використовувати верміфільтраційні установки для очищення стічних вод підприємств, що працюють сезонно (заводи виробництва цукру, кемпінги, літні табори), оскільки зупинка верміфільтрів призводить до загибелі мікрофлори, іммобілізованої на субстраті біофільтра.

Висновки

Очищення та повторне використання стічних вод – один з основних напрямків боротьби з глобальною водною кризою. Серед усіх існуючих зелених технологій верміфільтрація займає особливе місце завдяки великим перевагам, таким як децентралізація, утворення високоцінних кінцевих продуктів, і може розглядатися як нова парадигма очищення стічних вод.

Завдяки своїй простоті та економічній ефективності технологія верміфільтрації відкрила нові можливості для очищення стічних вод у країнах, що розвиваються, а також у малих та середніх віддалених європейських населених пунктах, що мають обмежені ресурси. Багато країн, таких як Чилі, Мексика, Венесуела, Індія, Бразилія вже впровадили цю систему у промислових масштабах. Знайшла застосування ця технологія

також у Австралії, Китаї, деяких європейських країнах (Франція, Португалія).

В Україні до сих пір не приділялося уваги цьому інноваційному методу очистки стічних вод, незважаючи на те, що в нашій країні давно і добре розвинені технології вермікомпостування та вермікультивування: ще у вісімдесятих роках минулого сторіччя в Івано-Франківську була створена перша у колишньому радянському союзі асоціація «Біоконверсія», яка займалась промисловим вермікультивуванням. Ця асоціація існує і дотепер.

Верміфільтраційна технологія очистки стічних вод безумовно, заслуговує уваги відчизняних біотехнологів. Вважаємо, що враховуючи високий світовий рівень технічних знань про процес верміфільтрації, багатий власний досвід використання вермікультури українські фахівці зможуть запровадити технологію верміфільтрації в нашій країні вже найближчим часом.

Список літератури

1. Arora S. The effect of seasonal temperature on pathogen removal efficacy of vermifilter for wastewater treatment / S. Arora, A. A. Kazmi // [Water Research](#). 2015. Vol.74. P.88–99. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.001>
2. Lourenço N. Optimization of a vermifiltration process for treating urban wastewater./ L.M. Nunes, N. Lourenço// *Ecological Engineering*. 2017. Vol.100, P.138-146. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.074>
3. Hartenstein R., Earthworms and trickling filters. / R. Hartenstein, D.L Kaplan, E.F. Neuhauser // *J. Water Pollution Control Federation*. 1984. Vol. 56. № 3, P. 294-298. <http://www.jstor.org/stable/25042220>
4. Sinha R.K., Vermiculture revolution. / R.K Sinha, D. Valani // *The Technological Revival of Charles Darwin's Unheralded Soldiers of Mankind*: Nova Sci. Pub. Inc., 2011. 328 p.
5. Yang, J. Ecological and physiological adaptabilities of earthworm in vermifilter under different hydraulic loading. / J. Yang, L.M. Zhao, Q.Y. Chen., D.H Yi // *Journal of Tongji University*. 2009. Vol. 8. P. 1049–1055.
6. Kumar, T., Evaluation of the vermifiltration process using natural ingredients for efficient wastewater treatment / T. Kumar, R., Bhargava, Prasad, KSH, V. Pruti, // *Ecol. English – 2015. –Vol. 75. – P. 370–377.* <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.11.044>
7. Tomar P. Urban wastewatertreatment using vermifiltration system / P. Tomar, S. Suthar // *Desalination*, 2011, Vol. 28. P 95-103 <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.09.007>
8. Kumar T. A comparative study on vermifiltration using epigeic earthworm *Eisenia fetida* and *Eudrilus eugeniae* / T. Kumar, A. Rajpal, S. Arora, R. Bhargava, Hari K.S. Prasad, A.A Kazmi. // *Desalination and Water Treatment*. 2016. Vol. 57. № 14. P. 6347-6354. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1010230>
9. Arora S., The effect of seasonal temperature on pathogen removal efficacy of vermifilter for wastewater treatment / S Arora, A.A. [Kazmi](#) // [Water Research](#). 2015. Vol.74, P.88-99. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.001>

10. Yang J. Analysis on the performance of vermifilter at low temperature in winter / J. Yang, S. Zhang, J. Yang, Z. Lu // In: ICEET-2009. International Conference on 16–18 Oct. 2009 / Energy and Environment Technology. – 2009. – Vol.3.– P. 193–197 <https://doi.org/10.1109/ICEET.2009.512>

11. Sinha R.K. Vermiculture revolution. The Technological Revival of Charles Darwin's Unheralded Soldiers of Mankind / R.K Sinha, D.Valani - Nova Sci. Pub. Inc., 2011. 328 p.

12. Kumar T. Performance Evaluation of Vermifilter at Different Hydraulic Loading Rates Using River Bed Material / T. Kumar, A. Rajpal, R. Bhargava, K.S.H. Prasad // Ecological Engineering. 2014. Vol. 62. P 77-82. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.10.028>

13. Sinha R.K. Earthworms: nature's chemical managers and detoxifying agents in the environment: an innovative study on treatment of toxic wastewaters from the petroleum industry by vermifiltration technology / R.K. Sinha, V. Chandran, B.K. Soni, U. Patel, A. Ghosh // Environmentalis. 2012. Vol. 32. P. 445–452 <https://doi.org/10.1007/s10669-012-9409-2>

14. Sinha R.K. Removal of high BOD and COD loadings of primary liquid waste products from dairy industry by vermifiltration technology using earthworms / R.K. Sinha ,G.Bharambe, P. Bapat // Indian Journal of Environmental Protection. 2007. Vol. 27. № 6. P.486-501

15. Sidesse S. New developments on vermifiltration as a bio-ecological wastewater treatment technology: Mechanism, application, performance, modelling, optimization, and sustainability / S. Sidesse, Y. Saapi, A. Harinaivo, Andrianisa, Zorom Malicki, Lawani A. Mounirou, Hemez Ange Aurélien Kouassi, Mahugnon Samuel Ahoossouhe // Heliyon, 29 February 2024 Volume 10, Issue 4, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e25795>

16. Arora S. Vermifiltration as a natural, sustainable and green technology for environmental remediation: A new paradigm for wastewater treatment process / S. Arora , S. Saraswat // Current Research in Green and Sustainable Chemistry Volume 4, 2021, 100061 <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100061>

17. Mohan M. Vermifiltration: A Novel Sustainable and Innovative Technology for Wastewater Treatment./ M. Mohan, M. Manohar, S. Muthuraj, G.S Vijayalakshmi, P. Ganesh, M. Abdul Salam // In: Arora, S., Kumar, A., Ogita, S., Yau, Y.Y. (eds) Innovations in Environmental Biotechnology. 2022, Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-16-4445-0_24

18. Singh R. Vermifiltration as a sustainable natural treatment technology for the treatment and reuse of wastewater: A review./ R. Singh, K. Samal, R.R. Dash, P. Bhunia // Journal of Environmental Management. 2019. Vol. 247.P.140-151. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.06.075>

19. Mudziwapasi R. Potential synchronous detoxification and biological treatment of raw sewage in small scale vermifiltration using an epigeic earthworm *Eisenia fetida* / R. Mudziwapasi, S.S. Mlambo, P.K. Kuipa, N.L. Chigu // Resources and Environment. 2016. Vol. 6. №1. P.16–21. <https://doi.org/10.5923/j.re.20160601.03>

20. Yang, J. Ecological and physiological adaptabilities of earthworm in vermifilter under different hydraulic loading./ J.Yang, L.M Zhao, Q.Y.Chen, D.H Yi // Journal of Tongji University. 2009. Vol. 8. P. 1049–1055.

21. Soto P. Treating organically polluted water e.g. domestic wastewater, by separating solid elements. France Patent 2921651A1 or 20090403.

22. Wang, L. Enhancement of rural domestic sewage treatment performance, and assessment of microbial community diversity and structure using tower vermifiltration / L. Wang , F. Guo, Z. Zheng, X. Luo, J. Zhang // Bioresource Technology. 2011.Vol. 102. P. 9462–9470 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.085>

23. Project European Union's Horizon 2020, Grant agreement ID: 689817 «Innovative Ecological on-site Sanitation System for Water and Resource Savings» <https://doi.org/10.3030/689817>

References

1. Arora S. The effect of seasonal temperature on pathogen removal efficacy of vermifilter for wastewater treatment / S. Arora, A.A. Kazmi // *Water Research*. 2015.Vol. 74. P. 88-99 <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.001>

2. Lourenço N. Optimization of a vermifiltration process for treating urban wastewater./ L.M. Nunes, N. Lourenço// Ecological Engineering. 2017. Vol.100, P.138-146 <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.074>

3. Hartenstein R., Earthworms and trickling filters. / R. Hartenstein, D.L Kaplan, E.F. Neuhauser // J.Water Pollution Control Federation. 1984.Vol. 56. № 3, P. 294-298. <http://www.jstor.org/stable/25042220>

4. Sinha R.K., Vermiculture revolution. / R.K Sinha, D. Valani // The Technological Revival of Charles Darwin's Unheralded Soldiers of Mankind: Nova Sci. Pub. Inc., 2011. 328 p.

5. Yang, J. Ecological and physiological adaptabilities of earthworm in vermifilter under different hydraulic loading. / J. Yang, L.M. Zhao, Q.Y. Chen., D.H Yi // Journal of Tongji University. 2009. Vol. 8. P. 1049–1055.

6. Kumar, T., Evaluation of the vermifiltration process using natural ingredients for efficient wastewater treatment / T. Kumar, R., Bhargava, Prasad, KSH, V. Pruti, // Ecol. English – 2015. –Vol. 75. – P. 370–377. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.11.044>

7. Tomar P. Urban wastewatertreatment using vermifiltration system / P. Tomar, S. Suthar // Desalination, 2011, Vol. 28. P 95-103 <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.09.007>

8. Kumar T. A comparative study on vermifiltration using epigeic earthworm *Eisenia fetida* and *Eudrilus eugeniae* / T. Kumar, A. Rajpal, S. Arora, R. Bhargava, Hari K.S. Prasad, A.A Kazmi. // Desalination and Water Treatment. 2016. Vol. 57. № 14. P. 6347-6354. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1010230>

9. Arora S., Kazmi A.A. The effect of seasonal temperature on pathogen removal efficacy of vermifilter for wastewater treatment / S Arora, A.A. Kazmi // *Water Research*. 2015.Vol. 74, P. 88-99 <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.001>

10. Yang J. Analysis on the performance of vermifilter at low temperature in winter / J. Yang, S. Zhang, J. Yang, Z. Lu // In: ICEET-2009. International Conference on 16–18 Oct. 2009 / Energy and Environment Technology. – 2009. – Vol.3.– P. 193–197 <https://doi.org/10.1109/ICEET.2009.512>

11. Sinha R.K. Vermiculture revolution. The Technological Revival of Charles Darwin's Unheralded Soldiers of Mankind / R.K Sinha, D.Valani - Nova Sci. Pub. Inc., 2011. 328 p.

12. Kumar T. Performance Evaluation of Vermifilter at Different Hydraulic Loading Rates Using River Bed Material / T. Kumar, A. Rajpal, R. Bhargava, K.S.H. Prasad //

Ecological Engineering. 2014. Vol. 62. P. 77-82.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.10.028>

13. Sinha R.K. Earthworms: nature's chemical managers and detoxifying agents in the environment: an innovative study on treatment of toxic wastewaters from the petroleum industry by vermifiltration technology / R.K. Sinha, V. Chandran, B.K. Soni, U. Patel, A. Ghosh // *Environmentalis*. 2012. Vol. 32. P. 445-452
<https://doi.org/10.1007/s10669-012-9409-2>

14. Sinha R.K. Removal of high BOD and COD loadings of primary liquid waste products from dairy industry by vermifiltration technology using earthworms / R.K. Sinha, G. Bharambe, P. Bapat // *Indian Journal of Environmental Protection*. 2007. Vol. 27. № 6. P. 486-501

15. Sidesse S. New developments on vermifiltration as a bio-ecological wastewater treatment technology: Mechanism, application, performance, modelling, optimization, and sustainability / S. Sidesse, Y. Saapi, A. Harinaivo, Andrianisa, Zorom Malicki, Lawani A. Mounirou, Hemez Ange Aurélien Kouassi, Mahugnon Samuel Ahoissouhe // *Heliyon*, 29 February 2024 Volume 10, Issue 4,
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e25795>

16. Arora S. Vermifiltration as a natural, sustainable and green technology for environmental remediation: A new paradigm for wastewater treatment process / S. Arora, S. Saraswat // *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* Volume 4, 2021, 100061
<https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100061>

17. Mohan M. Vermifiltration: A Novel Sustainable and Innovative Technology for Wastewater Treatment. / M. Mohan, M. Manohar, S. Muthuraj, G.S Vijayalakshmi, P. Ganesh, M. Abdul Salam // In: Arora, S., Kumar, A., Ogita, S., Yau, Y.Y. (eds) *Innovations in Environmental Biotechnology*. 2022, Springer, Singapore.
https://doi.org/10.1007/978-981-16-4445-0_24

18. Singh R. Vermifiltration as a sustainable natural treatment technology for the treatment and reuse of wastewater: A review. / R. Singh, K. Samal, R.R. Dash, P. Bhunia // *Journal of Environmental Management*. 2019. Vol. 247. P. 140-151.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.06.075>

19. Mudziwapasi R. Potential synchronous detoxification and biological treatment of raw sewage in small scale vermifiltration using an epigeic earthworm *Eisenia fetida* / R. Mudziwapasi, S.S. Mlambo, P.K. Kuipa, N.L. Chigu // *Resources and Environment*. 2016. Vol. 6. №1. P. 16-21. <https://doi.org/10.5923/j.re.20160601.03>

20. Yang, J. Ecological and physiological adaptabilities of earthworm in vermifilter under different hydraulic loading. / J. Yang, L.M. Zhao, Q.Y. Chen, D.H. Yi // *Journal of Tongji University*. 2009. Vol. 8. P. 1049-1055.

21. Soto P. Treating organically polluted water e.g. domestic wastewater, by separating solid elements. France Patent 2921651A1 or 20090403.

22. Wang, L. Enhancement of rural domestic sewage treatment performance, and assessment of microbial community diversity and structure using tower vermifiltration / L. Wang, F. Guo, Z. Zheng, X. Luo, J. Zhang // *Bioresource Technology*. 2011. Vol. 102. P. 9462-9470
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.085>

23. Project European Union's Horizon 2020, Grant agreement ID: 689817 «Innovative Ecological on-site Sanitation System for Water and Resource Savings»
<https://doi.org/10.3030/689817>

Відомості про авторів / About the Authors

Зінченко Марія Георгіївна (Zinchenko Mariya) – кандидат технічних наук, доцент, професор кафедри хімічної техніки та промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7984-2881>; e-mail: mazinchen999@gmail.com.

Букатенко Наталія Олексіївна (Bukatenko Nataliia) – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри безпеки праці і навколишнього середовища, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4115-1422>; e-mail: bukanya75@gmail.com

Місик Ярина Тарасівна (Misyk Yaryna) – магістр кафедри хімічної техніки та промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8370-2010> e-mail: yaryna.misyk@mit.khpi.edu.ua

Я. О. ПОКРОЄВА, О. В. САВВОВА, О. І. ФЕСЕНКО

ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОУТВОРЕННЯ В ПРОЗОРИХ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ ПРОТЕКТОРНИХ ПОКРИТТЯХ ДЛЯ КЕРАМОГРАНІТУ

Встановлено перспективність розробки та впровадження керамограніту вітчизняними виробниками із застосуванням природної сировини надр України з потреб сировинного та паливно-енергетичного комплексу в умовах воєнних дій. Визначено необхідність створення нових видів керамограніту з урахуванням нових підходів, щодо використання альтернативної сировини та сучасних технологічних принципів створення наноструктурованих скломатеріалів. Сформульовано мету та завдання роботи, які визначають необхідність дослідження структури та фазового складу керамограніту в умовах швидкісної термічної обробки. Сформульовано гіпотезу щодо одержання прозорих зносостійких протекторних покриттів на основі висококальцієвих лужноалюмосилікатних фрит, яка полягає у можливості формування зміненої оптично прозорої ситалізованої структури скла при швидкісному режимі термообробки та протіканні поверхневої кристалізації для забезпечення зносостійкої структури 4 ступеня. Досліджено процеси фазоутворення, які протікають при термічній обробці фрити – основи та протекторного покриття для керамограніту й визначено пріоритетну роль метастабільного фазового розділення скла при формуванні ситалізованої структури. Встановлено, що формування зародків кристалізації шляхом метастабільного фазового розділення дозволяють сформувати ситалізовану структуру протекторного покриття для керамограніту з вмістом кристалічних фаз анортиту з розміром менше довжини хвилі у видимій частині спектру та α -корунду в приповерхневих шарах глазури, що одночасно забезпечує оптичну прозорість та зносостійкість розробленого покриття. Розроблені та впроваджені на виробництві в умовах ПрАТ «ХПЗ» прозорі склокристалічні покриття з високими експлуатаційними властивостями у дозволять суттєво підвищити конкурентоздатність вітчизняної керамічної плитки та сприяти стабілізації ринку в умовах сталого розвитку держави.

Ключові слова: склокристалічні покриття, керамограніт, фазоутворення, анортит, корунд, зносостійкість, прозорість.

Y. O. POKROIEVA, O. V. SAVVOVA, O. I. FESENKO

RESEARCH OF PHASE FORMATION IN TRANSPARENT GLASS-CERAMIC PROTECTIVE COATINGS FOR CERAMOGRAHITE

The perspective of the development and introduction of porcelain stoneware by domestic producers using natural raw materials from the subsoil of Ukraine for the needs of the raw material and fuel-energy complex in the conditions of military operations has been established. The need to create new types of ceramic granite was determined, taking into account new approaches, regarding the use of alternative raw materials and modern technological principles of creating nanostructured glass materials. The purpose and tasks of the work are formulated, which determine the need to study the structure and phase composition of porcelain stoneware under the conditions of high-speed heat treatment. A hypothesis has been formulated regarding the production of transparent wear-resistant protective coatings based on high-calcium alkaline aluminosilicate frits, which consists in the possibility of forming a strengthened optically transparent sitalized glass structure with a high-speed heat treatment mode and the flow of surface crystallization to ensure a wear-resistant structure of the 4th degree. The processes of phase formation that take place during the heat treatment of the base frit and the protective coating for porcelain stoneware have been studied and the priority role of the metastable phase separation of glass in the formation of the sitalized structure has been determined. It was established that the formation of crystallization nuclei by means of metastable phase separation allows for the formation of a sitalized structure of the protective coating for ceramic granite with the content of crystalline phases of anorthite with a size smaller than the wavelength in the visible part of the spectrum and α -corundum in the near-surface layers of the glaze, which simultaneously ensures optical transparency and wear resistance of the developed coating. Transparent glass-ceramic coatings with high operational properties, developed and implemented in the production conditions of PrJSC «KhPZ», 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 state.

Keywords: glass-ceramic coatings, porcelain stoneware, phase formation, anorthite, corundum, wear resistance, transparency.

Вступ. Керамогранітна плитка є широко затребуваним архітектурно-будівельним матеріалом, який має високу міцність, морозостійкість, а також має високу довговічність та характеризується низькою пористістю [1]. Відповідно до ISO 10545-3, її водопоглинання повинно бути менше 0,5%.

На світовому ринку матеріалів та виробів Італія та Іспанія, відомі своєю високоякісною керамічною та порцеляновою плиткою зі складним дизайном, продовжують залишатися основними лідерами у світовій індустрії плитки. Проте, саме Китай є найбільшим у світі експортером плитки, зважаючи та тривалу історію та виробництво керамічної плитки та потужний науковий потенціал [2].

Літературний огляд. Керамогранітна плитка відрізняється від інших класів наступними ознаками: складом сировини, який забезпечує більшу стабільність до температурних деформацій; дрібніший розподіл частинок за розміром після помелу (середній розмір 5–10 мкм та 3–6 % часток розміром понад 45 мкм);

вищий тиск пресування (35–45 МПа); більш висока температура (1180–1220 °C) та час (40–60 хв) випалу.

Незважаючи на те, що вищезазначені вимоги є загальними параметрами виробництва керамограніту, конкретні технологічні параметри виробництва керамограніту не завжди однакові. Щоб забезпечити досягнення водопоглинання нижче 0,5 %, можна застосовувати різні набори параметрів процесу та типу операцій. Це означає, що є потенційна можливість покращити продуктивність продукту та процесу з точки зору стабільності параметрів та продуктивності процесу виробництва, якості та вартості продукції й передбачити впровадження заходів із ресурсо- та енергозбереження [3].

Кінцева мікроструктура керамограніту складається зі склоподібної матриці (55–65 %) із закритими порами (4–6 %), диспергованих кристалічних частинок, таких як кварц, циркон або нерозплавлений польовий шпат, і закристалізованої фази, наприклад муліт [1].

Керамограніт на основі муліту домінує на ринку, а керамограніт на основі анортиту є найбільш перспективним кандидатом для заміни високотемпературного муліту. Незважаючи на те, що керамограніт на основі анортиту успішно використовується для багатьох видів кераміки включаючи порцелянову плитку [1], його використання в процесі промислового одержання керамограніту суттєво обмежене.

На противагу цьому анортитові склокристалічні матеріали успішно використовуються в багатьох галузях науки та техніки завдяки високим механічним, термічним і електричними властивостям, дешевизні сировинних матеріалів і широкому розповсюдженню їх у природі [4]. Враховуючи відносно низьку енергоємність технологічних процесів при синтезі кальційалюмосилікатних ситалів, їх впровадження в скляній та будівельній галузях, електроенергетиці й машинобудуванні, дозволить забезпечити енерго- та ресурсозбереження.

При синтезі анортитвмісних склокерамічних матеріалів будівельного призначення використовується багато видів промислових відходів – лужні шлаки з високим вмістом оксиду кальцію (43–50 %), золи горючих сланців, а також відходи гірських порід, зокрема базальтової породи. Значний потенціал використання базальту при виробництві глазурей проявляється у підвищенні їх твердості до 6,5 ГПа, що перевищує стандартне значення глазури на ринку, за рахунок вмісту мінералів граніту ($ZnAl_2O_4$) й коезиту (SiO_2) [5]. Застосування як відходів при виробництві керамічної плитки роликів печей дозволяє забезпечити синтез анортиту у структурі матеріалів та суттєво підвищити експлуатаційні властивості [6].

Зважаючи на зростаючі вимоги, щодо підвищення зносостійкості керамогранітної плитки, яка використовується в місцях з високою прохідністю, необхідною є розробка протекторних покриттів з 4 ступенем зносостійкості із застосуванням вітчизняної комплексної сировини. Рішенням цієї проблеми є створення нового типу зносостійкого прозорого склокристалічного покриття для керамогранітної плитки [7], у тому числі із застосуванням відходів [8]. Особливо важливе значення можливість застосування альтернативної сировини має в умовах ведення воєнних дій, у зв'язку з порушенням логістики попередніх каналів постачання сировини та потребами паливно-енергетичного комплексу.

Широко відомі розробки прозорої склокераміки як нового покоління адаптованих оптичних матеріалів із широким спектром застосувань від оптики до фотоніки [9]: інфрачервоні (ІЧ) вікна/куполи, оболонки ламп, оптоелектричні компоненти/пристрої, композитна броня та екрани для смартфонів, їх можна використовувати як основні матеріали для твердотільних лазерів [10].

Оптична прозорість є однією з найважливіших властивостей прозорої кераміки. Щоб досягти

прозорості, кераміка повинна мати високосиметричні кристалічні структури, зокрема кубічної структури. Крім того, оптична прозорість кераміки визначається її чистотою і щільністю. Виробництво кераміки високого ступеня чистоти вимагає вихідних матеріалів із малою кількістю домішок, а виробництво кераміки високої щільності вимагає застосування складних технологій спікання, чіткого дотримання оптимальних режимів виробництва, спеціалізованого обладнання та техніки [11]. Крім того, керамограніт з 4-м ступенем зносостійкості, який застосовується у громадських місцях, повинен характеризуватися високими трибологічними властивостями, зокрема зносостійкістю, і необхідними твердістю та тріщиностійкістю.

Проте, конкурентоздатність керамічної продукції архітектурно-будівельного призначення визначається не тільки її високими експлуатаційними характеристиками, а й ринковою вартістю. Тому застосування вихідних матеріалів високої чистоти є необґрунтованим, а виробництво високоцінних склокристалічних матеріалів потребує додаткових стадій термічної обробки та застосування вартісних каталізаторів кристалізації, які значно підвищують вартості матеріалів [12].

Рішенням цієї проблеми є розробка прозорих анортитових склокристалічних протекторних покриттів для керамограніту із застосуванням вітчизняної сировини.

Мета роботи. Метою роботи є дослідження процесів фазоутворення при формуванні структури прозорих анортитових склокристалічних протекторних покриттів для керамограніту.

Для досягнення означеної мети були поставлені наступні завдання:

- визначення вимог до прозорих протекторних покриттів;
- обґрунтування вибору складів глазурей;
- дослідження структури та фазового складу фрит та глазурей.

Варку фрит здійснюється в умовах ПрАТ «ХПЗ» в плавильних печах безперервної дії модель ВКТ 112 з нерухомим подом і модель TLT 112 з подом фірми «Sacmi» виробництва Італії, що гойдається. Завантажені в піч матеріали під впливом температури в окислювальному середовищі поступово набувають вигляду розплаву, який на виході з печі під впливом напору води перетворюється на гранульований матеріал (фриту).

При дослідженні процесів фазоутворення, структури та фазового складу матеріалів використовували взаємодоповнюючі методи фізико-хімічного аналізу: рентгенофазовий (дифрактометр ДРОН-3М), петрографічний (оптичний мікроскоп NU-2E), градієнтно-термічний аналіз (градієнтна піч). Мікроструктуру стекел досліджували з використанням РЭММА-2000.

Диференціально-скануючу колориметрію зразків проводили на суміщеному ДСК-ТГА термоаналізаторі TA Instruments SDT Q 600 в інтервалі температур від

25 до 1200 °C у корундових тиглях при швидкості нагрівання 10 °C/хв.

Для одержання шовкового протекторного покриття з маркуванням П-1 було обрано наступний склад глазурі, мас. %: суміш висококальцієвих натрійалюмосилікатних фрит (маркування М9) – 55–58; глина Андріївська «Пріма» – 5–7; нефелін ZPN 05093MS – 29–32; доломіт – 5–6; цинкові білила – 1–3; триполіфосфат натрію – 0,1–0,15; КМЦ CARBOCEL ST/25-PT – 0,10–0,25; натрію хлорид – 0,10–0,25; розрівнювач ZLD 04978 LM – 0,01–0,05.

Попереднє дослідження впливу часу помелу на технологічні властивості глазурних шлікерів дозволило визначити оптимальне його значення для одержання необхідних властивостей шлікеру, а саме: залишок на ситі № 0045 – 0,5–0,7 %; щільність – 1,69–1,70 г/см³ та текучість 30–40 с.

Результати експерименту та їх обговорення.

Як основу для одержання зносостійкого протекторного покриття для керамічної плитки було обрано дві фрити, які було синтезовано на основі системи $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--CaO--BaO--ZnO--CeO}_2\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O}$ із загальним вмістом компонентів (мас. %): SiO_2 – 51,4–51,9, Al_2O_3 – 19,1–20,6, K_2O – 4,7–5,2, Na_2O – 4,2–4,6, CaO – 12,4–12,9, ZnO – 3,0–3,5, BaO – 0,70–0,95, B_2O_3 – 0,20–0,70 та CeO_2 – 0,05–0,10.

Вибір висококальцієвих лужноалюмосилікатних фрит, які модифіковано оксидами цинку, барію, бору та церію, базувався на їх здатності до:

- направленої об'ємної кристалізації за механізмом фазового розділення;
- формування оптично прозорих кристалів з $n = 1,58$ та розміром менше 0,4 мкм у кількості не більше 50 об. %;
- направленої поверхневої кристалізації кристалічних фаз з показником твердості за Моосом 7,5–9,0 одиниць.

Одержання біоцидних протекторних покриттів на основі висококальцієвих лужноалюмосилікатних фрит є можливим завдяки спрямованому структуро-та фазаутворенню при виконанні таких умов:

- формування зміцненої оптично прозорої ситалізованої структури скла при швидкісному режимі термообробки;
- поверхнева кристалізація для формування зносостійкої структури шорсткістю ($R_a = 2\text{--}3$ мкм).

Введення модифікуючих оксидів цинку, барію, бору та церію пояснюється необхідністю зниження температури нуклеації для формування наноструктурованої структури на початкових етапах термічної обробки. Важливий вплив на розмір кристалів аортиту і прозорість склокерамічних глазурей та розділення фаз під час термічної обробки в має співвідношення $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ [13].

За результатами ДСК-ТГА (рис. 1) встановлено, що інтервал розм'якшення скла фрити М9 (рис. 1, а) має інтервал 900–1100 °C та є ширшим, аніж для покриття П8 (рис. 1, б) з температурою розм'якшення

1000 °C, яке додатково вміщує туготопкі компоненти. Інтенсивна кристалізація при 1100 °C П-1, яка пов'язана з додатковим вмістом каталізаторів кристалізації, позначається на протіканні поверхневої кристалізації для покриття П-1 вже при 1150 °C (рис. 2) та закінчується повним формуванням структури покриття вже при 1200 °C.

Наявність опалесцентної структури фрити М9 при 1000 °C (рис. 2) вказує на можливе протікання фазового розділення та має значний вклад у формуванні структури покриття П8. Саме модифікація покриття П-1 оксидами цинку, барію, бору та церію дозволяє змістити інтервал зародкоутворення в область нижчих температур та створити умови для формування високоміцної прозорої ситалізованої структури. Інтенсивний ріст зародків в області температури розм'якшення дозволить при підвищенні температури сформувати значну кількість тонкодисперсних кристалів та обмежити їх ріст, що є основною умовою забезпечення прозорості покриття та його міцності.


















Т, °C	Маркування	
	М-9	П-1
900		
950		
1000		
1050		
1100		
1150		
1200		

Рисунок 2 – Градієнтно-термічний аналіз матеріалів

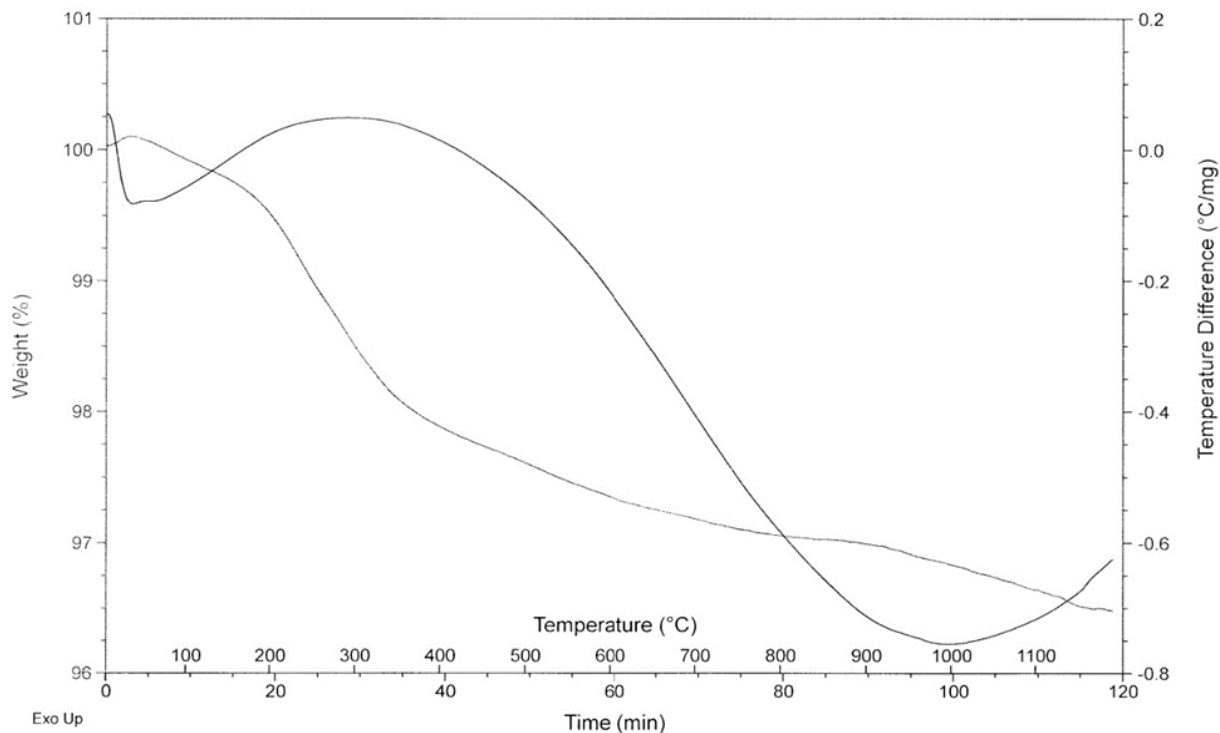
 – прозоре,  – опалесцентне,
 – поверхнева кристалізація

Підтвердження цьому є наявність неоднорідностей у вигляді лусок (рис. 3, а I), при температурі 1000 °C та їх скупчення у кристали й подальший ріст при температурі 1200 °C (рис. 3, а II). При термічній обробці поблизу температури розм'якшення при температурі 1000 °C спостерігається ріст областей зародкоутворення, що є характерним проявом метастабільної ліквідації як фазового переходу. Вирівнюванням структури покриття П-1, яке після обробки у розчині плавикової кислоти проявляється згладжуванням крапель, свідчить про завершення процесу фазового розділення з подальшим процесом упорядкування структури. Це пов'язано з утворенням гетерофазних флуктуацій, що утворюють наноструктуру, яка самоорганізується [15].

Sample: фрита М9
 Size: 4.6190 mg
 Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\...ХПИ\фрита М 9.001
 Run Date: 19-Apr-2024 09:54
 Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20

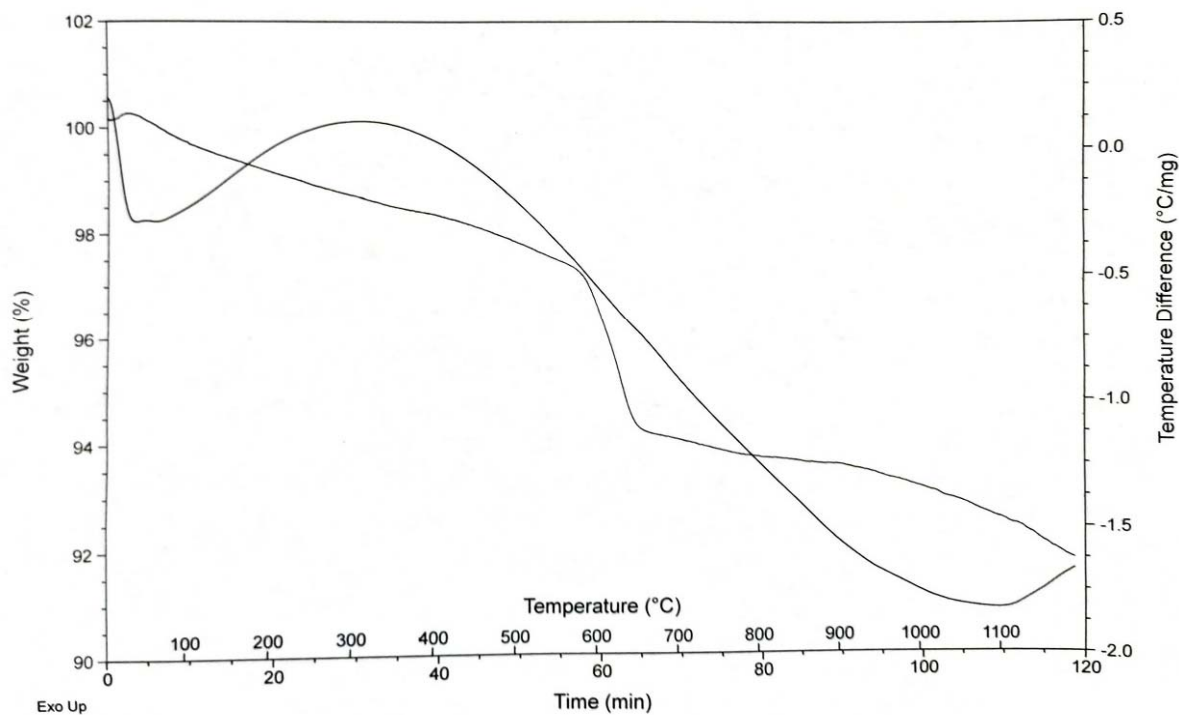


a

Sample: глазурь П-1
 Size: 1.5310 mg
 Method: Ramp

DSC-TGA

File: C:\...ХПИ\глазурь П-1.001
 Run Date: 01-May-2024 09:20
 Instrument: SDT Q600 V20.9 Build 20



б

Рисунок 1 – Диференціально-скануюча колориметрія розробленої фрити та покриття:
 а – М9, б – П-1

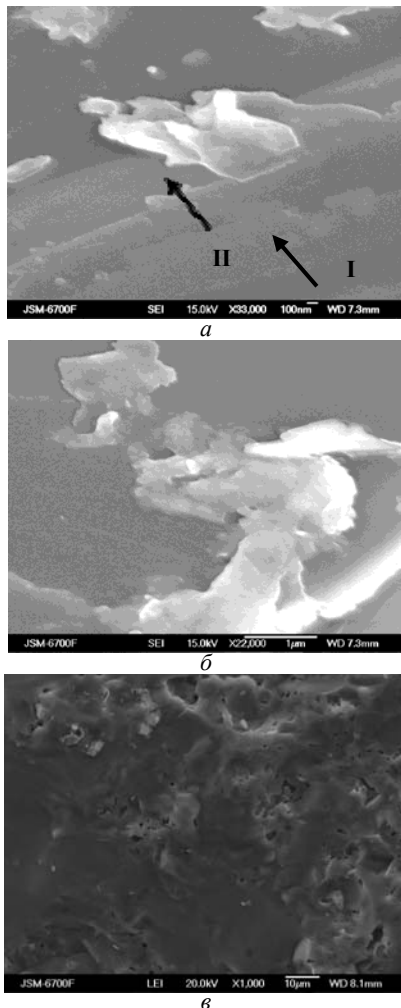


Рисунок 3 – Структура дослідних скломатеріалів

Структура склокристалічного покриття П-1 після термічної обробки представляє собою склофазу у якій рівномірно розподілені таблетчасті (лускаті) кристали триклинного анортиту та корунду розміром менше 0,4 мкм, які орієнтовані в одному напрямку (рис. 3, б). Формування такої дисипативної структури дозволяє забезпечити одночасно високі трибологічні властивості покриття та його оптичну прозорість.

Наявність на поверхні склокерамічного покриття кристалічної фази α -корунду забезпечує 4 ступінь зносостійкості розробленого покриття (EN ISO 10545-7). Разом з цим, забезпечення показника шорсткості $R_a \approx 2$ мкм покриття протектора та визначає опір ковзанню (ISO 10545-17 CEN/TS 16165:2012). Наявність тонкодисперсної структури покриття дозволяє забезпечити прозорість структури покриття у видимій частині спектру з коефіцієнтом пропускання світла близько 60 % [14].

Висновки. З урахуванням сформуваної гіпотези було обгрунтовано вибір системи $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--CaO--BaO--ZnO--MgO--CeO}_2\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O}$ та модифікуючих компонентів та розроблено фрит для отримання зносостійкого прозорого протекторного покриття для керамограніту.

Досліджено особливості формування структури фрити та встановлено, що формування зародків

кристалізації шляхом метастабільного фазового розділення дозволяють сформувати ситалізовану структуру протекторного покриття для керамограніту з вмістом кристалічних фаз анортиту з розміром менше довжини хвилі у видимій частині спектру та α -корунду в приповерхневих шарах глазури, що одночасно забезпечує оптичну прозорість та зносостійкості розробленого покриття.

Впроваджений у виробництво на вітчизняному виробництві ПрАТ «ХПЗ» розроблений керамограніт з високою конкурентоспроможністю дозволяє підвищити конкурентоздатність керамічної плитки та сприяти стабілізації ринку в умовах сталого розвитку держави.

Список літератури

- Li K., Cordeiro E.d.S., De Noni A. Jr. Comparison between Mullite-Based and Anorthite-Based Porcelain Tiles: A Review. *Eng.* 2023. Vol. 4, No. 3. P. 2153–2166. <https://doi.org/10.3390/eng4030123>
- Wang Y., Zhou Y., Yang Z., Cui J. A technological combination of lead-glaze and calcium-glaze recently found in China: Scientific comparative analysis of glazed ceramics from Shangyu, Zhejiang Province. *PLoS One.* 2019. Vol. 14, No. 7. e0219608. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0219608>
- De Noni Junior A., Canever S. B., Henrique P., Da Silva R.R. Microstructure-oriented porcelain stoneware tile composition design. *Ceramics International.* 2022. № No. 14. P. 24558–24565. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.067>
- Саввова О. В., Бабіч О. В., Фесенко О. І., Топачий В. Л., Христич О. В. Розробка високоміцної анортитової склокераміки. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2019. No. 6. P. 190–196. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-190-196>
- Sundari K. N., Subari S., Birawidha D. C., Prasetya H., Mudra I. W., Hendronursito Y. The high-hardness ceramic glazes based on basalt from Bali Province for ceramic body coatings. *Physicochemical Problems of Mineral Processing.* 2024. Vol. 60, No. 3. 190121. <https://doi.org/10.37190/ppmp/190121>
- Oytac Z. E., Tarhan M., Yay B. Investigation of the effects of kiln roller waste addition on porcelain tile matte-opaque glazes. *J Therm Anal Calorim.* 2024. Vol. 149. P. 2137–2146. <https://doi.org/10.1007/s10973-023-12825-7>
- Саввова О. В., Покросова Я. О., Воронов Г. К., Фесенко О. І., Христич О. В., Дайнека В. В. Розробка захисного зносостійкого прозорого склокристалічного покриття для керамогранітної плитки. *Проблеми надзвичайних ситуацій.* 2022. № 1(35). С. 198–208. <https://doi.org/10.52363/2524-0226-2022-35-15>
- Savvova O., Pokroieva Y., Luhovoi I., Pylypenko O., Smyrnova Yu. Using of wastes from the enrichment of quartz-feldspar raw materials in the porcelain stoneware production. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2024. Vol. 1376. 012025. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1376/1/012025>
- Wang S., Li X., Wang C., Bai M., Zhou X., Zhang X., Wang Y. Anorthite-based transparent glass-ceramic glaze for ceramic tiles: Preparation and crystallization mechanism. *Journal of the European Ceramic Society.* 2022. No. 3. P. 1132–1140. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.11.036>
- Savvova O. V., Tur O. H., Fesenko O. I., Babich O. V., Smyrnova Yu. O., Hordiichuk V. M. Study of the phase formation of transparent magnesium aluminosilicate glass-ceramic materials. *Voprosy khimii i khimicheskoi*

tehnologii. 2024. No. 3. P. 155–164. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2024-154-3-155-164>

11. Liu X., Zhou J., Zhou S., Yue Yu., Qiu J. Transparent glass-ceramics functionalized by dispersed crystals. *Progress in Materials Science*, 2018. Vol. 97. P. 38–96. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.02.006>

12. Саввова О. В., Воронов Г. К., Фесенко О. І., Смирнова Ю. О., Пилипенко О. І., Покроєва Я. О., Тур О. Г. *Структура склокерамічних матеріалів*. Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2023. 152 с.

13. Pokroeva Ya., Savvova O., Voronov H., Fesenko O., Khrystych O. Biocidal Protective Glass-Ceramic Coatings for Porcelain Stoneware. *Smart Technologies in Urban Engineering Lecture Notes in Networks and Systems*, Vol. 808. Springer: Cham., 2023. P. 391–402 https://doi.org/10.1007/978-3-031-46877-3_35

14. Tunali A. Y., Selli N. T. Effect of B₂O₃/SiO₂ Ratio on Transparency of Anorthite Based Glass-Ceramic Glazes. *Acta Physica Polonica A*. 2014. Vol. 125. P. 511–512. <https://doi.org/10.12693/APHYSPOLA.125.511>

15. Mohan Kumar G. *Nanotechnology: Nanomaterials and Nanodevices*. New Delhi: Narosa Publishing House Pvt. Ltd., 2016. 248 p.

References (transliterated)

1. Li K., Cordeiro E.d.S., De Noni A. Jr. Comparison between Mullite-Based and Anorthite-Based Porcelain Tiles: A Review. *Eng. 2023*, Vol. 4, No. 3. pp. 2153–2166. <https://doi.org/10.3390/eng4030123>

2. Wang Y., Zhou Y., Yang Z., Cui J. A technological combination of lead-glaze and calcium-glaze recently found in China: Scientific comparative analysis of glazed ceramics from Shangyu, Zhejiang Province. *PLoS One*. 2019, Vol. 14, No. 7, e0219608. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0219608>

3. De Noni Junior A., Canever S.B., Henrique P., Da Silva R.R. Microstructure-oriented porcelain stoneware tile composition design. *Ceramics International*. 2022, № 14, pp. 24558–24565. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.067>

4. Savvova O.V., Babich O.V., Fesenko O.I., Topachyi V.L., Khrystych O.V. Rozrobka vysokomitsnoi anortytovoi sklokeramiki [Development of high strength anorthite glass ceramics]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2019, No. 6, pp. 190–196. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-190-196>

5. Sundari K.N., Subari S., Birawidha D.C., Prasetia H., Mudra I.W., Hendronursito Y. The high-hardness ceramic glazes based on basalt from Bali Province for ceramic body coatings. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2024, Vol. 60, No. 3, 190121. <https://doi.org/10.37190/ppmp/190121>

6. Oytac Z.E., Tarhan M., Yay B. Investigation of the effects of kiln roller waste addition on porcelain tile matte-opaque glazes. *J Therm Anal Calorim*. 2024, Vol. 149. pp. 2137–2146. <https://doi.org/10.1007/s10973-023-12825-7>

7. Savvova O.V., Babich O.V., Fesenko O.I., Topachyi V.L., Khrystych O.V. Rozrobka vysokomitsnoi anortytovoi sklokeramiki [Development of protective wear resistant transparent glass-ceramic coating for porcelain tiles]. *Problems of Emergency Situation*, 2022, No. 1(35), pp. 198–208. <https://doi.org/10.52363/2524-0226-2022-35-15>

8. Savvova O., Pokroeva Ya., Luhovoi I., Pylypenko O., Smyrnova Yu. Using of wastes from the enrichment of quartz-feldspar raw materials in the porcelain stoneware production. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci*. 2024, Vol. 1376, 012025. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1376/1/012025>

9. Wang S., Li X., Wang C., Bai M., Zhou X., Zhang X., Wang Y. Anorthite-based transparent glass-ceramic glaze for ceramic tiles: Preparation and crystallization mechanism. *Journal of the European Ceramic Society*. 2022, No. 3, P. 1132–1140. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.11.036>

10. Savvova O.V., Tur O.H., Fesenko O.I., Babich O.V., Smyrnova Yu.O., Hordiichuk V.M. Study of the phase formation of transparent magnesium aluminosilicate glass-ceramic materials. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2024. No. 3. pp. 155–164. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2024-154-3-155-164>

11. Liu X., Zhou J., Zhou S., Yue Yu., Qiu J. Transparent glass-ceramics functionalized by dispersed crystals. *Progress in Materials Science*, 2018, Vol. 97, pp. 38–96. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.02.006>

12. Savvova O.V., Voronov H.K., Fesenko O.I., Smyrnova Yu.O., Pylypenko O.I., Pokroeva Ya.O., Tur O.H. *Struktura sklokeramichnykh materialiv* [The structure of glass-ceramic materials]. Kharkiv, O.M. Beketova NUUE in Kharkiv, 2023. 152 p.

13. Pokroeva Ya., Savvova O., Voronov H., Fesenko O., Khrystych O. Biocidal Protective Glass-Ceramic Coatings for Porcelain Stoneware. *Smart Technologies in Urban Engineering Lecture Notes in Networks and Systems*, Vol. 808. Springer: Cham., 2023. pp. 391–402 https://doi.org/10.1007/978-3-031-46877-3_35

14. Tunali A.Y., Selli N.T. Effect of B₂O₃/SiO₂ Ratio on Transparency of Anorthite Based Glass-Ceramic Glazes. *Acta Physica Polonica A*. 2014, Vol. 125, pp. 511–512. <https://doi.org/10.12693/APHYSPOLA.125.511>

15. Mohan Kumar G. *Nanotechnology: Nanomaterials and Nanodevices*. New Delhi: Narosa Publishing House Pvt. Ltd., 2016. 248 p. .

Відомості про авторів / About the Authors

Покроєва Яна Олександрівна (Pokroeva Yana) – аспірантка кафедри хімії та інтегрованих технологій, Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6664-2274>, e-mail: yana.pokroeva@kname.edu.ua

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: <https://orcid.org/0000-0003-0112-7436>, 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: <https://orcid.org/0000-0003-3888-9493>, e-mail: fisdets@gmail.com

L. P. SHCHUKINA, A. M. KOROHODSKA, R. V. KRYVOBOK, G. M. SHABANOVA

SMALL-PIECE SEMI-DRY-COMPACTED CONCRETE PRODUCTS BASED ON WASTE FROM ENERGY GENERATING ENTERPRISES

The article investigates the fly ash from Burshtyn TPP for its use as a component of binding raw material compositions for the production of small-piece concrete products. Based on the integrated characteristics of chemical and phase composition, it was found that the ash is ultra-acidic, is an amorphous substance and is characterized by low hydraulic activity. Calcium-containing additives (slag cement and/or hydrated lime) and an alkaline aggregate (soda solution) were used to activate the ash glass. The charges compositions using ash at the level of 75–90 wt. %, in which the type and amount of activator and the type of aggregate (alkaline solution or water) were subject to variation in order to optimize the technological parameters of the materials. For materials formed at a pressing pressure of 25 kgf/cm² and hardened under steaming conditions, a positive effect of cement, alkaline aggregate and combined hardening activator on the properties of materials, their appearance and geometric dimensions was established. Such materials have a low level of mechanical properties; only certain charge compositions allow for a mechanical strength grade of M50 to M75. In order to improve the final mechanical strength of materials, the influence of pressing pressure, moulding moisture and hydrothermal treatment methods (steaming or parboiling) on the properties of materials of individual compositions was investigated. It has been determined that increasing the pressure up to 300 kgf/cm² and autoclave treatment of semi-finished products can significantly improve the level of mechanical properties. The rational compositions of binder compositions with a high degree of fly ash use (75 and 77 wt. %) were determined, on the basis of which water-resistant samples of asphalt concrete grades M 125 and M200 in terms of mechanical strength and grade F25 in terms of frost resistance were obtained by semi-dry pressing. The materials are recommended for the manufacture of products for the construction of sidewalk elements, as well as wall small-piece concrete products.

Key words: industrial waste; fly ash; production of fly ash concrete; hardening activators; hydrothermal treatment; semi-dry pressing; materials for road construction; wall concrete products

Л. П. ЩУКІНА, А. М. КОРОГОДСЬКА, Р. В. КРИВОБОК, Г. М. ШАБАНОВА

ДРІБНОШТУЧНІ БЕТОННІ ВИРОБИ НАПІВСУХОГО ПРЕСУВАННЯ НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ ЕНЕРГОГЕНЕРУЮЧИХ ПІДПРИЄМСТВ

Досліджено золу-виносу Бурштинської ТЕС на предмет її використання як компонента в'язучих сировинних композицій для отримання дрібношпичних бетонних виробів. За інтегральними характеристиками хімічного і фазового складу встановлено, що зола є надкислою, являє собою аморфну речовину і характеризується низькою гідралічною активністю. Для активізації зольного скла використані кальційвмісні добавки (шлакоцемент та/або гідратне вапно) та лужний затворювач (содовий розчин). Розроблені шихтові склади композицій з використанням золи на рівні 75–90 мас. %, в яких з метою оптимізації технологічних параметрів отримання матеріалів варіюванню підлягали вид і кількість активізатора, тип затворювача (лужний розчин чи вода). Для матеріалів, сформованих за тиску пресування 25 кгс/см² та які тужавили в умовах пропарювання, встановлений позитивний вплив цементу, лужного затворювача і комбінованого активізатора тужавіння на властивості матеріалів, їх зовнішній вигляд і геометричні розміри. Такі матеріали мають невисокий рівень механічних властивостей, лише окремі шихтові склади дають змогу забезпечити марку за механічною міцністю M50 – M75. З метою покращення кінцевої механічної міцності матеріалів досліджено вплив тиску пресування, формувальної вологості і способів гідротермальної обробки (пропарювання чи запарювання) на властивості матеріалів окремих складів. Визначено, що збільшення тиску пресування до 300 кгс/см² та автоклавна обробка напівфабрикатів дозволяють суттєво покращити рівень механічних властивостей. Визначені раціональні склади в'язучих композицій з високим ступенем використання золи-виносу (75 і 77 мас. %), на основі яких методом напівсухого пресування отримані водостійкі зразки золобетону марок М 125 і М200 за механічною міцністю і марки F25 за морозостійкістю. Матеріали рекомендовані для виготовлення виробів для будівництва елементів тротуарів, а також стінових дрібношпичних бетонних виробів.

Ключові слова: техногенні відходи; зола-виносу; виробництво золобетонів; активізатори тужавіння; гідротермальна обробка; напівсухе пресування; матеріали для дорожнього будівництва; стінові бетонні виробы

Introduction. The ever-increasing consumption of resources is closely linked to the problem of increasing waste production, i.e. waste generation at such an intensity that the volume of waste exceeds the capacity for its recycling or disposal. The National Waste Management Strategy for Ukraine until 2030 [1] points to real threats to Ukraine's environmental, anthropogenic, man-made and, ultimately, national security that have reached their critical point. The reasons that led to these threats are as follows: irreversible withdrawal of natural resources, exponential growth of waste generation and accumulation, and lack of effective technologies for their reuse. The approved Waste Management Strategy in Ukraine emphasizes the need to introduce a new paradigm of post-industrial social development, which primarily involves considering waste as a source of secondary material and energy resources.

For the production of binder-based construction materials, ash and slag waste from power generating enterprises has a significant resource potential, which is usually used as fertilizer in agriculture, in the production of lime-ash and lime-slag cements, slag pumice and slag wool, glass tiles, and as concrete aggregates. The studies of foreign scientists on the problem of utilization of large-tonnage industrial waste present technological solutions for the use of fly ash (so-called light ash) and coal ash (heavy ash) in the technologies of various types of binders, including composite and hybrid cements [2–8]. Domestic researchers of this waste group point to the prospects of using TPP fly ash in binder technologies as a component of raw material mixtures, as a filler for construction materials, and as a porosizer in the manufacture of structural and thermal insulation ceramics [9–12]. According to statistical data, fly ash is generated

in Ukraine in large quantities: 11539 tons (2018), 7187 tons (2019), 7674 tons (2020) [13], but despite the obvious benefits of using fly ash, the volume of its utilization in our country does not exceed 10 % [5], in the European Union it is more than 50 %, and governments at the state level stimulate its use [6]. Taking into account the large amount of generated and stacked ash waste in Ukraine, which remains after the destruction of thermal power plants by the aggressor country, as well as the positive results of its use in cement and concrete technology, such waste has broad prospects when considered as secondary raw materials for hybrid and composite cement technologies, alkali-activated binders.

Article purpose – study of fly ash from the Burshtyn thermal power plant of Ukraine as the main component of raw material mixtures for the production of small-piece concrete products for various purposes.

Theoretical justification on the choice of the material hardening mechanism. In this study, fly ash with the following established classification characteristics was investigated. The fly ash is low in calcium ($\text{CaO} = 4,1\%$), low in sulphate ($\text{SO}_3 = 0,21\%$), in terms of carbon content (2,5 %), it belongs to the first category. The Fe_2O_3 content in the ash is high (22,5 %). According to such integral characteristics of the chemical composition of ash as the basicity module ($M_0 = 0,06$), it is classified as super acidic waste, and according to the quality factor ($K = 0,5$), it is classified as chemically inactive (for chemically active waste, K is > 1). According to the thermal analysis carried out on a synchronous thermal analyzer STA 402 PC to a temperature of 650 °C and subsequent cooling, the ash is thermally inactive, as evidenced by the absence of any thermal effects on the DTA curves. There are also no ‘quartz’ transitions, which indicates the amorphous form of SiO_2 in the ash. It can be concluded that the ash does not contain any crystalline quartz residues and is an amorphous substance, which is also indicated by the very low M_0 value.

According to the literature, it is the amorphous phase that is characterized by binding ability when interacting with a wet environment, while the crystalline phase is inert in this process [14]. The hydraulic activity of the glass phase is determined by the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ratio – the higher the ratio, the better the process of ash glass hydration. In this case, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0,4$, which is insufficient for the chemical activity of the ash glass phase. It is also known that ash glass is not hydrated at all in a neutral environment, but can exhibit hydraulic activity in alkaline or sulfate-alkaline environments. Therefore, since the experimental ash has low hydraulic activity and cannot solidify on its own under normal conditions, it is necessary to apply specific methods of influencing the ash glass to ensure the required solidification and structure formation of the future material.

In order to select effective methods of chemical influence on the amorphous phase of ash and its conversion to a hydraulically active state, the mechanisms of hardening of pozzolanic and slag cements, as well as certain types of clinkerless binders, deserve special

attention. The hardening of pozzolanic cements is based on pozzolanization reactions (reactions of formation of $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (CSH), $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (CAH), $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (C_2ASH_8) or $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ and hydrogarnets of variable composition $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{SiO}_2(6-2_x)\text{H}_2\text{O}$. In the presence of iron oxides, calcium hydroferrites or hydroalumina can also form. The formation of these binders occurs through the direct interaction of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with SiO_2 , Al_2O_3 , radicals of dehydrated clay minerals $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (AS_2), which are present in mineral additives either in an amorphous and therefore more active form or in an amorphous form in the form of aluminosilicate glass. Such additives containing active SiO_2 , Al_2O_3 , AS_2 or aluminosilicate glass are both natural substances (opoka, diatomite, volcanic ash) and artificial (metallurgical slags, fuel ash and slag). Regarding the mechanism under consideration, it should be noted that all hardening products contain CaO , which is the main participant in pozzolanization reactions, and its content in the raw material mixture is ensured by the use of Portland cement clinker and gypsum in the production of pozzolanic cement and air or hydrated lime in the production of lime-pozzolanic cement. In this case, these additives act as a calcium-containing hardening activator.

In contrast to the hardening mechanism of pozzolanic cements, when new formations arise as a result of direct interaction of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with amorphous SiO_2 and Al_2O_3 , slag cement technology uses the ‘slag awakening’ effect. It consists in the fact that when a small amount of activators is added to slag glass, its thermodynamically unstable state is disturbed and its latent hydraulic properties are ‘awakened’. This results in the restructuring of slag glass with the formation of CSH, CAH and other compounds with binding properties, which is accompanied by stone hardening. Activators in slag cement technology can perform the function of activators: CaO , Portland cement clinker, Na_2CO_3 and other alkaline substances (alkaline activators), gypsum or anhydrite (sulphate activators), lime and gypsum together (mixed activators).

Among clinkerless binders, the most interesting in this case are slag and ash binders, which are obtained by closing ash, ash and slag mixtures or simply slag (fuel or metallurgical) with a solution of an alkaline component. A prerequisite for the production of such binders is the presence of an amorphous aluminosilicate phase in the waste, which, like any aluminosilicate glass, is able to interact with alkalis under normal conditions. The glass phase is hydrolytically dissolved to form insoluble alkaline hydroaluminosilicates, which are not only more active than calcium compounds but also structurally stable, which gives the artificial stone greater durability compared to, for example, sulphate-slag cements. It is important that alkalis, unlike $\text{Ca}(\text{OH})_2$, can interact not only with the vitreous phase of slag or ash, but also with crystalline compounds and amorphous AS_2 particles, forming the same alkaline hydroaluminosilicates. Therefore, two essential components must be present in the production of slag or ash binders - aluminosilicate

slag or ash glass and an alkaline component. For high-calcium slags and ashes ($M_o > 1$), any alkaline compounds that give an alkaline reaction in water can be used, for low-calcium slags and ashes only caustic alkalis (expensive NaOH or KOH) and soluble glass with a modulus of $0,5 \div 2,0$. Non-silicate salts of weak acids (Na_2CO_3 or K_2CO_3) are more widely available, but can only be used in hydrothermal treatment of semi-finished products. To increase the basicity of the aluminosilicate component and its activity when using these salts, lime, Portland cement, or both are added to the mixture. It is important to note that for all the types of binders discussed above, hydrothermal treatment of semi-finished products is usually used. For steaming, hot air saturated with water vapour at atmospheric pressure is used, and for parboiling, the treatment is carried out at temperatures of 175–190 °C saturated water vapour under a pressure of

0,9 – 1,6 MPa in autoclaves. Hydrothermal treatment is especially important for amorphous components of binder compositions, whose solubility increases significantly with increasing temperature.

Having analyzed the above mentioned solidification mechanisms, it can be concluded that each of them can be applied to the experimental ash to a certain extent. To implement these mechanisms, the charge composition of binder compositions, in addition to the main material - ash, should contain Portland cement clinker and/or lime as hardening activators. The binder mixtures should be closed with an alkaline solution rather than water.

Experiment. Taking into account the above-mentioned mechanisms of fly ash glass hardening, the compositions of raw material binders were developed, which are given in Table 1.

The main principle used in the development of the

Table 1 – Charge composition of binding compositions

Charge code	Charge components, wt. %				Type of gating (moulding humidity 12 %)
	ash	slag cement	clay	hydrated lime $\text{Ca}(\text{OH})_2$	
1s	87	10	3	-	22 % aqueous solution of Na_2CO_3
2s	77	20	3	-	22 % aqueous solution of Na_2CO_3
1sw	87	10	3	-	water
2sw	77	20	3	-	water
0sg	90	-	-	10	22 % aqueous solution of Na_2CO_3
1sg	85	10	-	5	22 % aqueous solution of Na_2CO_3
2sg	75	20	-	5	22 % aqueous solution of Na_2CO_3
1sgw	85	10	-	5	water
2sgw	75	20	-	5	water

blends was that all components of the blend should be involved in the process of quenching the material. Ash was used in its original state, with a specific surface area of 811 m^2/kg . To activate the ash glass, calcium-containing substances were used - slag cement P/A-S-400-N with a specific surface area of 464 m^2/kg (PJSC Ivano-Frankivskcement) and hydrated lime $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the form of fluff. Soda ash Na_2CO_3 was used as an alkaline lime, the choice of which was due, firstly, to the greater efficiency of sodium lime as compared to potassium lime, and, secondly, to the fact that Na_2CO_3 is a part of large-tonnage waste from chemical production (production of Na_2S , alumina, caprolactam). It is known from the technology of slag and ash binders that the content of the alkaline component in the composition should be at least 2 % and not more than 5 % by weight of ash or slag (in terms of Na_2O). Calculations have shown that to meet the requirement for Na_2O content of 2 wt. %, it is necessary to use an aqueous solution with a mass fraction of soda of 22 % (at a moulding moisture content of 12 %). To increase the raw strength of the semi-finished products, highly plastic clay with a plasticity

number of 25 was added to some of the blends. To determine the effect of raw material components on the properties of the materials, the charge compositions were varied in a certain way, and the type of hardener (alkaline solution or water) was also subject to variation.

Laboratory samples in the form of parallelepipeds measuring $70 \times 35 \times 17$ mm were formed on a hydraulic press VP-500 with a specific pressure of 25 kgf/cm^2 . Those charge compositions that showed the best results in terms of product properties at this stage of the study were later additionally moulded with a specific pressure of 300 kgf/cm^2 . After moulding, the samples were hardened under different conditions. At the first stage, the samples were hydrothermally treated in a climate chamber for 15 hours, where the air temperature was constantly maintained at 75 °C and the humidity at 75 % (hereinafter 'steaming'). After steaming, the samples were kept at a relative humidity of 90 % for 7 days on grids in closed desiccators with water poured on the bottom. Only after such exposure were the properties of the samples tested. At the second stage of the work, the samples were autoclaved at an industrial enterprise for the production of

silicate bricks (Kharkiv region). After the autoclave treatment, the samples were subjected to testing without further aging.

For all the samples, regardless of the setting conditions, their main properties were studied according to standard methods. The *density* of the samples after hardening was determined based on the weight and volume of the sample. The *mechanical strength* of the raw materials and hardening products was assessed by their tensile strength in bending (laboratory device MI-100 (NTU «KhPI»)) and compression (laboratory hydraulic press VP-500 (PLINFA)). The *water resistance* of the samples after curing was assessed by the softening coefficient K_r , which was determined by dividing the compressive strength of the sample in the water-saturated

state (R_{sat} , MPa) by the compressive strength of the dry sample (R_{dry} , MPa). The material is considered water resistant if $K_r \geq 0,75$. The *freeze-thaw resistance* of the samples was assessed by the freeze-thaw resistance coefficient K_{mrz} , which was determined by dividing the compressive strength of the samples after 25 freeze-thaw cycles (R_{mrz} , MPa) by the compressive strength of the samples saturated with water for 3 days (R_{sat} , MPa). For frost-resistant materials, $K_{mrz} > 0,75$.

Experiment results and their discussion. The results of studying the properties of laboratory samples that were steamed are presented in Table 2.

Regarding the appearance of the samples, it should be noted that the samples containing cement as a calcium

Table 2 – Physical, mechanical, and operational properties of semi-finished and finished products that were cured in a climate chamber

Composition code and sample appearance*	Property indicators					
	product density, g/cm ³	strength limit			softening factor K_r	frost resistance coefficient after 25 test cycles K_{mrz}
		at compression of raw sample, MPa	when bending the product, MPa	under product compression, MPa		
1s	1,8	0,63	0,7	3,0	0,48	disruption
2s	1,9	0,75	2,5	4,9	0,85	0,80
1sw	1,7	0,60	0,5	1,8	not studied	not studied
2sw	1,8	0,65	1,2	2,5	not studied	not studied
0sg	1,6	0,60	0,4	2,3	0,70	0,40
1sg	1,8	0,60	1,8	5,8	0,75	0,90
2sg	1,9	0,65	2,2	7,0	0,75	0,75
1sgw	1,7	0,51	0,3	3,0	0,50	0,90
2sgw	1,8	0,56	0,5	3,9	0,60	1,00

Note*. Fill marks those samples that are defect-free and have an acceptable appearance.

activator, regardless of the curing conditions, were characterized by a uniform surface and a uniform grey color. For the samples obtained on the basis of blends containing 10 % cement, destruction of corners and individual faces was observed. At the same time, the samples of this group containing 20 % cement retained their shape. White specks were found on the samples of composition 0sg, which are probably represented by hydrated lime, which did not react due to insufficient moisture. In addition, the samples of this composition had defects in the form of chips and even surface peeling. The samples obtained from the mixtures with a combined activator (cement + lime) are characterized by the best appearance. It is important to note that the influence of cement is less pronounced on these samples in terms of appearance. Therefore, it can be concluded that samples of acceptable appearance can be obtained with 20 % cement for mixtures containing only cement activator and 10 % for mixtures containing a combined activator.

During the hardening of binders, there are always some changes in their volume and density, which occur due to the formation of compounds with different molar volumes and densities during hydration. Table 2 shows that the density values differ little from each other. However, there is a tendency for better compaction of materials (by 5 %) with an increase in the cement content in the compositions and when using an alkaline aggregate. The influence of cement is quite logical, given that it is the clinker component of the charge, as the most hydraulically active, that will be subject to hydration and hardening in the first place.

The highest compressive strength after hardening is characterized by samples obtained from blends with a combined activator (3–7 MPa), while for other materials this figure does not exceed 4,9 MPa. Also, any group of samples shows that with an increase in the cement content in the composition, their mechanical properties improve. Studies of mechanical properties have practically proved

the ineffectiveness of using water as filler: such materials have very low values of flexural and compressive strengths (1sw, 2sw, 1sgw, 2sgw). In general, it should be noted that the level of mechanical properties of the samples is low, which is explained by the small amount of moisture required for hardening, which is limited by the chosen moulding method. The significant dispersion of the components of the blends themselves, which does not allow for effective compaction of the semi-finished product at the stage of its formation, also does not contribute to the increase in mechanical strength. To some extent, this problem can be alleviated by using higher pressing forces than those used at this stage of the study, as well as by using a consolidating agent (e.g. sand). The use of clay as a binder at the moulding stage also did not produce the expected effect of strengthening the raw material, but instead worsened the mechanical strength of the hardening products. At the same time, even under the studied conditions, certain charge compositions of binding compositions make it possible to obtain materials with a mechanical strength grade of M50 (2s, 1sg, 2sg).

When studying the water resistance and frost resistance of materials (Table 2), it was found that most of them are characterized by the required water resistance ($K_r > 0,75$). At the same time, materials of compositions 1s, 1sgw and 2sgw have unacceptable water resistance. This may be due to the formation of water-soluble crystalline hydrates in the process of hardening, which adversely affects their mechanical strength in the water-saturated state. The programme for determining water resistance and frost resistance did not include materials of 1sw and 2sw compositions, which showed low mechanical properties. The dependence of frost resistance on the charge composition of the binding composition is more extreme than water resistance. In the first group of compositions (with cement activator), there is a clear tendency for this indicator to decrease with a decrease in the amount of cement. Similarly, the cement activator affects the frost resistance of materials containing a combined activator. It is noteworthy that the materials with lime activator (composition 0sg), despite their acceptable water resistance, turned out to be not frost-resistant. Given the significant influence of the structure factor on frost resistance, in particular porosity, this behavior of these materials can be explained by their increased porosity (the materials have the lowest density among all). Analyzing the frost resistance of the materials in interrelation with their appearance during or after the test, it can be noted that the samples of the first group of compositions (1s, 2s) containing 10 % cement had chipped corners and small fractures of the edges, which was not recorded on samples with 20 % cement. The materials with the combined activator had a good

appearance after 25 test cycles, except for those obtained using water and 10 % cement.

Thus, analyzing the results of the studies carried out at this stage, it can be concluded that the materials are generally water resistant, with the exception of only three of the seven tested (1s, 1sgw and 2sgw). Most of the materials studied (five out of seven) can be assigned grade 25 in terms of frost resistance, while samples of compositions 1s and 0sg were not frost-resistant. Only two types of materials are characterized by a set of required properties, as well as an acceptable appearance: composition 2s (with cement activator) and composition 2sg (with combined activator). But they, like all the others, have low raw strength, which can be improved by applying higher pressing pressure and using lower moulding moisture. In addition, to increase the mechanical strength of the finished product, it would also be advisable to use an autoclave method of hydrothermal treatment (parboiling).

The second stage of the study was devoted to investigating the effect of these technological parameters on the properties of samples of compositions 2s and 2sg. The samples were pressed on a laboratory press at a specific pressure of 300 kgf/cm² and a moulding humidity of 10 %. Hardening of the moulded samples was carried out in industrial autoclaves for 10 hours at a temperature of 183 °C and a steam pressure of 1 MPa. To compare the effectiveness of hydrothermal treatment methods (steaming or parboiling), the samples were also hardened in a climate chamber under the same conditions as in the first stage of the study. Fig. 1 shows the appearance of the samples obtained under the above-mentioned conditions of moulding and hydrothermal treatment (in the photo, the letter 'S' means hardening of the material in a climate chamber (steaming), and the letter 'P' means in autoclaves (parboiling)). As can be seen from Fig. 1, the samples have the correct geometric dimensions and a defect-free appearance.



Figure 1 – Appearance of samples after hydrothermal treatment:

a – samples of composition 2s; *b* – samples of composition 2sg

The diagrams in Fig. 2 show the main properties of the test materials obtained under different pressing and curing conditions. The initial properties are given for the materials obtained at the first stage of the work – formed at a pressing pressure of 25 kgf/cm², moulding humidity of 12 % and steamed in a climate chamber.

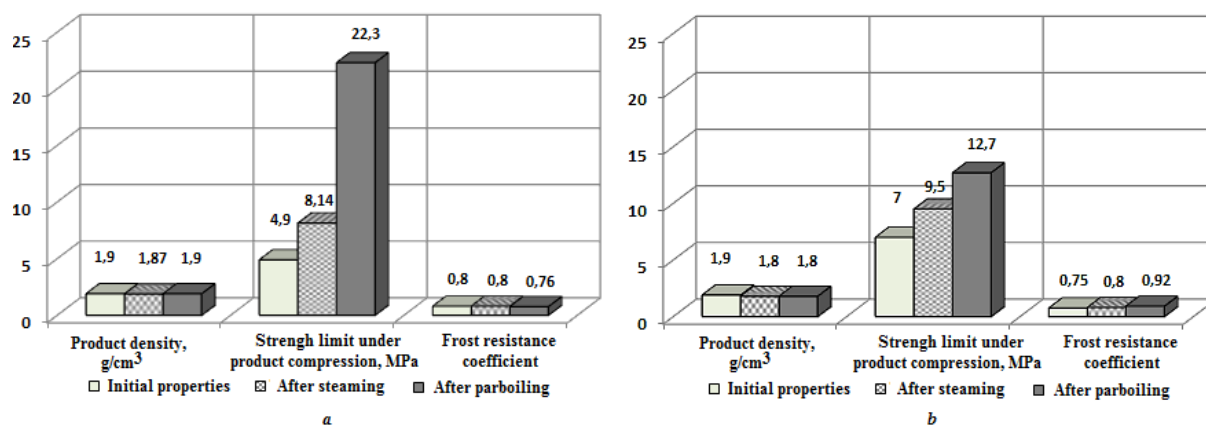


Figure 2 – Comparative characteristics of the properties of materials after curing under different conditions:
a – materials of composition 2s; *b* – materials of composition 2sg

As for the raw strength of the semi-finished products and their density, the change in the technological parameters of the samples (pressing pressure and moisture content of the charge) had almost no effect on these properties, with changes occurring within $\pm 5\%$. Similarly, the level of frost resistance of materials of composition 2s remains almost unchanged, while in contrast, in autoclaved samples of composition 2sg, this indicator improves by 24 %, which allows us to predict a higher grade for their frost resistance. The ‘structurally sensitive’ property of curing products, mechanical strength, undergoes certain changes compared to the initial level of these properties. For example, an increase in pressing pressure leads to a noticeable improvement in the mechanical strength of materials. The increase in the mechanical properties of the samples when changing the conditions of hardening from processing in a climate chamber to autoclave processing is explained by the fact that steaming conditions produce a much larger amount of condensation moisture, which contributes to the activation of the hardening process. The diagrams in Fig. 2 shows that when parboiling was used, the mechanical strength of the hardening products increased by 2,7 times (samples 2s) and 1,3 times (2sg).

Analyzing the effect of semi-dry pressing conditions and hydrothermal treatment methods on the properties of materials in the complex, it should be noted that increasing the pressing pressure and autoclave treatment of semi-finished products leads to an improvement in the basic properties of materials, especially mechanical strength, on the basis of which it is possible to recommend such technological parameters for their production.

Conclusions. Based on the results of the study of the chemical and phase composition of fly ash, it was found that it is an amorphous substance of aluminous iron silicate composition and belongs to low-calcium, low-sulfate and superoxide ash. According to the values of the modulus of basicity ($M_o = 0,09$) and the quality factor ($K = 0,5$), the ash is a material with low hydraulic activity and is not prone to self-hardening under normal conditions.

Based on the analysis of the known mechanisms of hardening of pozzolanic, slag cements and clinkerless

binders, a method of activating fly ash was chosen, which consisted of the use of activators (slag cement and hydrated lime separately and in combination) and an alkaline hardener (Na_2CO_3 solution). The properties of the samples obtained by semi-dry pressing of charges with a moisture content of 12 %, which contained ash in the amount of 75–90 wt. % and hydrothermally treated at atmospheric pressure. The samples have a raw strength that is at the level typical for silicate bricks (0,5 – 0,75 MPa). A positive effect of the cement component of the charge on the raw strength, density of materials after hardening, and geometry of the samples was revealed. The compressive strength of the samples (2,3–7,0 MPa) is at a low level, which is explained by the insufficient amount of moisture required for hardening, which is limited by the chosen moulding method. There is a tendency to improve the mechanical strength when using an alkaline hardener instead of water, slag cement in the amount of 20 % or a combined hardening activator (20 % cement, 5 % lime). The resulting materials are generally water-resistant, but only a few samples can be assigned the F25 frost resistance grade.

In order to improve the properties of the materials of two charge compositions (2s and 2sg), the effect of pressing pressure, moulding humidity, and hydrothermal treatment in an autoclave was studied. It was found that an increase in pressing pressure and a decrease in moisture content have almost no effect on the raw strength and density of the hardening products, but improve their final mechanical strength. Hydrothermal treatment in an autoclave leads to a significant improvement in the mechanical strength of materials. A rational composition of the charge (80 % ash, 20 % slag cement) was established, on the basis of which, at a specific pressing pressure of 300 kgf/cm², a mixture moisture content of 10 % and under the condition of hardening in an autoclave, materials with a raw strength of 0,75 MPa, a predicted grade for mechanical strength of M200 and frost resistance of 25 cycles can be obtained. The resulting materials can be recommended for the manufacture of curb and park stones, paving slabs, solid and hollow wall blocks and ordinary bricks.

Список літератури

1. Про схвалення Національної стратегії управління відходами в Україні до 2030 року (Офіційний портал Верховної Ради України). URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/820-2017-%D1%80#Text>

2. Chee Ban Cheah, Leng Ee Tan, Mahyuddin Ramli. Recent advances in slag-based binder and chemical activators derived from industrial by-products – A review. *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 272. P. 121657. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061820336618>

3. Andres Salas Montoya, Loth I. Rodríguez-Barboza, Fabiola Colmenero Fonseca, Javier Cárcel-Carrasco, Lauren Y. Gómez-Zamorano. Composite Cements Using Ground Granulated Blast Furnace Slag, Fly Ash, and Geothermal Silica with Alkali Activation. *Buildings*. 2023. Vol. 13. Iss. 7. P. 1854. URL: <https://doi.org/10.3390/buildings13071854>

4. A.L.A. Fraay, J.M. Bijen, Y.M. de Haan. The reaction of fly ash in concrete: a critical examination. *Cement and Concrete Research*. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008884689900884>.

5. Giergiczny Z. Fly ash and slag. *Cement and Concrete Research*. 2019. Vol. 124. P. 105826. doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105826

6. Сердюк В.Р., Августович Б.І. Зола-винос як важливий сировинний ресурс для виробництва ніздрюватих бетонів. *Сучасні технології, матеріали і конструкції в будівництві*. 2013. № 2. С. 22–28.

7. Qingsen Zeng, Xiaoming Liu, Zengqi Zhang, Chao Wei, Chunbao (Charles) Xu. Synergistic utilization of blast furnace slag with other industrial solid wastes in cement and concrete industry: Synergistic mechanisms, applications, and challenges. *Green Energy and Resources*. 2023. Vol. 1, Iss. 2. P. 100012. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2949720523000097>

8. Cheah Chee Ban, Liew JiaJia, Kevin KhawLe Ping, Rafat Siddique, Weerachart Tangchirapat. Properties of ternary blended cement containing ground granulated blast furnace slag and ground coal bottom ash. *Construction and Building Materials*. 2022. Vol. 315, Iss. 10. P. 125249. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061821029913?via%3Dihub>

9. Миронюк І.Ф., Татарчук Т.Р., Васильєва Г.В., Яремій І.П., Микитин І.М. Морфологія, фазовий склад та радіологічні властивості золи виносу Бурштинської теплової електростанції. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2018. Т. 19, № 2. С. 171–178.

10. Демченко В.О. Сім'ячко О.І., Свідерський В.А. Дослідження мінералогічного складу, структури і властивості поверхні мікросфер України. *Технологічний аудит та резерви виробництва*. 2017. Вип. 6, № 1(38). С. 28–34.

11. Сім'ячко О. Алюмосилікатні зольні мікросфери як перспективний наповнювач будівельних матеріалів і виробів. *Сталий розвиток – стан та перспективи: Міжнародний науковий симпозиум SDEV'2018 (23 лютого –3 березня 2018 р., Львів–Славське)*. Львів: Національний університет «Львівська політехніка», 2018. С. 203–204.

12. Shchukina L., Fedorenko E., Galushka Ya., Lihezin S. *Technology of obtaining building ceramics with the use of large-tonnage waste of fuel and energy industry*. Riga: Baltija Publishing, 2021. 107 p.

13. Корогодська А.М., Шабанова Г.М., Шумейко В.М., Щукіна Л.П., Борисенко О.М., Кривобок Р.В., Сахненко М.Д., Лісачук Г.В. *Шлаковмісні композиційні матеріали для дорожнього будівництва*. Одеса: Олді+, 2023. 120 с.

14. Дворкін Л.Й. *Будівельні в'язучі матеріали*. Рівне: НУВГП, 2019. 627 с.

References (transliterated)

1. *Pro skhvalennia Natsionalnoi stratehii upravlinnia vidkhodamy v Ukraini do 2030 roku* (Ofitsiyniy portal Verkhovnoi Rady Ukrainy) [On the approval of the National Waste Management Strategy in Ukraine until 2030 (Official website of the Verkhovna Rada of Ukraine)]. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/820-2017-%D1%80#Text>.

2. Chee Ban Cheah, Leng Ee Tan, Mahyuddin Ramli. Recent advances in slag-based binder and chemical activators derived from industrial by-products. A review. *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 272. P. 121657. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061820336618>.

3. Andres Salas Montoya, Loth I. Rodríguez-Barboza, Fabiola Colmenero Fonseca, Javier Cárcel-Carrasco, Lauren Y. Gómez-Zamorano. Composite Cements Using Ground Granulated Blast Furnace Slag, Fly Ash, and Geothermal Silica with Alkali Activation. *Buildings*. 2023. Vol. 13. Iss. 7. P. 1854. URL: <https://doi.org/10.3390/buildings13071854>.

4. Fraay A.L.A., Bijen J.M., Haan Y.M.. The reaction of fly ash in concrete: a critical examination. *Cement and Concrete Research*. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008884689900884>.

5. Giergiczny Z. Fly ash and slag. *Cement and Concrete Research*. 2019. Vol. 124. P. 105826. doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105826

6. Serdiuk V.R., Avhustovych B.I. Zola-vynos yak vazhlyvyi syrovynnyi resurs dlia vyrobnytstva nizdriuvatykh betoniv [Fly ash as an important raw material for the production of aerated concrete]. *Suchasni tekhnolohii, materialy i konstruksii v budivnytstvi*. 2013. No 2, pp. 22–28.

7. Qingsen Zeng, Xiaoming Liu, Zengqi Zhang, Chao Wei, Chunbao (Charles) Xu. Synergistic utilization of blast furnace slag with other industrial

solid wastes in cement and concrete industry: Synergistic mechanisms, applications, and challenges. *Green Energy and Resources*. 2023. Vol. 1, Iss. 2. P. 100012. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2949720523000097>

8. Cheah Chee Ban, Liew JiaJia, Kevin KhawLe Ping, Rafat Siddique, Weerachart Tangchirapat. Properties of ternary blended cement containing ground granulated blast furnace slag and ground coal bottom ash. *Construction and Building Materials*. 2022. Vol. 315, Iss. 10. P. 125249. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0950061821029913?via%3Dihub>.

9. Myroniuk I.F., Tatarchuk T.R., Vasyliieva H.V., Yaremii I.P., Mykytyn I.M. Morfolohiia, fazovyi sklad ta radiolohichni vlastyivosti zoly vynosu Burshtynskoi teplovoi elektrostantsii [Morphology, phase composition and radiological properties of fly ash of the Burshtyn thermal power plant]. *Fizyka i khimiia tverdoho tila*. 2018. Vol. 19, No 2, pp. 171–178.

10. Demchenko V.O. Simiachko O.I., Sviderskyi V.A. Doslidzhennia mineralohichnoho skladu, struktury i vlastyivosti poverkhni mikrosfer Ukrainy [Study of mineralogical composition, structure and surface properties of Ukrainian microspheres].

Tekhnolohichni audyt ta rezervy vyrobnytstva. 2017. Iss. 6, No. 1 (38), pp. 28–34.

11. Simiachko O. Aliumosylikatni zolni mikrosfery yak perspektyvnyi napovniuvach budivelnykh materialiv i vyrobiv [Aluminosilicate ash microspheres as a promising filler for building materials and products]. *Stalyi rozvytok – stan ta perspektyvy: Mizhnarodnyi naukovyi sympozium SDEV'2018 (23 liutoho–3 bereznia 2018 r., Lviv–Slavske)* [Sustainable development – status and prospects: SDEV'2018 International Scientific Symposium (February 23–March 3, 2018, Lviv–Slavske)]. Lviv: Natsionalnyi universytet «Lvivska politekhnika», 2018. pp. 203–204.

12. Shchukina L., Fedorenko E., Galushka Ya., Lihezin S. *Technology of obtaining building ceramics with the use of large-tonnage waste of fuel and energy industry*. Riga, Baltija Publishing, 2021. 107 p.

13. Korohodska A.M., Shabanova H.M., Shumeiko V.M., Shchukina L.P., Borysenko O.M., Kryvobok R.V., Sakhnenko M.D., Lisachuk H.V. *Shlakovmisni kompozytsiini materialy dlia dorozhnoho budivnytstva* [Slag-containing composite materials for road construction]. Odesa, Oldi⁺, 2023. 120 p.

14. Dvorkin L.I. *Budivelni viazhuchi materialy* [Building binders]. Rivne, NUVHP, 2019. 627 p.

Відомості про авторів / About the Authors

Щукіна Людмила Павлівна (Shchukina Liudmyla) – кандидат технічних наук, доцент, професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5817-4279>, e-mail: shchlp2016@gmail.com

Корогодська Алла Миколаївна (Korohodska Alla) – доктор технічних наук, професор, завідувачка кафедри загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1534-2180>, e-mail: alla-korogodskaya@ukr.net

Кривобок Руслан Вікторович (Kryvobok Ruslan) – кандидат технічних наук, доцент, завідувач науково-дослідної частини, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2334-4434>, e-mail: kryvobok491@gmail.com

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

M. A. NAHORNYI, A. O. NAGORNIY

SOME PHYSICAL-CHEMICAL FEATURES THE SOLID PHASES HYDRAULICITY

The most widely used in composite materials industry are concrete installations bonded with different binders. Higher energy consumption and several ecological problems make their manufacture to become more and more expensive. The growing market of construction works and constant extension of real estate property increases the demand for cheap and new materials with desired features. As a result of many years intensive scientific researches there is now a practical possibility to offer an alternative and unique products technology of manufacture based on binding suspension (bricks, wall, heat insulating and refractory materials and other) – all of them of desired size and shape. The experience of the composite materials technology development shows that in comparison with traditional the microhardness of materials with an ultradispersive structure increases several times and the specific surface increases by an order contributing to a decrease in the sintering temperature. The longevity of similar material is essentially increasing provided structure is forming under conditions of the service site. Thus, building industry will obtain improved service life and performance from binding suspensions as field installations will continue to move toward adopting and utilizing practices based on technology described herein, rather than on cement technology. Relative to conventional composite materials products with mechano-chemical binders will continue to gain in popularity because of the following advantages: low energy consumption and low prices for the products; ecological safety of the manufacture process and of the ready-made products; good mechanical and design properties; moisture and cold proofness; surface need not be fired; no shrinkage of the products after drying; simple to manufacture a variety of different products; ready availability and flexibility in design; absence of manufacture wastes.

Key words: composite materials, binding properties, colloidal suspension phase, mechano-chemical binder, mechanical-strength properties.

M. A. НАГОРНИЙ, А. О. НАГОРНИЙ

ДЕЯКІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ГІДРАВЛІЧНОЇ АКТИВНОСТІ ТВЕРДИХ ФАЗ

Індустрія композиційних матеріалів найбільш широко використовує бетонні конструкції на різноманітних в'язучих матеріалах. Високе енергоспоживання та деякі екологічні проблеми роблять їх виробництво все дорожчим. Зростаючий ринок будівельних робіт і постійне розширення об'єктів нерухомості збільшує попит на дешеві та нові матеріали з бажаними характеристиками. В результаті багаторічних інтенсивних наукових досліджень з'явилася практична можливість запропонувати альтернативну і унікальну технологію виробництва продуктів на основі в'язучих суспензій (цегла, стінові, теплоізоляційні та вогнетривкі матеріали тощо) – усі вони бажаного розміру та форми. Досвід розвитку технології композиційних матеріалів свідчить про те, що у порівнянні з традиційними, у матеріалів з ультрадисперсною структурою у декілька разів збільшується мікротвердість, а питома поверхня на порядок, що сприяє зниженню температури спікання порошків. Довговічність такого матеріалу суттєво зростає, якщо його структура формується в умовах експлуатації. Запропонована технологія виробництва матеріалів широкого призначення відкриває один з перспективних напрямків у розвитку нанотехнологій – створення надтвердих і надміцних матеріалів для індустрії композитів. Порівняно зі звичайними композиційними матеріалами виробни на механохімічному в'язучому продовжуватимуть набирати популярність завдяки таким перевагам: низьке енергоспоживання та низька ціна на виробі; екологічна безпека процесу виробництва і готової продукції; хороші механічні та конструктивні властивості; вологостійкість і морозостійкість; відсутність необхідності випалу виробів; відсутність усадки виробів після сушіння; простота у виготовленні різноманітних виробів; доступність і гнучкість дизайну; відсутність відходів виробництва.

Ключові слова: композиційні матеріали, в'язучі властивості, колоїдна фаза суспензії, механохімічне в'язуче, міцнісні характеристики.

Introduction. The limited raw materials deposits have a sequential effect on the expenditures for composite materials production. It is concerned of enrichment, conditioning, heat processing, ecologically save technology developing and other. The longevity of any constructional material is essentially increasing provided structure is forming under conditions and at the service site. That is why developing of new composite materials must be carried out by means of its structure design. These principles have been realizing in the refractory concretes technology under the limited conditions of heatup, hardening time, drying and other [1; 2].

Meanwhile refractory concretes bonded with the different hydraulically setting cements at the temperature range defined have the strength losses as the ceramic processes and chemical conversions (dehydration, bonds disruption, easy-melting compositions forming) occur. The last ones are accompanied by the volume changes. It emphasizes the necessity for developing binders to obtain optimum concrete performance and to avoid structural defects relating to the transition of hydrated phases and gels. Permeable crystalline phases are then developed that maximize structural stability and ensure safe heating of large cross sections.

As for our opinion similar binders must have a high binding properties; the soundness through the whole range of service temperatures; to be matched by nature or to approximate to the utmost of refractory constitution; to be technological (to have a good distribution between the grains during a mixing) and resistant to preaging [3, 4].

Experimental. The solid phases hydraulicity can be influenced on some factors. They are caused by atom structure, chemical bonds nature, anion and cation properties. Four main of them are presented herein [5].

Central atom of EO_4^{n-} anions is in the sp^3 -hybridization state and each anion has one vacant 3-d orbital but different number of unpaired electrons that influences on the internal hybridization possibility while the vacant orbitals number in outer level is decreasing. A presence of vacant orbitals in outer level defines a possibility of multiple, donor-acceptor bonds forming along with the electrons transition occurs during the chemical reactions. This premise explains the phases chemical activity – this is a first factor.

Next factor determining a phase ability to interact with water is E-O chemical bond nature in anion. The initial steps of hydration are polarization and polycondensation processes with subsequent hydroxyl

bonds developing result in E-O-E bonds are forming in setted stone. This factor is evaluated by chemical bond nature analysis in anions. The evaluation is carried out by ionic covalent resonance energy value ΔE according to Polling's equation. This value is a measure of deviation the chemical bond nature from covalent. The larger ΔE value the larger ionic nature of bond. The larger ΔE value (it means more ionic nature of E-O bond) the larger phase activity containing EO_4^{n-} anion. Binding properties appear when the ionic bond degree is reached not the less 25% – this is a second factor.

Within the period from SiO_4^{4-} to SiO_4^{2-} central atom sp^3 -hybridization is reducing and π -bonding becomes important to stabilize of hybridization. The given transition is accompanied by the O_2 atoms number decreasing that able to form of π -bonds in following reactions. The some anions electron structure analysis carried out by means of Molecular Orbitals Method has shown the electron distribution on the molecular orbitals:

$$AlO_4^{3-} - [\sigma_b]^6 \cdot [\pi_{nb}]^{13}; PO_4^{3-} - [\sigma_b]^8 \cdot [\pi_b]^2 \cdot [\pi_{nb}]^{11}$$

$$SiO_4^{4-} - [\sigma_b]^8 \cdot [\pi_{nb}]^{12} [5].$$

The subscripts b and nb in these distributions identify bonding and nonbonding σ and π molecular orbitals accordingly. In PO_4^{3-} anion the electrons on π -bonding orbital appear stabilizing sp^3 -hybridization state. The delocalized $d_{\pi}-p_{nb}$ bond arises due to that. Reducing of phases hydraulicity from aluminate to sulfate of calcium results in π -bonding enhancing, with E-O bond strength increases. Third factor is absence or a minimum of π -bonding in EO_4^{n-} anions.

The cation properties also have an important significance. The screening constants S for s-elements that define an effect degree on the internal orbitals of Me-O anion were calculated ($S_{Ca^{2+}} = 18, S_{Mg^{2+}} = 10$). From

Be^{2+} to Ba^{2+} cation effecting on oxygen ions decreases and Me-O bond strength reduces. Also the ionic field intensity (cation polarizability) value were evaluated $Ca^{2+} = 1,85; Mg^{2+} = 3,65; Sr^{2+} = 1,67; Ba^{2+} = 1,45$. The higher cation polarizability, the lower activity of anhydrous phases, while the binding properties appear when intensity is not the less 2 – this is a four factor [5].

In present work a specific method of binders obtaining based on the reactants implantation was used, with their enable to initiate the binding properties of materials surface. Similar method is supplying the chemical compositions formation on the particle surface during of the mechanical dispersion. The suspension should be a final product of mechano-chemical implantation. The suspensions being used for refractories manufacture have the important advantages as: a high concentration and polydispersity of solid phase and the bonded liquid a minimum also. As implantators carriers the water solution of salts, acids, bases can perform. To obtain with mechano-chemical method the suspensions on the base of corundum and zirconia as effective implanting reactant is phosphate ion.

An implantator solution-carrier optimum concentration selection is determined by following requirements: suspensions must have a good flowability with humidity a minimum, ensure the proper strength and density and also soundness of casting. Typical suspensions with mechano-chemical method obtained are given in Table 1 [6].

Results and discussion. An important technological task of mechano-chemical method to suspensions obtaining is maximum developed active interphase surface conditions creating that be able to interact with implanting ion. Similar topochemical interaction is accompanied by appearance of complicated content colloid phases that give the specific properties set to suspensions enabling to combine a cementitious ability required with soundness during a heating.

The phosphate-ion chemical interaction technological product on the ZrO_2 particles surface is gel $ZrO_2 \cdot P_2O_5 \cdot 5H_2O$. On carrying out sequentially first raw materials dry grinding with particles size 2–0.5 mm to particles size less 60 μm and then their chemical interaction with H_3PO_4 water solution about 1.3% gel is forming into suspension, when the both processes gathering – 3.7%. At the ZrO_2 grains mechanical grinding into the water environment (wet grinding) the gel-shaped substances are not forming into suspension [6].

The influence of suspensions preconditioning and implantator (H_3PO_4) concentration on the castings properties are shown in Figures 1 and 2. Optimum castings strength and density with their shrinkage a minimum develop in the 1.40–1.55 PH range. Meantime topochemical interaction during the wet grinding into the water environment for materials with the higher ionic

Table 1. Characteristics of suspensions obtained with mechano-chemical method.

Characteristics of suspensions					Properties of castings			
Solid phase content	Ion-implantator	Solid phase volume part	Density, g/cm ³	PH	Specific viscosity, °E	Density, g/cm ³	Opened porosity, %	Bending strength, MPa
Fused ZrO_2	PO_4^{3-}	0.45-0.50	3.10	1.2	18	3.40	34.0	14.0
Sintered corundum	PO_4^{3-}	0.45	2.48	1.4	40	2.52	27.0	18.0

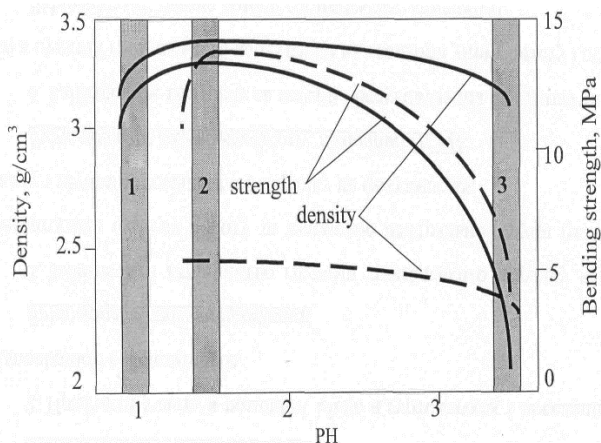


Figure 1 – Influence of zirconia (–) and corundum (–) suspensions preconditioning on bending strength and density of castings dried 300 °C: 1 – dry grinding with sequential powder suspending into H₃PO₄ water solution; 2 – wet grinding into H₃PO₄ water solution; 3 – same as 2, but with gel substitution by water.

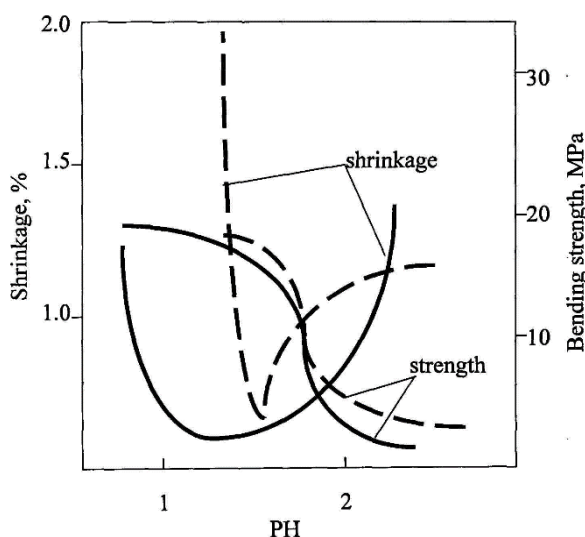


Figure 2 – Influence of zirconia (–) and corundum (–) suspensions PH on properties of castings dried at 300 °C.

potential than ZrO₂ and Al₂O₃, for example β-quartz and chamot, occurs [6, 12].

As the reactors enabling to obtain the suspensions with mechano-chemical method the 7 m³ volume ball and tube mills were used [7].

Mechano-chemical implantation results in the solid phase concentration increasing to 0.5 with the suspension humidity 14–15%. Such conditions provide growing of the colloid component content, while compressive strength of zirconia and corundum suspensions castings is increasing. When sufficiently high degree of solid phase volume concentration is reached, growing together of particles due to polycondensation processes is beginning in dispersive system on the phosphate base. With original

coagulative structures appear, that are followed by the phase crystalline contacts forming.

At this step slower compressive strength in comparison with crystalline structures having the same degree of volume filling occurs. Colloid phase provides a thixotropy (a capability of colloid "setted" structures to decay reversible result from mechanical action), cementitious ability of hydrosuspensions by the mechanism: sol–gel–xerogel [8].

A presence into suspension of colloid component with the high specific surface of particles (250–270 m²/g), while its content into suspension solid phase reaches 1 (mass) %, increases the active centers amount to reactants implanting. It is characteristic for silica and alumina the Lewis acid centers forming results in the vacant orbitals presence with the high cohesive energy.

Corundum suspension colloid phase IR-spectrum after the wet grinding at the range of frequencies 460–650 and 785–800 cm⁻¹ shown in Fig. 3 is typical for O–P–O bonds deformation oscillations of phosphate-anion. IR-spectrum range of frequencies 2900–3500 cm⁻¹ is very important. If 1630 cm⁻¹ frequency belongs the free water oscillations, then 2945, 3000, 3450 cm⁻¹ frequencies correspond with the occurrence of hydroxyl vicinal groups adjacent to "cristobaphite" (aluminum orthophosphate) tetrahedron structure defects [8].

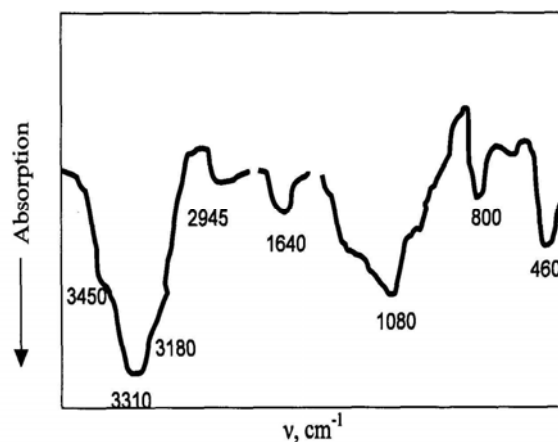


Figure 3 – Corundum suspension colloid phase IR-spectrum after the wet grinding.

Beside 785–800 cm⁻¹ oscillations clarify the interaction product as AlPO₄ (orthophosphate phase). AlPO₄ phase elementary cell geometrical parameters are similar to the same of quartz, but in comparison with the close-packed quartz lattice, the structure voids occur as the result of larger distances between the tetragonal complexes of AlPO₄ [6, 8].

These voids enable to accept the different ionic groups as during the P–O and P–OH bonds polymerization with O–P–O bonds forming into "branching" structures of phosphate binder and at the solid phase interaction during heating as well. Thus, active absorption at the range of spectrum involved may

be explained by the reactant implanting (PO_4^{3-} -groups) on particles surface after the mechanical activation [9].

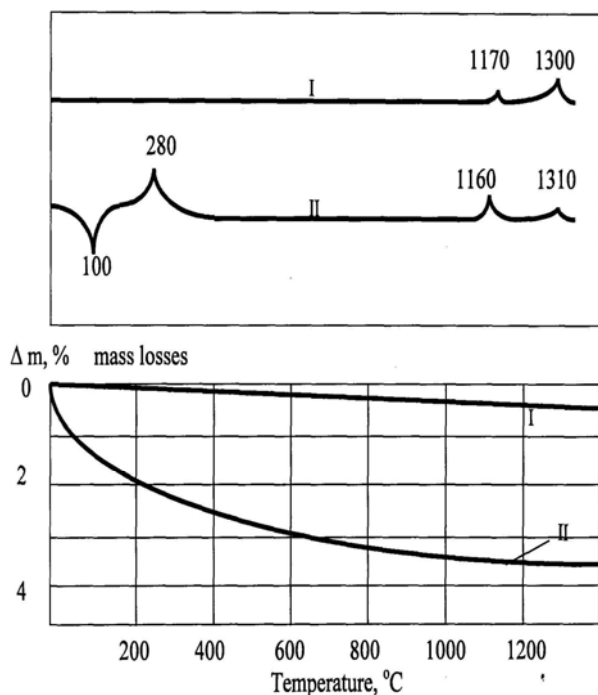


Figure 4 – Thermogram of suspension: mineral content of zirconia suspension – I and colloid component after the wet grinding – II.

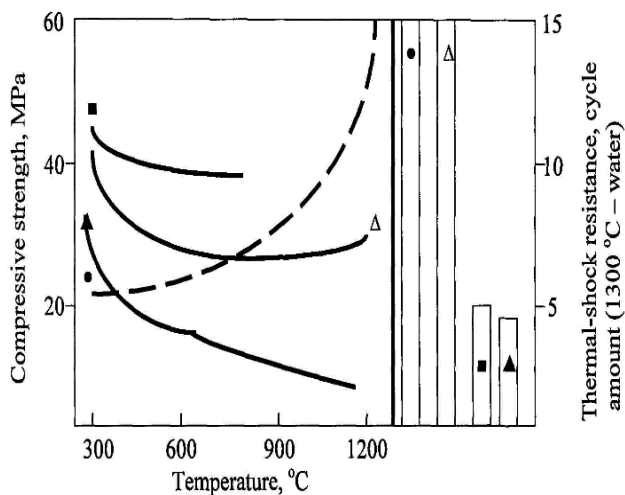


Figure 5 – Comparative mechanical-strength properties of the concretes. Concretes on the base: ■ – liquid glass; Δ – AC; ▲ – HAC; • – mechano-chemical zirconia binder.

Figure 4 shows that colloid component losses under the suspension heating achieve 4 (mass) %. This amount consist of 60–65 (mass) % – physical H_2O , remaining – structural H_2O within the implanting groups and crystalline hydrates. Since the colloid component content into suspension is about 1%, great amount of implanting

groups have no influence on the shrinkage and other service properties of refractory concretes, thus, at the temperature range defined the drop-off in fired strength is absent. Figure 5 supports this premise (dotted line).

The dried and fired strengths developed in refractory concretes are critically dependent on use of:

- the correct amount of tempering H_2O required by the specific method of placement to assure installation of a sound lining having minimum structural defects;
- proper curing conditions to ensure development of the desired hydrated phases to maximize structural integrity;
- controlled uniform heating schedules [10, 11].

The binders obtained by means of the raw mix mechano-chemical processing (mechanical dispersion and chemical interaction processes combination) become the most important ceramic setting binders used for bonding refractory concretes because they develop initial strength during a heatup of the units within 8–10 h, in contrast to 24 h after placement for HAC cements. This strength development enables high temperature processing units to be put back on stream with minimum turnaround time, thus providing a favored cost/performance ratio.

Relative to conventional, composite materials with mechano-chemical binders will continue to gain in popularity because of the following advantages:

- quick installation;
- possibility of fully anchored construction;
- reduced and simplified furnace maintenance;
- good thermal-shock resistance;
- monolithic (no joints);
- linings/elements of the units done need not be setted to develop initial strength;
- ready availability; and flexibility in design [12].

Conclusion. A priority of the technology developed is the specific method of the non-firing binders obtaining for concretes bonding. It is necessary that binders (suspensions) have the important advantages as: high concentration and polydispersity of solid phase and the bonded liquid a minimum also when their being used for refractory materials manufacture. We conclude that industry will obtain improved service life and performance from refractory concrete or castable lining as field installations will continue to move toward adopting and utilizing practices based on high concentrated bonding suspensions (HCBS) technology described herein, rather than on cement technology.

References

1. *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses* / Ed. by A. Riley. – Wilmington (USA): Scitus Academics, 2017. – 314 p.
2. R.A. Flinn, P.K. Trojan. *Engineering Materials and Their Applications* / Flinn R.A., Trojan P.K. Fourth Edition, Houghton Mifflin Company, Boston: – 1990. – 1016 p.

3. T. Eguchi, J. Takita, J. Yoshitomi. Low-Cement-Bonded Castable Refractories. *Taikabutsu Overseas*. – 1989, 9 (1). – p. 10–25.
4. Kurdowski W. *Cement and Concrete Chemistry* / W. Kurdowski. – Heidelberg (DE): Springer Publ., 2014. – 700 p.
5. Morrison S. R. *The Chemical Physics of Surfaces* / S. R. Morrison. – Springer US: New York, – 2013. – 438 p.
6. Nagorniy A. Refractory concretes bonded with calcium aluminate phosphate (CAP) mechano-chemical binder / A. Nagorniy. *20th International Conference on Building Materials*, Weimar (Deutschland), – 2018. V.2, p. 841–845.
7. J.E. Becker. Attrition Mill Fine Grinding of Advanced Ceramic Powders. *Interceram*. – 1987, 36 (6). – p. 55-57.
8. O. Henning. *The Infrared Spectra of Minerals* / Henning O. Edited by V.C. Farmer, London: – 1974. – 570 p.
9. W.T. Bakker. Properties of Refractory Concretes. *American Concrete Institute*, Detroit, MI. – 1978. – p. 11-52.
10. *Composite Materials: Design and Applications* (3rd Edition) / Ed. by D. Gay. – Boca Raton (USA): CRC Press, – 2014. – 635 p.
11. Auvray J. M., Zetterström C., Wohrmeyer C., Fryda H., Parr C., Eychenne-Baron C. Dry-out simulation of castables containing calcium aluminate cement under hydrothermal conditions. *Proc. UNITECR 2013*, Victoria, Canada, 2013, p. 1–9.
12. Нагорний А. О. Енергозберігаюча екологічно чиста технологія кремнеземних будівельних матеріалів. *Інтегровані технології та енергозбереження*. – Харків: НТУ «ХПІ», 2022. – № 3. – С. 22–29.
2. R.A. Flinn, P.K. Trojan. *Engineering Materials and Their Applications* / Flinn R.A., Trojan P.K. Fourth Edition, Houghton Mifflin Company, Boston: – 1990. – 1016 p.
3. T. Eguchi, J. Takita, J. Yoshitomi. Low-Cement-Bonded Castable Refractories. *Taikabutsu Overseas*. – 1989, 9 (1). – p. 10–25.
4. Kurdowski W. *Cement and Concrete Chemistry* / W. Kurdowski. – Heidelberg (DE): Springer Publ., 2014. – 700 p.
5. Morrison S. R. *The Chemical Physics of Surfaces* / S. R. Morrison. – Springer US: New York, – 2013. – 438 p.
6. Nagorniy A. Refractory concretes bonded with calcium aluminate phosphate (CAP) mechano-chemical binder / A. Nagorniy. *20th International Conference on Building Materials*, Weimar (Deutschland), – 2018. V.2, p. 841–845.
7. J.E. Becker. Attrition Mill Fine Grinding of Advanced Ceramic Powders. *Interceram*. – 1987, 36 (6). – p. 55-57.
8. O. Henning. *The Infrared Spectra of Minerals* / Henning O. Edited by V.C. Farmer, London: – 1974. – 570 p.
9. W.T. Bakker. Properties of Refractory Concretes. *American Concrete Institute*, Detroit, MI. – 1978. – p. 11-52.
10. *Composite Materials: Design and Applications* (3rd Edition) / Ed. by D. Gay. – Boca Raton (USA): CRC Press, – 2014. – 635 p.
11. Auvray J. M., Zetterström C., Wohrmeyer C., Fryda H., Parr C., Eychenne-Baron C. Dry-out simulation of castables containing calcium aluminate cement under hydrothermal conditions. *Proc. UNITECR 2013*, Victoria, Canada, 2013, p. 1–9.
12. Nahornyi A. O. Enerhozberihaiucha ekolohichno chysta tekhnolohiia kremnezemnykh budivelnykh materialiv. *Intehrovani tekhnolohii ta enerhozberezhennia*. – Kharkiv: NTU «KhPI», 2022. – № 3. – s. 22–29.

References (transliterated)

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

Відомості про авторів / About the Authors

Нагорний Микита Андрійович (Nahornyi Mykyta) – аспірант кафедри технології кераміки вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-0828-9888>; e-mail: Mykyta.Nahornyi@iht.khpi.edu.ua

Нагорний Андрій Олегович (Nagorniy Andriy) – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри технології кераміки вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1554-4564>; e-mail: Andriy.Nagorniy@khpi.edu.ua

М. В. ПІДДУБНИЙ, М. О. СУХОРУТЧЕНКО, Г. О. ЗАГЛАДКІНА, С. П. КРИВІЛЬОВА

ЕКОЛОГІЗАЦІЯ І МОДЕРНІЗАЦІЯ ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ПЕРЕРОБКИ БУДІВЕЛЬНОГО БРУХТУ У ВТОРИННИЙ ЩЕБІНЬ

У статті розглянуто актуальну проблему переробки залізобетонних конструкцій, що утворилися в результаті руйнування будівель в Україні. Залізобетонний брукт, який накопичується у значних обсягах, має великий потенціал для подальшого використання, але потребує ефективної переробки. Основна увага приділена екологізації і модернізації щоківних дробарок для забезпечення їх здатності ефективно подрібнювати цей вид відходів, що є важливим завданням у контексті сталого розвитку та впровадження екологічно безпечних технологій у будівельній галузі. У процесі дослідження проаналізовано існуючі конструкції щоківних дробарок, їх технічні характеристики та можливості модернізації. Було проведено детальний аналіз параметрів роботи дробарок, таких як кут захвату, хід шоки, частота обертання ексцентрикового валу, міцність та жорсткість основних елементів. За результатами досліджень, показано, що оптимізація кута захвату та регулювання параметрів обертання ексцентрикового валу дозволяє значно підвищити продуктивність дробарки, що підтверджує ефективність запропонованих змін. Для досягнення поставлених цілей у дослідженні також було приділено увагу питанням зносостійкості робочих елементів щоківної дробарки, зокрема щік та ексцентрикового валу. Проведено аналіз основних факторів, що впливають на знос цих елементів під час подрібнення залізобетонного брукту, та запропоновано заходи щодо їх підвищення. Зокрема, було розглянуто можливість використання нових матеріалів з підвищеною зносостійкістю для виготовлення щік, а також оптимізацію теплового режиму роботи дробарки для зниження зношування ексцентрикового валу. Результати дослідження підтвердили, що застосування даних підходів дозволяє не тільки підвищити ефективність роботи дробарки, але й значно збільшити термін служби її робочих елементів, що сприяє зниженню експлуатаційних витрат та підвищенню рентабельності процесу переробки залізобетонного брукту. Наукова новизна цього дослідження полягає у розробці оптимізованих рішень для екологізації і модернізації щоківних дробарок, які забезпечують підвищення їхньої ефективності при переробці залізобетонного брукту різної міцності. Зокрема, акцентовано увагу на важливості правильного вибору кута нахилу плит та інших параметрів, що впливають на продуктивність обладнання. Впровадження отриманих результатів може мати вагомий вплив на розвиток технологій переробки будівельних відходів та сприяти екологічній безпеці в будівельній галузі України.

Ключові слова: щоківна дробарка; будівельний брукт; модернізація; кут захвату; оптимальний хід шоки

M. V. PIDDUBNYI, M. O. SUKHORUTCHENKO, H. O. ZAHLADKINA, S. P. KRIVILEVA

IMPGREENING AND MODERNIZATION OF EQUIPMENT FOR PROCESSING CONSTRUCTION WASTE INTO SECONDARY CRUSHED STONE

The article addresses the pressing issue of processing reinforced concrete structures that have resulted from the destruction of buildings in Ukraine. Accumulating in significant volumes, reinforced concrete debris holds substantial potential for further use but requires efficient processing methods. The main focus is on the greening of equipment and modernization of jaw crushers to ensure their capability to effectively crush this type of waste, which is a critical task in the context of sustainable development and the implementation of environmentally safe technologies in the construction industry. The study analyzes existing jaw crusher designs, their technical characteristics, and possibilities for modernization. A detailed examination of crusher operation parameters, such as the angle of capture, jaw stroke, eccentric shaft rotation frequency, and the strength and rigidity of the main components, was conducted. The research findings demonstrate that optimizing the angle of capture and adjusting the rotation parameters of the eccentric shaft can significantly enhance the crusher's performance, thereby confirming the effectiveness of the proposed modifications. To achieve the set objectives, the study also focused on the wear resistance of the jaw crusher's working elements, particularly the jaws and the eccentric shaft. An analysis of the main factors affecting the wear of these elements during the crushing of reinforced concrete debris was conducted, and measures to improve their durability were proposed. Specifically, the potential use of new, more wear-resistant materials for manufacturing the jaws was explored, as well as the optimization of the crusher's thermal regime to reduce the wear of the eccentric shaft. The results of the study confirmed that the application of these approaches not only increases the crusher's efficiency but also significantly extends the service life of its working elements, which contributes to reducing operational costs and enhancing the profitability of the reinforced concrete debris processing process. The scientific novelty of this research lies in the development of optimized solutions for the greening of equipment and modernization of jaw crushers, which ensure increased efficiency in processing reinforced concrete debris of varying strengths. Particular attention was paid to the importance of properly selecting the angle of the plates and other parameters that affect equipment productivity. The implementation of the obtained results could have a significant impact on the development of construction waste processing technologies and contribute to environmental safety in Ukraine's construction industry.

Keywords: jaw crusher; construction; waste; recycling; modernization; angle of Capture; optimal jaw stroke

Вступ

Модернізація подрібнюючого обладнання для переробки будівельного брукту є надзвичайно актуальною проблемою в сучасних умовах України через значні руйнування інфраструктури внаслідок війни. Військові дії призвели до накопичення мільйонів тонн будівельного брукту, що стало великим екологічним і економічним викликом. Зокрема, переробка залізобетонних конструкцій є

однією з найбільш складних і важливих задач через їх високу міцність та довговічність.

Використання будівельного брукту як вторинної сировини може суттєво знизити витрати на нове будівництво та ремонти. Повторне використання матеріалів дозволяє економити на придбанні нової сировини, зменшує витрати на утилізацію будівельного сміття та сприяє розвитку більш стійкої економіки. Ефективна переробка будівельного брукту може також сприяти створенню нових робочих місць

у сфері переробки та будівництва, що особливо важливо в умовах післявоєнного відновлення.

Сучасне подрібнює обладнання має бути здатним ефективно переробляти різні типи будівельних матеріалів, включаючи залізобетонні конструкції, які є складними для обробки через їх високу міцність і наявність сталюї арматури [1]. Модернізація існуючих дробарок, спрямована на підвищення їх продуктивності та надійності, є ключовою для забезпечення ефективної переробки будівельного брухту. Це, в свою чергу, сприятиме зниженню вартості нового будівництва, забезпечить більш стійкий розвиток місцевого будівництва та допоможе у розчищенні територій перед відновленням інфраструктури країни після війни.

Таким чином, актуальність проблеми переробки будівельного брухту в Україні неможливо переоцінити. Завдання модернізації дробарок для подрібнення бетону є одним з ключових напрямків, що заслуговує на особливу увагу. Використання вторинної сировини у формі подрібненого брухту може сприяти розвитку економіки України. Наразі багато будівництва відбувається за рахунок імпортованих матеріалів. Заміна їх вітчизняною вторинною сировиною може позитивно вплинути на економіку, забезпечуючи додаткові джерела прибутку для підприємств, які займаються будівництвом та реконструкцією.

Окрім того, модернізація дробарок не лише забезпечує ефективне подрібнення, але і може значно покращити екологічну ситуацію в країні. Використання вторинної сировини замість відкриття нових кар'єрів допомагає зменшити навантаження на навколишнє середовище, а саме зменшити викиди CO₂ і споживання енергії [2], яка використовується на видобуток і транспортування первинного щебеню. Вивчення проблеми переробки будівельного брухту та модернізація обладнання для подрібнення залізобетонних конструкцій є актуальним напрямком досліджень, який може сприяти сталому розвитку будівельної галузі, поліпшенню екологічної ситуації та збільшенню ефективності використання ресурсів.

Мета роботи

Метою роботи є модернізація і екологізація щоківних дробарок для підвищення їхньої ефективності в переробці залізобетонних конструкцій. Робота спрямована на оптимізацію конструкційних параметрів дробарок, таких як кут захвату, хід щоки, та частота обертання ексцентрикового валу, для покращення продуктивності та надійності обладнання. Досягнення цієї мети сприятиме зниженню витрат на будівництво, ефективному використанню вторинної сировини та зменшенню екологічного впливу будівельного брухту, що є важливим у контексті сталого розвитку країни та

впровадження екологічно безпечних технологій у будівельній галузі.

Основні відомості про подрібнення матеріалів

В Україні на сьогодні існує нагальна потреба в переробці мільйонів тонн будівельного брухту, що накопичився внаслідок руйнувань інфраструктури. Значна частина цього брухту складається з залізобетонних конструкцій і великих фрагментів будівельних матеріалів, які необхідно подрібнити до розмірів, що не перевищують 40 мм, для подальшого використання у вигляді вторинного щебеню. Цей процес подрібнення, відомий як первинне дроблення, потребує попередньої підготовки матеріалу, що включає видалення великих металевих елементів та інших домішок, які можуть впливати на ефективність роботи дробарки.

Подрібнення матеріалів залежить від конструкції та принципу дії дробарок, і може здійснюватися такими методами, як роздавлювання, стирання, удар чи розколювання. Наприклад, роздавлювання часто використовується для подрібнення твердих матеріалів [3], у тому числі таких як бетон і природний камінь, тоді як ударний метод більш ефективний для матеріалів середньої твердості.

Окрім традиційних методів, існують і новітні технології подрібнення, такі як електрогідравлічний, ультразвуковий, лазерний та гравітаційний способи. Ці технології базуються на нових фізичних принципах і мають потенціал для підвищення ефективності подрібнення, зокрема завдяки більш точному контролю за розмірами отриманих фракцій та зменшенню енергоспоживання [4–10]. Проте на сьогодні ці технології перебувають на стадії дослідження і поки не набули широкого промислового застосування.

Для подрібнення крупних фрагментів матеріалів, розміри яких можуть сягати від 100 до 1200 мм, найбільш широко використовуються щоківні дробарки. Ці дробарки відрізняються простотою конструкції та високою надійністю, що робить їх особливо ефективними для дроблення твердих і крупних матеріалів, таких як бетон, цегла, та природний камінь. Задані закріплення для щок дробарки наведені на рис. 1.

Щоківні дробарки здатні забезпечити високу продуктивність, що особливо важливо в умовах масштабного подрібнення будівельного брухту.

Завдяки своїм конструкційним особливостям щоківні дробарки можуть працювати при високих навантаженнях і забезпечують ефективне подрібнення навіть найтвердіших матеріалів. Удосконалення таких дробарок, зокрема шляхом оптимізації кута захвату та регулювання параметрів руху щоки, дозволяє значно підвищити їхню продуктивність та забезпечити надійність у довготривалій експлуатації.

Огляд поточного стану

Оцінка поточного стану обладнання для подрібнення залізобетонних конструкцій повинна охоплювати кілька ключових аспектів. По-перше, слід проаналізувати технічний стан дробарки, зокрема знос вузлів і деталей, наявність несправностей та можливість ремонту або заміни компонентів. По-друге, важливо дослідити енергетичну ефективність (ЕЕ) обладнання, враховуючи споживання електроенергії, можливості для зниження енергоспоживання та розгляд альтернативних джерел живлення для підвищення екологічності та економічності. По-третє, необхідно розглянути автоматизацію та новітні технології управління обладнанням, що можуть підвищити продуктивність, ефективність і безпеку, а також зменшити відходи і втрати часу. По-четверте, важливо проаналізувати робочі умови оператора, включаючи захист від шуму, пилу та вібрації, а також зручність управління і організацію робочого місця. На основі цього аналізу можуть бути запропоновані рекомендації щодо модернізації, такі як заміна старого обладнання на нове, впровадження нових технологій, зокрема IoT, систем моніторингу та розумних сенсорів для відстеження стану компонентів. Важливо також врахувати можливу реорганізацію виробничого процесу, зміну розміщення обладнання або впровадження систем екологічного моніторингу та фільтрації. В кінці кінців, потрібно розробити детальний план модернізації, що міститиме пріоритети, строки виконання, очікувані результати, витрати та економічні вигоди.

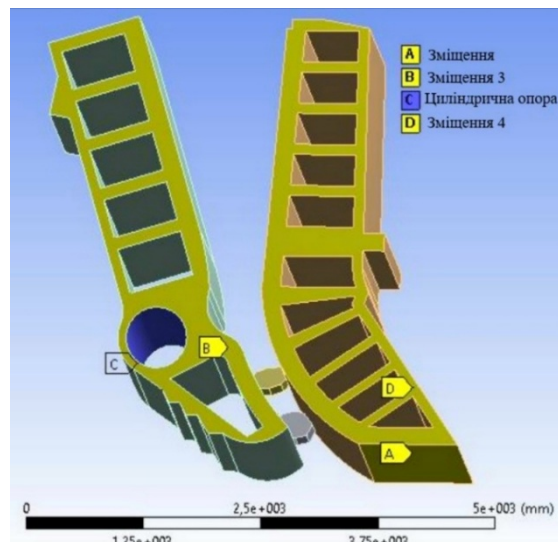
Оцінка ефективності модернізації

В першу чергу, модернізація руху щоки полягає у впровадженні нової механічної системи, яка забезпечує більш ефективний процес подрібнення бетону.

Оптимальний кут захвату є критично важливим для ефективності подрібнення бетону, оскільки він залежить від властивостей матеріалу та розміру вихідного продукту. Кут щоки також суттєво впливає на продуктивність дробарки, визначаючи ступінь стиснення матеріалу між щоками і розмір часток. Вибір правильного кута щоки допомагає досягти бажаного розміру часток і зменшити енергоспоживання.

Оберти дробарки визначають продуктивність і якість подрібнення: підвищення обертів може збільшити продуктивність, але також спричинити зростання енергоспоживання і зносу деталей. Тому важливо знайти оптимальне значення обертів для забезпечення високої продуктивності і мінімізації втрат енергії. Модернізація дробарки повинна враховувати всі ці параметри — рух щоки, кут захвату, кут нахилу розпірної плити дробарки, кут щоки та оберти, що

дозволить підвищити ефективність подрібнення, зменшити енергоспоживання і покращити якість вихідного продукту [11–13]. На Рис. 2 наведено вплив



кута нахилу розпірної плити щокової дробарки. Як результат, модернізоване обладнання стане більш

Рис. 1 – Задані закріплення для щок дробарки

ефективним для переробки залізобетонних конструкцій, підвищуючи ефективність процесу і знижуючи експлуатаційні витрати.

Оцінюючи загальну ефективність модернізації, слід зазначити, що впроваджені зміни і вдосконалення суттєво підвищують продуктивність дробарки, що, в свою чергу, дозволяє збільшити обсяги переробки залізобетонних конструкцій. Завдяки покращенню технічних характеристик, таких як оптимізація кута захвату, куту щоки, обертів дробарки та автоматизації процесу, досягається значне підвищення ефективності обробки матеріалів. Це не лише підвищує загальну продуктивність обладнання, але й дозволяє обробляти більш обсяги матеріалу в одиницю часу. Окрім того, модернізація обладнання сприяє покращенню екологічної безпеки процесу. Нова техніка забезпечує зниження рівня вібрацій, шуму та пилу, що робить процес безпечним для працівників і менш шкідливим для навколишнього середовища. Це дозволяє підприємству відповідати сучасним екологічним стандартам і знижувати негативний вплив на довкілля.

Економічна ефективність модернізації проявляється у зменшенні витрат на енергію та ремонт обладнання, а також у збільшенні прибутку від реалізації перероблених матеріалів. Витрати на обслуговування і ремонт знижуються завдяки використанню нових і більш надійних компонентів, а зменшення енергоспоживання знижує витрати на електроенергію. Окрім того, покращена продуктивність і якість переробленого матеріалу можуть сприяти підвищенню ціни на кінцевий продукт і, відповідно, збільшенню прибутку.

Загалом, модернізація обладнання для подрібнення залізобетонних конструкцій має значний позитивний вплив на ефективність роботи підприємства. Вона сприяє сталому розвитку, підвищує конкурентоспроможність на ринку та забезпечує довгострокові економічні вигоди.

Висновки

У ході роботи було розглянуто актуальну проблему переробки брухту залізобетонних конструкцій з пошкоджених будівель в Україні та запропоновано модернізацію подрібнювального обладнання. Основною метою дослідження було удосконалення конструкції існуючої щоквої дробарки та її робочих елементів для підвищення ефективності процесу подрібнення.

Об'єктом дослідження виступала щоква дробарка зі складним рухом щоки, призначена для подрібнення брухту будівельних конструкцій. Для досягнення поставленої мети було проведено аналіз сучасних проблем переробки залізобетонних конструкцій, зруйнованих внаслідок війни в Україні. Проаналізовано існуючі конструкції щоквих дробарок, які можуть бути використані для подрібнення брухту бетону та залізобетонних конструкцій різних марок. За допомогою аналізу літературних джерел було виявлено залежності між кутом захвату та продуктивністю дробарки, що стало основою для проведеної модернізації.

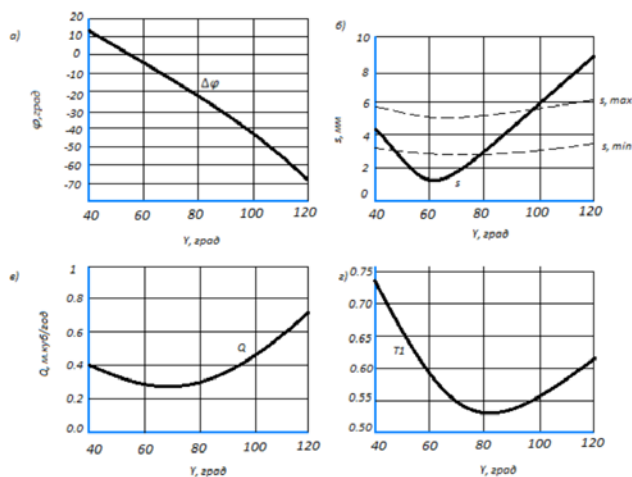


Рис. 2 – Вплив кута нахилу розпірної плити

А – кут нахилу $\Delta\varphi$ траєкторії нижньої точки робочої поверхні рухомої щоки, б – хід стиснення s в нижній частині робочої камери, в – середній шлях s_{cp} і продуктивності Q , г – параметр навантаження ексцентрикового валу T_1 .

У процесі роботи було виконано розрахунки кута захвату, оптимізовано хід щоки та регулювання обертання ексцентрикового валу, а також розглянуто можливості збільшення продуктивності дробарки та потужності приводу. Особливу увагу приділено міцності та жорсткості шатуна й розпірних плит.

Аналіз результатів показав, що впровадження запропонованих змін дозволило покращити процес подрібнення брухту залізобетонних конструкцій. Зокрема, оптимізація кута захвату та регулювання обертання ексцентрикового валу забезпечили збільшення продуктивності дробарки. Особливу увагу приділено куту нахилу плити, який під час модернізації був оптимізований для підвищення ефективності подрібнення матеріалу та, відповідно, продуктивності обладнання.

Таким чином, проведене дослідження підтвердило доцільність і ефективність модернізації обладнання для подрібнення брухту залізобетонних конструкцій, що сприятиме покращенню та екологізації виробничих процесів, зниженню їх впливу на довкілля, а також підвищенню загальної ефективності переробки будівельного брухту в Україні.

Список літератури

1. Дубінін А.І. Обладнання хімічних виробництв та підприємств будівельних матеріалів: навч. Посібник / О. І. Дубінін, В. М. Атаманюк, В.П. Дуліба, Д. М. Сімак; за ред. проф. А. І. Дубініна. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2013. – 292 с. ISBN 978-617-607-427-4.
2. Автомонова В. О. Рециклінг відходів виробництва та брухту бетонних конструкцій як центральна ланка концепції екологізації заводів ЗБК / В. О. Автомонова, В.В. Власенко, К. О. Зайцева, С. П. Кривільова // Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків: НТУ «ХПІ», 2017. – № 48 (1269). – С. 16–23. ISSN 2079-0821.
3. Техніка та технологія збагачення корисних копалин. Підготовчі процеси / В. С. Білецький та ін. Кривий Ріг: Чернявський Д. О., 2019.–199 с. ISBN 978-617-7651-23-8.
4. Sinha, R.S., Mukhopadhyay, A.K. Failure analysis of jaw crusher and its components using ANOVA. J Braz. Soc. Mech. Sci. Eng. 38, 665–678 (2016). <https://doi.org/10.1007/s40430-015-0393-6>
5. Johansson, M., Bengtsson, M., Evertsson, M., & Hulthén, E. (2017). A fundamental model of an industrial-scale jaw crusher. Dept. of Product and Production Development, Chalmers University of Technology, Sweden. Available online 6 February 2017. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.01.012>
6. Olaleyе, B. M. (2010). Influence of some rock strength properties on jaw crusher performance in granite quarry. Department of Mining Engineering, Federal University of Technology, Akure, Nigeria. Available online 27 March 2010. [https://doi.org/10.1016/S1674-5264\(09\)60185-X](https://doi.org/10.1016/S1674-5264(09)60185-X)
- Beloglazov, I. I., & Ikonnikov, D. A. (2016). Computer Simulation Methods for Crushing Process in an Jaw Crusher. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 142, 012074. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/142/1/012074>
7. Legendre, D., & Zevenhoven, R. (2014). Assessing the energy efficiency of a jaw crusher. Thermal and Flow Engineering Laboratory, Åbo Akademi University, Turku, Finland. Available online 19 May 2014. DOI: 10.1016/j.energy.2014.04.036.

8. Oduori, M.F., Mutuli, S.M. and Munyasi, D.M. (2015), "Analysis of the single toggle jaw crusher kinematics", Journal of Engineering, Design and Technology, Vol. 13 No. 2, pp. 213-239. <https://doi.org/10.1108/JEDT-01-2013-0001>
9. Fladvad, M., & Onnela, T. (2020). Influence of jaw crusher parameters on the quality of primary crushed aggregates. Department of Geoscience and Petroleum, NTNU – Norwegian University of Science and Technology, Norwegian Public Roads Administration, Metso Minerals. Available online 19 March 2020. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106338.
10. Elgendi E.O., Shawki K. Automated process control system of Jaw crusher production. Journal of Physics: Conference Series, Volume 2128, 6th International conference on Advanced Technology and Applied Sciences (ICaTAS 2021) 12-14 October 2021, Cairo, Egypt. 2021. DOI: 10.1088/1742-6596/2128/1/012034.
11. Fu S.M., Li H., Li X.X., Xiong H.Z. Applied Mechanics and Materials, Volume 312, 2013, Pages 101-105. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMM.312.101
12. Lin, X., Yang, F., Lin, Y., Yang, Y. Research on the Crushing of Reinforced Concrete Two-Way Slabs by Pulse Power Discharge Technology. Building, 2024, 14(5), 1222 DOI: 10.3390/buildings14051222

References (transliterated)

1. Dubinin A.I. Oborudovaniye khimicheskikh proizvodstv i predpriyatiy stroitel'nykh materialov [Equipment for chemical production and building materials enterprises / O. I. Dubinin, V.M. Atamanyuk, V.P. Duliba, D. M. Simak; pod red. prof. A.Dubinina. – L'vov: Izdatel'stvo L'vovskoy politekhniki, – 292 c. ISBN 978-617-607-427-4.
2. Avtomonova V. O. Retsikling otkhodov proizvodstva i loma betonnykh konstruksiy kak tsentral'noye zveno kontseptsii ekologizatsii zavodov ZHBK [Recycling of waste from production and timber of concrete structures as the central part of the concept of ecologization of ZBK factories] / V. A. Avtomonova, V.V. Vlasenko, K. A. Zaytseva, S. P. Krivileva // Vestnik NTU «KHPI», Seriya: Khimiya, khimicheskaya tekhnologiya i ekologiya. – Kharkiv: NTU «KHPI», 2017. – № 48 (1269). – С. 16–23. ISSN 2079-0821.
3. Tekhnika i tekhnologiya izgotovleniya korporativnykh kopalyn. Pidgotovchi protsessy [Technique and technology for enriching bark copalins. Preparation processes] / V. S. Belyy, D. O. Chernyavskiy D. – Krivoy Rig, 2019.–199 c. ISBN 978-617-7651-23-8.
4. Sinha, R.S., Mukhopadhyay, A.K. Failure analysis of jaw crusher and its components using ANOVA. J Braz. Soc. Mech. Sci. Eng. 38,665–678 (2016). <https://doi.org/10.1007/s40430-015-0393-6>
5. Johansson, M., Bengtsson, M., Evertsson, M., & Hulthén, E. (2017). A fundamental model of an industrial-scale jaw crusher. Dept. of Product and Production Development, Chalmers University of Technology, Sweden. Available online 6 February 2017. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.01.012>
6. Olaleye, B. M. (2010). Influence of some rock strength properties on jaw crusher performance in granite quarry. Department of Mining Engineering, Federal University of Technology, Akure, Nigeria. Available online 27 March 2010. [https://doi.org/10.1016/S1674-5264\(09\)60185-X](https://doi.org/10.1016/S1674-5264(09)60185-X)
7. Beloglazov, I. I., & Ikonnikov, D. A. (2016). Computer Simulation Methods for Crushing Process in an Jaw Crusher. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 142, 012074. DOI: 10.1088/1757-899X/142/1/012074.
8. Legendre, D., & Zevenhoven, R. (2014). Assessing the energy efficiency of a jaw crusher. Thermal and Flow Engineering Laboratory, Åbo Akademi University, Turku, Finland. Available online 19 May 2014. DOI: 10.1016/j.energy.2014.04.036.
9. Oduori, M.F., Mutuli, S.M. and Munyasi, D.M. (2015), "Analysis of the single toggle jaw crusher kinematics", Journal of Engineering, Design and Technology, Vol. 13 No. 2, pp. 213-239. <https://doi.org/10.1108/JEDT-01-2013-0001>
10. Fladvad, M., & Onnela, T. (2020). Influence of jaw crusher parameters on the quality of primary crushed aggregates. Department of Geoscience and Petroleum, NTNU – Norwegian University of Science and Technology, Norwegian Public Roads Administration, Metso Minerals. Available online 19 March 2020. DOI: 10.1016/j.mineng.2020.106338.
11. Elgendi E.O., Shawki K. Automated process control system of Jaw crusher production. Journal of Physics: Conference Series, Volume 2128, 6th International conference on Advanced Technology and Applied Sciences (ICaTAS 2021) 12-14 October 2021, Cairo, Egypt. 2021. DOI: 10.1088/1742-6596/2128/1/012034.
12. Fu S.M., Li H., Li X.X., Xiong H.Z. Applied Mechanics and Materials, Volume 312, 2013, Pages 101-105. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.312.101.
13. Lin, X., Yang, F., Lin, Y., Yang, Y. Research on the Crushing of Reinforced Concrete Two-Way Slabs by Pulse Power Discharge Technology. Building, 2024, 14(5), 1222 DOI: 10.3390/buildings14051222

Відомості про авторів /About authors/

Піддубний Микита Володимирович (Pidubnyi Mykita) – аспірант кафедри хімічної техніки і промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-0281-0342> ; e-mail: Mykita.Pidubnyi@mit.khpi.edu.ua

Сухорутченко Микола Олександрович (Sukhorutchenko Mykola) – магістрант кафедри хімічної техніки і промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-2649-2284> ; e-mail: mykola.sukhorutchenko@gmail.com

Загладкіна Ганна Олексіївна (Zahladkina Hanna) – студентка кафедри хімічної техніки і промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-3182-4176> ; e-mail: zagladkinaa@gmail.com

Кривільова Світлана Павлівна (Krivileva Svetlana) – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри Хімічної техніки і промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6502-9486> ; e-mail: Svitlana.Krivilova@khpi.edu.ua

О. В. САВВОВА, О. В. БАБІЧ, О. І. ФЕСЕНКО, М. І. ТИМОЩУК, С. С. ФІРСОВ

ПЕРСПЕКТИВНІ НАПРЯМКИ РОЗРОБКИ БІОАКТИВНИХ СКЛОВОЛОКОН МЕДИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ

Визначено нагальність розробки та застосування скловолокон для створення мікрОВОЛОКНИСТИХ пов'язок для лікування хронічних ран в умовах бойових дій. Особливо важливе значення має доступність таких матеріалів в умовах ведення бойових дій, для яких характерною є необхідність швидкої реанімації поранених та надання невідкладної допомоги на полі бою. Застосування таких матеріалів дозволить зберегти життя, скоротити період реабілітації та пришвидшити одужання військового та цивільного населення.

Проведено аналіз науково-технічної літератури щодо складів та властивостей біоактивних скловолокон медичного застосування. Проаналізовано склади та властивості скловолокон різного призначення та встановлено їх можливість застосування при розробці біоактивних скловолокон медичного застосування. Обґрунтовано вибір складів біоактивних скловолокон з пролонгованою біоцидною дією для швидкого загоснення ран та відновлення кісткової тканини. Проаналізовано механізм дії біоцидних компонентів та іонів бору у складі біостекла на здатність до інгібування негативної дії патогенних мікроорганізмів. Використання бороалюмофосфатних скловолокон для виготовлення ефективних пов'язок для лікування ран в кризових ситуаціях в умовах бойових дій дозволить підвищити відсоток виживання та знизити термін лікування за рахунок безпосередньої дії катіонів та аніонів матеріалів *in vivo*. Визначено основні теоретичні засади створення біоактивних бороалюмофосфатних скловолокон, модифікованих катіонами металів II групи які будуть характеризуватися наявністю зміщеного поверхневого шару, та характеризуватися одночасно високою біосумісністю, біоцидністю з пролонгованою дією та нетоксичністю. Впровадження в медичну практику вітчизняних розроблених біоактивних скловолокон дозволить суттєво підвищити конкурентоздатність вітчизняних медичних матеріалів, а також забезпечити обороноздатність та безпеку та сприяти стабілізації ринку в умовах сталого розвитку держави.

Ключові слова: біоактивне скловолокно, алюмоборосилікатне скло, медичні матеріали, загоєння ран, біоцидність, біосумісність

O. V. BABICH, O. V. SAVVOVA, O. I. FESENKO, M. I. TYMOSHCHUK, S. S. FIRSOV

PROSPECTIVE DIRECTIONS OF THE DEVELOPMENT OF BIOACTIVE GLASS FIBERS FOR MEDICAL APPLICATION

The urgency of the development and use of glass fibers for the creation of microfiber dressings for the treatment of chronic wounds in combat conditions has been determined. The availability of such materials is especially important in the conditions of hostilities, which are characterized by the need for quick resuscitation of the wounded and the provision of emergency aid on the battlefield. The use of such materials will save life, shorten the rehabilitation period, and speed up the recovery of the military and civilian population.

An analysis of the scientific and technical literature on the composition and properties of bioactive glass fibers for medical use was carried out. The compositions and properties of glass fibers for various purposes were analyzed and their possibility of use in the development of bioactive glass fibers for medical use was established. The selection of the compositions of bioactive glass fibers with a prolonged biocidal effect for the rapid healing of wounds and the restoration of bone tissue is substantiated. The mechanism of action of biocidal components and boron ions in the composition of bioglasses on the ability to inhibit the negative effects of pathogenic microorganisms was analyzed. The use of boroaluminophosphate glass fibers for the manufacture of effective dressings for the treatment of wounds in crisis situations in combat conditions will increase the percentage of survival and reduce the duration of treatment due to the direct action of cations and anions of the materials *in vivo*. The main theoretical principles of the creation of bioactive boroaluminophosphate glass fibers, modified with group II metal cations, which will be characterized by the presence of a strengthened surface layer, and characterized at the same time by high biocompatibility, biocide with prolonged action and non-toxicity, have been determined. The introduction of domestically developed bioactive glass fibers into medical practice will significantly increase the competitiveness of domestic medical materials, as well as ensure defense capability and safety, and contribute to the stabilization of the market in the conditions of sustainable development of the state.

Keywords: bioactive glass fiber, aluminoborosilicate glass, medical materials, wound healing, biocide, biocompatibility

Вступ. Біомедичне матеріалознавство є сформованою галуззю науки за останні кілька десятиліть, яке спрямовано вирішувати основні соціальні завдання сталого розвитку держави: збереження національного генофонду в умовах кризових ситуацій, забезпечення функціонування людського капіталу, стабілізація. Розробка нових видів вітчизняних матеріалів медичного призначення відповідає Стратегії національної безпеки України, затвердженої Указом Президента України від 14 вересня 2020 року № 392/2020, а саме ст. 57 «Людський капітал – запорука майбутнього України. Для його розвитку необхідно: забезпечити право людини на охорону здоров'я, зокрема ... реабілітацію з перших днів захворювання, паліативні послуги, розвиток трансплантації» та дозволяє підвищити конкурентну їх спроможність та знизити імпортозалежність. Особливо важливе значення має доступність таких матеріалів в умовах ведення

бойових дій, для яких характерною є необхідність швидкої реанімації поранених та надання невідкладної допомоги на полі бою. Застосування таких матеріалів дозволить зберегти життя, скоротити період реабілітації та пришвидшити одужання військового та цивільного населення.

Нові методи виготовлення змінили традиційні методи лікування, оскільки підґрунтям для впровадження нових біомедичних матеріалів є застосування біометричного підходу – нової парадигми стандартів найсучаснішого догляду за пацієнтами. У галузі ортезування та стоматології відосконалення та дослідження керамічних та скломатеріалів призвело до появи нових видів біоактивних матеріалів із покращеними фізико-хімічними та медико-біологічними властивостями [1].

Особливе місце серед широкого класу біоактивних матеріалів займають біоактивні стекла та склокристалічні матеріали на їх основі, які широко

застосовуються для регенеративної ортопедії та стоматології як матриці для тканин-інженерних конструкцій [2;3]. Конструкція матриці може бути представлена скломатеріалом з різною архітектонікою, який може бути отриманий адитивними методами, у тому числі із застосуванням органічних складових та антибактеріальних наповнювачів, які прискорюють загоєння [4;5].

Тому на початку 2000-х років для біомедичних застосувань широко почали досліджувати боратне біоактивне скло (BBG). Дослідження скла вказують на те, що BBG часто виявляє кращу біоактивність і здатність до загоєння кісток порівняно з силікатним склом. Такі стекла є придатними для доставки ліків для лікування інфекцій або лікуванню захворювань, таких як остеопороз. Крім того, BBG також є чудовим вибором для загоєння ран, що включає наявність комерційних (схвалених FDA) мікрволокнистих BBG перев'язок для лікування хронічних ран. Завдяки додаванню модифікуючих іонів здатність BBG до загоєння кісток або ран може бути посилена [6]. Наприклад, було показано, що додавання іонів міді до BBG різко збільшує утворення кровоносних судин для загоєння ран. Крім того, додавання таких іонів, як магній, стронцій і кобальт, покращує загоєння кісток. Інші останні дослідницькі напрямки, пов'язані з BBG, зосереджені на регенерації нервів і м'язів, регенерації хряща та створення тканин-інженерних конструкцій [7].

Для загоєння шкіряних ран розроблений відомий комерційний продукт Mirragen, виготовлений зі скляних мікрволокон 13-93B3 ($22\text{CaO}-6\text{Na}_2\text{O}-8\text{MgO}-8\text{K}_2\text{O}-18\text{SiO}_2-36\text{B}_2\text{O}_3-2\text{P}_2\text{O}_5$), який було схвалено у США Управлінням з контролю за продуктами й ліками (FDA) у 2016 році. Ці мікрволокна мають структуру, схожу на цукрову вату, що імітує мікроструктуру фібринового згустку. Дослідження на людях показали, що хронічні рани, такі як діабетичні виразки на стопі та пролежні, заживали через 6–10 тижнів після застосування мікрволокон Mirragen. Іншими перевагами цих нановолокон є їхня легкість у використанні та можливість пристосування до ран неправильної форми. Наведені авторами [6] дані вказують на те, що дуже важливо розробити каркаси BBG з відповідною швидкістю вивільнення іонів бору для індукції проліферації клітин.

З цією метою біоактивні волокна різних марок доповують олігодинамічними компонентами, які мають біоцидні властивості. До таких компонентів належать, як неесенціальні елементи – катіони важких металів (плюмбум, гідраргірум, аргентум) так і есенціальних елементів (цинк, марганець, кобальт тощо). Такі елементи за механізмом незворотного інгібування ферментативної активності патогенних мікроорганізмів або повної денатурації у разі застосування токсичних речовин (миш'як, ртуть, свинець тощо) надають біоцидні властивості.

Дослідження різних марок скловолокон допованих біоцидними компонентами дозволили встановити різний інгібуючий вплив, токсичність та

здатність до проліферації та диференціації клітин. Так скловолокно № 1, яке леговане аргентумом, пригнічувало ріст бактерій, тоді як нелеговане скло не виявляло такого ефекту. Усі групи були нетоксичними для фібробластів й кератиноцитів. Скловолокна з вмістом 0,3 та 0,5 мол.% іонів аргентуму, зменшували площу рани (табл. 1) [6]. При легуванні скловолокна № 2 оксидами купруму та цинку клітини фібробластів шкіри людини мали високу життєздатність, здатність до росту та міграції. Для скловолокна № 3 життєздатність дендритних клітин знижувалася зі збільшенням концентрації оксиду купруму до 3 % і концентрації іонів цинку до 1 %. Іони оксиду купруму для скловолокна № 4 підвищували здатність до загоєння ран, підвищували життєздатність клітин HUVES і клітин фібробластів. Для скаффолдів на основі скловолокна 13-93B3 іони церію посилюють ангиогенез, тоді як іони ванадію та галію не показали такого ефекту. Однак вказані мікрволокна мають обмежений термін дії та внаслідок місцевого накопичення одночасно іонів бору та купруму викликають запалення м'яких тканин.

Складністю застосування катіонів важких металів, як біоцидних компонентів є їх значна токсичність стосовно живих організмів. Ртуть, свинець, хром, кадмій і миш'як є найпоширенішими важкими металами, які викликають отруєння людей [8].

Таблиця 1 – Склад біоактивних скловолокон, допованих олігодинамічними компонентами

№	Композиція	Вміст допantu
1	$60\text{B}_2\text{O}_3-36\text{CaO}-(4-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{Ag}_2\text{O}$ порошок	0; 0,3; 0,5; 1 мол. % іони аргентуму
2	13-93B3 скловолокно	0,4 % оксид купруму та 1% оксиду цинку
3	13-93B3 порошок	1 % оксид цинку, 3 % оксид купруму
4	13-93B3 скловолокно	0,5; 1,0; 3,0 мас. % оксид купруму
5	13-93B3 скаффолд	1; 3; 5 мас. % іони церію, 1; 3 мас.% ванадію, 1; 5 мас. % іони галію

Значний вміст аніонів бору у складі боратних стекловолкон може призвести до небажаних наслідків для здоров'я людини. Борна кислоти має ряд токсичних ефектів на шкіру: абдомінальний і місцевий вплив. Смертельні випадки від борної кислоти також траплялися після перорального прийому, при концентраціях вищих за норму у тварин були втрата ваги та репродуктивна токсичність. Що стосується досліджень генотоксичності, то загальна картина свідчить про те, що борвмісні сполуки не є генотоксичними [9].

Токсичний вплив на клітини можна зменшити частковим перетворенням BBG на ГАП перед культивуванням клітин та використанням більш динамічних умов або модифікації поверхні скла. Для зниження цитотоксичності [10] було отримано

боратне скло складу (у мас. %) B_2O_3 – 53, CaO – 20, Na_2O – 6, MgO – 5, K_2O – 12, SrO – 4 з гідроксикарбонатним покриттям, отриманим шляхом занурення боратного скла в буферний розчин 4,2 мМ $NaHCO_3$, 1 мМ KH_2PO_4/K_2HPO_4 і 2,5 мМ $CaCl_2$ в динамічних умовах.

Оксид бору відіграє важливу роль при отриманні скловолокна: знижує температуру плавлення, сприяє зниженню модуля пружності. Однак боратні стекла легко розчинюються у воді та кислотах, причому з підвищенням температури розчинення суттєво прискорюється. Для зниження розчинення стекел використовують ефект борної аномалії, при якій за визначеного вмісту лужних та лужноземельних компонентів трикоординований за киснем бор переходить у чотирикоординований стан та підвищує хімічну стійкість.

Незважаючи на те, що було досягнуто багато успіхів у дослідженні структур і властивостей боросилікатного скла [6], існує ще декілька труднощів і питань, що залишаються при вивченні борвмісних біоактивних стекел [11]:

1) вивчення кристалізації та формування однорідної структури біоактивних стекел при заміщенні B_2O_3/SiO_2 ;

2) значні відмінності механізмів формування ГАП на поверхні силікатних та боратних стекел. Наприклад, відсутність групи $Si-OH$ для боратних стекел може значно вплинути на механізм зародження ГАП, і як наслідок формування апатитоподібного шару на поверхні біоактивних стекел;

3) еквімолярні заміни B_2O_3 та SiO_2 , які визначають молярний коефіцієнт заміщення катіонів $B/Si = 2:1$, при якому один додатковий бор й один кисень індукуються в сітку скла, що призводить до меншої кількості атомів-модифікаторів на склоутворюючий компонент. У цьому випадку атоми Ca й Na виконують роль компенсатора заряду для Si й B , замість того, щоб створювати немісткові атоми кисню, що призводить до збільшення загального входження до сітки скла.

Тому застосування біоактивних стекел з підвищеним вмістом оксиду бору для одночасного загоєння та знезараження потребує обґрунтування.

Мета роботи. Метою даної роботи є встановлення перспективності розробки вітчизняних біоактивних алюмоборосилікатних скловолокна для створення мікрволокнистих пов'язок для лікування хронічних ран.

Для досягнення означеної мети були поставлені наступні завдання:

– аналіз науково-технічної літератури щодо складів та властивостей біоактивних скловолокна медичного застосування;

– обґрунтування вибору складів біоактивних скловолокна;

– оцінка перспективності застосування скловолокна для створення мікрволокнистих пов'язок для лікування хронічних ран.

Результати експерименту та їх обговорення. Вибір складів для виробництва біоактивного

скловолокна ґрунтується на урахуванні технологічних параметрів формування безперервного волокна з розплаву фільтрним способом: температурною залежністю в'язкості, верхньою температурою кристалізації (температурою ліквідусу); швидкістю зростання кристалів; поверхневим натягом розплаву.

Важливими технологічними параметрами виробництва скляних волокон є також початкова і кінцева температури плавлення сировини, які побічно характеризують енерговитрати на отримання розплаву.

Серед широкого класу скловолокна різного використання для стоматологічного застосування широко застосовуються хімічно міцні алюмоборосилікатні скляні волокна, відомі як Е-скловолокна (табл. 2) [12], які використовуються в основному для зміцнення полімерних матричних композитів.

Склад стекел синтезують на базі системи $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - MgO$, яка має високу здатність до склоутворення, вважаються інертними в середовищі тіла. Композиція Е-скла відрізняється від композицій біоактивного скла, отриманих з розплаву, низьким вмістом лужного оксиду (<2 мас.%) та високим вмістом Al_2O_3 (14 мас.%) та B_2O_3 (10 мас.%) (табл. 3). Однак, через високий вміст оксиду кальцію Е-скло демонструє низьку хімічну стійкість у кислих розчинах. Також введення магнію може негативно позначитися на хімічній стабільності скла внаслідок його здатності формувати з кремнієвою кислотою розчинні сполуки кальцію. З цієї причини склад Е-скла був змінений шляхом зменшення кількості RO завдяки заміні на SiO_2 [14] та отримано S-скло, яке при порівнянні з Е-склом має підвищені механічні властивості: руйнуюча напруга при розтягненні скловолокна (МПа) для S-скла 3000–3500, для Е-скла – 4650–4900; модуль пружності при розтягненні (ГПа) для S-скла 86–88, для Е-скла 73,5–95. Однак, температура формування та в'язкість даного скла є достатньо високою, що потребує значних матеріальних та енергозатрат на виробництво та є необґрунтованою щодо забезпечення високих показників міцності для скловолокна біомедичного призначення, які не застосовуються на динамічно навантажуваних ділянках тканин. Біоактивні стекла 45S5 та S53P4, які можуть бути застосованими для виробництва скловолокна мають достатньо високий рівень розчинності, що може призвести до формування на їх поверхні крихкого гідроксиапатитового шару, що значно знизить їх здатність до прояву біосумісності [13].

Авторами [14] було синтезовано скловолокна 1-06, які отримано на основі біоактивного скла 13-93. Дане скловолокно визначається помірною біоактивністю. Для порівняння скло 18-06, яке отримано на основі біоактивного скла S53P4, воно є стабільним і не розчиняється в деіонізованій воді або в модельній рідині організму (МРО) впродовж 4 тижнів. Це пов'язано з підвищенням його хімічної стійкості за рахунок прояву полікатіонного ефекту при одночасній присутності катіонів лужних та лужноземельних металів (табл. 2).

Таблиця 2 – Особливості складів скловолокон їх властивостей та застосування [12]

Тип	Склад	Характеристики	Застосування /властивість
A-скло*	лужно-вапняне скло з малою кількістю або без бору оксиду	не стійке до лугів	лугостійкість не вимагається
AR-скло		лугостійкість	лугостійкість вимагається
C-скло (T-скло)**	лужно-вапняне скло з високим вмістом оксиду бору	стійке до хімічного впливу та більшості кислот, які розчиняють E-скло	висока хімічна стійкість до кислот /штапельне скловолокно
D-скло	боросилікатне	висока діелектрична проникність	висока діелектрична проникність
E-скло	алюмоборосилікатне с менш ніж 1 мас.% лужних оксидів	не стійке до хлорид-іонів; поверхня E-скла розчинна	для склопластику/електричного застосування
E-CR-скло	алюмовапнян-осилікатне с менш ніж 1 мас.% лужних оксидів	висока кислотостійкість	висока кислотостійкість
R-скло	алюмосилікатне без MgO або CaO	добрі механічні властивості	високі механічні вимоги
S-скло	алюмосилікатне без CaO, але з високим вмістом MgO	найвища міцність на розрив серед усіх видів волокна	компоненти літака та корпуси ракет

Таблиця 3 – Хімічний склад стекел, які застосовуються для одержання скловолокна

Оксиди	Маркування скла						
	Вміст компонентів, мас.%						
	E	S	45S5	S53P4	13-93	1-06	18-06
SiO ₂	53 – 55	62 – 65	45	53	53	50,0	65,0
Al ₂ O ₃	14 – 16	20 – 25	–	–	–	–	–
CaO	20 – 24	–	24,5	20	20	22,6	15
MgO	20 – 24	10 – 15	–	–	5	5,3	0,1
B ₂ O ₃	6 – 9	0 – 1,2	–	–	–	0,2	1,5
K ₂ O	< 1	0 – 1,1	–	–	12	–	–
Na ₂ O	< 1	0 – 1,1	24,5	23	6	5,9	18,4
Fe ₂ O ₃	< 1	0,2	–	–	–	–	–
P ₂ O ₅	–	–	6	4	4	4,0	–

Однак таке скловолокно зі значним вмістом оксиду кремнію при контакт з рідинами організму не здатне формувати на поверхні скловолокна кальційфосфатного шару. Проте, всі вказані склади скляних волокон показали, що зберігання при 37 °C у SBF призвело до прискореної деградації. У випадку скла 1-06 і 13-93 волокна повністю розчиняється в SBF менш ніж за один день. Така швидка розчинність може призвести до значного, а у разі інтенсивної дії біологічних факторів неконтрольованого виходу іонів бору, що може виявити токсичний вплив на тканини організму людини та посилити запалення.

Широко відомі біоактивні стекла нового покоління для одержання біоактивного

борофосфатного волокна (SC) зі складом (у мол.%) P₂O₅ – 47,5, CaO – 20, SrO – 20, Na₂O – 10, B₂O₃ – 2,5 та борофосфатного волокна з серцевиною (CC), склад (у мол.%) оболонки та серцевини P₂O₅ – 47,5, CaO – 20, SrO – 20, Na₂O – 10, B₂O₃ – 2,5 й 0,025 CeO₂– 0,975 (P₂O₅ – 47,5, CaO – 20, SrO – 20, Na₂O – 10, B₂O₃ – 2,5) відповідно [15]. Занурення у водні розчини, такі як трис(гідроксиметил)амінометан (TRIS), спочатку підвищує механічні властивості таких волокон завдяки ранньому конгруентному розчиненню скла, завдяки зменшенню щільності поверхневих дефектів. Однак, при тривалому зануренні в TRIS або MPO знижує механічні властивості через осадження кальцієво-фосфатного

шару на поверхні волокон. Особливо при тривалому (~7–14 днів) зануренні у розчині МРО й на ~21 день у буфері TRIS волокна стають занадто крихкими, щоб можна було виміряти їх механічні властивості.

Перспективним направленням для є створення армованих волокнистих склокомполімерів (FRC) – це комбінація двох матеріалів, у якій один із матеріалів, який називається армуючою фазою, має форму волокон і вбудований в інший матеріал, який називається матричною фазою [16]. Скло складу SC, використовувалося як армуюча фаза. Склад серцевини волокна SC (у мол.%) складає 0,025 CeO₂ – 0,975 (P₂O₅ – 47,5, CaO – 20, SrO – 20, Na₂O – 10, B₂O₃ – 2,5). Введення CeO₂ у склад серцевини дозволило забезпечити відповідний показник заломлення. Однак створення таких матеріалів є багатостадійним.

Вирішенням цієї проблеми є створення біоактивних бороалюмофосфатних скловолокон, модифікованих катіонами металів II групи, які будуть характеризуватися наявністю зміцненого поверхневого шару, якому буде властиві одночасна висока біосумісність, біоцидність з пролонгованою дією, нетоксичність за рахунок:

– протікання поверхневої кристалізації в умовах одностадійної низькотемпературної термічної обробки;

– формування на поверхні наноструктурованих кристалів гідроксиапатиту та оксиду металу (II);

– формування наноструктурованого апатитоподібного шару *in vivo* з низьким модулем пружності та підвищеною тріщиностійкістю.

Використання бороалюмофосфатних скловолокон для виготовлення ефективних пов'язок для лікування ран, в кризових ситуаціях в умовах бойових дій дозволить підвищити відсоток виживання та знизити термін лікування за рахунок безпосередньої дії катіонів та аніонів матеріалів *in vivo* шляхом:

– ініціації фази гемостазу (Ca²⁺);

– відновленню ЕСМ, колагену, цитокінів (BMP, FGF), MMPs (B³⁺, Ca²⁺);

– забезпечення стільникової енергії будівельного блоку, АТР (P⁵⁺);

– контролю кислотно-лужного балансу (Na⁺, P⁵⁺, K⁺);

– формування кісткової тканини, запобігання розвитку остеопорозу, засвоєння кальцію кістковою тканиною, метаболізму кальцію та магнію, загоєння ран (Ca²⁺, P⁵⁺, B³⁺);

– зменшення імовірності запалення за рахунок інгібування патогенних мікроорганізмів (оксиди металів групи II).

Розробка та впровадження в медичну практику біоактивних бороалюмофосфатних скловолокон для виготовлення ефективних пов'язок для лікування ран, які характеризуються необхідною ангіогенною здатністю дозволить

одночасно забезпечити швидке загоєння ран та шкіри, відновити пошкоджені ділянки кістки.

Висновки. Встановлено необхідність розробки вітчизняних матеріалів медичного призначення для їх ефективного застосування в умовах ведення бойових дій для швидкої реанімації поранених та надання невідкладної допомоги на полі бою. Проаналізовано основні види, властивості та області застосування скловолокон та визначено перспективні напрямки їх розробки у напрямку забезпечення їх біологічної сумісності та біоцидності. Розроблено основну гіпотезу розробки біоактивних бороалюмофосфатних скловолокон, модифікованих катіонами металів II групи, з урахуванням механізму дії їх на організм людини. Застосування таких матеріалів дозволить зберегти життя, скоротити період реабілітації та пришвидшити одужання військового та цивільного населення. Розробка та впровадження в медичну практику вітчизняних біоактивних скловолокон для виготовлення ефективних пов'язок для лікування ран дозволить одночасно забезпечити швидке загоєння ран та шкіри, відновити пошкоджені ділянки кістки.

Список літератури

1. Syed M. R., Khan M., Sefat F., Khurshid Z., Zafar M. S., Khan A. S. Bioactive Glass and Glass Fiber Composite: Biomedical/Dental Applications. Therapeutic and Clinical Applications of Bioactive Glasses. 2019. P. 467–495. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102196-5.00017-3>
2. Savvova O., Fesenko O., Hopko A., Babich O., Smyrnova Y. Influence of Structure of the Scaffold Based on Glass-Ceramic Materials on Mechanical Properties Bone Tissue. Smart Technologies in Urban Engineering Lecture Notes in Networks and Systems. 2023. P. 413–425. https://doi.org/10.1007/978-3-031-46877-3_37
3. Savvova O. V., Fesenko O. I. Formation of Apatite-Like Layer on the Surface of Nanostructured Calcium–Phosphate–Silicate Coatings on Titanium Alloys. Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. 2017. Vol. 15 (4). P. 649–662. <https://doi.org/10.15407/nnn.15.04.0649>
4. Singh B. N., Veeresh V., Mallick S. P., Jain Y., Sinha S., Rastogi A., Srivastava P. Design and evaluation of chitosan/chondroitin sulfate/nano-bioglass based composite scaffold for bone tissue engineering. Int J Biol Macromol. 2019. Vol. 133. P. 817–830. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.04.107>
5. Savvova O. V. Biocide apatite glass-ceramic materials for bone endoprosthetics. Chemistry & Chemical Technology. 2013. Vol. 7 (1). P. 109–112. <https://doi.org/10.23939/chcht07.01.109>
6. Ege D., Zheng K., Boccaccini A. R. Borate Bioactive Glasses (BBG): Bone Regeneration, Wound Healing Applications, and Future Directions. ACS Appl Bio Mater. 2022. Vol. 15. Iss. 5 (8). P. 3608–3622. <https://doi.org/10.1021/acsabm.2c00384>

7. Zhu Y., Zhang X., Chang G., Deng S., Chan H. F. Bioactive Glass in Tissue Regeneration: Unveiling Recent Advances in Regenerative Strategies and Applications. *Adv Mater.* 2024. Vol. 16. P. e2312964. <https://doi.org/10.1002/adma.202312964>
8. Balali-Mood M., Naseri K., Tahergorabi Z., Khazdair M. R., Sadeghi M. Toxic Mechanisms of Five Heavy Metals: Mercury, Lead, Chromium, Cadmium, and Arsenic. *Front Pharmacol.* 2021. Vol. 12. P. 643972. <https://doi.org/10.3389/fphar.2021.643972>
9. Hadrup N., Frederiksen M., Sharma A. K. Toxicity of boric acid, borax and other boron containing compounds: A review. *Regul Toxicol Pharmacol.* 2021. Vol. 121. P. 104873. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2021.104873>
10. Chen R., Li Q., Zhang Q., Xu S., Han J., Huang P., Yu Z., Jia D., Liu J., Jia H., Shen M., Hu B., Wang H., Zhan H., Zhang T., Ma K., Wang J. Nanosized HCA-Coated Borate Bioactive Glass with Improved Wound Healing Effects on Rodent Model. *Chem. Eng. J.* 2021. Vol. 426. P. 130299. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130299>
11. Lu X., Du J. Effects of boron oxide on the structure, properties and bioactivities of bioactive glasses: A review. *Journal of Non-Crystalline Solids X.* 2022. Vol. 16. P. 100118. <https://doi.org/10.1016/j.nocx.2022.100118>
12. Zhang M., Matinlinna J.P. E-glass fiber reinforced composites in dental applications. *Silicon.* 2012. Vol. 4 (1). P. 73–8. <https://doi.org/10.1007/s12633-011-9075-x>
13. Vallittu K.P., Närhi O.T., Hupa L. Fiber glass–bioactive glass composite for bone replacing and bone anchoring implants. *Dental Materials.* 2015. Vol. 31. Iss. 4. P. 371–381. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.01.003>
14. Mishra J., Noppari P., Boussard-Plédel C., Petit L., Massera J. Changes in the mechanical properties of bioactive borophosphate fiber when immersed in aqueous solutions. *International Journal of Applied Glass Science.* 2020. Vol. 11 (4). P. 622–631. <https://doi.org/10.1111/ijag.15514>
15. Ballo A., Närhi T. Biocompatibility of fiber-reinforced composites for dental applications. *Series in Biomaterials, Biocompatibility of Dental Biomaterials.* 2017. P. 23–39. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100884-3.00003-5>
16. De Diego M.A., Coleman N.J., Hench L.L. Tensile properties of bioactive fibers for tissue engineering applications. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2000. Vol. 53 (3). P. 199–203. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4636\(2000\)53:3<199::aid-jbm2>3.0.co;2-j](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4636(2000)53:3<199::aid-jbm2>3.0.co;2-j)
17. Savvova O., Fesenko O., Hopko A., Babich O., Smyrnova Y. Influence of Structure of the Scaffold Based on Glass-Ceramic Materials on Mechanical Properties Bone Tissue. *Smart Technologies in Urban Engineering Lecture Notes in Networks and Systems.* 2023. P. 413–425. https://doi.org/10.1007/978-3-031-46877-3_37
18. Savvova O. V., Fesenko O. I. Formation of Apatite-Like Layer on the Surface of Nanostructured Calcium–Phosphate–Silicate Coatings on Titanium Alloys. *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii.* 2017. Vol. 15 (4). P. 649–662. <https://doi.org/10.15407/nnn.15.04.0649>
19. Singh B. N., Veeresh V., Mallick S. P., Jain Y., Sinha S., Rastogi A., Srivastava P. Design and evaluation of chitosan/chondroitin sulfate/nano-bioglass based composite scaffold for bone tissue engineering. *Int J Biol Macromol.* 2019. Vol. 133. P. 817–830. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.04.107>
20. Savvova O. V. Biocide apatite glass-ceramic materials for bone endoprosthetics. *Chemistry & Chemical Technology.* 2013. Vol. 7 (1). P. 109–112. <https://doi.org/10.23939/chcht07.01.109>
21. Ege D., Zheng K., Boccaccini A. R. Borate Bioactive Glasses (BBG): Bone Regeneration, Wound Healing Applications, and Future Directions. *ACS Appl Bio Mater.* 2022. Vol. 15. Iss. 5 (8). P. 3608–3622. <https://doi.org/10.1021/acsabm.2c00384>
22. Zhu Y., Zhang X., Chang G., Deng S., Chan H.F. Bioactive Glass in Tissue Regeneration: Unveiling Recent Advances in Regenerative Strategies and Applications. *Adv Mater.* 2024. Vol. 16. P. e2312964. <https://doi.org/10.1002/adma.202312964>
23. Balali-Mood M., Naseri K., Tahergorabi Z., Khazdair M.R., Sadeghi M. Toxic Mechanisms of Five Heavy Metals: Mercury, Lead, Chromium, Cadmium, and Arsenic. *Front Pharmacol.* 2021. Vol. 12. P. 643972. <https://doi.org/10.3389/fphar.2021.643972>
24. Hadrup N., Frederiksen M., Sharma A. K. Toxicity of boric acid, borax and other boron containing compounds: A review. *Regul Toxicol Pharmacol.* 2021. Vol. 121. P. 104873. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2021.104873>
25. Chen R., Li Q., Zhang Q., Xu S., Han J., Huang P., Yu Z., Jia D., Liu J., Jia H., Shen M., Hu B., Wang H., Zhan H., Zhang T., Ma K., Wang J. Nanosized HCA-Coated Borate Bioactive Glass with Improved Wound Healing Effects on Rodent Model. *Chem. Eng. J.* 2021. Vol. 426. P. 130299. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130299>
26. Lu X., Du J. Effects of boron oxide on the structure, properties and bioactivities of bioactive glasses: A review. *Journal of Non-Crystalline Solids X.* 2022. Vol. 16. P. 100118. <https://doi.org/10.1016/j.nocx.2022.100118>
27. Zhang M., Matinlinna J.P. E-glass fiber reinforced composites in dental applications. *Silicon.*

References (transliterated)

1. Syed M. R., Khan M., Sefat F., Khurshid Z., Zafar M. S., Khan A. S. Bioactive Glass and Glass Fiber Composite: Biomedical/Dental Applications. *Therapeutic and Clinical Applications of Bioactive Glasses.* 2019.

2. Syed M. R., Khan M., Sefat F., Khurshid Z., Zafar M. S., Khan A. S. Bioactive Glass and Glass Fiber Composite: Biomedical/Dental Applications. *Therapeutic and Clinical Applications of Bioactive Glasses.* 2019.

3. Zhang M., Matinlinna J.P. E-glass fiber reinforced composites in dental applications. *Silicon.*

2012. Vol. 4 (1). P. 73–8. <https://doi.org/10.1007/s12633-011-9075-x>

13. Vallittu K. P., Närhi O. T., Hupa L. Fiber glass–bioactive glass composite for bone replacing and bone anchoring implants. *Dental Materials*. 2015. Vol. 31. Iss. 4. P. 371–381. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.01.003>

14. Mishra J., Noppari P., Boussard-Plédel C., Petit L., Massera J. Changes in the mechanical properties of bioactive borophosphate fiber when immersed in aqueous solutions. *International Journal of Applied Glass Science*. 2020. Vol. 11 (4). P. 622–631. <https://doi.org/10.1111/ijag.15514>

15. Ballo A., Närhi T. Biocompatibility of fiber-reinforced composites for dental applications. Series in

Biomaterials, Biocompatibility of Dental Biomaterials. 2017. P. 23–39. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100884-3.00003-5>

16. De Diego M. A., Coleman N. J., Hench L. L. Tensile properties of bioactive fibers for tissue engineering applications. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2000. Vol. 53 (3). P. 199–203. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4636\(2000\)53:3<199::aid-jbm2>3.0.co;2-j](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4636(2000)53:3<199::aid-jbm2>3.0.co;2-j)

Відомості про авторів / About the Authors

Саввова Оксана Вікторівна (Savvova Oksana) – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімії та інтегрованих технологій, Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6664-2274>, e-mail: savvova_oksana@ukr.net

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: <https://orcid.org/0000-0003-0821-1585>, e-mail: lenysjababich@gmail.com

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: <https://orcid.org/0000-0003-3888-9493>, e-mail: fisdets@gmail.com

Тимошук Максим Ігорович (Tymoshchuk Maksym) – аспірант кафедри хімії та інтегрованих технологій, Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-6449-5741>, e-mail: maksym.tymoshchuk@kname.edu.ua

Фірсов Сергій Сергійович (Firsov Serhii) – аспірант кафедри хімії та інтегрованих технологій, Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-6643-7789>, e-mail: serhii.firsov2@kname.edu.ua

ЗМІСТ

<i>Кривобок Р.В., Рябінін О.С., Рищенко О.С., Воронкін А.А., Лебедєв В.В.</i> Сучасні тенденції у виробництві кераміки: створення алюмосилікатних виробів за допомогою 3d-друку та вплив інноваційних підходів на галузь	3
<i>Нечипоренко Д.І., Новожилова Т.Б., Себко К.В., Здоренко О.В.</i> Визначення похибок двопараметрових вимірювань електричних та температурних параметрів зразків стічних вод виробництва фруктових соків.....	14
<i>Міхедькіна О.Й., Ларіна Г. І., Циганков О. В.</i> Особливості розкриття циклу в гем-дигалогенциклопропілохідних тіоанізолу в системі $\text{CuSO}_4/\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$	20
<i>Левицька О. Г., Царенко В. В.</i> Аналітика викидів забруднюючих речовин в умовах спалювання альтернативних та традиційних твердих палив	25
<i>Малафаєв М. Т., Гапонова О.О., Школьнікова Т.В.</i> Про механізм плавлення льоду.....	30
<i>Бурова М.Я., Яцкевич О.О., Варавина О.П.</i> Особливості застосування поверхнево-активних речовин для інтенсифікації роботи обводнених газових свердловин.....	35
<i>Христич О. В., Корогодська А. М., Шабанова Г. М., Логвінков С. М., Ворожбіян Р.М.</i> Характеристика субсолідусної будови системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$	40
<i>Поляк О.Є., Гунька В.М.</i> Властивості бітуму, модифікованого адгезійними добавками на основі відновлюваної сировини.....	45
<i>Зінченко М. Г., Букатенко Н. О., Місик Я. Т.</i> Рециклінг побутових та промислових стічних вод з використанням технології верміфільтрації.....	50
<i>Покроєва Я. О., Савова О. В., Фесенко О. І.</i> Дослідження фазоутворення в прозорих склокристалічних протекторних покриттів для керамограніту.....	57
<i>Щукіна Л. П., Корогодська А.М., Кривобок Р. В., Шабанова Г. М.</i> Дрібноштучні бетонні вироби напівсухого пресування на основі відходів енергогенеруючих підприємств.....	63
<i>Nahornyi M. A., Nagorniy A. O.</i> Some physical-chemical features the solid phases hydraulicity.....	71
<i>Піддубний М. В., Сухорутченко М. О., Загладкіна Г. О., Кривільова С. П.</i> Екологізація і модернізація обладнання для переробки будівельного брухту у вторинний щебінь.....	76
<i>Савова О.В., Бабіч О. В., Фесенко О.І., Тимошук М.І., Фірсов С.С.</i> Перспективні напрямки розробки біоактивних скловолокон медичного застосування.....	81

CONTENT

Kryvobok R. V., Riabinin O. S., Ryshchenko O. S., Voronkin A. A., Lebedev V. V. Contemporary trends in ceramic production: creation of aluminosilicate products using 3d printing and the impact of innovative approaches on the industry.....	3
Nechyporenko D. I., Novozhylova T. B., Sebko K. V., Zdorenko O. V. Determination of errors of two-parameter measurements of electrical and temperature parameters of wastewater samples of fruit juice production.....	14
Mikhedkina O. I., Larina H. I., Tsygankov A. V. Features of cycle opening in the gem-dihalogenocyclopropyl derivatives of thioanisole in the system $\text{CuSO}_4/\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$	20
Levytska O. H., Tsarenko V. V. Analysis of pollutants emissions in the conditions of combustion of alternative and traditional solid fuels.....	25
Malafayev M. T., Gaponova O. O., Shkolnikova T. V. On the mechanism of ice melting.....	30
Burova M. Y., Yatskevych O. O., Varavina O. P. Features of using surfactants to intensify the operation of watered wells.....	35
Khrystych O. V., Korogodska A. M., Shabanova H. M., Logvinkov S. M., Vorozhbiyan R. M. Characterization subsolidus system structure $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$	40
Poliak O. Ye., Gunka V. M. Properties of bitumen modified with adhesive additives based on renewable raw materials.....	45
Zinchenko M. G., Bukatenko N. O., Misyk Y. T. Recycling of domestic and industrial wastewater using vermifiltration technology.....	50
Pokroieva Y. O., Savvova O. V., Fesenko O. I. Research of phase formation in transparent glass-ceramic protective coatings for ceramogranite.....	57
Shchukina L. P., Korohodska A. M., Kryvobok R. V., Shabanova G. M. Small-piece semi-dry-compacted concrete products based on waste from energy generating enterprises.....	63
Nahornyi M. A., Nagorniy A. O. Some physical-chemical features the solid phases hydraulicity.....	71
Piddubnyi M. V., Sukhorutchenko M. O., Zahladkina H. O., Krivileva S. P. Impgreening and modernization of equipment for processing construction waste into secondary crushed stone.....	76
Babich O. V., Savvova O. V., Fesenko O. I., Tymoshchuk M. I., Firsov S. S. Prospective directions of the development of bioactive glass fibers for medical application.....	81

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК НАЦІОНАЛЬНОГО ПОЛІТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ».

СЕРІЯ: ХІМІЯ, ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ТА ЕКОЛОГІЯ

Збірник наукових праць

№ 2(12)'2024

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

Відповідальний редактор: Ph.D., 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.

Підп. до друку 07.11.2024. Формат 60×80 1/8. Папір офсетний.
Друк офсетний. Гарнітура Times. Умов. друк. арк. 7,5. Облік.-вид. арк. 10,8
Тираж 100 прим. Зам. №69. 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.