

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

MINISTRY OF EDUCATION AND
SCIENCE OF UKRAINE

National Technical University
“Kharkiv Polytechnic Institute”

**Вісник
Національного технічного
університету «ХПІ»**

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

№ 1(13)’2025

Збірник наукових праць

Видання засноване у 1961 р.

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

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

№ 1(13)’2025

Collection of Scientific papers

The edition was founded in 1961

**Харків
НТУ «ХПІ», 2025**

**Kharkiv
NTU “KhPI”, 2025**

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», 2025. – № 1 (13). – 89 с. – ISSN 2079-0821 (print) та ISSN 2708-5252 (Online).

У збірнику подано 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 до наукометричної бази даних Index Copernicus (Польща), індексується пошуковими системами Google Scholar, 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:

Відповідальний редактор:

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

Відповідальний секретар:

Гапонова О. О., канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ», Україна.

Члени редколегії:

Авраменко В. Л., канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Россихін 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;

Тульський 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 хім. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

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

Ciak Marek J., Dr. hab. Inż., Prof. UWM, Zakład Inżynierii

Materiałów i Procesów Budowlanych, UWM w Olsztynie, Polska;

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

Denafas Gintaras, Dr., 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 № 5 від 18 квітня 2025 р.

Founder National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute".

Editorial staff:

Associate editor:

Ryshchenko Igor, dr. tech. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine.

Executive secretary:

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

Editorial staff members:

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

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

Biletsky 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;

Miroshnychenko Denys, 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; Sakhenko

Mykola, dr. tech. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine; Tovazhnyanskyy

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

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

Tsygankov Alexander, dr. chem. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine

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

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

Ciak Marek J., Dr. hab. Inż., Prof. UWM, Zakład Inżynierii

Materiałów i Procesów Budowlanych, UWM w Olsztynie, Polska;

Rusu Ion Vladimir, Doctor habilitat în Științe tehnice, Profesor, Universitatea 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.

*О. В. САВВОВА, О. Г. ТУР, О. В. БАБИЧ***РОЗРОБКА МЕТОДОЛОГІЧНОГО ПІДХОДУ ЩОДО СТВОРЕННЯ ПОЛЕГШЕНИХ СКЛОКОМПОЗИТІВ ДЛЯ БРОНЕЗАХИСТУ СПЕЦІАЛЬНОЇ ТЕХНІКИ**

Встановлено нагальну необхідність розробки та впровадження полегшених склокомпозитів для бронезахисту спеціальної техніки в умовах воєнних дій. Визначення сучасного стану та прогнозу розвитку ситуації, а також конкретних пропозицій щодо використання новітніх досягнень науки і техніки в даній області, стануть значущим внеском у формуванні науково-технічної політики в галузі створення нових матеріалів для бронезахисту. В роботі проаналізовано основні види тенденції ринку багатошарових елементів для скління та захисту техніки встановлено перспективність застосування наноструктурованих склокристалічних матеріалів як елементів скління та захисту легкоброньованої і авіаційної техніки. Сформульовано мету роботи, завдання та основну гіпотезу роботи, які визначають необхідність розробки методологічного підходу при розробці склокомпозитів для бронезахисту та оцінки їх конкурентоздатності. Забезпечення відновлення авіаційної та наземної спеціальної техніки може бути реалізовано шляхом розробки ефективного захисного шару на основі полегшених високоміцних наноструктурованих склокристалічних матеріалів. Обґрунтовано вибір склокристалічних матеріалів та конструкцій броньових композицій: для локального захисту легкоброньованої техніки, що передбачає створення дисперснокерамічної броні, для скління авіаційної техніки, що передбачає створення багатошарової склокомпозиції за технологією триплексування. Оцінка конкурентоздатності бронеелементів дозволяє встановити, що склокомпозити для бронезахисту відрізнятимуться від існуючих аналогів: значно меншою вагою та вартістю, більшою технологічністю, бронестійкістю, радіопрозорістю, регульованою світлопроникністю, високою живучістю, ремонтоздатністю. Визначено, що одержання та впровадження в практику склокомпозиційних матеріалів нового типу дозволить підвищити обороноздатність країни, забезпечити швидкий ремонт та надійну експлуатацію захисних елементів в умовах високошвидкісних термо-механічних навантажень та значно знизити імпортозалежність оборонного комплексу в умовах надзвичайних і кризових ситуацій: військових конфліктів та катастроф.

Ключові слова: склокомпозиційні матеріали; кераміка; міцність; прозорість; спеціальна авіаційна та легкоброньована техніка

*О. V. SAVVOVA, O. G. TUR, O. V. BABICH***DEVELOPMENT OF A METHODOLOGICAL APPROACH TO THE CREATION OF LIGHTWEIGHT GLASS COMPOSITES FOR ARMOR PROTECTION OF SPECIAL EQUIPMENT**

The urgent need for the development and implementation of lightweight glass composites for armor protection of special equipment in the conditions of military operations has been established. Determining the current state and forecast of the development of the situation, as well as specific proposals for the use of the latest achievements of science and technology in this area, will be a significant contribution to the formation of scientific and technical policy in the field of creating new materials for armor protection. The paper analyzes the main types of market trends in multilayer elements for glazing and protection of equipment, establishes the prospects for the use of nanostructured glass-crystalline materials as glazing and protection elements for lightly armored and aviation equipment. The purpose of the work, tasks and the main hypothesis of the work are formulated, which determine the need to develop a methodological approach in the development of glass composites for armor protection and assess their competitiveness. Ensuring the restoration of aviation and ground special equipment can be implemented by developing an effective protective layer based on lightweight high-strength nanostructured glass-crystalline materials. The choice of glass-crystal materials and designs of armor compositions is justified: for local protection of lightly armored vehicles, which involves the creation of dispersed ceramic armor, for glazing of aviation equipment, which involves the creation of a multilayer glass composition using triplexing technology. The assessment of the competitiveness of armor elements allows us to establish that glass composites for armor protection will differ from existing analogues: significantly lower weight and cost, greater manufacturability, armor resistance, radio transparency, adjustable light transmission, high survivability, repairability. It is determined that the production and implementation of new types of glass composite materials in practice will increase the country's defense capability, ensure rapid repair and reliable operation of protective elements under high-speed thermo-mechanical loads, and significantly reduce the import dependence of the defense complex in emergency and crisis situations: military conflicts and disasters.

Keywords: glass composite materials; ceramics; strength; transparency; special aviation and lightly armored vehicles

Вступ. Для України важливість актуальної проблеми створення нових захисних матеріалів значно зросла за останній час у зв'язку з необхідністю підвищення обороноздатності країни та внаслідок ведення бойових дій. Відповідно до Стратегії національної безпеки України, затвердженої Указом Президента України від 14 вересня 2020 року № 392/2020, а саме ст. 60 «Україна зміцнить бойовий потенціал Збройних Сил України, інших органів сил оборони шляхом...оснащення новими, зокрема високотехнологічними, зразками озброєння і військової техніки...» нагальною потребою є розробка та впровадження полегшених високоміцних склокомпозитів для відновлення та бронезахисту спеціальної техніки, особливо в умовах ведення бойових дій. Сучасний стан та прогноз розвитку ситуації, а також конкретні пропозиції щодо

використання новітніх досягнень науки і техніки в даній області, стануть значущим внеском у формуванні науково-технічної політики в галузі створення нових матеріалів для бронезахисту. Зниження ваги бронематеріалу, вдосконалення його захисних та експлуатаційних властивостей сприятиме скороченню безповоротних бойових втрат військовослужбовців і техніки та підвищення ефективності бойових можливостей підрозділів Збройних Сил України [1].

Аналіз сучасних конструкційних матеріалів для виробництва колісної броньованої техніки (КБТ) та технічних вимог до них на підставі проведення чисельних випробувань різних типів броньованих автомобілів дозволив встановити, що для каркасів бронемашин використовуються звичайні конструкційні сталі, а для броньованої обшивки –

спеціальні бронесталі з високими характеристиками міцності ($\sigma_B = 1600\text{--}2000$ МПа, $\sigma_T = 1250\text{--}1450$ МПа) і твердості (500–650 HBV) [2]. Також для бронювання КБТ рекомендовано застосовувати нові мартенситні сталі з додаванням нікелю і титану, які характеризуються надвисокою міцністю – сталь 300 і інші (США). Однак додаткове бронювання значно знижую мобільність техніки внаслідок доданої ваги.

Перспективним напрямком для броньованого захисту військової КБТ вважається сучасний модульний бронезахист з використанням новітніх композитних матеріалів. Для забезпечення живучості та боєздатності екіпажу машини сучасні пасивні системи захисту поєднують різні елементи, наприклад, сталеву броню, керамічні композитні системи, вкладиші та інші сучасні матеріали. Використання комбінацій різних матеріалів забезпечує суттєве зменшення додаткової ваги КБТ (до 15–25 %), що забезпечить підвищення мобільності бронеавтомобілів [2]. Однак використання вітчизняної броньованої сталі для авіаційної техніки обмежується високою питомою вагою та складністю одночасного забезпечення їх необхідної твердості та ударної в'язкості [3].

На даний час в Україні відомі бронееlementи (БЕ) вітчизняного та закордонного виробництва, які характеризуються високими експлуатаційними властивостями. Для відновлення та захисту спеціального обладнання легкоброньованої техніки (ЛБТ) застосовуються вітчизняні керамічні та композиційні бронееlementи, які мають значну вагу або вартість, придатні до ремонту лише у стаціонарних умовах, що суттєво обмежує їх застосування для авіаційної техніки.

Широке застосування корунду та композиційних матеріалів на основі кераміка/сталь [4], кераміка/полімер [5] обмежується їх високою питомою вагою та низькою ударною в'язкістю, а вітчизняних керамічних композитів, зокрема на основі $B_4C\text{--}NbB_2\text{--}SiC$ – високою вартістю та складністю технологічного процесу виробництва [6]. Аналогічні обмеження характерні і для прозорих БЕ на основі монокристалів (сапфір) та керамічних матеріалів (оксинітрид алюмінію, шпінель), які забезпечують високий рівень бронестійкості елементів скління авіаційної техніки [7, 8], але мають низькі показники в'язкості руйнування [9].

Широко застосовувані багатошарові стекла вказаного призначення характеризуються значною вагою, недостатніми захисними властивостями та схильністю до розшарування [10]. Це обумовлює важливість рішення наявної проблеми шляхом створення композиційного БЕ на основі високоміцних полегшених та менш вартісних склокристалічних матеріалів, в тому числі з високою світлопроникністю.

Широке застосування композиційних БЕ на основі склокристалічних матеріалів (СКМ) (магній- та літійалюмосилікатні системи) обмежується високими температурами одержання [11], вартістю

сировини, складністю технологічного режиму та низькими показниками в'язкості руйнування [12]. Відмінністю СКМ на основі дисилікату літію є одночасне поєднання високої механічної міцності для забезпечення стійкості до дії енергорушуючих складових та здатності поглинати і розсіювати ударні навантаження. Однак, більшість розробок відносяться до прозорих або напівпрозорих силікатів, які мають невисокі механічні властивості [12].

Поряд з цим важливим фактором забезпечення комплексного захисту техніки та підвищення живучості БЕ в умовах дії сучасних засобів ураження є розробка їх оптимального складу та конструкції. Існуючі конструкції БЕ передбачають відновлення захисту лише при довготривалому технічному обслуговуванні [6, 11]. Тому актуальною задачею підвищення надійності захисту авіаційної техніки у тому числі при її склінні, є розробка композиційних БЕ на основі полегшених СКМ з високими експлуатаційними властивостями та регульованою світлопроникністю.

Мета роботи. Метою даної роботи є розробка комплексного методологічного підходу щодо створення полегшених склокомпозитів для бронезахисту спеціальної легкоброньованої та авіаційної техніки.

Для досягнення означеної мети були поставлені наступні завдання:

- обґрунтування розробки захисних бронематеріалів та її економічна доцільність;
- розробка основної ідеї та робочої гіпотези;
- вибір напрямків дослідження та обґрунтування вибору складів скломатеріалів;
- вибір способів модифікації матеріалів;
- вибір конструкцій бронееlementів для захисту спеціальної легкоброньованої та авіаційної техніки;
- оцінка конкурентоздатності.

Результати роботи та їх обговорення. За даними комплексного маркетингового дослідження у 2021 році світовий ринок листового скла оцінювався в 273,43 мільярда доларів США, і очікується, що з 2022 по 2030 рік він зростатиме на 4,3% у середньому на рік. Для багатошарових захисних стекел ринок зростатиме з річними темпами до 6,1 % з 2021 до 2032 року і відповідно складатиме від 19,3 до 34,4 мільярда доларів США. В той же час, за даними маркетингового дослідження світовий ринок броньованого скла оцінювався в 3 мільярди доларів США вже в 2018 році. З 2021 до 2031 року буде спостерігатися його подальше зростання (рис.1).

Однак, в Україні виробництво флоат-скла припинено у зв'язку з повномасштабним вторгненням. Натомість відчувається значна потреба у захисних багатошарових стеклах, яка визначається наказом МОН України від 04.10.2023 № 1202 «Про внесення змін до наказу № 1104 від 07.09.2023 р. за п. 38 «Технології відновлення (ремонт) авіаційної техніки державної авіації: їх вузлів, агрегатів, деталей, комплектуючих». Для забезпечення потреби

обороздатності України у 2025 році витрати на озброєння та військову техніку зростуть до рекордних 739 млрд грн. Вітчизняні підприємства оборонно-промислового комплексу мають намір наростити свої виробничі потужності до 30 млрд доларів. Тому розробка нових вітчизняних матеріалів з високою ударною міцністю і їх наступне впровадження у галузі транспортного машинобудування забезпечить надійний захист та здатність до швидкого відновлення авіації та

спеціальної техніки, ушкоджених внаслідок дії високошвидкісних динамічних навантажень.

Основною ідеєю є створення полегшених високоміцних бронееlementів для на ступних задач: відновлення – скління прозорих склокомпозитів за технологією триплексування; для захисту корпусу техніки – використання дисперснокерамічної рухомої або нерухомої композиційної броні на основі поліфункціонального ситалу.

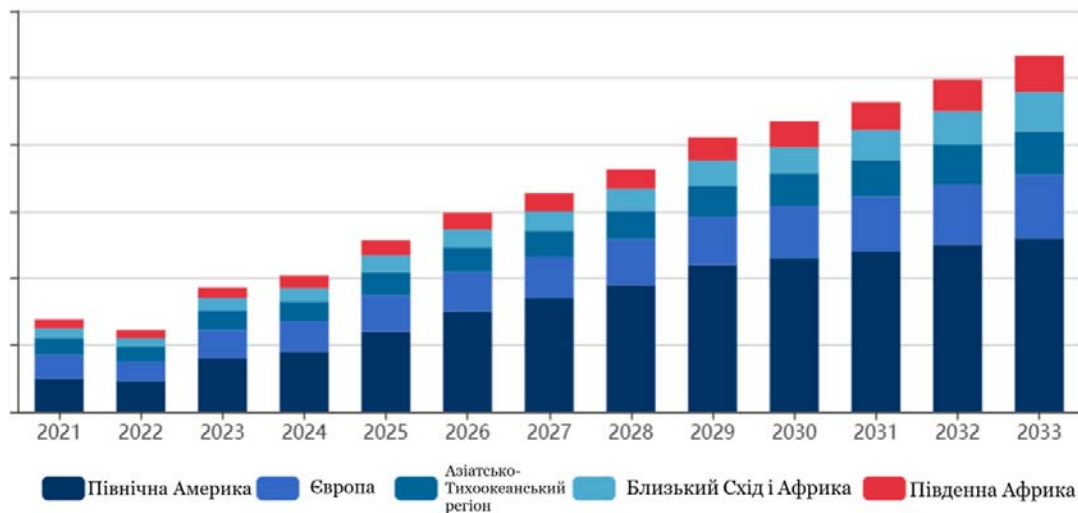


Рисунок 1 – Ринок броньованого скла (%) за регіонами (2021–2033) [13]

Високоміцні склокомпозити для бронезахисту авіаційної та наземної спеціальної техніки на основі ударостійких наноструктурованих склокристалічних матеріалів з нанодисперсною структурою за механізмом фазового розподілення, яким властиві високі міцнісні показники та експлуатуються в умовах високошвидкісних динамічних навантажень, характеризуються зниженою вартістю і вагою, підвищеною технологічністю при порівнянні з широко застосовуваними бронематеріалами такими як метали [3], у тому числі ударною в'язкістю порівняно з керамікою та композитами на їх основі (корунд, карбід кремнію, карбід бору, шпінель, сапфір, оксинітрид алюмінію [4–9]), багатопшаровими стеклами [10] та склокристалічними матеріалами [9, 1, 12].

Відомі склокристалічні матеріали з найвищим показником тріщиностійкості $1,3\text{--}3,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ передбачають високу температуру варки вихідних стеклов для одержання склокристалічних матеріалів та процесу кристалізації, який реалізується в умовах тривалої термічної обробки [12].

Нові наноструктуровані склокристалічні матеріали для одержання бронееlementів передбачають двостадійну термічну обробку впродовж лише $0,5\text{--}1,0$ годин та забезпечення $K_{IC} \approx 8,0\text{--}12,0 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, ударну в'язкість 6 кДж/м^2 ; змінний модуль пружності об'ємних та поверхневих шарів від 100 до 400 ГПа, одночасно регульовану

світлопроникність

(0–75 %) для скління та захисту [14, 15].

Броньова композиція для локального захисту передбачає створення дисперсно-склокерамічної броні (ДКБ):

1. руйнуючий шар є системою з склокомпозиційних елементів, зв'язаних між собою полімером, енергопоглинаючий шар виконаний з арамідної тканини та металу (пористий алюміній);

2. руйнуючий шар є системою склокомпозиційних елементів у вигляді тіл обертання, які розміщено у вільному просторі фізеляжу й здатні до переміщення при порушенні цілісності конструкції.

Переваги ДКБ: висока живучість; низький «крайовий» ефект; знижена вартість; простота та надійність технології виготовлення; висока ремонтпридатність, що дозволяє проводити швидко та просте усунення бойових пошкоджень (рис. 2).

Розміщення склокерамічного сердечника у порядку набору бджолиних комірок дозволить ефективно поглинати енергію удару завдяки наноструктуруванню стеклов та руйнувати ударник завдяки багаторазовому відхиленню енергії звукової хвилі та матеріалу ударника [16].

Бронееlementи на основі наноструктурованих склокристалічних матеріалів відповідають вимогам ВСТ 01.055.001 – 2021 (01) для застосування як пасивного захисту легкоброньованої техніки.

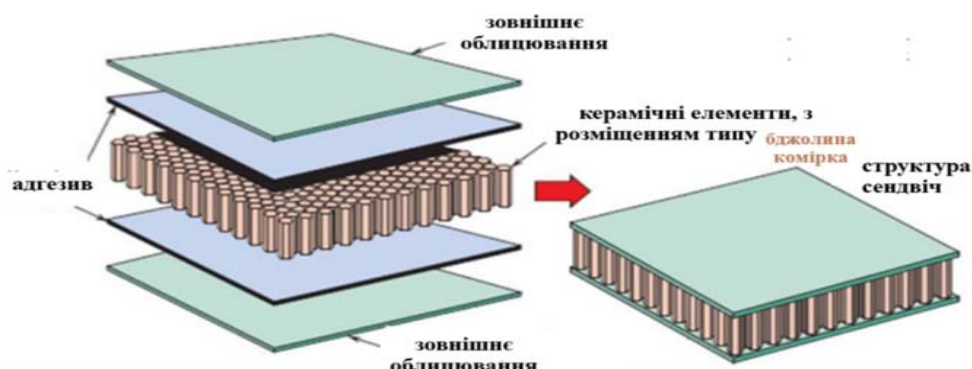


Рисунок 2 – Дисперсно-склокерамічний бронееlement

Броньова композиція для скління передбачає створення багатошарової склакомпозиції за технологією триплексування: енергоруйнуючий шар – прозорий ситал з захисними гідрофобними та електропровідними плівками / енергопоглинаючий шар – полімер. Збільшення стійкості виробу до розшарування при впливі температури та вологи досягається завдяки заповненню міжшляного простору полімерною плівкою.

Для забезпечення класу стійкості СК-4 (ДСТУ 4546:2008, EN 1063:1999) передбачена конструкція спеціального шаруватого типу, яка дозволить вдвічі знизити вагу бронепластины при порівнянні зі склом товщиною $167,4 \pm 0,5$ мм (рис. 3).

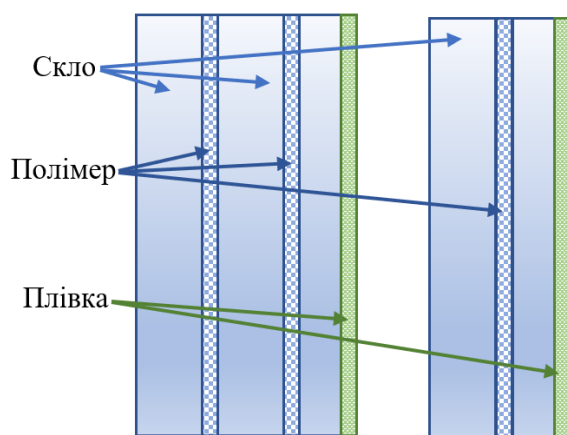


Рисунок 3 – Схема конструкції бронезахисного багатошарового склакомпозиційного матеріалу

Загальною тенденцією є збільшення частки кінцевої продукції з високою доданою вартістю, яка здійснюється шляхом модифікації поверхні склокристаличних матеріалів, механічної обробки та термодинамічними процесами з цільовими спеціальними властивостями, включаючи широкий спектр функціональних покриттів [17].

Оцінка конкурентоздатності бронееlementів дозволяє встановити, що склакомпозиції для

бронезахисту відрізнятимуться від існуючих аналогів:

- значно меншою вагою та вартістю за рахунок застосування у конструкції полегшених склокристаличних матеріалів, які відрізняються зниженням вмістом вартісних компонентів;
- більшою технологічністю за рахунок зниження температури та тривалості синтезу й оптимізації технологічного процесу та використання екологічно безпечної вітчизняної сировини;
- бронестійкістю, радіопрозорістю, регульованою світлопроникністю на рівні світових аналогів за рахунок забезпечення досконалості наноструктури дроблячого шару;
- високою живучістю за рахунок здатності дроблячого склокристаличного шару блокувати та заліковувати тріщини, руйнувати сердечник та розсіювати енергію удару;
- ремонтоздатністю завдяки застосуванню самовідновлюваної рухомої дисперснокерамічної броні та швидкою заміною дроблячого склокристаличного шару.

Реалізація вказаного методологічного підходу одержання та впровадження в практику склакомпозиційних матеріалів нового типу дозволить підвищити обороноздатність країни, забезпечити швидкий ремонт та надійну експлуатацію захисних елементів в умовах високошвидкісних термо-механічних навантажень та значно знизити імпортозалежність оборонного комплексу в умовах надзвичайних і кризових ситуацій: військових конфліктів та катастроф

Висновки. Розроблено комплексний методологічний підхід щодо розробки полегшених склакомполімерів для бронезахисту спеціальної легкоброньованої та авіаційної техніки, який полягає у теоретичному обґрунтуванні вибору складів бронееlementів їх конструкцій та оцінці їх конкурентоздатності з урахуванням відповідності міжнародним стандартам.

Визначено соціальний та економічний ефект від впровадження розроблених склакомполімерів БЕ, який полягає у вирішенні потреби неважливих полегшених БЕ та можливості їх безперебійного

постачання для надійного захисту техніки і персоналу від високошвидкісних механічних уражень та швидкого відновлення броньованої техніки в умовах ведення бою. Практичний ефект від використання результатів дозволить суттєво підвищити конкурентоспроможність вітчизняних виробів за рахунок зниження їх вартості та знизить імпортозалежність у галузі оборонних технологій, авіабудування за рахунок їх високих техніко-економічних характеристик.

Застосування полегшених склокомпозиційних бронееlementів для скління та захисту техніки шляхом створення вітчизняних конструкцій на основі наноструктурованих склокристалічних матеріалів, які відрізнятимуться від існуючих значно меншою вартістю, кращою технологічністю, живучістю, ремонтпридатністю та значенням бронестійкості на рівні світових аналогів полегшених склокомпозиційних бронееlementів сприятиме комплексному вирішенню проблеми безпеки особового складу та зменшенню втрат при виконанні бойових задач.

Список літератури

1. Подригало М. А., Баулін Д. С., Горелишев С. А., Манжура С. А., Ільченко М. І., Одейчук М. П., Іванець Г. В., Віштак І. В. Аналіз додаткового бронезахисту легкоброньованої техніки збройних сил України та іноземних держав. *Вісник машинобудування та транспорту*. 2021. №2 (14). С. 89–96. <https://doi.org/10.31649/2413-4503-2021-14-2-89-96>
2. Чуприна В., Феденько В., Акимов О., Сорочкін О. Аналіз міцносних характеристик сучасних та перспективних конструкційних матеріалів для колісної броньованої техніки. *Збірник наукових праць Державного науково-дослідного інституту випробувань і сертифікації озброєння та військової техніки*. 2024. 21 (3). С. 146–151. <https://doi.org/10.37701/dndivsvot.21.2024.18>
3. Кононенко Г.А., Кімстач Т.В., Сафронова О.А., Подольський Р.В. Взаємозв'язок між механічними властивостями броньової сталі та її балістичною стійкістю. *Металознавство та термічна обробка металів*. 2023. № 1 (100). С. 22–31. <https://doi.org/10.30838/J.PMHTM.2413.280323.22.941>
4. Sanusi O.M., Oyelaran O.A., Badmus J.A. Ballistic study of alumina ceramic-steel composite for structural applications. *J. Cer.Proc. Res.* 2020. № 21 (4). P. 501–507. <https://doi.org/10.36410/jcpr.2020.21.4.501>
5. Wu H.L., Miao C., Mu X.M., Cui X.Z., Yang Z.Z., Lu R. J., Dang W., Bai L.H., Wu X. Study on ballistic performance of a spherical cylindrical ceramic armor structure. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2023. Vol. 2478. 072010. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2478/7/072010>
6. Мазур В.І., Богомол Ю.І., Упатов М.І. Спрямована кристалізація та 3d структура трифазної чотириккомпонентної евтектики в системі В4С-NbB2-SiC. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2021. № 1. С. 6–13. <https://doi.org/10.15588/1607-6885-2021-2-1>
7. Zhuohao X., Shijin Yu, Yueming L. Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2020. Vol. 139. P. 13031–13040. <https://doi.org/10.1016/j.msre.2019.100518>
8. Ming W., Jiang Z., Luo G. Progress in Transparent Nano-Ceramics and Their Potential Applications. *Nanomaterials*. 2022. № 12. 1491. <https://doi.org/10.3390/nano12091491>
9. Gallo L.S., Villas Boas M.O.C. Transparent glass-ceramics for ballistic protection: materials and challenges. *J. Mat. Res. and Tech.* 2019. Vol. 8 (3). P. 3357–3372. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.05.006>
10. Heriana, Hadi B. K., Widagdo D., Kusni M. Experimental study on the behavior of glass/epoxy composite plate due to blast loading. *IOP Conf. Series: Mat. Sc. and Eng.* 2019. Vol. 508, 012060. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/508/1/012060>
11. Sant'Ana Gallo L., Célerié F., Bettini J., Candida M. A., Rodrigues D., Rouxel T., Zanotto E. D. Fracture toughness and hardness of transparent MgO-Al2O3-SiO2 glass-ceramics. *Cer. Int.* 2022. № 48 (7). P. 9906–9917. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.195ff>
12. Zhao T., Lian M.-M., Qin Y., Zhu J.-F., Kong X.-G., Yang J.-F. Improved performances of lithium disilicate glass-ceramics by seed induced crystallization. *J. Adv. Cer.* 2021. № 10 (3). P. 614–626. <https://doi.org/10.1007/s40145-021-0463-4>
13. *Звіт про ринок куленепробивного скла 2025 (глобальне видання)*. URL: <https://www.cognitivemarketresearch.com/bulletproof-glass-market-report?srsId> (дата звернення: 10.02.2025).
14. Savvova O., Voronov H., Fesenko O., Babich O., Pylypenko, O., Tsegelnyk Y. Nanostructured Heat-Resistant Glass-Ceramic Coatings for Corrosion Protection of Aircraft Engine Components Made From Heat-Resistant Alloys. *In book: Sustainability, Safety, and Applications of Nanomaterials-Based Corrosion Inhibitors. Chapter 6*. Publisher: IGI Global. 2024. P. 112–150. <https://doi.org/10.4018/979-8-3693-7640-9.ch006>
15. Savvova O., Tur O., Babich O., Smyrnova Yu., Tymoshchuk I. Study of structure formation of transparent spinel-containing glass-ceramic materials for laser techniques. *Functional Materials*. 2024. №31 (2). P. 163–172. <https://doi.org/10.15407/fm31.02.163>
16. Selim M.S., El-Safty S.A., Shenashen M.A., Elmarakbi A. Advances in polymer/inorganic nanocomposite fabrics for lightweight and high-strength armor and ballistic-proof materials. *Chemical Engineering Journal*. 2024. Vol. 493. 152422. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152422>
17. Korba P., Pila J., Cibereová J., Sabo J. Construction and Safety Aspects of Glass Used in Aviation Transport. *Naše more*. 2015. №62 (3). P. 219–223. <https://doi.org/10.17818/NM/2015/S124>

References (transliterated)

1. Podryhalo M. A., Baulin D. S., Horielyshev S. A., Manzhura S. A., Ilchenko M. I., Odeichuk M. P., Ivanets H. V., Vishtak I. V. Analiz dodatkovoho bronezakhystu lehkobronovanoi tekhniky zbroinykh syl ukrainy ta inozemnykh derzhav. [Analysis of additional armor protection of light -armed forces of the Armed Forces of Ukraine and foreign countries]. *Visnyk mashynobuduvannia ta transportu*. [Bulletin of mechanical engineering and transport]. 2021, №2 (14), pp. 89–96. <https://doi.org/10.31649/2413-4503-2021-14-2-89-96>
2. Chupryna V., Fedenko V., Akymov O., Sorochkin O. Analiz mitsnosnykh kharakterystyk suchasnykh ta perspektyvnykh konstruktivnykh materialiv dlia kolisnoi bronovanoi tekhniky. [Analysis of strong characteristics of modern and prospective structural materials for wheeled armored equipment]. *Zbirnyk naukovykh prats Derzhavnoho*

naukovo-doslidnoho instytutu viprobuvan i sertyfikatsii ozbroiennia ta viiskovoi tekhniki. [Collection of scientific works of the State Research Institute of Testing and Certification of Weapons and Military Equipment]. 2024, 21 (3), pp. 146–151.

<https://doi.org/10.37701/dndivsovt.21.2024.18>

3. Kononenko H.A., Kimstach T.V., Safronova O.A., Podolskyi R.V. Vzaïmozv'iazok mizh mekhanichnymy vlastyvostiamy bronvoi stali ta yïi balistychnoiu stiikistiï. [The relationship between the mechanical properties of armor steel and its ballistic resistance]. *Metaloznavstvo ta termichna obrobka metaliv*. [Metal science and heat treatment of metals]. 2023, № 1 (100), pp. 22–31. 2023.

<https://doi.org/10.30838/J.PMHTM.2413.280323.22.941>

4. Sanusi O.M., Oyelaran O.A., Badmus J.A. Ballistic study of alumina ceramic-steel composite for structural applications. *J. Cer.Proc. Res.* 2020, № 21 (4), pp. 501–507.

<https://doi.org/10.36410/jcpr.2020.21.4.501>

5. Wu H.L., Miao C., Mu X.M., Cui X.Z., Yang Z.Z., Lu R. J., Dang W., Bai L.H., Wu X. Study on ballistic performance of a spherical cylindrical ceramic armor structure. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2023, Vol. 2478, 072010.

<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2478/7/072010>

6. Mazur V.I., Bohomol Yu.I., Upatov M.I. Spriamovana krystalizatsiia ta 3d struktura tryfaznoi chotyrykomponentnoi evtektiky v systemi B4C-NbB2-SiC. [Crystallization and 3D structure of the three-phase four-component eutectic in B4C-NBB2-SiC system]. *Novi materialy i tekhnolohii v metalurhii ta mashynobuduvanni*. [New materials and technologies in metallurgy and mechanical engineering]. 2021, № 1. C. 6–13.

<https://doi.org/10.15588/1607-6885-2021-2-1>

7. Zhuohao X., Shijin Yu., Yueming L. Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2020, Vol. 139, pp. 13031–13040.

<https://doi.org/10.1016/j.mser.2019.100518>

8. Ming W., Jiang Z., Luo G. Progress in Transparent Nano-Ceramics and Their Potential Applications. *Nanomaterials*. 2022, № 12, 1491.

<https://doi.org/10.3390/nano12091491>

9. Gallo L.S., Villas Boas M.O.C. Transparent glass-ceramics for ballistic protection: materials and challenges. *J. Mat. Res. and Tech.* 2019, Vol. 8, (3), pp. 3357–3372.

<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.05.006>

10. Heriana, Hadi B. K., Widagdo D., Kusni M. Experimental study on the behavior of glass/epoxy composite plate due to blast loading. *IOP Conf. Series: Mat. Sc. and Eng.* 2019, Vol. 508, 012060. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/508/1/012060>

11. Sant'Ana Gallo L., Célarié F., Bettini J., Candida M. A., Rodrigues D., Rouxel T., Zanotto E. D. Fracture toughness and hardness of transparent MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics. *Cer. Int.* 2022, № 48 (7), pp. 9906–9917.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.195ff>

12. Zhao T., Lian M.-M., Qin Y., Zhu J.-F., Kong X.-G., Yang J.-F. Improved performances of lithium disilicate glass-ceramics by seed induced crystallization. *J. Adv. Cer.* 2021, № 10 (3), pp. 614–626. <https://doi.org/10.1007/s40145-021-0463-4>

13. Zvit pro rynek kuleneprobnyvnoho skla 2025 (hlobalne vydannia). [Report on the Bullet -Productive Glass Market 2025 (Global Edition)]. Available at: <https://www.cognitivemarketresearch.com/bulletproof-glass-market-report?srltid> (accessed 10.02.2025).

14. Savvova O., Voronov H., Fesenko O., Babich O., Pylypenko O., Tsegelnyk Y. Nanostructured Heat-Resistant Glass-Ceramic Coatings for Corrosion Protection of Aircraft Engine Components Made From Heat-Resistant Alloys. In book: *Sustainability, Safety, and Applications of Nanomaterials-Based Corrosion Inhibitors. Chapter 6*. Publisher: IGI Global. 2024, pp. 112–150.

<https://doi.org/10.4018/979-8-3693-7640-9.ch006>

15. Savvova O., Tur O., Babich O., Smyrnova Yu., Tymoshchuk I. Study of structure formation of transparent spinel-containing glass-ceramic materials for laser techniques. *Functional Materials*. 2024, №31 (2), pp. 163–172.

<https://doi.org/10.15407/fm31.02.163>

16. Selim M.S., El-Safy S.A., Shenashen M.A., Elmarakbi A. Advances in polymer/inorganic nanocomposite fabrics for lightweight and high-strength armor and ballistic-proof materials. *Chemical Engineering Journal*. 2024, Vol. 493, 152422. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152422>

17. Korba P., Pila J., Cibereová J., Sabo J. Construction and Safety Aspects of Glass Used in Aviation Transport. *Naše more*. 2015, №62 (3), pp. 219–223.

<https://doi.org/10.17818/NM/2015/SI24>

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

Тур Олег Георгійович (Tur Oleh) – аспірант кафедри хімії та інтегрованих технологій, Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-3438-0820>, e-mail: oleh.tur@kname.edu.ua

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

V. F. MOISEEV, E. V. MANOULO, O. O. ZHUHA, D. V. DAVYDOV, M. M. MOSKAL

INDUSTRY 4.0 TECHNOLOGIES IN THE DESIGN OF RELIABLE SYSTEMS IN CHEMICAL ENGINEERING

Reliable systems engineering in chemical engineering is a multifaceted field that encompasses the application of principles to enhance the dependability and integrates various methodologies and tools to ensure the dependability and safety of chemical processes of chemical processes and systems. It involves a variety of approaches, including reliability prediction and analysis, maintenance strategies, safety considerations, risk assessment, fault diagnosis, failure prevention, and optimization techniques. The evolution of reliability engineering has been driven by the increasing complexity of systems and the need for a quantitative framework to ensure industry system safety and risk analysis. The article showed the relationship between big data, AI and reliable systems engineering in chemical engineering. AI tools and techniques support the principles of reliability engineering to create more efficient, safe, and sustainable chemical processes and equipment. Artificial Intelligence enhances real-time surveillance and early detection of irregularities for fault identification and diagnostics, diminishing the likelihood of severe breakdowns and bolstering system dependability. New technologies are transforming the way chemical processes are designed, optimized, and controlled, leading to improved efficiency, cost savings, and increased industrial safety. Applying reliability engineering principles throughout the system engineering lifecycle, from concept to retirement, is essential for improving system performance and includes activities such as requirements development, design input, and reliability growth. This conception involves not only technical aspects of reliability and risk management but also embraces sustainability and the broader impact of chemical engineering on society and the environment.

Keywords: chemical engineering, circular economy, reliability engineering, fault detection, optimization, industry 4.0, process and product design, process control, sustainable development

В. Ф. МОЇСЄЄВ, Є. В. МАНОЙЛО, О. О. ЖУГА, Д. В. ДАВИДОВ, М. М. МОСКАЛЬ

ТЕХНОЛОГІЇ ІНДУСТРІЇ 4.0 У ПРОЕКТУВАННІ НАДІЙНИХ СИСТЕМ У ХІМІЧНОМУ МАШИНОБУДУВАННІ

Надійна системотехніка в хімічній інженерії охоплює застосування принципів підвищення надійності та інтегрує різні методології та інструменти для забезпечення надійності та безпеки хімічних процесів, хімічних виробництв та систем. Вона включає різноманітні підходи, в тому числі прогнозування і аналіз надійності, стратегії технічного обслуговування, міркування безпеки, оцінку ризиків, діагностику несправностей, запобігання відмовам і методи оптимізації. Еволюція інженерії надійності була зумовлена зростанням складності систем і потребою в кількісній основі для сприяння безпеці промислових систем і аналізу ризиків. У статті показано взаємозв'язок між великими даними, штучним інтелектом та інженерією надійності систем у хімічній промисловості. Інструменти і методи штучного інтелекту підтримують принципи інженерії надійності для створення більш ефективних, безпечних і стійких хімічних процесів і обладнання. Штучний інтелект покращує спостереження в режимі реального часу і раннє виявлення порушень для ідентифікації та діагностики несправностей, зменшуючи ймовірність серйозних поломок і підвищуючи надійність промислових систем. Нові технології трансформують способи проектування, оптимізації та контролю хімічних процесів, що призводить до підвищення ефективності підприємств галузі, економії коштів і підвищення промислової безпеки. Застосування принципів інженерії надійності протягом усього життєвого циклу має важливе значення для підвищення продуктивності і включає в себе такі види діяльності, як розробка вимог, проектування і підвищення надійності. Ця концепція включає не лише технічні аспекти надійності та управління ризиками, але й охоплює питання сталого розвитку і ширший вплив хімічної інженерії на суспільство та навколишнє середовище.

Ключові слова: хімічне машинобудування, циркулярна економіка, інженерія надійності, виявлення несправностей, оптимізація, індустрія 4.0, проектування процесів і продуктів, управління процесами, сталий розвиток

Introduction. Chemical engineering is a discipline within engineering that employs the tenets of chemistry, physics, and mathematics to examine the fundamental laws of energy, substance, and momentum change, as well as reactions, in order to harness energy and materials in a more effective, lucrative, and secure manner within the chemical sector. Currently, the chemical sector confronts a multitude of formidable issues, including scarcity of raw materials, elevated energy usage, and stringent safety and environmental regulations, compelling both the industry and research institutions to innovate and create novel technologies, catalysts, and substances.

Certain AI methodologies have been implemented in the processing sector. For instance, deep learning, an increasingly prevalent AI strategy, has proven its merit in identifying operational patterns, pinpointing malfunctions, and conducting hazard assessments during the refinement stages. Additional recent AI developments, such as reinforcement learning, statistical machine learning, and evolutionary algorithms, show potential in addressing

challenges related to oil profiling, process simulation and enhancement, strategic decision-making, environmental awareness, and self-governing smart regulation for a range of issues in the chemical sector [1]. Consequently, it is both opportune and critically vital to profoundly amalgamate AI technologies with the chemical industry to attain superior catalysts, precise management, ideal planning, and operational strategies with the support of sensors, anticipatory comprehension, big data, and autonomous learning.

Current status of the problem. The development and implementation of a new model for the development of the chemical industry that would meet the current global neo-industrial changes and challenges within the framework of Industry 4.0 is an urgent scientific and practical task. Therefore, the study of the essence, features and global experience of modern transformations of chemical production in the context of Industry 4.0 is the basis of this study.

Industry 4.0 is one of the leading newest concepts of modern industrial development, which reflects the

prospects and challenges of the massive introduction of Cyber-Physical Systems (CPS) into production and various spheres of human activity [2]. The term was coined in 2011 to describe the process of radical transformation of global value chains. The concept of Industry 4.0 (in the German version) was further developed as a coordinated initiative of the scientific community, business and government agencies to mobilize national resources to accelerate technological change and ensure Germany's strong international position in global industrial production [3]. At the same time, the sectoral aspect is of great importance in the development of scientific and applied issues of implementing the Industry 4.0 concept.

Today, the world is actively developing Chemicals 4.0, which can be viewed as an industry-specific notion for implementing the basics of the Fourth Industrial Revolution [4]. This represents a pioneering framework aimed at elevating chemical technologies, manufacturing, and markets to an unprecedented level by consistently integrating smart innovations along with information and communication technologies. The international chemical business leaders understand the enormous potential of Chemicals 4.0 and its importance for maintaining (increasing) strategic benefits in the near future and are making significant efforts to secure their dominant roles in the smart neo-industrialization processes [5].

Current active scientific and analytical research, practical developments, and industry discussions are centered on the substance and nuances of the Industry 4.0 concept within the chemical sector, the methods of its execution, potential impacts, strategies for employing specific (mainly digital) technologies, and the organization and advancement of chemical manufacturing through smart innovations. [6]. The specificity of chemical production lies in the large range of chemical products, which ensures their participation in various product chains.

The intrinsic facet of changes underpinned by Chemicals 4.0 pertains to the innovative overhaul and modernization of the chemical production process itself, encompassing its intellectualization, automation, digitization, and the integration of intelligent technologies. The contemporary methodology entails deploying information systems and digital innovations across the entire value chain, which includes modeling, designing, operating, logistics, and the management and monitoring of chemical processes [8]. Innovations created with the support and on the basis of information systems and technologies provide a reduction in product and technology development time (by 20-40%) and savings in related costs.

Chemicals 4.0 is transforming technologies, processes, operations, markets, and the rules of competition, while simultaneously serving as a catalyst and supplying the tools necessary to address other major trends, such as smart solutions for energy efficiency or tailored products and services [9]. Chemicals 4.0 is based on new technologies, in particular cyber-physical systems,

but it should be viewed in a broader perspective - in terms of production growth, efficiency, new business opportunities and new business models [10].

A hallmark of Industry 4.0 is the concept of Smart Factories. According to the authors of [11], based from the provided definitions of CPS (Cyber-Physical Systems) and IoT (Internet of Things), a Smart Factory can be characterized as a manufacturing environment where CPS interacts with IoT, thereby aiding both humans and machines in executing their functions.

The Internet of Things (IoT) concept pertains to networks comprising objects equipped with embedded devices designed to transmit and exchange data between the physical world and computer systems [12]. IoT provides chemical businesses with new opportunities to launch new products, increase productivity and product quality, improve technical support, establish new partnerships, reduce costs, minimize supply chain issues, and improve safety [13].

For example, emergency shutdowns and unscheduled maintenance are a well-known problem in the chemical industry. "Smart technologies offer a solution to this problem based on predictive maintenance using sensors, analytics and real-time data, which allows for the prevention of failures and quick response to critical situations.

Other important features of Chemicals 4.0 are the processes of individualizing products and services and customizing production [14]. This allows for the use of long tail strategies, avoiding price competition and generating added value. As consumer interaction with the digital environment deepens, the ability to analyze individual preferences and thus customize offers is also growing.

Industry 4.0 aids chemical firms in optimizing their supply chains through enhanced process visibility within these chains, considering end-user requirements. Moreover, forecasting demand trends using Big Data enables the circumvention of the inherent excessive complexity in chemical markets, minimizes risks, and facilitates the rapid restructuring of production systems and supply chains [15].

Research methodology. This article is part of a study aimed at identifying opportunities to integrate Industry 4.0 technologies into the practice of chemical engineering as well as the chemical industry to facilitate the subsequent implementation of the circular economy. The scientific method used was related to the analysis of literature sources, articles and studies as well as existing industrial practices. It was a systematic approach to collecting, evaluating and interpreting scientific information. It was a systematic approach to collecting, evaluating and interpreting scientific information.

The process involved an extensive literature review to ascertain the present level of understanding in the field of study. Literature analysis included a critical examination of data, methodologies, results and conclusions. The review of research articles and studies emphasized scientific rigor, including reliability and

validity of results.

The theoretical analysis conducted in this paper was based on a set of articles searched using a combination of the keywords "chemical engineering", "reliability improvement", "i4.0" and "Industry 4.0" in the Scopus and Web of Science databases. The analysis of existing production practices involved the assessment of efficiency, economy and safety of production processes, as well as their compliance with environmental standards and regulations. An important aspect was the identification of bottlenecks and areas subject to improvement and innovation, which also included the development and application of new technologies and optimization of production and business processes.

Research results. The primary characteristic of Industry 4.0 involves the digital overhaul across all economic sectors and specific business operations, coupled with the extensive deployment of cyber-physical systems (CPS) in manufacturing, the broad application of the industrial Internet of Things (IoT), and the utilization of artificial intelligence [1]. Within the industrial sector, the present phase of digital technology evolution is intricately linked to the concept of Industry 4.0. In our view, it represents a comprehensive and complex process of merging physical objects, human participants, intelligent machinery, and production lines into a unified automated information system.

In the Chemicals 4.0 environment, the boundaries of individual enterprises are shifting, and production and economic systems are becoming open and transparent. New technologies promote the development of various forms of integration, networking, and outsourcing processes. Unlike traditional approaches that involve the integrated management of horizontal and vertical synergies. Chemicals 4.0 introduces enhanced self-organized coordination via the Internet of Things, which is gathering pace and fostering flexibility along with a novel form of synergy.

Strategic emphasis is shifting to value chain networks and virtual partnerships. A crucial element of contemporary transformations is industrial digitalization. The chemicals sector is also undergoing profound digital changes: firms are digitizing essential functions within internal systems and across partnerships along the entire value chain. Furthermore, they are enhancing their product portfolios with digital attributes and launching innovative data-driven services. The above features of Chemical Industry 4.0 indicate a fundamental change in the principles of organization and management of chemical production and require the study and involvement of global experience in the implementation of smart industrialization. The distinction between these two approaches is presented in Table 1. These can be applied at various stages of the chemical value chain or integrated with one another.

When planning and implementing the Chemicals 4.0 concept, the entire set of transformational decisions and actions should be presented in the form of a multi-level structure in Table 2.

In Chemicals 4.0, traditional business boundaries are dissolving. The industry is moving from rigid synergies to flexible, self-organized coordination through IoT. Companies are digitizing internal operations and partnerships, enhancing products with digital features, and introducing data-driven services. These changes signal a fundamental shift in chemical production management, necessitating global expertise in smart industrialization.

Table 1 – The impact of Industry 4.0 on the chemical Industry

Chemical industry		
Main goals	Scope of action	Influence tools
1. The direction of influence is operational activity		
Improved performance	"Smart" production	Intelligent asset management: maximizing asset utilization and minimizing unplanned downtime
		Process management and control: minimizing product variability and improving quality
		Energy management: reducing energy costs and evaluating alternative energy sources
		Security management: real-time monitoring of assets, processes, personnel and products
		Production modeling: increasing the level of operator training, production planning and timely commissioning
Risk reduction	Supply chain planning	Security management: real-time monitoring of assets, processes, personnel and products
		Demand forecasting: adjusting production tasks according to changing customer requests
2. The direction of influence is business growth		
Obtaining additional income	Research and development	Development of new products to increase revenues
		Advanced analytics for material selection
		4D printing for the development of modern materials
Generating new income	"Smart" products and services	Intelligent products for the use of chemicals
		Services for data transmission aimed at boosting current revenues
		Creating new revenue streams by directly integrating into customer operations

Table 2 – Solution architecture in the context of chemical industry transformation

Level	Content of transformations
Integration of technologies	IoT platform integration, including technology, data architecture and scalability
Data management	Data integration and validation, big data infrastructure, management
Advanced analytics	Intelligent data analysis, modeling, optimization
Digital interface	Delivery of information to the point of use is flexible and customer-oriented
Business imperatives	Marketing and production strategies, ways to rebuild the operating model for value delivery

Chemical plants are characterized by the following technologies:

- Data Science involves mathematical and algorithmic techniques tailored for the effective creation of digital twins. It encompasses a collection of methods and practices aimed at addressing complex issues and analyzing data, including: design, modeling using machine learning techniques, evaluation and verification, visualization;

- ERP systems based on SAP – a designer of interconnected modules of production process management. The SAP ERP enterprise resource management system offers all the essential functions for implementing self-service information services and SAP ERP analytics;

- A corporate information system founded on ERP (enterprise resource planning) methodology is designed to attain optimal business process management;

- APC or Advanced Process Control;

- Drones, also known as UAVs (Unmanned Aerial Vehicles), vary in configuration depending on the industry of the facility and the tasks they are designated to perform.

These technologies at industrial enterprises contribute to improving the quality of manufactured products, organizing the process of document flow, reducing production costs, reducing a range of risks and losses, while also streamlining business operations [16].

In addition, there are a number of Industry 4.0 technologies that are of most interest to the chemical and petrochemical industries. The main tools and technologies of Industry 4.0 to improve the efficiency of enterprises in the chemical and petrochemical industry:

- Automation and robotics. Manufacturing systems featuring three or more degrees of freedom, utilizing sensors and artificial intelligence for enhanced functionality.

- Distributed ledger technologies (blockchain) involve algorithms and protocols for decentralized storage and processing of transactions, structured as a sequence of interconnected blocks, without the capability for their subsequent alteration.

- Big Data. Technologies for gathering, processing, and storing large and rapidly changing arrays of both structured and unstructured information, necessitating

specialized tools and methodologies for handling them, including real-time data management.

- Artificial Intelligence refers to a combination of software and hardware that, with a certain level of autonomy, can perceive information, learn, and make decisions based on the analysis of large datasets, including the imitation of human behavior.

- 3D printing. Additive technologies for equipment improvement.

- Wireless Communication Technologies encompass methods for transmitting data via a standardized radio interface, eliminating the need for wired system connections.

- New manufacturing technologies. Technologies aimed at enhancing the efficiency of resource utilization, as well as the design and manufacturing of individual items.

- The Industrial Internet refers to data networks that link devices within the manufacturing sector, equipped with sensors and capable of interacting with each other and the external environment autonomously, without human intervention.

Recommendations for successfully building a Chemicals 4.0 solution architecture are as follows.

The starting point of transformation should be those areas, processes, products and supply chains where the company has significant experience and competencies and a good understanding of the sources and ways to attract new ideas, and then move on to newer and more complex areas of activity;

To fully realize the potential of Chemicals 4.0, it is necessary to create a multifunctional team, as the competencies required in the architecture are in different functional areas;

It is necessary to form an appropriate ecosystem and be an active part of it, since the application of Big Data infrastructure and the use of Chemicals 4.0 opportunities require large amounts of relevant information, most of which should come through partner networks;

Open standards, which are shared among producers and are platform-independent, are the basis for horizontal and vertical integration, and thus ensure unimpeded exchange of information across value chains;

Due to close cooperation with ecosystem partners, cyber risk management, including data protection, should become an important element;

An appropriate strategy should be the basis for transformations in the direction of Chemicals 4.0, which should be well correlated with the overall business goals;

Developing a business strategy, it is necessary to take a global view and look for global operational perspectives through global value chains.

Exploring the utilization of Industry 4.0 technologies further, we can examine the integration of artificial intelligence technology within the framework of automating production processes. The idea of automation is by no means new, but its content has changed dramatically over time. At first, at the first stage of automation, it was about mechanization of the process.

From the beginning of the last century, the use of electricity and knowledge of electrical engineering and electronics came to the fore. This was the second stage of automation. Today, in the third stage, there is an increasing emphasis on computing and information technology, leading to the digitization of the product development and manufacturing process. This direction is a new area of industry development that is just beginning to unlock its potential. Currently, many companies are already using AI to automate production processes, but the process is far from complete. AI technologies include computer vision, image segmentation, text tasks, working with spreadsheet data, time series, optimization tasks, recommendation systems, and much more. The process of introducing artificial intelligence into production automation tools can be divided into several stages:

1. Analyze the company's needs and identify areas where AI can be applied to automate production.
2. Selecting the right technologies and tools to implement AI in manufacturing processes.
3. Developing and testing prototypes of the AI system to be used in manufacturing.
4. Implementation of the AI system into the production environment and training of personnel on the new technologies.
5. Evaluating the effectiveness of the AI system and its impact on manufacturing processes, and adjusting the system according to the results of the evaluation.
6. Continuous improvement of the AI system and its adaptation to changing market conditions and consumer needs.

It's crucial to highlight that the implementation of AI technologies into production requires significant financial and time costs, so companies should carefully assess their capabilities and needs before starting the implementation process. However, if implemented correctly, the use of AI can significantly improve a company's efficiency and competitiveness.

First of all, industrial automation means a significant increase in the reliability and efficiency of production. Not only does it reduce the ongoing costs of production in the medium to long term by transferring operations that could previously only be performed by humans to machines, it also reduces the number of errors that occur. The focus of AI applications in industry is on automating product development, production planning and manufacturing processes. The primary goals are: increased productivity, more flexible production, shorter production times, easier human labor, lower price, and improved quality.

To supplement and/or replace human skills or actions, technical devices switch between humans and machines to enable a more autonomous production process. Technical equipment refers to the fields of sensors/actuators, regulation, control, information, communication, management and/or robotics. Some industries with great potential for automation are listed as examples: automotive; mechanical engineering; food

processing; medical technology; chemical and pharmaceutical industries.

Let's delve deeper into some of the applications of AI in automation across industries. In the manufacturing sector, AI plays an important role as its integration into production allows workers to focus on higher value-added jobs, avoiding repetitive and tedious tasks, increasing reliability and efficiency and simplifying the entire production system. Artificial intelligence-based systems are the next step after robotics to increase productivity and minimize production costs.

The application of artificial intelligence in factory automation offers tremendous opportunities to improve the efficiency and quality of manufacturing processes. However, challenges and limitations related to lack of expertise, data security issues, and ethical considerations must be taken into account. Transformation of economy and production processes in the conditions of Industry 4.0 is connected with the revolution of intelligent production and introduction of cyber-physical systems. At the same time, it creates numerous challenges for enterprises, technologies, human resources, and challenges in socio-technical systems. These challenges must be addressed with appropriate methods and tools. In addition, the interaction between people and machines requires the right concepts - efficient and safe.

An example of such modern integration is the use of interfaces at chemical and petrochemical enterprises using the NAMUR standard.

NAMUR modules (Normenarbeitsgemeinschaft für Mess- und Regeltechnik in der Chemischen Industrie) are used in the chemical industry to standardize and increase the reliability of measurement and process control [17]. They ensure compatibility between different devices and automation systems, which is particularly important in complex production environments.

The main application possibilities of NAMUR modules include:

1. Measurement and control. They are used to monitor parameters such as pressure, temperature and level to maintain optimum conditions in reactors and industrial plants.
2. Interfaces for sensors. NAMUR modules often serve as interfaces between sensors and control systems, ensuring accurate data transmission and minimizing interference.
3. Process safety. NAMUR standards help ensure process safety by reducing the risk of accidents and improving equipment protection.
4. Quality Management. The use of NAMUR modules helps to improve product quality by accurately controlling production processes.

These modules help to improve efficiency and safety in the chemical industry, which makes them an important element of modern automated systems.

Here is the list of some specific examples of NAMUR modules in the chemical industry:

1. Tank level monitoring. NAMUR level sensors are used to measure the level of liquids in tanks. They

provide accurate data for control systems to maintain optimum liquid levels and prevent overfilling of tanks.

2. Reactor pressure measurement. NAMUR modules are used to connect reactor pressure sensors to monitor pressure during the reaction process and ensure safety.

3. Temperature sensors. NAMUR temperature sensors are often used in chemical processes to monitor the temperature in reactors, which is critical for maintaining the necessary conditions for chemical reactions.

4. Interfaces for analyzing product quality. NAMUR modules can be used to connect analyzers that monitor the quality of end products to ensure compliance with standards.

5. Alarm signaling systems. NAMUR sensors can be integrated into safety systems that signal when permissible parameters such as temperature or pressure are exceeded, allowing a timely response to potential threats.

These examples illustrate how NAMUR modules help to ensure process reliability and safety in the chemical industry. The main advantages of NAMUR modules are:

- Reliability. The standard ensures reliable connection of sensors and transmitters to process monitoring and control systems.
- Ease of installation and maintenance. NAMUR modules are designed to be easy to install and maintain, which further simplifies operation.
- Standardization. NAMUR modules conform to industry standards, so they provide compatibility with various types of equipment and devices, making them a versatile solution for a variety of applications.
- Cost-effectiveness. Using modules reduces equipment and maintenance costs through standardization and reliability.
- Flexibility and scalability. The NAMUR module provides flexibility in customization and scalability, allowing for easy integration into a variety of control and monitoring systems.
- Security. NAMUR compliant standards ensure the safety of equipment and processes, which is important for industrial applications.

The NAMUR module can perform several modes of operation depending on the specific task or requirements of the system being automated.

The main modes of operation include:

- Signal conversion, where the module can convert signals from sensors or other devices into standardized signals that comply with NAMUR regulations.
- Signal amplification - in some cases, signals from sensors or other devices may be too weak to process correctly. The NAMUR module can amplify these signals to ensure that they can be reliably recognized and transmitted.
- The signals are filtered to improve their quality and eliminate interference.
- Diagnostics. The NAMUR module can be equipped with diagnostic functions that help to determine

the status of connected devices and detect possible problems in the system.

NAMUR modules are thus widely used in the chemical and oil and gas industries, where reliable and efficient connection of sensors and transmitters to process automation systems is required.

Using modular automation of process modules (e.g. Package Units) can be realized through the usage of so called Module Type Packages (MTP) in order to increase the flexibility of the production. The MTP contains a vendor neutral and functional description of the process module automation. It can be generated by the engineering tool of the module. Through a simple import of the MTP into the process control engineering of the production plant the module can be easily integrated. For example by using MTP the HMI of the module, which contains all static and dynamic information, can be generated automatically within the process control system. Furthermore the MTP offers the possibility of a service based control. The NAMUR specifies the MTP together with the ZVEI.

Modular automation solutions increase the productivity, efficiency and availability of production plants used in the fine chemical, specialty chemical or pharmaceutical industries. NAMUR modules play an important role in improving the efficiency and reliability of industrial production processes. They enable companies to reduce costs, improve product quality and ensure compliance with safety and regulatory standards.

Conclusions. Therefore, chemical companies can leverage Industry 4.0 technologies to enhance business operations via digital transformation, streamline production processes, and optimize the flow of materials and energy. They can also bolster safety measures, solidify market standings through the creation and production of intelligent products, harness collective expertise and vast data through collaboration along value chains, and explore avenues for business expansion with cutting-edge materials, intelligent chemicals, and innovative service propositions. The chemical industry plays a crucial role in the contemporary global economy that successfully accepts and implements the ideas of smart manufacturing. The industry views intelligent technologies as key drivers for enhancing the productivity, competitiveness, and safety of chemical manufacturing, supplying innovative materials to other economic sectors, and fostering environmental harmony.

The theoretical and applied aspects of Chemical Industry 4.0 are being actively developed. The highlighted aspects of Chemical Industry 4.0 underscore the necessity for a radical transformation in business models and the organization principles of chemical production, anchored in the systematic adoption of smart innovations and information technologies. The analysis and generalization of the international experience of implementing the Chemicals 4.0 concept at the micro level allowed us to focus on the tasks of strategic selection and building solution architecture. It was found that the effectiveness of smart transformations is largely

determined by new synergistic factors. Further research in this area will be associated with the development of the concept of "smart" neo-industrialization of industry.

Also we can outline some actionable steps that can be taken by policymakers and industry stakeholders [18].

In conclusion, the adoption of Industry 4.0 technologies is rapidly changing many sectors of the economy and offers new opportunities for industrial automation and quality control. Manufacturers have the capability to refine supply chain management and logistics, resulting in enhanced efficiency, reduced expenses, and better product quality. This will foster innovation and growth within this vital segment of the global economy.

References

- Kim S.W., Kong J.H., Lee S.W. Recent Advances of Artificial Intelligence in Manufacturing Industrial Sectors: A Review // *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 2022. Vol. 23, pp. 111–129. <https://doi.org/10.1007/s12541-021-00600-3>
- Oztemel E., Gursev S. Literature review of Industry 4.0 and related technologies // *Journal of Intelligent Manufacturing*. 2020. Vol. 31, pp. 127–182. <https://doi.org/10.1007/s10845-018-1433-8>
- Kagermann H., Helbig J., Hellinger A. Recommendations for implementing the strategic initiative Industrie 4.0. Frankfurt/Main: Forschungsunion, 2013, 82 p.
- Santos P., Zattar I., Seleme R. Difficulties and Critical Success Factors for Implementing Industry 4.0 Technologies in the Continuous Process Chemical Industry // *International Journal of Scientific Research and Management (IJSRM)*. 2021. Vol. 9. No. 7. pp. 2293–2311. <https://doi.org/10.18535/IJSRM/V9I07.EM04>
- Yaqub M., Alsabban A. Industry-4.0-Enabled Digital Transformation: Prospects, Instruments, Challenges, and Implications for Business Strategies // *Sustainability*. 2023. Vol. 15(11). p. 8553. <https://doi.org/10.3390/su15118553>
- Monostori L. Cyber-physical production systems: Roots, expectations and R&D challenges // *Procedia CIRP*. 2014. Vol. 17, pp. 9–13. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2014.03.115>
- Schallmo D., Williams C., Boardman L. Digital Transformation of Business Models – Best Practice, Enablers, and Roadmap // *Digital Disruptive Innovation*. 2017. Vol. 21(8), p. 1740014. <https://doi.org/10.1142/S136391961740014X>
- López F., Montalvo C. A comprehensive review of the evolving and cumulative nature of eco-innovation in the chemical industry // *Journal of Cleaner Production*. 2015. Vol. 102, pp. 30–43. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2015.04.007>
- Babic M., Billey A., Nager M., Wuest T. Status Quo of Smart Manufacturing Curricula offered by ABET accredited Industrial Engineering programs in the US // *Manufacturing Letters*. 2022. Vol. 33, pp. 944–951. <https://doi.org/10.1016/j.mfglet.2022.07.115>
- Clarysse B., Wright M., Bruneel J., Mahajan A. Creating value in ecosystems: Crossing the chasm between knowledge and business ecosystems // *Research Policy*. 2014. Vol. 43 (7), pp. 1164–1176. <https://doi.org/10.1016/j.respol.2014.04.014>
- Bag S., Yadav G., Dhamija P., Kataria K.K. Key resources for industry 4.0 adoption and its effect on sustainable production and circular economy: An empirical study // *Journal of Cleaner Production*. 2021. Vol. 281, pp. 125233. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125233>
- Beltrami M., Orzes G., Sarkis J., Sartor M. Industry 4.0 and sustainability: Towards conceptualization and theory // *Journal of Cleaner Production*. 2021. Vol. 312, pp. 127733. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127733>
- Giacobbe M., Xibilia M., Puliafito A. Building a Digital Business Technology Platform in the Industry 4.0 Era // *Proceedings of the 1st International Conference on Smart Innovation*. SEAHF 2019. Smart Innovation, Systems and Technologies, Vol 150. Springer, Cham, pp. 369–375. https://doi.org/10.1007/978-3-030-22964-1_41
- Cagno E., Neri A., Negri M., Bassani C., Lampertico T. The Role of Digital Technologies in Operationalizing the Circular Economy Transition: A Systematic Literature Review // *Applied Sciences*. 2021. Vol. 11, p. 3328. <https://doi.org/10.3390/AP11083328>
- Lieder M., Rashid A. Towards circular economy implementation: a comprehensive review in context of manufacturing industry // *Journal of Cleaner Production*. 2016. Vol. 115, pp. 36–51. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2015.12.042>
- Shevtsova H., Shvets N., Kasatkina M. How Leading Global Chemical Companies Contribute to Industry 4.0 // 61st International Scientific Conference on Information Technology and Management Science of Riga Technical University (ITMS), 2020. pp. 1–6. <https://doi.org/10.1109/ITMS51158.2020.9259317>
- Danko T., Shyriaeva N. Industry 4.0 Technology Foresight in Electrical Engineering Sector // IEEE 4th KhPI Week on Advanced Technology (KhPIWeek), Oct. 2023. pp. 1–6. <https://doi.org/10.1109/KhPIWeek61412.2023.10312870>
- Danko T. Global ecosystem-based strategy of international firm under conditions of increasing technological dynamism. International Business from “East” to “West”: Global Risks and Opportunities. 2023, pp. 126–131. <https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/71658>

Відомості про авторів / About the Authors

Моїсєєв Віктор Федорович (Moiseev Viktor) – кандидат технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри хімічної техніки та промислової екології, м. Харків, Україна; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3217-1467>; e-mail: vmoiseev1209@gmail.com

Манойло Євгенія Володимирівна (Manoilko Eugenia) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри хімічної техніки та промислової екології, м. Харків, Україна; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-6538-0580>; e-mail: bublikoval@gmail.com

Жуга Олег Олексійович (Zhuha Oleh) – аспірант кафедри хімічної техніки та промислової екології, м. Харків, Україна; ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0000-9748-9129>; e-mail: ozhuga@ukr.net

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

Москаль Микола Миколайович (Moskal Mykola) – аспірант кафедри хімічної техніки та промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0002-0542-9386>; e-mail: mykola.moskal@mit.khpi.edu.ua

*Т. В. КОЗУЛЯ, С. Є. КОРШУНОВ***КОМПЛЕКСНІ ЗАХОДИ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ДЛЯ ЗАПОБІГАННЯ АВАРІЙНИХ СИТУАЦІЙ В ДІЯЛЬНОСТІ АЗС – БЕЗПЕРЕВНИЙ МОНІТОРИНГ ВПЛИВУ НА ДОВКІЛЛЯ**

У статті розглянуто засади планованої діяльності автозаправних станцій (АЗС) з точки зору комплексного врахування факторів екологічної та соціальної небезпеки з метою подальшої розробки концепції комплексного моніторингу техногенної діяльності для завчасного запобігання надмірному впливу на довкілля та аварійним ситуаціям, або зменшення шкоди можливих наслідків. Наведено опис складових чинного законодавства України щодо екологічного контролю діяльності техногенних об'єктів, зокрема відношення АЗС до переліку потенційно небезпечних об'єктів (ПНО) та процедури оцінки впливу на довкілля (ОВД). Надано опис особливостей діяльності чотирьох основних типів АЗС за технічним влаштуванням: традиційних, модульних, контейнерних та блочних. Здійснено характеристику АЗС на основі технічних та технологічних рішень з позицій можливих екологічно-небезпечних факторів. Проведено всебічний огляд діяльності АЗС з метою визначення шляхів негативного впливу на компоненти навколишнього середовища та здоров'я населення прилеглих територій внаслідок викидів та скидів забруднюючих речовин, що відбуваються при здійсненні технологічних процесів на АЗС та у випадку виникнення надзвичайної ситуації. На основі розглянутих факторів впливу на довкілля були представлені варіанти захисних заходів, запровадження яких сприяє попередженню аварійних ситуацій та зменшенню техногенного навантаження на навколишнє середовище. Розроблено та надано опис інформаційно-програмного забезпечення для підтримки оперативного комплексного моніторингу планованої діяльності АЗС, для чого обґрунтовано необхідність його розробки. Запропоновані шляхи подальшого підвищення ефективності розробленого інформаційно-програмного забезпечення через запровадження технологій геоінформаційних систем (ГІС) та проведення оцінки соціального ризику для населення, на яке може вплинути впровадження діяльності АЗС з урахуванням особливостей природно-техногенної системи.

Ключові слова: автозаправна станція; комплексний моніторинг; оцінка впливу на довкілля; потенційно небезпечний об'єкт; техногенна діяльність; надзвичайні ситуації; інформаційно-програмне забезпечення; соціальний ризик.

*Т. V. KOZULIA, S. Ye. KORSHUNOV***COMPREHENSIVE ENVIRONMENTAL SAFETY MEASURES TO PREVENT EMERGENCY SITUATIONS IN THE FILLING STATION OPERATIONS – CONTINUOUS ENVIRONMENTAL IMPACT MONITORING**

The article discusses the principles of filling station's planned activities from the point of view of comprehensive consideration of environmental and social hazard factors to further development of the concept of technogenic activities comprehensive monitoring for the excessive environmental impact's early prevention and prevention of emergency situations, or damage reduction from possible consequences. Current Ukraine's legislation on environmental control of the technogenic facilities activities is described; in particular, list of potentially hazardous facilities and environmental impact assessment (EIA) procedure. Provided a description of four main types of gas stations by technical arrangement: traditional, modular, container and block. A filling station was characterized based on technical and technological solutions from the standpoint of possible environmentally hazardous factors. A comprehensive review of the filling station's activities was conducted to determine the ways of negative impact on environmental components and population's health as a emission's result and discharges of pollutants that occur during the technological processes implementation at the filling station and in the event of an emergency. Based on the considered environmental impact factors, options for protective measures were presented, the implementation of which contributes to the emergency situations prevention and the reduction of man-made loads on the environment. A description of the informational software to support operational comprehensive monitoring of the filling station's planned activities was developed and provided, for which the need for its development was justified. Proposed ways to further improvement of the developed software's effectiveness through the introduction of geoinformation systems (GIS) technologies and conducting a social risk assessment for the population that may be affected by the implementation of the filling station's activities, taking into account the peculiarities of the natural and man-made system.

Keywords: filling station; comprehensive monitoring; environmental impact assessment; potentially hazardous facility; man-made activity; emergencies; informational software; social risk.

Вступ. З 2001 року автозаправні станції (АЗС) в Україні віднесено до переліку потенційно небезпечних об'єктів (ПНО) [1]. За даними Всесвітньої метеорологічної організації (ВМО), концентрація вуглекислого газу в атмосфері за останні 20 років зросла на 11,4 відсотка, що пов'язано в першу чергу з перевищеними концентраціями таких парникових газів як метан та оксид азоту. Це є наслідком не тільки зростаючих масштабів росту промислового комплексу, а насамперед розширенням

мереж автозаправних станцій (АЗС), які є потужним і динамічним джерелом техногенного навантаження на довкілля.

У наслідок воєнних дій загальна кількість АЗС скоротилася з приблизно 7,5 тисяч станцій до 5,5 тисяч, але питання екологічної безпеки їх діяльності досі залишається актуальним. Підвищена увага до цього виду господарської діяльності обумовлена виконанням програми євроінтеграції

України, переходом Європи до вилучення всіх джерел парникових газів до 2050 року.

Згідно ст. 3, ч. 3, пт. 4 Закону України "Про оцінку впливу на довкілля" планована діяльність АЗС підлягає процедурі оцінки впливу на довкілля (ОВД) як підприємства, що здійснює поверхнєве та підземне зберігання викопного палива чи продуктів їх переробки на площі 500 м² і більше або об'ємом (для рідких або газоподібних) 15 м³ і більше [2]. У звітну документацію ОВД автозаправок головним чином включається інформація стосовно впливу на атмосферне повітря, відсутні дані дії негативних факторів від функціонуючих АЗС на інші природні середовища та виключені ймовірності врахування соціального ризику для прилеглих урбанізованих територій, зокрема канцерогенний та неканцерогенний ризик для здоров'я населення.

Таким чином, актуальним питанням дослідження екологічного стану територій розташування автозаправних станцій є проведення комплексного контролю екологічного стану підприємства визначенням рівня безпеки економічної діяльності АЗС. Відповідно до сьогоденних вимог з реалізації постанови Кабінету міністрів України від 13.09.22 року № 130 «Деякі питання ідентифікації об'єкта підвищеної небезпеки» та закону «Про страхування» [3] доцільним і необхідним є забезпечення цього виду діяльності системою безперервного моніторингу для уникнення аварійних ситуацій та автоматизованою системою комплексного оцінювання впливу на довкілля.

Мета та завдання. Метою роботи є розробка комплексної системи оперативного моніторингу планованої діяльності техногенного об'єкта екологічної небезпеки на основі концепції всебічного врахування негативних факторів впливу на довкілля планованої діяльності з урахуванням екологічних і соціальних ризиків. Для формування основ концепції комплексного моніторингу АЗС і оперативного вирішення питань екологічної безпеки на об'єкті в роботі визначені такі завдання:

- визначити та сформувати в систему фактори впливу на навколишнє середовище від техногенної діяльності АЗС з позиції комплексного урахування усіх шляхів шкідливої дії на компоненти природного середовища та здоров'я населення, можливості застосування охоронних та попереджувальних заходів для зменшення та недопущення надзвичайних ситуацій на АЗС;

- встановити складові моніторингової системи оперативного визначення рівня техногенного навантаження на навколишнє середовище внаслідок діяльності АЗС;

- розробити інформаційно-програмне забезпечення контролю стану екологічної безпеки на

автозаправних станціях у вигляді локального ПЗ та обґрунтувати його практичну доцільність ;

- надати пропозиції щодо подальшого розвитку розробленого інформаційно-програмного забезпечення з позицій застосування нових технологій для вирішення питань техногенно-екологічної безпеки діяльності економічного об'єкту.

Теоретичні відомості щодо діяльності АЗС та їх впливу на оточуюче середовище. Автозаправні станції являють собою розміщений на придорожній території комплекс споруд та обладнання, призначений для приймання, зберігання та роздрібної торгівлі рідким паливом у вигляді бензину різних марок, дизельного пального та зрідженим вуглеводним газом (ЗВГ), якщо на АЗС встановлено авто газозаправний пункт (АГЗП). Рідке паливо на АЗС зберігається у наземних та підземних резервуарах (підземним вважається резервуар, у якому найвищий рівень пального знаходиться більше ніж на 0,2 м нижче рівня прилеглої з усіх сторін території на відстані більше трьох метрів від стінки резервуару [4]). У планованій діяльності АЗС передбачена торгівля мастилами, маслами та іншими автомобільними товарами, виконання робіт з технічного обслуговування транспорту [5].

Масштабність виконуваних технічних і технологічних робіт та операцій на АЗС залежить від кількості заправок за добу (див. табл. №1).

Таблиця 1 – Основні характеристики функціональної системи типової АЗС

Кількість заправок за добу	Займана площа, га	Кількість заправних постів	Кількість резервуарів для зберігання палива
250–500	0,35–0,4	5–6	5–6
500–1000	0,4–0,5	8–10	8–10

Загалом за технічним рішенням АЗС класифікуються на чотири основні типи:

- традиційні, у яких паливо зберігається у підземних резервуарах, а паливо-роздавальні колонки (ПРК) розташовані окремо;

- модульні, у яких паливо зберігається у наземних резервуарах, а ПРК розташоване окремо;

- контейнерні, у яких резервуари для зберігання є наземними та ПРК є його частиною;

- блочні, що обладнані підземними резервуарами, над якими розташовані ПРК [5].

В залежності від їх потужності АЗС змінюються масштаби техногенного вилучення територій та наданих послуг, що і є основою формування негативних факторів на довкілля (див. табл. №2) [4].

Таблиця 2 – Характеристика типів АЗС з позицій техногенно-екологічних небезпек

Типи АЗС за їх технологічним рішенням			Категорії АЗС за їх потужністю	Сумарна місткість резервуарів, м ³	Найбільша кількість заправок за годину, одиниць
Тип	Розміщення резервуара				
	відносно ПРК	відносно поверхні ділянки			
А	Роздільне (традиційне)	підземне	I – мала	10–40	до 80
			II – середня	40–100	80–150
			III – велика	100–200	більше 150
Б	Зблоковане (блочне)	підземне	I – мала	10–40	до 80
			II – середня	40–100	80–150
			III – велика	100–200	100–200
В	Роздільне (модульне)	наземне	I – мала	до 20	до 40
			II – середня	20–80	40–100
			III – велика	–	–
Г	Зблоковане (контейнери)	наземне	I – мала	до 20	до 40
			II – середня	20–40	40–80
			III – велика	–	–

Резервуари для зберігання палива є основним джерелом викиду забруднюючих речовин під час планованої діяльності АЗС, причиною чого є втрати нафтопродуктів, спричинені їх випаровуванням шляхом «великого» та «малого» дихання. «Велике дихання» – це процес викиду випарованої газоповітряної суміші, яка витискається з резервуару під час його заповнення нафтопродуктами. Об'єм викинутої суміші приблизно дорівнює залитих до контейнеру нафтопродуктів. Чим частіше здійснюється заправка резервуару паливом, тим більші об'єми викиду забруднюючих речовин припадають на цей тип «дихання».

Причиною «малих дихань» є зміни у температурі оточуючого середовища та атмосферного тиску, що спричиняють викид газоповітряної суміші через дихальний клапан резервуару під час нагрівання зовнішньої оболонки резервуару, яке посилює випаровування нафтопродуктів та зростання внутрішнього тиску [6].

Для проведення комплексного моніторингу щодо екологічної безпеки під час функціонування АЗС пропонується дослідити і врахувати всі можливі надходження шкідливих речовин при зберіганні палива і наданні послуг безпосередньо на території автозаправочної станції.

Небезпечні випаровування нафтопродуктів з резервуарів під час проведення технологічних робіт для звітності ОВД, як обсяг викидів в атмосферу забруднюючих речовин за рахунок випаровування (кг/год) обчислюється таким чином:

$$P_p = 2,52 \cdot V_{ж}^p \cdot P_{S(38)} \cdot M_{II} \cdot (K_{5X} + K_{5T}) \cdot K_6 \cdot K_7 \cdot (1 - \eta) \cdot 10^{-9}, \quad (1)$$

де $V_{ж}^p$ – річний об'єм нафтопродукту, м³/рік;

$P_{S(38)}$ – тиск насиченої пари рідини при температурі 38°C, гПа;

M_n – молекулярна вага парів рідини;

K_{5X}, K_{5T} – поправочні коефіцієнти, залежні від тиску насиченої пари і температури газового простору відповідно в холодну і теплу пору року;

K_6 – поправочний коефіцієнт, залежний від тиску насиченої пари і річної оборотності резервуарів;

K_7 – поправочний коефіцієнт, залежний від технічної оснащеності і режиму експлуатації;

η – коефіцієнт ефективності газозловлюючого пристрою резервуару.

Температура газового простору наземних металевих та підземних необігріваних залізобетонних резервуарів за шість більш холодних місяців і шість більш теплих визначаються за такими формулами:

$$t_{px} = K_{1X} + K_{2X} \cdot t_{ax} + K_{3X} \cdot t_{ржх}, \quad (2)$$

$$t_{рст} = K_4 \cdot (K_{1T} + K_{2T} \cdot t_{ат} + K_{3T} \cdot t_{ржст}), \quad (3)$$

де $t_{ан}, t_{ax}$ – середньоарифметичне значення температур атмосферного повітря, відповідно за 6 більш холодних і 6 більш теплих місяців року, °C;

$K_{1T}, K_{2T}, K_{3T}, K_{1X}, K_{2X}, K_{3X}$ – коефіцієнти за 6 найбільш холодних й теплих місяців року;

K_4 – коефіцієнт типу резервуару;

$t_{ржст}, t_{ржх}$ – відповідно середня температура зберігання нафтопродуктів у резервуарі за шість теплих й шість холодних місяців, °C.

Розрахунок об'ємів викиду під час зливу нафтопродуктів з автоцистерн у резервуари для зберігання палива проводиться за формулою:

$$P_{вал-цн} = 0,2485 \cdot V_{ж-цн} \cdot P_{S(38)} \cdot M_{II} \cdot (K_{5X} + K_{5T}) \cdot K_6 \cdot K_7 \cdot (1 - z) \cdot 10^{-9}, \quad (4)$$

де $V_{ж}$ – річний об'єм зливних продуктів, м³/рік.

Температура газового простору при наливі нафтопродуктів до резервуарів приймається як

дорівнююча середній температурі атмосферного повітря.

Розрахунок об'ємів викиду забруднюючих речовин під час заправки автомобілів розраховується за формулою.

$$M = Q \cdot K \cdot q, \quad (5)$$

де Q – потужність колонки, $\text{м}^3/\text{год}$;

K – коефіцієнт, що залежить від концентрації парів палива (Для бензину $K = 0,000058$; для дизельного палива $K = 0,000036$);

q – щільність палива, $\text{кг}/\text{м}^3$.

При всебічному розгляді ймовірних надходжень в атмосферне повітря небезпечних речовин пропонується включити викиди з ПРК та бензобаків транспорту, що заправляється, та, при наявності АГЗП, викиди ЗВГ внаслідок здійснення таких технічних процесів як заправка балонів газом, очистки фільтрів, проведення діагностики запобіжних клапанів та ремонту газопроводів та іншої апаратури [1].

Для уникнення екологічно небезпечних ситуацій стосовно рівня забруднення атмосферного повітря під час діяльності АЗС в моніторинговій системі контролю безпеки при роботі станцій слід передбачити такі заходи як управлінські рішення уникнення ризик-факторів:

- застосовувати герметичні зливні муфти під час зливу нафтопродуктів із автоцистерн до резервуарів;
- здійснювати подачу нафтопродуктів до резервуарів та ПРК закритим способом;
- проводити очистку дихальних клапанів резервуарів від льоду у холодну пору року;
- автоматизувати процеси заправки транспорту;
- підтримувати у повній технічній справності апаратуру АЗС;
- проводити систематичний контроль за герметичністю клапанів, сальників та фланцевих з'єднань.

Важливість детального розгляду питань екологічної безпеки атмосферного повітря в межах діяльності АЗС обумовлена тим, що на повітря

приходиться 85 % техногенного навантаження. У той же час від негативної дії цих небезпечних впливів потерпають водне та літосферне середовище через нерівномірні у часі та за площею аварійні розливи нафтопродуктів, що забруднюють ґрунти, підземні та поверхневі води. Небезпеку становлять постійні витіки з підземних резервуарів для зберігання палива.

Дослідження, проведені Федеральним бюро охорони водних ресурсів США, показують, що подібні витіки мають місце серед 46 % резервуарів, що експлуатуються понад 10 років та серед 71 % резервуарів, що експлуатуються понад 15 років [7]. Оскільки визначено ймовірним через забруднення ґрунтових вод потрапляння нафтопродуктів до колодязів питного водопостачання, то необхідним є врахування у моніторинговій системі АЗС таких витоків як ризик-факторів для здоров'я людини [8].

Таким чином, в системі контролю безпеки з позицій прийняття рішень щодо запобігання екологічної аварій пропонується ввести заходи запобігання забрудненню ґрунтових вод [1]:

- збір забруднених дощових та талих вод з метою подальшого очищення та виведення через існуючі мережі дощової каналізації;
- збір та вивезення господарчо-побутових відходів та сміття з території АЗС;
- забезпечення території розташування АЗС твердим покриттям (асфальтобетонним чи бетонним), що захистить ґрунти від забруднення паливно-мастильними матеріалами;
- планування інфраструктури території АЗС для забезпечення уникнення розтікання пролитого палива як по території АЗС, так і за її межі [4];
- захист обладнання АЗС антикорозійним покриттям.

Таким чином, для забезпечення екологічного захисту атмосферного повітря при планованій діяльності АЗС і зниження ймовірностей виникнення надзвичайних ситуацій пропонується врахувати в системі комплексного контролю небезпек на автозаправках результати моніторингу причин аварійних ситуацій (див. табл. №3) [9–10].

Таблиця 3 – Варіанти розвитку надзвичайних ситуації під час діяльності АЗС

№	Сценарій	Тип	Причина
Витоку			
1	Витік з резервуару під час заповнення	Одноразовий витік усього об'єму нафтопродуктів	Пошкодження оболонки резервуару
		Тривалий у часі витік нафтопродуктів, що транспортуються	Розрив роздавального шлангу або неправильне з'єднання з роздавальною трубою або резервуаром, корозія
2	Витік з резервуару для зберігання	Тривалий у часі витік нафтопродуктів	Переповнення резервуару для зберігання палива
3	Витік із з'єднувальної трубки	Тривалий у часі витік нафтопродуктів	Витік у резервуарі або з транспортної труби
4	Витік палива з бензобаків під час заправки	Тривалий у часі витік нафтопродуктів	Пошкодження бензобаку або паливороздавального пістолету під час заправки автомобіля

Викиди			
1	Викид ЗВГ з резервуару	Одноразовий викид	Пошкодження запобіжного клапану, пошкодження оболонки резервуару, корозія
2	Викид ЗВГ під час заповнення резервуару	Одноразовий викид усього об'єму ЗВГ	Пошкодження оболонки резервуару
		Тривалий у часі викид ЗВГ, що транспортується	Розрив роздавального шлангу або неправильне з'єднання з роздавальною трубою або резервуаром

Витоки рідкого палива та викиди газоповітряної суміші є ймовірними факторами виникнення і поширення аварій з тяжкими наслідками у вигляді пожеж та вибухів. До вагомих джерел таких аварій відносять відкритий вогонь, іскри та розряди статичної електрики, що призводять до вибуху паливно-повітряних сумішей та займання бензину та дизельного паливу у випадках їх витоку з резервуарів. Вагомими причинами таких аварій стають на АЗС технічно несправне обладнання, порушення системи захисту від статичної електрики та зовнішні чинники, такі як пошкодження оболонок резервуарів внаслідок зіткнення із транспортними засобами або дії природних катаклізмів. Відзначено, що небезпеку становлять пірофорні відкладення заліза на внутрішніх стінках резервуарів. У випадку відкриття резервуару для проведення технологічних або ремонтних робіт такі речовини здатні вступити у взаємодію з киснем газоповітряної суміші, що призведе до їх розігрівання, наслідком чого стане займання нафтопродуктів. Для уникнення подібної ситуації резервуари потребують періодичного очищення [5] і розподілення вибухонебезпечних зон, що мають місце під час діяльності АЗС (за умов розливу нафтопродуктів, розподілення зон може бути іншим) (рис. 1) [11].

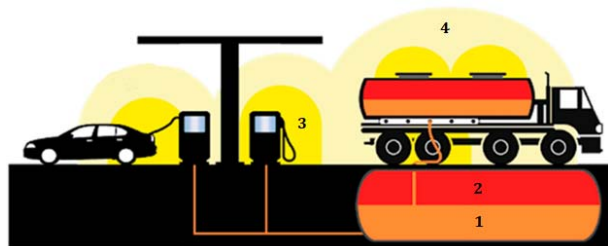


Рис. 1. Вибухонебезпечні зони на АЗС:

1 – вогненебезпечна рідина; 2 – зона, у якій присутня увесь час або на протязі довгого періоду; 3 – зона, у якій вибухонебезпечна суміш наявна під час здійснення стандартних операцій; 4 – зона, у якій вибухонебезпечна суміш не присутня за нормальних умов або присутня на протязі короткого часу

Пропонується в моніторинговій системі контролю техногенно-екологічних небезпек додатково врахувати і соціальний ризик як наслідок значних жертв серед працівників та відвідувачів АЗС у разі виникнення аварійних ситуацій. В системі прийняття оперативних рішень уникнення аварійних

ситуацій та зниження можливих негативних наслідків треба ввести в моніторинг небезпек на АЗС такі заходи [10]:

- перевірка стану технічної справності та заземлення обладнання, що експлуатується на станції;
- контроль дотримання усіх правил та технологічних регламентів при експлуатації обладнання;
- забезпечення реалізації встановленої техніки безпеки персоналом;
- контроль заходів безпеки під час заправки резервуарів з автоцистерни: відсутність сторонніх осіб на території станції;
- забезпечення справності системи пожежної сигналізації, обладнання для пожежогасіння та системи оповіщення про надзвичайну ситуацію на АЗС;
- перевірка наявності засобів індивідуального захисту для персоналу;
- проведення навчання з метою підвищення кваліфікації персоналу щодо дій у випадку виникнення надзвичайної ситуації;
- контроль стану зони відповідальності та підпорядкованості.

Таким чином, всебічний аналіз ймовірності виникнення небезпек при функціонуванні АЗС відзначив за необхідне встановити контроль факторів екобезпеки на всіх техніко-технологічних системах і надати можливості запобігання виникненню та розвитку екологічних надзвичайних ситуацій завдяки безперервному моніторингу екологічного стану території автозаправки і оперативному прийнятті рішень щодо запровадження заходів техногенно-екологічної безпеки. Це можливо при наявності автоматизованої локальної системи комплексного екологічного моніторингу в організації планованої діяльності АЗС.

Розробка інформаційно-програмного забезпечення контролю стану екологічної безпеки на автозаправних станціях. За результатами аналітичного дослідження діяльності АЗС запропоновано розробити і реалізувати в практичній діяльності автозаправки інформаційно-програмний додаток для проведення комплексного моніторингу екологічного стану на території підприємства та прилеглих територіях. Це дозволить підвищити ефективність передбаченого процедурою ОВД післяпроектного контролю рівня безпеки на автозаправочних станціях і ступеню негативного

впливу на природні середовища та здоров'я населення (рис. 2).

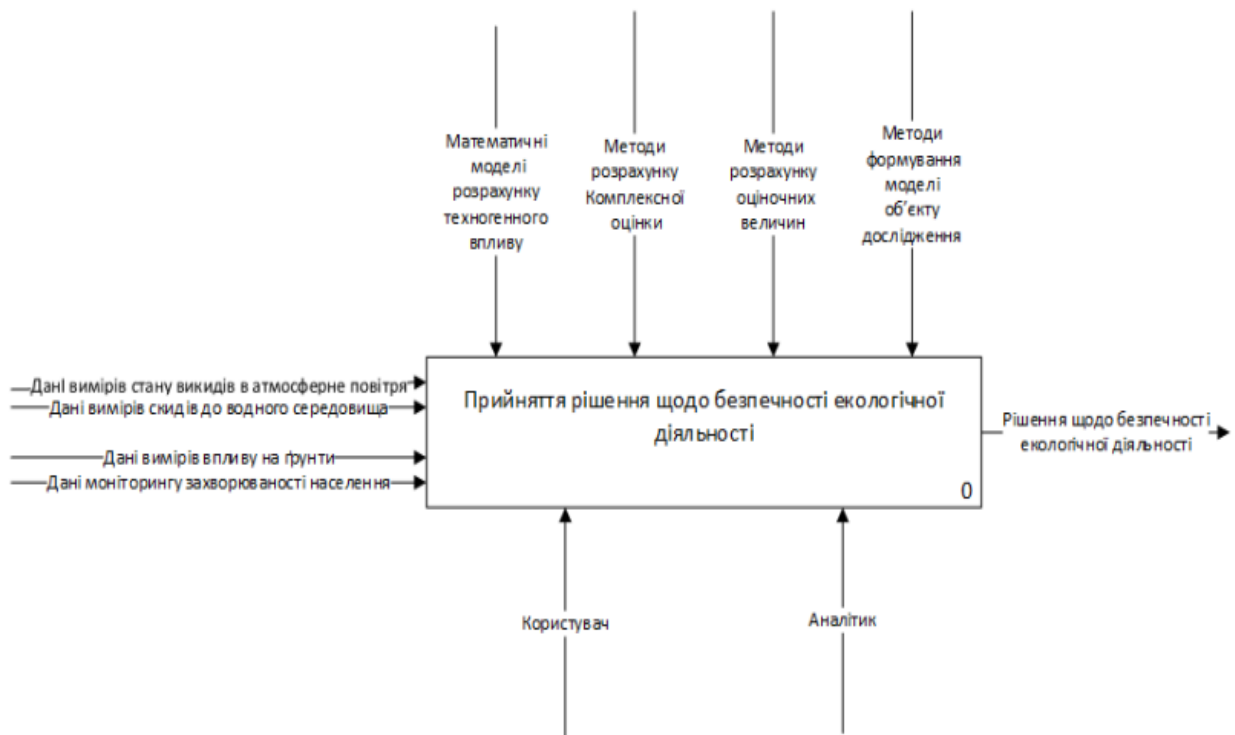


Рис. 2. Схема роботи розробленого інформаційно-програмного забезпечення

У запропонованій моніторинговій системі екологічної якості планованої діяльності АЗС реалізовані такі аналітично-управлінські функції [12]:

- обробка даних результатів вимірювань складу викидів, скидів і відходів, утворених внаслідок техніко-технологічної діяльності АЗС з надання послуг;

- розрахунок екологічної якості атмосферного повітря, водного середовища та стану ґрунтового покриву, визначення показника комплексного впливу планованої діяльності АЗС на довкілля;

- розрахунок канцерогенних та неканцерогенних ризиків для здоров'я населення внаслідок дії небезпечних викидів та скидів АЗС;

- аналіз рівня екологічної небезпеки для навколишнього середовища планованої діяльності АЗС за нормативним підходом;

- формування загального комплексу заходів для оперативного уникнення екологічно небезпечних ситуацій при роботі АЗС

Застосунок було розроблено із використанням мови Python у середовищі розробки PyCharm, для розробки графічного інтерфейсу було використано оболонку PyQt та середовище розробки графічних інтерфейсів QtDesigner.

Для подальшого розвитку розробленого забезпечення пропонується додати підтримку взаємодії з сучасними геоінформаційними системами (ГІС). ГІС дозволяє створити візуалізацію території проведення діяльності та поєднати її із необхідною статистичною інформацією для здійснення аналізу просторових даних [13–14].

Застосування ГІС є актуальним доповненням механізму підтримки проведення процедури ОВД для АЗС, як інструмент для початкового прийняття рішення про територіальне розміщення місця проведення планованої діяльності. Оскільки розміщення АЗС відносно об'єктів оточуючого середовища чітко регулюється встановленим наказом Міністерства регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України від 26.04.2019 р. № 104 ДБН Б.2.2-12:2019 "Планування і забудова територій", запровадження використання ГІС дозволить обрати місце, що відповідає встановленим вимогам (див. табл. №4) наведено інформацію щодо нормативно встановлених допустимих відстаней між АЗС та об'єктами, що можуть зазнати впливу в результаті техногенної діяльності чи аварійної ситуації [4].

Таблиця 4 – Мінімально допустимі відстані від споруд АЗС до об'єктів навколишнього середовища

№	Найменування об'єкта навколишнього середовища	Мінімальна відстань від споруд АЗС, м				
		Типів А і Б з підземними резервуарами			Типу В з наземними резервуарами	
		малі	середні	великі	малі	середні
1	Житлові та громадські будинки	20	40	50	50	80
2	Місця, де одночасно перебувають 100 та більше людей (зупинки громадського транспорту, ринки, майданчики для ігор дітей, занять фізкультурою)	30	50	50	50	80
3	Окремі торгові палатки і кіоски	20	20	25	25	25
4	Індивідуальні гаражі та відкриті стоянки для автомобілів	18	18	18	20	20
5	Очисні каналізаційні споруди, які не є складовими комплексу АЗС	15	15	15	25	30
6	Виробничі (за винятком указаних у пункті 7), адміністративні і побутові будинки, складські будівлі і споруди промислових підприємств	I, II та III ступенів вогнестійкості		12	12	15
		IIIa, IIIб, IV, IVa, V ступенів вогнестійкості		18	18	20
7	Виробничі будинки з наявністю радіоактивних або шкідливих речовин	100	100	100	100	100
8	Склади лісових матеріалів, торфу, волокнистих горючих речовин	20	20	20	25	25
9	Лісова ділянка, парк, міський сквер	Хвойних і змішаних порід	25	25	25	30
		Листяних порід	10	10	10	15

Серед існуючих варіантів програмного забезпечення для запровадження ГІС пропонується застосування вільної крос-платформеної програми QGIS, як підтримуючу широке застосування мови програмування Python та середовища QtDesigner для створення розширень та плагінів, що відповідає технологіям, що застосовувалися для розробки програмного забезпечення.

Для більш об'єктивного оцінювання рівня ризику для населення прилеглих до АЗС територій пропонується запровадити розрахунок рівню соціального ризику [15].

Розрахунок оціночного значення соціального ризику проводиться за формулою (6):

$$R_s = CR_a \cdot V_u \cdot \frac{N}{T} \cdot (1 - N_p), \quad (6)$$

де R_s – соціальний ризик (див. табл. №5), чол/рік;

CR_a – канцерогенний ризик комбінованої дії декількох канцерогенних речовин забруднюючих атмосферу, який приймається $CR_a = 1 \cdot 10^{-6}$, безрозмірний;

V_u – уразливість території від прояву забруднення атмосферного повітря, що визначається відношенням площі, віднесеної під об'єкт господарської діяльності, до площин об'єкта з санітарно-захисною зоною, частки одиниці;

N – чисельність населення прилеглих до об'єкту територій, чол;

T – середня тривалість життя (визначається для даного регіону або приймається 70 років), чол/рік;

N_p – коефіцієнт, що визначається за формулою (7) для будівництва нового об'єкта, та за формулою (8) для реконструкції об'єкта, за відсутності зміни кількості робочих місць.

$$N_p = \frac{\Delta N_p}{N}, \quad (7)$$

$$N_p = \frac{\Delta N_p}{N_{rm}}, \quad (8)$$

де ΔN_p – кількість додаткових робочих місць (при зменшенні зі знаком "мінус");

N – прийняте у формулі (6);

N_{rm} – попередня кількість робочих місць.

Таблиця 5 – Класифікація рівнів соціального ризику

Рівень соціального ризику	Ризик протягом життя
Неприйнятний для професійного контингенту та населення	$>10^{-3}$
Прийнятний для професійного контингенту та неприйнятний для населення	$10^{-3}-10^{-4}$
Умовно прийнятний	$10^{-4}-10^{-4}$
Прийнятний	$<10^{-6}$

Розраховане значення рівню соціального ризику є важливою складовою при прийнятті остаточного рішення про прийнятність планованої діяльності для соціального середовища.

Висновки. 1. На основі отриманих результатів всебічного огляду техногенної діяльності АЗС, особливостей проведення планованої діяльності, встановлено дії негативного впливу на компоненти навколишнього середовища та можливі сценарії аварійних ситуацій та їх наслідків.

2. Наведено варіанти захисних заходів, призначених для попередження надзвичайних ситуацій та надмірного забруднення довкілля. Це дозволило сформувати систему підтримки оперативних рішень в розробленій системі комплексного контролю екологічного стану території функціонуючої АЗС.

3. Надано опис розробленого інформаційно-програмного забезпечення для підтримки комплексного моніторингу діяльності АЗС та відзначено за необхідне включення до звіту ОВД оцінки соціального ризику для населення, що дозволяє відзначити повну структуру впливу при запровадженні планованої діяльності АЗС як співвідношення вагомості факторів негативного впливу на різні складові навколишнього середовища.

Список літератури

1. Івасенко В.М. *Вдосконалення методів та засобів вимірювання концентрацій шкідливих речовин у викидах автозаправних станцій: дис. ... канд. техн. наук: 05.11.13.* Київ, 2015. 225 с.
2. *Про оцінку впливу на довкілля* / Офіційний портал Верховної Ради України. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2059-19#Text> (дата звернення: 20.01.2025).
3. *Деякі питання ідентифікації об'єктів підвищеної небезпеки* / Офіційний портал Верховної Ради України. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1030-2022-%D0%BF#Text> (дата звернення: 20.01.2025).
4. ДБН Б.2.2-12:2019. *Планування та забудова територій.* Київ: Мінрегіон України, 2019. 177 с.
5. Желновач Г.М. Аналіз екологічних впливів та ризиків при експлуатації автозаправних станцій на

навколишнє природне середовище. *Вісник ХНАДУ.* Харків: ХНАДУ. 2014. № 67. С. 78–88.

6. Івасенко В.М. Автозаправні станції: Дослідження обсягів викидів, вплив на довкілля. *Technology audit and production reserves.* 2015. № 1/4 (21). С. 8–12.

7. Wu Q., Zhang X., Zhang Q. Current situation and control measures of groundwater pollution in gas station. *Earth and Environmental Science.* 2017. № 94. С. 1–6. doi: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/94/1/012005>.

8. Kuzmenko E., Bagriy S., Fedoriv F., Shtogrin M. Determination of the petroleum pollution sources for groundwater (on the example of Solotvin territory in the Precarpathians). *Visnyk of Taras Shevchenko National University of Kyiv Geology.* 2019. № 3(86). С. 40–47. doi: <https://doi.org/10.17721/1728-2713.86.06>.

9. Makka K., Kampova K., Lovecek T., Petrova K. An Environmental Risk Assessment of Filling Stations Using the Principles of Security Management. A Case Study in the Slovak Republic. *Sustainability.* 2021. № 13, 12452. С. 1–15. doi: <https://doi.org/10.3390/su132212452>.

10. Makka K., Siser A., Maris L., Kampova K. Impact of Filling Stations: Assessing the Risks and Consequences of the Release of Hazardous Substances. *Applied Science.* 2023. № 14. С. 1–18. doi: <https://doi.org/10.3390/app14010022>.

11. Ajman N.N., Zainun N.Y., Sulaiman N., Khahro S.H. Environmental Impact Assessment (EIA) Using Geographical Information System (GIS): An Integrated Land Suitability Analysis of Filling Stations. *Sustainability.* 2021. № 13, 9859. С. 1–14. doi: <https://doi.org/10.3390/su13179859>.

12. Козуля Т.В., Коршунов С.Є. Формування інформаційно-математичного забезпечення екологічної оцінки діяльності АЗС. *Матеріали I Всеукр. науковопр. конф. «Комплексне використання ресурсів довкілля.* Луцьк: ДонНТУ. 2023. С. 98–102.

13. Khahro S.H., Matori A.N., Chandio I., Talpur M.A. Land suitability analysis for installing new petrol filling stations using GIS. *Procedia Engineering.* 2014. № 77. С. 28–36. doi: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.07.024>.

14. Mohammed M.U., Musa I.J., Jeb D.N. GIS-based locational analysis of petrol filling stations in Kaduna Metropolis. *Science World Journal.* 2017. Т. 2. № 3(9). С. 8–13.

15. ДБН А.2.2-1:2021. *Склад і зміст матеріалів оцінки впливів на навколишнє середовище (ОВНС).* Київ: Мінрегіон України, 2022. 22 с.

References (transliterated)

1. Ivasenko V.M. *Vdoskonalennya metodiv ta zasobiv vimiryvannya concentracij shkidlivih rechovin u vikidakh avtozapravnyh stanciy: dis. ... kand.tekhn. nauk: 05.11.13* [Improvement of methods and means of harmful substances measuring concentrations in gas stations

emissions. Candidate eng. sci. diss. (Ph. D.]. Kyiv, 2015. 225 p.

2. *Pro ocinku vplivu na dovkillya* [On Environmental Impact Assessment]. Available at: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2059-19#Text> (accessed: 20.01.2025).

3. *Deyaki pytannya identyfikacii ob'ektiv pidvishchenoi nebezpeci* [Some issues of high-risk objects identification]. Available at: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1030-2022-%D0%BF#Text> (accessed: 20.01.2025).

4. *DBN B.2.2-12:2019. Planuvanya ta zabudova teritoriy* [Territory planning and development]. Kyiv: Ministry of Infrastructure of Ukraine, 2019. 177 p.

5. Zhelnovach G.M. Analiz ekologichnih vpliviv ta ryziky pri ekspluatatsii avtozaptavnyh stanciy na navkolishne prirodne sereдовishe. *Vistnyk KNADU* [Bulletin of Kharkiv National Automobile and Highway University]. Kharkiv: KNAHU, 2014. no. 67. pp. 78–88.

6. Ivasenko V.M. Avtozapravni stancii: Doslidzhenya ob'syagiv vikidiv, vpliv na dovkillya. *Technology audit and production reserves*. 2015. no. 1/4 (21). pp. 8–12.

7. Wu Q., Zhang X., Zhang Q. Current situation and control measures of groundwater pollution in gas station. *Earth and Environmental Science*. 2017. no. 94. pp. 1–6. doi: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/94/1/012005>.

8. Kuzmenko E., Bagriy S., Fedoriv F., Shtogrin M. Determination of the petroleum pollution sources for groundwater (on the example of Solotvin territory in the Precarpathians). *Visnyk of Taras Shevchenko National University of Kyiv Geology*. 2019. no. 3(86). pp. 40–47. doi: <https://doi.org/10.17721/1728-2713.86.06>.

9. Makka K., Kampova K., Lovecek T., Petrlova K. An Environmental Risk Assessment of Filling Stations Using the Principles of Security Management. A Case

Study in the Slovak Republic. *Sustainability*. 2021. no. 13. pp. 1–15. doi: <https://doi.org/10.3390/su132212452>.

10. Makka K., Siser A., Maris L., Kampova K. Impact of Filling Stations: Assessing the Risks and Consequences of the Release of Hazardous Substances. *Applied Science*. 2023. no. 14. pp. 1–18. doi: <https://doi.org/10.3390/app14010022>.

11. Ajman N.N., Zainun N.Y., Sulaiman N., Khahro S.H. Environmental Impact Assessment (EIA) Using Geographical Information System (GIS): An Integrated Land Suitability Analysis of Filling Stations. *Sustainability*. 2021. no. 13, 9859. pp. 1–14. doi: <https://doi.org/10.3390/su13179859>.

12. Kozulia T.V., Korshunov S.E. Formuvanya informaciyno-matematichnogo zabezpechenya ekologichnoi ocinki diyalnosti AZS [Formation of information and mathematical support for gas station activities environmental assessment]. *Materiali I Vseukr. naukovoopract. konf. «Kompleksne vikoristanya resursiv dovkillya* [Materials of the I All-Ukrainian Scientific and Practical Conference "Integrated Use of Environmental Resources"]. Luts'k: DonNTU. 2023. pp. 98–102.

13. Khahro S.H., Matori A.N., Chandio I., Talpur M.A. Land suitability analysis for installing new petrol filling stations using GIS. *Procedia Engineering*. 2014. no. 77. pp. 28–36. doi: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.07.024>.

14. Mohammed M.U., Musa I.J., Jeb D.N. GIS-based locational analysis of petrol filling stations in Kaduna Metropolis. *Science World Journal*. 2017. Vol. 2. no. 3(9). pp. 8–13.

15. *DBN A.2.2-1:2021. Sklad i zmist materialiv ocinki vpliviv na navkolishne sereдовishe (OVNS)* [Composition and content of environmental impact assessment materials]. Kyiv: Ministry of Infrastructure of Ukraine, 2022. 22 p.

Відомості про авторів / About the Authors

Козуля Тетяна Володимирівна (Tatiana Kozulia) – доктор технічних наук, професор кафедри Хімічної техніки та промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-4892-9140>, e-mail: tatiana.kozulia@khpi.edu.ua

Коришунів Святослав Євгенійович (Svyatoslav Korshunov) – аспірант кафедри Хімічної техніки та промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-6796-6980>, e-mail: sviatoslav.korshunov@mit.khpi.edu.ua

І. І. СТЕПАНОВА, М. Д. САХНЕНКО, В. О. ПРОСКУРИНА, Ю. А. ЖЕЛАВСЬКА, Н. Б. МАРКОВА

ГЕТЕРООКСИДНІ КАТАЛІТИЧНО АКТИВНІ ПОКРИТТЯ: СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ

До актуальних проблем сьогодення повною мірою віднесено різноманітні аспекти створення функціональних матеріалів різноманітного призначення. При створенні таких матеріалів неодмінно мають бути враховані економічні і екологічні складові, ресурсозабезпеченість і енергоємність виробництв, а також цільове призначення створюваної продукції. Значною мірою акценти в теперішній час змістились в напрямку досліджень, результати яких мають задовольняти потреби оборонної сфери, сприяти забезпеченню енергетичної незалежності країни та вирішувати інші першорядні завдання. Одним з таких аспектів є поліпшення енергозабезпечення промисловості і побутового сектора та економіки, особливо в віддалених і важкодоступних районах. Світовим трендом в цій галузі вважається виробництво молекулярного водню саме в місцях базування енергоспоживачів, оскільки транспортування газоподібного водню і його зберігання стикаються з майже не вирішуваною проблемою наводнювання конструкційних матеріалів, їх водневої крихкості, та ін. Саме за таких обставин створення високоактивних електродних матеріалів для електролітичного синтезу водню електролізом водних розчинів вбачається одним з альтернативних шляхів вирішення поставленої мети. У роботі наведено результати дослідження синтезованих методом плазмо-електролітичного окиснення композитних покриттів на платформах зі сплавів алюмінію і титану, допованих сполуками ванадію та вольфраму. Проаналізовано процеси електролізу водних розчинів з використанням означених композитів в ролі електродних матеріалів. Методом лінійної вольтамперометрії визначено константи a і b рівняння Тафеля для систем $WO_3 - V_2O_5 - Al_2O_3 / Al$ та $WO_3 - V_2O_5 - TiO_2 / Ti$, як електродних матеріалів, в реакції виділення водню. Встановлено, що на функціональні властивості покриттів суттєво впливає вміст допувальних елементів та характеристики металевих матриць і морфологія поверхні. Значення коефіцієнтів a і b вказують на високий рівень електрокаталітичних властивостей отриманих покриттів, що свідчить про можливість використання їх як електродних матеріалів в цільових реакціях синтезу електролітичного водню.

Ключові слова: плазмо-електролітичне окиснення, композитні покриття, металеві платформи, оксиди ванадію і вольфраму, електрокаталіз, реакція виділення водню

I. I. STEPANOVA, M. D. SAKHNENKO, V. O. PROSKURINA, Yu. A. ZHELAVSKA, N. B. MARKOVA

OF HETEROXIDE CATALYTICALLY ACTIVE COATINGS: SYNTHESIS AND PROPERTIES

The current problems of today fully include various aspects of the creation of functional materials for various purposes. When creating such materials, economic and environmental components, resource availability and energy intensity of production, as well as the intended purpose of the created products must be taken into account. Largely, the emphasis has now shifted towards research, the results of which should meet the needs of the defense sector, contribute to ensuring the country's energy independence and solve other priority tasks. One of these aspects is improving the energy supply of industry and the household sector and the economy, especially in remote and hard-to-reach areas. The global trend in this area is the production of molecular hydrogen precisely in the places where energy consumers are based, since the transportation of gaseous hydrogen and its storage face the almost insoluble problem of hydrogenation of structural materials, their hydrogen fragility, etc. It is under such circumstances that the creation of highly active electrode materials for the electrolytic synthesis of hydrogen by electrolysis of aqueous solutions is seen as one of the alternative ways to achieve the goal. The paper presents the results of the study of composite coatings synthesized by the plasma-electrolytic oxidation method on platforms made of aluminum and titanium alloys doped with vanadium and tungsten compounds. The processes of electrolysis of aqueous solutions using the indicated composites as electrode materials were analyzed. The constants a and b of the Tafel equation for the $WO_3 - V_2O_5 - Al_2O_3 / Al$ and $WO_3 - V_2O_5 - TiO_2 / Ti$ systems as electrode materials in the hydrogen evolution reaction were determined by the linear voltammetry method. It was established that the functional properties of the coatings are significantly affected by the content of doping elements and the characteristics of the metal matrices and the surface morphology. The values of the coefficients a and b indicate a high level of electrocatalytic properties of the obtained coatings, which indicates the possibility of using them as electrode materials in the target reactions of electrolytic hydrogen synthesis.

Keywords: plasma-electrolytic oxidation, composite coatings, metal platforms, vanadium and tungsten oxides, electrocatalysis, hydrogen evolution reaction

Вступ. Плазмо-електролітичне окиснення (ПЕО) широко використовується для отримання оксидних плівок на вентильних металах, таких як Al і Ti з можливістю формування на їх поверхні багатокомпонентних систем, які включають оксиди перехідних металів [1]. Унікальність процесу полягає в тому, що він реалізує процес постійної реструктуризації покриття по всій його площині. Анодування металів в режимах ПЕО відбувається за напруги пробою діелектрика, під час якого виникають численні перехідні, дрібнодисперсні, короткочасні розряди, що генеруються безперервно на поверхні зразка в умовах локального підвищення температури в каналах пробою (від ~ 2000 К до ~ 10000 К), які і

трансформують перехід аморфних оксидів у кристалічну фазу. Такі плівки мають регульовану морфологію, високу адгезію, мікротвердість, зносо- і корозійну стійкість. Останнім часом проведено численні дослідження фотокаталітичних властивостей модифікованих покриттів на основі титан (IV) оксиду та алюмінію оксиду. Вирішальну роль у покращенні властивостей таких покриттів відіграє введення до матриці оксидів металів d- і p-елементів [2], а окрему увагу приділяють отриманню електродних матеріалів на основі оксидів ванадію та вольфраму [3-6]. Вивчення подібних систем відкриває можливості їх широкого застосування у багатьох галузях, таких як каталізатори для гетерогенних перетворень та

фотокаталізатори, напівпровідники, електродні матеріали в реакції електролітичного виділення водню і кисню та ін. [7-9], що і зумовило мету дослідження.

Мета роботи. Метою роботи є дослідження властивостей отриманих гетерооксидних покриттів для розширення спектру їх застосування як електродних матеріалів. Для досягнення поставленої мети необхідно проаналізувати позитивний вплив інкорпорованих в оксидні плівки титану та алюмінію складних оксидів ванадію та вольфраму. Як відомо [10], ґратки оксидів вольфраму та ванадію мають відхилення від стехіометрії, що зумовлює дефіцит кисню і надає оксидам підвищену активність у електрохімічних реакціях. Якщо врахувати наявність значної кількості вакансій кисню в оксидах вольфраму та ванадію та різноманітні їх модифікації (кубічна, гексагональна, ромбічна та моноклінна), то цілком очікуваним є наявність каталітичних та фотокаталітичних властивостей у отриманих покриттів.

Експериментальна частина. ПЕО-покриття формували на платформах зі сплавів титану ВТ1-0 та алюмінію А0 (Al – 99мас. %). Підготовка зразків до анодування включала хімічне знежирення у розчині карбонату натрію при температурі 40-60 °С та травлення у суміші нітратної та фторидної кислот (1:3) для зразків з титану, та у розчині нітратної кислоти – для зразків з алюмінію за кімнатної температури. Зразки промивали у проточній воді, а потім – у дистильованій. За результатами попередніх досліджень було встановлено [11, 12], що найкращими за функціональними характеристиками є покриття, отримані в розчинах калію дифосфату з концентрацією не менш ніж 0,5 моль/дм³, тому подальші дослідження проводили на зразках, отриманих в електролітах за незмінного вмісту калію дифосфату при варіюванні концентрацій солей вольфраму та ванадію в межах: Na₂WO₄ – 0,05 – 0,15 М, NH₄VO₃ – 0,1 – 0,15 М. Електроліти готували зливанням водних розчинів солей вольфраму та ванадію, попередньо розчинених у дистильованій воді з послідовним додаванням до базового розчину дифосфату лужного металу при перемішуванні. Контроль pH робочих розчинів здійснювали pH-метром pH-150M зі скляним електродом ЕСЛ-6307. Враховуючи низьку розчинність ванадатів, розчинення проводили при підвищених (40 – 50 °С) температурах. Складові електроліту – натрій вольфрамат та амоній метаванадат повністю гідролізуються при pH електроліту у межах 8 – 10. Зазначим, що у цьому діапазоні аніон [HVO₄]²⁻ перебуває у рівновазі із пірованадат-іоном [V₂O₇]⁴⁻. В режимі плазмо-електролітного оксидування, ускладненого з дією високих температур, внаслідок проміжних перетворень аніони ванадій(V) трансформуються в оксид ванадію V₂O₅, а аніони WO₄²⁻ – в оксид вольфраму WO₃, які вбудовуються в поверхневі шари покриття.

Оксидування проводили одностадійно при густині струму 10 – 40 А/дм² і максимальній напрузі U_ф = 80 – 140 В протягом 10 – 20 хвилин при постійному перемішуванні та охолодженні електроліту. Поляризацію здійснювали від джерела постійного струму Б5-50. Після анодування пластини промивали дистильованою водою та висушували при кімнатній температурі.

Дослідження електрокаталітичних властивостей покриттів здійснювали методом лінійної вольтамперометрії у нейтральному модельному середовищі 1М Na₂SO₄ (pH 7) з використанням потенціостат-гальваностата МТех PGP-550S в термостатованій комірці за триелектродною схемою. Як допоміжний використовували платиновий мережевий електрод, електрод порівняння – насичений аргентум-хлоридний напівелемент ЕВЛ-1М1. Всі значення електродних потенціалів перераховано та наведено відносно стандартного водневого електроду. Коефіцієнт рівняння Тафеля b_k визначали за кутом нахилу лінійних ділянок залежностей, отриманих за даними паралельних вимірювань для того ж самого матеріалу в ідентичних умовах. Морфологію поверхні сформованих покриттів вивчали методом сканівної електронної мікроскопії на мікроскопі ZEISS EVO 40XVP. Фазовий склад одержаних покриттів визначали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 [13].

Результати експерименту та їх обговорення.

Попередні дослідження дозволили визначити позитивний вплив d – елементів, інкорпорованих у оксидну матрицю металу, на каталітичні властивості отриманих гетеро оксидних покриттів [14]. Наявність синергетичного ефекту оксидів вольфраму та ванадію на фото- та каталітичні властивості оксидних плівок, які були отримані в процесі досліджень, зумовило подальше визначення впливу режимів електролізу, концентрації електролітів і матеріалу основи на каталітичні властивості плівок. Для пояснення механізмів утворення композитних оксидів на алюмінії та танталі співставили атомні радіуси титану (0,068 нм) і алюмінію (0,143 нм) з ванадієм (0,052 нм) та вольфрамом (0,135 нм). Як видно, розмір атомного радіусу ванадію найменший, тому припустима вірогідність проникнення ванадію у матрицю TiO₂ з частковим заміщенням Ti на V в оксидній матриці [15]. Розмір атомного радіусу вольфраму значно більший, ніж у титану, і це ускладнює його проникнення в матрицю основного металу, тому він залишається на поверхні оксидної плівки. Малоактивний приповерхневий оксид вольфраму сприяє утворенню ділянок «олігомерного» ванадію, а такі проміжні структури-олігомери прискорюють каталітичні реакції за рахунок структурних, а не електронних ефектів. Наявність таких структур дає можливість утримувати на поверхні оксидних плівок оксиди вольфраму у вигляді W_xO_y з подальшим перетворенням їх у багатокомпонентні системи WO₃ – V₂O₅ – TiO₂ / Ti та WO₃ – V₂O₅ – Al₂O₃ / Al. За

результатами досліджень [16] доведено, що поява реакційних ділянок пов'язана зі сумісним впливом оксидів вольфраму і ванадію в розбудову активних поверхневих центрів з підвищеною каталітичною активністю.

В процесі ПЕО алюмінію в місцях пробою виникають високотемпературні області, в яких оксид алюмінію з $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ трансформується в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) з міцною кубічною кристалічною ґраткою, що призводить до зростання напруги іскрового режиму. Швидкість проникнення компонентів електроліту вглиб матриці алюмінію у цих місцях значна менша ніж у титану, але синтезовані покриття містять оксиди ванадію і вольфраму [17].

Процес формування складних оксидів на обох металах має суттєві відмінності. Це, скоріш за все, пов'язано з різним питомим електричним опором оксидних шарів на титані і алюмінії. Так, для плівок

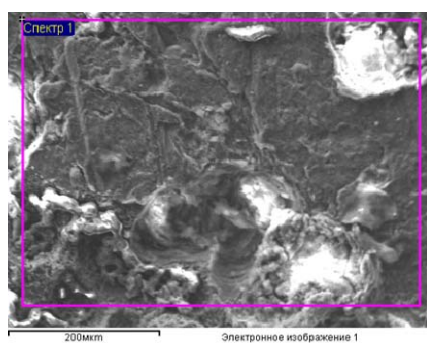
Al_2O_3 він знаходиться в межах $10^{12} - 10^{18} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, а для титану – у межах $10^{10} - 10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, але при температурах вище 400°C електричний опір Al_2O_3 зменшується в сотні разів [18]. Моніторинг процесів ПЕО вказує на знижену інтенсивність розрядних явищ на алюмінієвих зразках у порівнянні з формуванням оксидів на титані. На титанових зразках початок режиму іскріння $U_{\text{іскр.}} = 60 - 70 \text{ В}$ спостерігається через 30 с., а перехід у мікродуговий режим відбувається за менший проміжок часу і при менших напругах ($105 - 120 \text{ В}$) у порівнянні з параметрами анодування зразків алюмінію: $U_{\text{іскр.}} = 80 - 100 \text{ В}$ за $60 - 90 \text{ с.}$ Наявність в плівках фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ зумовлює складність проникнення елементів електроліту до складу оксидної плівки у процесі ПЕО. Як наслідок зменшується кількість інкорпорованих елементів (табл.1), що впливає на геометрію поверхні отриманих покриттів.

Таблиця 1.- Склад гетерооксидних покриттів на алюмінієвих та титанових платформах

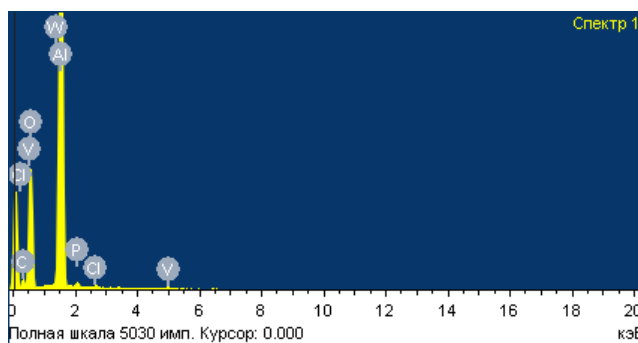
Склад оксидного покриття	Масова доля елементів, атомн. %						
	V	W	Al	Ti	O	P	K
$\text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 / \text{Al}_2\text{O}_3$	0,29	0,12,	46,35	-	52,65	0,59	-
$\text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 / \text{TiO}_2$	1,51	2,83	-	27,59	60,99	6,76	0,32

Згідно з рис. 1 рельєф $\text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}$ композита є нерівномірним з кратероподібними включеннями. Збільшення вмісту вольфраму в

покритті $\text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2 / \text{Ti}$ призводить до появи дрібнозернистої структури без крупних утворень (рис. 2).

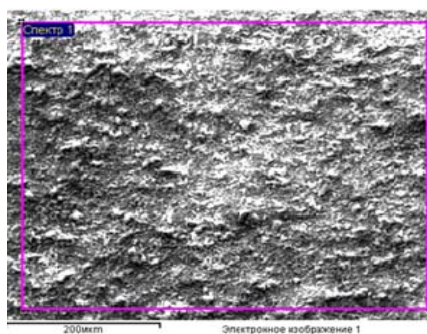


а)

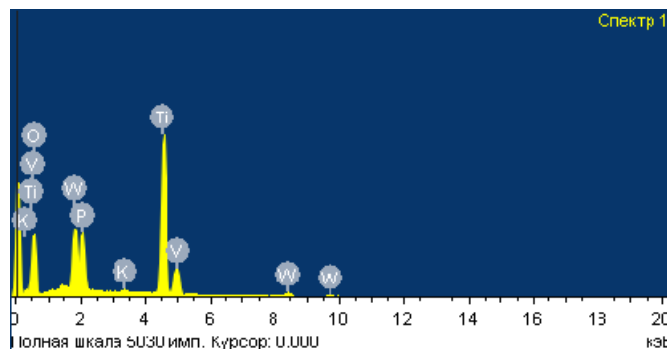


б)

Рисунок 1 – Морфологія (а) та рентгенівський спектр (б) поверхні композиту на платформі з алюмінію



а)



б)

Рисунок 2 – Морфологія (а) та рентгенівський спектр (б) поверхні композиту на платформі з титану

Каталітичну активність отриманих гетерооксидних покриттів визначали за кінетичними параметрами модельної реакції виділення водню. Встановлено, що значення потенціалу відновлення водню і хід поляризаційних залежностей обумовлені складом покриттів, природою матриці основного

металу та pH середовища. Наявність нестехіометричних оксидів, варіативність їх складу, морфологія та ступінь розвинення робочої поверхні зумовлюють значну відмінність електрокаталітичних властивостей гетерооксидних покриттів від властивостей чистих металів (рис. 3, 4).

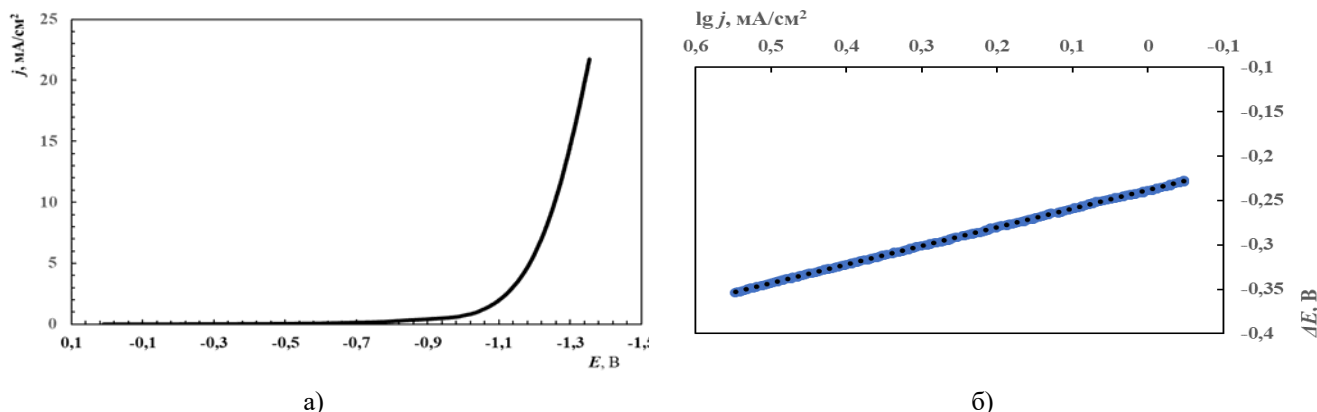


Рисунок 3 – Вольтамперограми реакції виділення водню (а) та лінійні ділянки в координатах Тафеля (б) у нейтральному середовищі 1M Na₂SO₄ на покриттях WO₃ – V₂O₅ / TiO₂. Швидкість розгортки потенціалу – 2 мВ/с

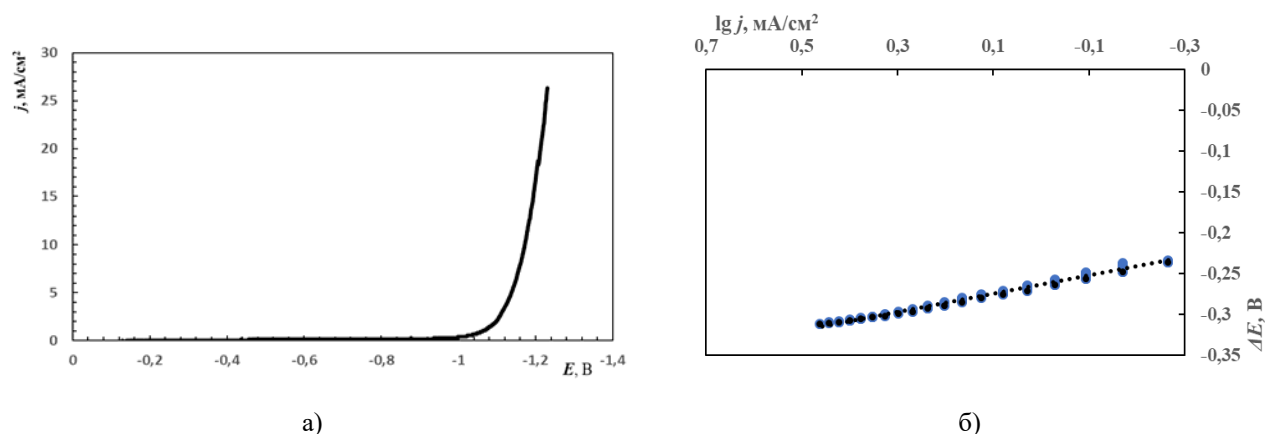


Рисунок 4 – Вольтамперограми реакції виділення водню (а) та лінійні ділянки в координатах Тафеля (б) у нейтральному середовищі 1M Na₂SO₄ на покриттях WO₃ – V₂O₅ / Al₂O₃. Швидкість розгортки потенціалу – 2 мВ/с

Реакція виділення водню у нейтральному середовищі для покриттів на алюмінії починається при потенціалі 1,15 В, а для покриттів по титану – при 0,95 В (рис. 3а, 4а), що вказує на зменшення перенапруги виділення водню. За активність

електродного матеріалу відповідає кутовий коефіцієнт b , який визначають з розрахунку нахилу прямої ділянки залежності Тафеля (рис. 3б, 4б, табл. 2). Відомо, що невисокі значення коефіцієнта b вказують на значну швидкість реакції.

Таблиця 2 – Електрокаталітичні характеристик матеріалів

Матеріал електрода	$-a$, В	$-b$, В
Pt	0,31	0,10
Ti	0,82	0,14
Al	0,64	0,14
WO ₃ – V ₂ O ₅ – Al ₂ O ₃ / Al	0,26	0,11
WO ₃ – V ₂ O ₅ – TiO ₂ / Ti	0,23	0,20

У даному дослідженні значення коефіцієнта b відрізняється від класичних уявлень про залежність перенапруги реакції виділення водню від густини

струму і матеріалу електрода. При тестуванні багатоконпонентних оксидних систем, на відміну від чистих металів, величина b може бути значно

більшою за 0,12 В, зокрема у даному дослідженні для композитів $\text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2 / \text{Ti}$ вона становить -0,20 В. зазначимо, що для багатьох металів значення параметра b у рівнянні Тафеля вищі при виділенні водню з лужних розчинів, ніж при електролізі кислих. Аби саме знівелювати внесок цього чинника ми для досліджень використали нейтральний розчин для електролітичного виділення водню.

На зміну значень константи b мають вплив такі фактори, як варіативність складу нестехіометричних оксидів, різна адсорбційна здатність компонентів оксидних матриць до гідрогену, що може уповільнювати стадії електрохімічної десорбції і т.і. Утворення на поверхні покриттів активних центрів з елементів-допантих (ванадію та вольфраму) викликає схожість в активності каталітичних покриттів. Наявність перелічених чинників ускладнює визначення механізму перебігу реакцій виділення

водню на гетерооксидних поверхнях і потребує подальшого вивчення.

Значення констант a для покриття $\text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 / \text{Al}_2\text{O}_3$ складає -0,26 В (табл. 2), що майже не відрізняється від значення a для покриття $\text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 / \text{TiO}_2$ (-0,23 В), але в обох випадках вони знаходяться в межах, визначених для каталітично активних матеріалів. Незначна різниця в значеннях констант a пов'язана зі зміною природи матриці гетерооксидного покриття і різним вмістом оксидів вольфраму і ванадію, а збільшення кількості нестехіометричних оксидів вольфраму та ванадію у складі покриттів на титані призводить до додаткового зниження константи a . Проте інтервал значень, в якому розташовані означені константи гетерооксидних композитів, свідчить про їх надзвичайно високу електрокаталітичну активність в реакціях виділення водню, а, відтак, і перспективи функціонального застосування.

Висновки. Методом ПЕО отримані композитні покриття, доповані сполуками ванадію та вольфраму. Методом лінійної вольтамперометрії визначено константи a і b рівняння Тафеля для систем $\text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}$ та $\text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2 / \text{Ti}$, як електродних матеріалів, в реакції виділення водню. Встановлено, що значний вплив на каталітичну активність має вміст допувальних елементів та характеристики металевих матриць. Значення коефіцієнтів a і b вказують на наявність каталітичних властивостей отриманих покриттів, що свідчить про можливість використання їх як електродних матеріалів та спонукає до подальшого дослідження електрокаталітичних властивостей покриттів багатокомпонентними оксидними системами.

Список літератури

1. Friedemann A.E.R., Gesing Th.M., Plagemann P. Electrochemical rutile and anatase formation on PEO surfaces. *Surface and Coatings Technology*, 2017, Vol. 315, pp. 139-149. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.042>
2. Wu K.-R., Hung Ch.-H.J., Yeh Ch.-W., Wu J.-K. Microporous $\text{TiO}_2\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ films with visible-light photocatalytic activity synthesized by micro arc oxidation and DC magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 2012, Vol. 263, pp. 688-695. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.142>
3. Lukiyanchuk I.V., Vasilyeva M.S., Yarovaya T.P., Nedorozov P.M., Tkachev V.V., Ustinov A.Yu., Budnikova Yu.B., Parotkina Yu.A. Photoactive $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ film composites immobilized in titanium phosphate matrix by plasma electrolytic oxidation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2023, Vol. 445, 11504. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.115047>
4. Lukiyanchuk I.V., Vasilyeva M.S., Ustinov A.Yu., Bryzhin A.A., Tarkhanova I.G. $\text{Ti/TiO}_2/\text{NiWO}_4 + \text{WO}_3$ composites for oxidative desulfurization and denitrogenation. *Surface and Coatings Technology*, 2022, Vol. 434, 128200. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128200>
5. Hatel R., Baitoul M. Nanostructured Tungsten Trioxide (WO_3): synthesis, structural and morphological investigations / *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*, 2019, Vol. 1292, 012014. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1292/1/012014>
6. He J., Luo Q., Cai Q.Z., Li X.W., Zhang D.Q. Microstructure and photocatalytic properties of WO_3/TiO_2 composite films by plasma electrolytic oxidation. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, Vol. 129, Iss. 1-2, pp. 242-248. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.04.011>
7. Javidi M., Fadaee H. Plasma electrolytic oxidation of 2024-T3 aluminum alloy and investigation on microstructure and wear behavior. *Applied Surface Science*, 2013, Vol. 286, pp. 212-219. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.049>
8. Bairachnyi V., Rudenko N., Zhelavska Yu., Pilipenko A. Using aluminum alloys in the electrochemical hydrogen production. *Materials Today: Proceedings*, 2019, Vol. 6, P. 2, pp. 299-304. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.108>
9. Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Karakurkchi A.V., Myrna T.Yu. Functional mixed cobalt and aluminum oxide coatings for environmental safety. *Functional materials*, 2017, Vol. 24, No 2, pp. 303-310. <https://doi.org/10.15407/fm24.02.303>
10. Curran J.A., Clyne T.W. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings. *Acta Materialia*, 2006, Vol. 54, Iss. 7, pp. 1985-1993. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.12.029>
11. Сахненко М.Д., Ведь М.В., Маркова Н.Б., Степанова І.І., Галак О.В. Металоксидні композити

для фотокаталітичної дезинтеграції токсикантів. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, 2020, № 2(4), С. 28-35. <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2020.02.04>

12. Tseng Ch.-Ch., Lee J.-L., Kuo Tz.-Hs., Kuo Sh.-N., Tseng K.-H. The influence of sodium tungstate concentration and anodizing conditions on microarc oxidation (MAO) coatings for aluminum alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2012, Vol. 206, Iss. 16, pp. 3437-3443. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.02.002>

13. Sakhnenko, N.D., Ved, M.V., & Karakurkchi, A.V. Nanoscale Oxide PEO Coatings Forming from Diphosphate Electrolytes. In: *Springer proceedings in physics*, 2017, pp. 507-531. https://doi.org/10.1007/978-3-319-56422-7_38

14. Степанова І.І., Сахненко М.Д., Маркова Н.Б., Корогодська А.М., Каракуркчі Г.В., Індіков С.М. Дослідження впливу параметрів плазмо-електролітного окисдування на функціональні властивості гетерооксидних покриттів. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, 2023, № 2 (10), С. 3-8. <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2023.02.01>

15. Pizzini S. *Physical Chemistry of Semiconductor Materials and Processes*. Wiley, 2015, 416 p.

16. Jaegers N.R., Lai J.-K., He Y., Walter E., Dixon D.A., Vasiliu M., Chen Y., Wang C., Hu M.Y., Mueller K.T., Wachs I.E., Wang Y., Hu J.Z Mechanism by which Tungsten Oxide Promotes the Activity of Supported V₂O₅/TiO₂ Catalysts for NO_x Abatement: Structural Effects Revealed by ⁵¹V MAS NMR Spectroscopy. *Angewandte Chemie*, 2019, Vol. 58, 12609. <https://doi.org/10.1002/anie.201904503>

17. Bayati M.R., Zargar H.R., Molaei R., Golestani-Fard F., Zanganeh N., Kajbafvala A. MAO-synthesized Al₂O₃-supported V₂O₅ nano-porous catalysts: Growth, characterization, and photoactivity. *Applied Surface Science*, 2010, Vol. 256, Iss. 12, pp. 3806-3811. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.01.030>

18. Abyzov A.M. Aluminum Oxide and Alumina Ceramics (review). Part 1. Properties of Al₂O₃ and Commercial Production of Dispersed Al₂O₃. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2019, Vol. 60, pp. 24-32. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00304-2>

References (transliterated)

1. Friedemann Aer, Gesing Th.M., Plagemann P. Electrochemical rutile and anatase formation on PEO surfaces. *Surface and Coatings Technology*, 2017, Vol. 315, pp. 139-149. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.042>

2. Wu K.-R., Hung Ch.-H.J., Yeh Ch.-W., Wu J.-K. Microporous TiO₂-WO₃/TiO₂ films with visible-light photocatalytic activity synthesized by micro arc oxidation and DC magnetron sputtering. *Applied Surface Science*,

2012, Vol. 263, pp. 688-695. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.142>

3. Lukiyanchuk I.V., Vasilyeva M.S., Yarovaya T.P., Nedorozov P.M., Tkachev V.V., Ustinov A.Yu., Budnikova Yu.B., Parotkina Yu.A. Photoactive TiO₂-V₂O₅-WO₃ film composites immobilized in titanium phosphate matrix by plasma electrolytic oxidation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2023, Vol. 445, 11504. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.115047>

4. Lukiyanchuk I.V., Vasilyeva M.S., Ustinov A.Yu., Bryzhin A.A., Tarkhanova I.G. Ti/TiO₂/NiWO₄ + WO₃ composites for oxidative desulfurization and denitrogenation. *Surface and Coatings Technology*, 2022, Vol. 434, 128200. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128200>

5. Hatel R., Baitoul M. Nanostructured Tungsten Trioxide (WO₃): synthesis, structural and morphological investigations / *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*, 2019, Vol. 1292, 012014. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1292/1/012014>

6. He J., Luo Q., Cai Q.Z., Li X.W., Zhang D.Q. Microstructure and photocatalytic properties of WO₃/TiO₂ composite films by plasma electrolytic oxidation. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, Vol. 129, Iss. 1-2, pp. 242-248. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.04.011>

7. Javidi M., Fadaee H. Plasma electrolytic oxidation of 2024-T3 aluminum alloy and investigation on microstructure and wear behavior. *Applied Surface Science*, 2013, Vol. 286, pp. 212-219. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.09.049>

8. Bairachnyi V., Rudenko N., Zhelavska Yu., Pilipenko A. Using aluminum alloys in the electrochemical hydrogen production. *Materials Today: Proceedings*, 2019, Vol. 6, P. 2, pp. 299-304. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.108>

9. Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Karakurkchi A.V., Myrna T.Yu. Functional mixed cobalt and aluminum oxide coatings for environmental safety. *Functional materials*, 2017, Vol. 24, No 2, pp. 303-310. <https://doi.org/10.15407/fm24.02.303>

10. Curran J.A., Clyne T.W. Porosity in plasma electrolytic oxide coatings. *Acta Materialia*, 2006, Vol. 54, Iss. 7, pp. 1985-1993. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.12.029>

11. Sakhnenko M.D., Ved' M.V., Markova N.B., Stepanova I.I., Halak O.V. Metaloksydni kompozyty dlia fotokatalitychnoi dezyntehtatsii toksykantiv [Metal oxide composites for photocatalytic disintegration of toxicants]. *[Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology]*, 2020, № 2(4), С. 28-35. <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2020.02.04>

12. Tseng Ch.-Ch., Lee J.-L., Kuo Tz.-Hs., Kuo Sh.-N., Tseng K.-H. The influence of sodium tungstate concentration and anodizing conditions on microarc oxidation (MAO) coatings for aluminum alloy. *Surface*

and Coatings Technology, 2012, Vol. 206, Iss. 16, pp. 3437-3443. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.02.002>

13. Sakhnenko, N.D., Ved, M.V., & Karakurkchi, A.V. Nanoscale Oxide PEO Coatings Forming from Diphosphate Electrolytes. In: *Springer proceedings in physics*, 2017, pp. 507–531. https://doi.org/10.1007/978-3-319-56422-7_38

14. Stepanova I.I., Sakhnenko M.D., Markova N.B., Korohodska A.M., Karakurkchi H.V., Indykov S.M. Doslidzhennia vplyvu parametriv plazmo-elektrolitnoho oksyduvannia na funktsionalni vlastyvoli heterooksydnykh pokryviv [Study of the influence of plasma-electrolytic oxidation parameters on the functional properties of heterooxide coatings]. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія [Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology]*, 2023, № 2 (10), С. 3-8. <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2023.02.01>

15. Pizzini S. *Physical Chemistry of Semiconductor Materials and Processes*. Wiley, 2015, 416 p.

16. Jaegers N.R., Lai J.-K., He Y., Walter E., Dixon D.A., Vasiliu M., Chen Y., Wang C., Hu M.Y., Mueller K.T., Wachs I.E., Wang Y., Hu J.Z. Mechanism by which Tungsten Oxide Promotes the Activity of Supported V_2O_5/TiO_2 Catalysts for NO_x Abatement: Structural Effects Revealed by ^{51}V MAS NMR Spectroscopy. *Angewandte Chemie*, 2019, Vol. 58, 12609. <https://doi.org/10.1002/anie.201904503>

17. Bayati M.R., Zargar H.R., Molaei R., Golestani-Fard F., Zanganeh N., Kajbafvala A. MAO-synthesized Al_2O_3 -supported V_2O_5 nano-porous catalysts: Growth, characterization, and photoactivity. *Applied Surface Science*, 2010, Vol. 256, Iss. 12, pp. 3806-3811. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.01.030>

18. Abyzov A.M. Aluminum Oxide and Alumina Ceramics (review). Part 1. Properties of Al_2O_3 and Commercial Production of Dispersed Al_2O_3 . *Refractories and Industrial Ceramics*, 2019, Vol. 60, pp. 24–32. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00304-2>

Відомості про авторів / About the Authors

Степанова Ірина Ігорівна (Stepanova Iryna) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри загальної та неорганічної хімії, м. Харків; Україна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7465-868X> ; e-mail: Iryna.Stepanova@kpi.edu.ua

Сахненко Микола Дмитрович (Sakhnenko Mykola) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри фізичної хімії, м. Харків, Україна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5525-9525> ; e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua

Проскуріна Валерія Олегівна (Proskurina Valeria) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший викладач кафедри загальної та неорганічної хімії; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4215-4190> ; e-mail: voproskurina@gmail.com

Желавська Юлія Анатоліївна (Zhelavska Yulia) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри фізичної хімії, м. Харків, Україна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5085-0885> ; e-mail: juliazhelavska@gmail.com

Маркова Наталія Борисівна (Markova Natalia) – старший науковий співробітник кафедри фізичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9676-1968> ; e-mail: nmarkova58@ukr.net

О. В. ХРИСТИЧ, А. М. КОРОГОДСЬКА, Г. М. ШАБАНОВА, О. О. ГАПОНОВА, М. О. ХРИСТИЧ
РОЗРАХУНОК ТЕМПЕРАТУР ТА СКЛАДІВ ЕВТЕКТИК ПОЛІКОМПОНЕНТНИХ ПЕРЕРІЗІВ
СИСТЕМИ $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$

У роботі наведено результати оцінки максимальних температур та складів евтектик технологічно значущих перерізів системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$, перспективні з точки зору отримання на основі їх композицій вогнетривких в'язучих з комплексом заданих спеціальних властивостей. Для побудови поверхонь ліквідусу бінарних і потрійних евтектичних систем використовували метод Епштейна-Хауленда, який широко використовують у технології тугоплавких неметалевих силікатних матеріалів. За результатами попередніх досліджень визначено, що тетраедри системи $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ та $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ мають найбільший відносний об'єм і найменший ступінь асиметрії, вони є оптимальними з точки зору розробки складів вогнетривких матеріалів з комплексом заданих властивостей. Фази, що входять до складу даних тетраедрів, мають високу ймовірність існування в системі $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$, що дозволить розробити стійку технологію глиноземистих цементів. На підставі виконаних розрахунків та проведеного аналізу температур і складів евтектик системи визначено необхідність варіювати в складі цементу вміст CaAl_2O_4 , CoAl_2O_4 та NiAl_2O_4 , як найбільш гідралічно активного і вогнетривких компонентів. Для підвищення температури експлуатації склад в'язучої композиції необхідно коригувати у бік збільшення кількості CaAl_4O_7 для незмінних значень міцності, тоді як у композиційному вогнетривкому матеріалі доцільно збільшувати вміст шпінельних фаз як компонентів заповнювача. Визначено, що композиції досліджених перерізів можуть бути використані за температур експлуатації понад 1475°C . Варіюванням виду та фазового складу цементу можливо отримувати вогнетривкі матеріали широкого температурного спектру експлуатації для використання їх у теплонапружених ділянках високотемпературних агрегатів.

Ключові слова: склад евтектик, температура спікання, шпінельвмісні глиноземні матеріали, композиційні матеріали, багатоконпонентні оксидні системи

O. V. KHRISTYCH, A. M. KOROGODSKA, H. M. SHABANOVA, O. O. GAPONOVA, M. O. KHRISTYCH

CALCULATION OF TEMPERATURES AND COMPOSITIONS OF EUTECTS OF POLYCOMPONENT SECTIONS OF THE SYSTEM $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$

The paper presents the results of estimating the maximum temperatures and compositions of eutectics of technologically significant sections of the $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$ system, which are promising from the point of view of obtaining refractory binders with a set of specified special properties based on their compositions. The Epstein-Howland method, which is widely used in the technology of refractory non-metallic silicate materials, was used to construct the liquidus surfaces of binary and ternary eutectic systems. According to the results of preliminary studies, it was determined that the tetrahedra of the $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ and $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ systems have the largest relative volume and the lowest degree of asymmetry, and they are optimal from the point of view of developing refractory materials with a set of specified properties. The phases that make up these tetrahedra have a high probability of existence in the $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$ system, which will allow the development of a sustainable technology for alumina cements. Based on the calculations performed and the analysis of the temperatures and compositions of the system's eutectics, it was determined that it is necessary to vary the content of CaAl_2O_4 , CoAl_2O_4 and NiAl_2O_4 in the cement as the most hydraulically active and refractory components. To increase the operating temperature, the composition of the binder composition should be adjusted towards an increase in the amount of CaAl_4O_7 for unchanged strength values, while it is advisable to increase the content of spinel phases as aggregate components in the composite refractory material. It was determined that the compositions of the studied sections can be used at operating temperatures above 1475°C . By varying the type and phase composition of cement, it is possible to obtain refractory materials of a wide temperature range of operation for use in heat-stressed areas of high-temperature units.

Keywords: composition of eutectics, sintering temperature, spinel-containing alumina materials, composite materials, multicomponent oxide systems

Вступ. Сучасні вимоги, яким мають задовольняти новітні вогнетривкі матеріали, включають високий рівень експлуатаційних властивостей та відповідність технологій виробництва екологічним параметрам, являють собою низку нових знань і технологічних рішень. Значною мірою таким вимогам відповідають нові вогнетривкі шпінельвмісні матеріали з комплексом необхідних експлуатаційних характеристик на основі композицій системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$.

Проведені теоретичні дослідження, щодо субсолідусної будови чотирикомпонентної оксидної системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$ дозволили встановити області, перспективні з точки зору отримання на основі їх композицій вогнетривких в'язучих з комплексом заданих спеціальних властивостей, так і композиційних вогнетривких матеріалів на їх основі [1]. Відомо, що наявність у

складах цементних композицій чистих оксидів є небажаним, оскільки можливим є їх подальше перетворення у процесах служби, тому з технологічної точки зору розгляд перерізів, які містять дані фази є недоцільним. Авторами обрано області, які містять технологічно значущі фази, $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ та $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$, що зумовлює розробку спеціальних в'язучих матеріалів саме на основі сполук обраних перерізів [2, 3].

Вогнетривкі модифіковані композиції на основі сполук системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$ пропонується використовувати за високих температур у відповідних захисних ділянках теплових агрегатів або для виготовлення жаростійких конструкцій, що вимагає проведення оцінки максимальних температур експлуатації. Визначення температур та складів

евтектик важливе і для прогнозу температур синтезу матеріалів.

Мета роботи - розрахунок температур та складів евтектик перспективних полікомпонентних перерізів системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$ та аналіз отриманих результатів для визначення максимальної температури синтезу та максимально можливої температури експлуатації вогнетривких композицій на основі сполук визначеної системи.

Теоретичні положення та методи досліджень.

Відзначено, що при гідратації таких цементів основними гідралічно активними сполуками є алюмінати кальцію. Утворення при їх твердінні гідроалюмінатів різного ступеня активності надає цементному каменю високу міцність, стійкість по відношенню до впливу агресивних сульфатних середовищ, а наявність алюмінату кобальту обумовлюватиме підвищення температури експлуатації, високу електрохімічну стабільність, в той час як наявність нікелевої шпінелі додає виняткову твердість і стабільність, стійкості до механічного зносу. До того ж, обидві шпінелі можуть додати унікальні спеціальні властивості - магнітні та електропровідні а також знаходять застосування в галузі зберігання і перетворення енергії.

На підставі раніше проведених геометро-топологічних досліджень [3, 4] даної системи найбільший відносний об'єм і найменший ступінь асиметрії мають тетраедри $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ та $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$, що зумовлює розробку спеціальних в'язучих матеріалів саме на основі сполук обраних тетраедрів. Фази, що входять до складу даних тетраедрів, мають високу ймовірність існування в системі $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$, що дозволить розробити стійку технологію глиноземистих цементів без спеціальних прийомів щодо забезпечення високої точності дозування вихідних компонентів.

Результати розрахунків та їх обговорення. Для проведення розрахунків в бінарних перерізах

найбільш прийнятним є метод Епштейна – Хоуланда, а у три- та чотирикомпонентних перерізах – рішення системи нелінійних рівнянь [5, 6]. Подібні методи розрахунку широко використовуються в технології тугоплавких неметалевих матеріалів.

Вихідні дані для розрахунку представлені в табл. 1.

Таблиця 1 - Вихідні дані для розрахунку поверхонь ліквідусу перерізів оксидної системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$

Сполука	Температура		Кількість атомів в сполуці, N
	K	°C	
CaAl_2O_4	1875	1602 [7]	7
CaAl_4O_7	2023	1750 [7]	12
$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	2176	1903 [8]	32
NiAl_2O_4	2293	2020 [9,10]	7
CoAl_2O_4	2253	1980 [9-12]	7

Результати розрахунку температур і складів евтектик в оптимальних чотирикомпонентних перерізах багатокомпонентної системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$ представлені в табл. 2 – 3. Положення евтектик у потрійних та чотирикомпонентних перерізах обраної системи та на рисунках 1 - 4.

З отриманих результатів випливає, що для отримання вогнетривких в'язучих матеріалів з температурами експлуатації понад 1400 - 1600 °C необхідно досягати у матеріалі заданого складу. Це можливо шляхом створення спеціальних в'язучих матеріалів на основі чотирикомпонентних композицій системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$.

Результати розрахунків температури і складів евтектик в чотирикомпонентному розрізі $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$, наведені в табл. 2.

Таблиця 2 - Характеристики евтектичних точок у перерізі $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$

№ з/п	Евтектичний переріз	$T_{\text{евт}}, ^\circ\text{C}$	Склад евтектики, мол. %			
			X_1	X_2	X_3	X_4
1	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{CoAl}_2\text{O}_4$	1838	37,6	62,4	-	-
2	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{NiAl}_2\text{O}_4$	1848	43,5	56,5	-	-
3	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{CaAl}_4\text{O}_7$	1738	7,2	92,8	-	-
4	$\text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$	1690	69,2	30,8	-	-

5	$\text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$	1682	65,7	34,3	-	-
6	$\text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$	1795	53,4	46,6	-	-
7	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$	1763	11,1	47,5	41,4	-
8	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7$	1648	1,4	29,8	68,8	-
9	$\text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$	1633	47,9	28,0	24,1	-
10	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{NiAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7$	1685	2,8	30,2	67,0	-
11	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$	1631	1,1	27,7	23,9	47,3

Як видно з представлених результатів, чотирикомпонентна евтектика в перерізі $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ зміщена до грані $\text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7$ і становить 1631 °C. Найбільшу температуру мають бінарна евтектика $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ (1848 °C) та потрійна евтектика $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ (1763°C).

Схематичні зображення ліній ліквідусу чотирикомпонентного перерізу $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{CaAl}_4\text{O}_7 -$

$\text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$, наведені на рис. 1.

Результати розрахунків температури і складів евтектик в чотирикомпонентному розрізі $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$, наведені в табл. 3.

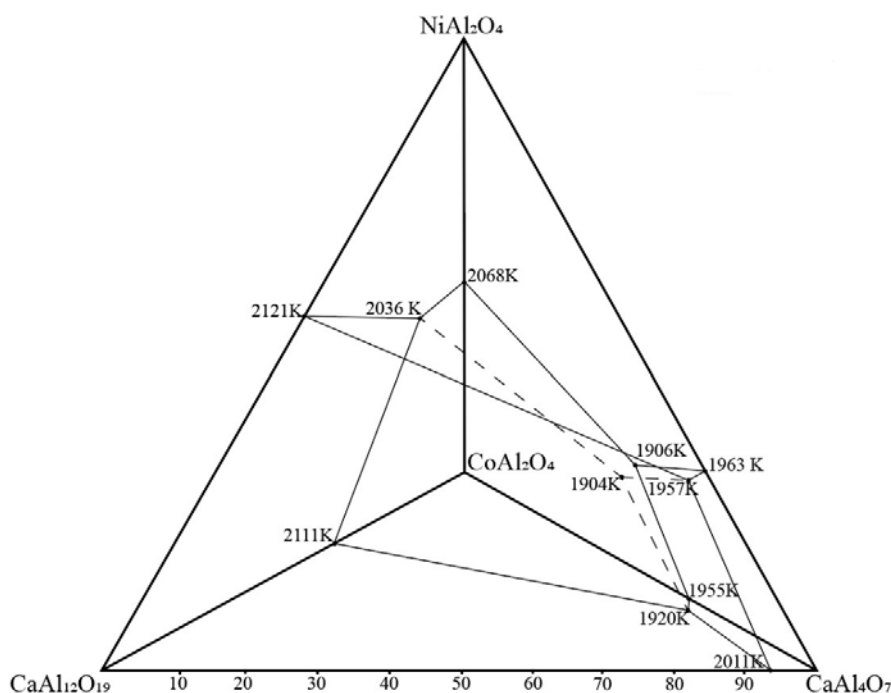


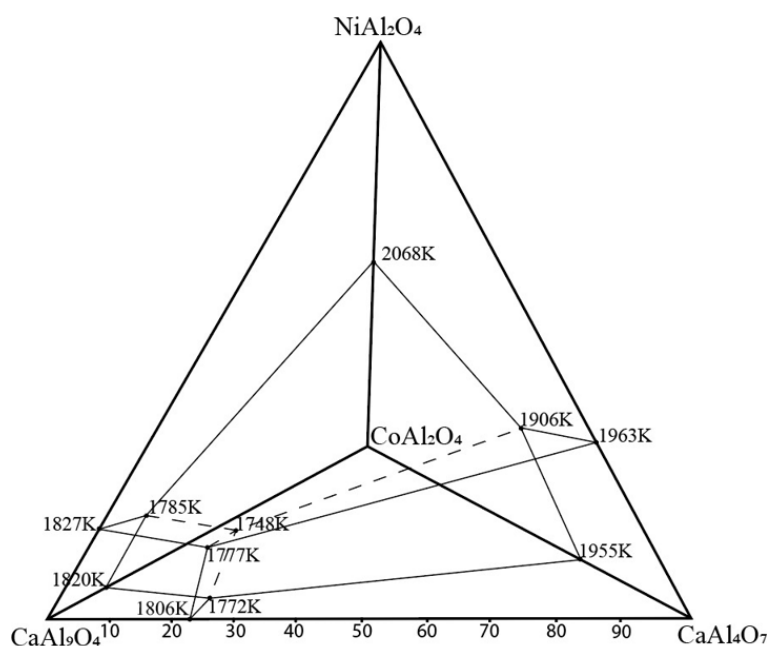
Рисунок 1 – Схематичне зображення положення евтектик у чотирикомпонентному перерізі $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19} - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$.

Таблиця 3 - Характеристики евтектичних точок у перерізі CaAl_2O_4 - CaAl_4O_7 - CoAl_2O_4 - NiAl_2O_4

№ з\п	Евтектичний переріз	$T_{\text{евт}}, ^\circ\text{C}$	Склад евтектики, мол. %			
			X_1	X_2	X_3	X_4
1	CaAl_2O_4 - CaAl_4O_7	1533	76,5	23,5	-	-
2	CaAl_2O_4 - CoAl_2O_4	1547	81,0	19,0	-	-
3	CaAl_2O_4 - NiAl_2O_4	1554	83,2	16,8	-	-
4	CaAl_4O_7 - CoAl_2O_4	1682	65,7	34,3	-	-
5	CoAl_2O_4 - NiAl_2O_4	1795	53,4	46,6	-	-
6	CaAl_4O_7 - NiAl_2O_4	1690	69,2	30,8	-	-
7	CaAl_2O_4 - CaAl_4O_7 - CoAl_2O_4	1499	66,7	18,3	15,0	-
8	CaAl_4O_7 - CoAl_2O_4 - NiAl_2O_4	1633	47,9	28,0	24,1	-
9	CaAl_2O_4 - CoAl_2O_4 - NiAl_2O_4	1512	70,4	16,0	13,6	-
10	CaAl_2O_4 - CaAl_4O_7 - NiAl_2O_4	1540	67,9	19,0	13,1	-
11	CaAl_2O_4 - CaAl_4O_7 - CoAl_2O_4 - NiAl_2O_4	1475	60,2	15,2	13,3	11,3

Як видно з представлених результатів, чотирикомпонентна евтектика в перерізі CaAl_2O_4 - CaAl_4O_7 - CoAl_2O_4 - NiAl_2O_4 зміщена до грані CaAl_2O_4 - CaAl_4O_7 - NiAl_2O_4 і становить 1475°C . Найбільшу температуру мають бінарна евтектика CoAl_2O_4 - NiAl_2O_4 (1795°C) та потрійна евтектика CaAl_4O_7 - CoAl_2O_4 - NiAl_2O_4 (1633°C).

Схематичні зображення ліній ліквідусу чотирикомпонентного перерізу CaAl_2O_4 - CaAl_4O_7 - CoAl_2O_4 - NiAl_2O_4 системи CaO - Al_2O_3 - CoO - NiO , наведені на рис. 2

Рисунок 2 – Положення евтектик у чотирикомпонентному перерізі CaAl_2O_4 - CaAl_4O_7 - CoAl_2O_4 - NiAl_2O_4 .

Аналіз отриманих результатів дослідження бінарних, потрійних та чотириккомпонентного перерізів в системі $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$ показує, що композиційні матеріали на основі даної системи можуть використовуватися для отримання в'язучих матеріалів з температурою експлуатації 1400 - 1600 °C. Найбільш оптимальним для отримання вогнетривких в'язучих матеріалів є склад чотириккомпонентного перерізу $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ (з температурою плавлення евтектики 1475 °C), оскільки до його складу входять сполуки з високими температурами плавлення і в'язучими властивостями. Потрійні перерізи $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4$ (евтектика 1499 °C), $\text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ (евтектика 1633 °C), $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ (евтектика 1512 °C), $\text{CaAl}_2\text{O}_4 - \text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{NiAl}_2\text{O}_4$ (евтектика 1540°C), які входять в зазначений потрійний переріз, також мають високі температури евтектики.

При розробці складів глиноземистих матеріалів на основі шпінельвмісних цементів системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$ розглядалися композиції як з максимальним вмістом вогнетривких фаз, так і з максимальним вмістом гідралічно активних фаз. Для створення вогнетривких композицій на основі сполук визначеної системи необхідно варіювати в складі цементу вміст CaAl_2O_4 , CoAl_2O_4 та NiAl_2O_4 як найбільш гідралічно активного і вогнетривких компонентів. Для підвищення температури експлуатації склад в'язучої композиції необхідно коригувати у бік збільшення кількості CaAl_4O_7 для незмінних значень міцності, тоді як у композиційному вогнетривкому матеріалі доцільно збільшувати вміст шпінельних фаз як компонентів заповнювача.

Висновки. Таким чином, на підставі виконаних розрахунків та проведеного аналізу температур і складів евтектик трикомпонентних та чотириккомпонентних перерізів системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$, композиції досліджених перерізів можуть бути використані за температур експлуатації понад 1475 °C.

За результатами проведених розрахунків температур та складів евтектик бінарних, потрійних та чотириккомпонентних перерізів системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$ визначено принципи регулювання якісного та кількісного складу глиноземистих шпінельвмісних матеріалів, синтезованих на основі визначеної системи. Варіюванням виду та фазового складу цементу можливо отримувати вогнетривкі матеріали широкого температурного спектру експлуатації для використання їх у теплонапружених ділянках високотемпературних агрегатів. Розрахункові відомості мають важливе значення для практики обґрунтованого вибору температур спікання досліджуваних складів композицій. Доведено використання складів раціональної області для отримання матеріалів з підвищеною температурою експлуатації, які можуть бути використані в різних

галузях промисловості для захисних ділянок теплових агрегатів або для виготовлення жаростійких конструкцій, конструкційної та функціональної кераміки.

Список літератури

1. Logvinkov S.M., Shabanova G.N., Korohodskaya A.N., Khrystych O.V. Modified Alumina Cement with High Service Properties. *China's Refractories*. 2016. Vol. 25, No. 4. P. 1-5. <http://www.cnref.cn/EN/Y2016/V25/I4/1>
2. Khrystych O.V., Shabanova G. N., Korogodskaya 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. P. 262-271. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2024-156-5-85-90>
3. Христич О.В., Корогодська А. М., Шабанова Г. М., Логвінков С.М., Ворожбіян Р.М. Характеристика субсолідусної будови системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$. *Вісник Національного технічного університету "ХПІ"*: зб. наук. пр. Харків: НТУ "ХПІ". – Харків: НТУ «ХПІ», 2024. - № 2(12)'2024.- С. 40-44. <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2024.02.07>
4. Бережний А.С. *Багатокомпонентні системи окислів*. Київ: Наукова думка, 1970. 541с
5. Epstein L.F., Howland W.H. Binary mixture of UO_2 on other oxides. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1953. Vol. 36, No 10. P. 334-335.
6. Горощенко Я.Г. Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. Киев: Наукова думка, 1982. 263 с.
7. Babushkin V.I., Matveyev G.M., Mchedlov-Petrosyan O.P. *Thermodynamics of Silicates*. Heidelberg: Springer Berlin, 2011. 459 p.
8. Логвинков С. М. Твердофазные реакции обмена в технологии керамики: монография. Харьков: ХНЭУ, 2013. 248 с.
9. Klemme S., Miltenburg J.C. The heat capacities and thermodynamic properties of NiAl_2O_4 and CoAl_2O_4 measured by adiabatic calorimetry from T = (4 to 400) K. // *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2009, Vol. 41, P. 842-848/
10. Kuznetsov, V. & Materials Science International Team (MSIT®, ed. Effenberg, G.) (1993) Al-Ni-O Ternary Phase Diagram Evaluation. Phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data: Datasheet from MSI Eureka in Springer Materials, https://materials.springer.com/msi/docs/sm_msi_r_10_01_4303_01
11. Zaharko O., Christensen N. B., Cervellino A., Tsurkan V., Maljuk A., Stuhr U., Niedermayer C., Yokaichiya F. Spin liquid in a single crystal of the frustrated diamond lattice antiferromagnet CoAl_2O_4 . *Physical Review B*. 2011. Vol. 84. Iss.9. P. 094403
12. 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.

References (transliterated)

1. Logvinkov S.M., Shabanova G.N., Korohodska A.N., Khrystych O.V. Modified Alumina Cement with High Service Properties. *China's Refractories*. 2016. Vol. 25, No. 4. P. 1-5. <http://www.cnref.cn/EN/Y2016/V25/I4/1>
2. Khrystych O.V., Shabanova G. N., Korogodska 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. P. 262–271. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2024-156-5-85-90>
3. Khrystych O.V., Korohodska A.M., Shabanova H.M., Lohvinkov S.M., Vorozhbiian R.M. Kharakterystyka subsolidusnoi budovy systemy CaO - Al₂O₃ – CoO – NiO. *Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu «KhPI»*. Kharkiv: NTU «KhPI», 2024. № 2(12). S. 40-44. <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2024.02.07>
4. Berezhnoy A.S. *Mnogokomponentnye sistemy okislov* [Multicomponent oxide systems]. Kiev: Naukova Dumka [Scientific thought], 1970. 544 p.
5. Epstein L.F., Howland W.H. Binary mixture of UO₂ on other oxides. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1953. Vol. 36, No 10. P. 334-335.
6. Goroshchenko Ya.G. *Masstsentricheskii metod izobrazheniya mnogokomponentnykh system* [Mass-centric method of imaging multicomponent systems]. Kiev: Naukova Dumka [Scientific thought], 1982. 263 p.
7. Babushkin V.I., Matveyev G.M., Mchedlov-Petrosyan O.P. *Thermodynamics of Silicates*. Heidelberg: Springer Berlin, 2011. – 459 p.
8. Logvinkov S.M. *Tverdofaznyye reaktsii obmena v tekhnologii keramiki* [Solid state exchange reactions in ceramics technology]. Kharkov, KhNEU Publ., 2013., 250 p.
9. Klemme S., Miltenburg J.C. The heat capacities and thermodynamic properties of NiAl₂O₄ and CoAl₂O₄ measured by adiabatic calorimetry from T = (4 to 400) K. // *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2009, Vol. 41, P. 842-848/
10. Kuznetsov, V. & Materials Science International Team (MSIT®, ed. Effenberg, G.) (1993) Al-Ni-O Ternary Phase Diagram Evaluation. Phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data: Datasheet from MSI Eureka in Springer Materials, https://materials.springer.com/msi/docs/sm_msi_r_10_01_4303_01
11. Zaharko O., Christensen N. B., Cervellino A., Tsurkan V., Maljuk A., Stühr U., Niedermayer C., Yokaichiya F. Spin liquid in a single crystal of the frustrated diamond lattice antiferromagnet CoAl₂O₄. *Physical Review B*. 2011. Vol. 84. Iss.9. P. 094403
12. 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.

Відомості про авторів / About the Authors

Христич Олена Валеріївна (Khrystych Olena) – кандидат технічних наук, доцент, докторант кафедри загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; Тел.: +38(095)577-24-50; ORCID ID: <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 ID: <https://orcid.org/0000-0002-1534-2180>; E-mail: Alla.Korohodska@khi.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 ID: <https://orcid.org/0000-0001-7204-940X>; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

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

Христич Михайло Олександрович (Khrystych Mykhailo) – аспірант кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0004-3132-8014>; e-mail: Mykhailo.Khrystych@ihti.khpi.edu.ua

П. П. КАРНОЖИЦЬКИЙ, Д. В. МІРОШНИЧЕНКО, П. В. КАРНОЖИЦЬКИЙ, К. Є. РУДНЄВА

РОЗРОБКА ПІЛОТНОЇ УСТАНОВКИ ДЛЯ ОТРИМАННЯ РОЗЧИНУ ГУМАТІВ З БУРОГО ВУГІЛЛЯ

Буре вугілля є однією з найпоширеніших корисних копалин України. Розвідані запаси вугілля складають близько 3 млрд т. Глибина залягання вугілля не перевищує кількох десятків метрів, що суттєво полегшує його видобування. Основним недоліком українського бурого вугілля є його підвищена вологість (більш ніж 50 %) та зольність (20-30 %). Це робить нерентабельним енергетичне використання вугілля, зокрема, його газифікацію. Водночас, вугілля Дніпровського буровугільного басейну відрізняються високим вмістом гумінових кислот (близько 80% на органічну масу вугілля). Гумінові кислоти (ГК) – це фракція гумінових речовин, розчинна в слабких лужних розчинах, що є їх цінним компонентом. Отримані гумінові речовини можуть бути використані у сільському господарстві та хімічній промисловості. Вони забезпечують покращення якості ґрунту, збільшення врожаю та зниження використання хімічних добрив, що дозволяє зменшити вплив землеробства на довкілля. ГК також виконують важливі функції в промисловості та охороні навколишнього середовища. Особливе значення тут має очищення природних та стічних вод, а також рекультивація забрудненого ґрунту. Ефективність процесу виділення гумінових кислот з вугілля багато в чому визначається умовами контакту вугільних частинок з лужним розчином. Для вивчення процесу переробки бурого вугілля та досягнення максимального виділення розчинної частини запропоновано пілотну установку, основним апаратом якої є гідрокавітатор. Він забезпечує майже повне виділення гумінових речовин при незначному часі обробки. В статті приведені основні характеристики роботи окремих частин установки, визначені енергетичні витрати.

Ключові слова: буре вугілля; гумінові кислоти; гумати; гідрокавітатор; гідрокавітаційна активація

P. P. KARNOZHYTSKYI, D. V. MIROSHNICHENKO, P. V. KARNOZHYTSKYI, K. Ye RUDNEVA

DEVELOPMENT OF A PILOT-SCALE INSTALLATION FOR OBTAINING HUMATE SOLUTIONS FROM LIGNITE

Brown coal is one of the most widespread mineral resources in Ukraine, with explored reserves estimated at approximately 3 billion tonnes. The depth of coal deposits does not exceed several dozen meters, which significantly facilitates its mining. The main drawback of Ukrainian brown coal is its high moisture content (more than 50%) and ash content (20-30%). This makes the energy use of brown coal, in particular its gasification, unprofitable. At the same time, brown coal from the Dnipro basin is characterized by a high content of humic acids (about 80% of the organic mass of coal). Humic acids (HAs) are a fraction of humic substances soluble in weak alkaline solutions, which is their valuable component. The obtained humic substances can be used in agriculture and chemical industry. They ensure improved soil quality, increased yields, and reduced use of chemical fertilizers, which allows reducing the impact of agriculture on the environment. HAs also perform important functions in industry and environmental protection. Of particular importance here is the purification of natural and wastewater, as well as the remediation of contaminated soils. The efficiency of the humic acid extraction process from brown coal is largely determined by the conditions of contact between coal particles and the alkaline solution. To study the brown coal processing and achieve maximum extraction of the soluble fraction, a pilot plant has been proposed, the main apparatus of which is a hydrocavitator. It ensures almost complete extraction of humic substances with minimal processing time. The article presents the main characteristics of the operation of individual parts of the plant, and the energy consumption is determined.

Key words: brown coal; humic acids; humates; hydrocavitator; hydrocavitation activation.

Вступ. Буре вугілля є одним з найбільш поширених різновидів твердих горючих копалин [1]. Це умовно перехідна форма від торфу до кам'яного вугілля [2]. Воно має високу гігроскопічність [3, 4], незначну твердість [4], колір від світлобурого до майже чорного. Це – «наймолодший» вид вугілля, що утворено шляхом вуглефікації. Буре вугілля має низьку калорійність порівняно з іншими видами вугілля, а також вищий вміст води та водню [3, 5]. Цей вид вугілля відрізняється від кам'яного вугілля своїми фізичними та хімічними властивостями.

Буре вугілля можна розділити на землисте та щільне (блискуче) [6], що відрізняються один від одного, перш за все, вмістом гумінових кислот (ГК). Для першого типу вугілля цей показник може перевищувати 80 % (у перерахунку на органічну масу), а для другого типу він знаходиться на рівні 10 %. Українське буре вугілля Дніпровського буровугільного басейну (Дніпробасу) представлене, в основному, землистим вугіллям. Відповідно, потенціал ГК для цього басейну достатньо великий [7].

Гумінові кислоти є основною фракцією гумінових речовин, що являють собою основу органічної маси землистого бурого вугілля. Це природні полімерні сполуки. ГК мають широкий спектр дії, виконуючи багато життєзабезпечувальних функцій в екосистемах Землі [8]. Вони відіграють ключову роль у підтриманні здоров'я ґрунтів, суттєво впливаючи на їхню родючість, колообіг поживних речовин та загальний екологічний стан [9]. Гумінові кислоти проявляють свою дію в багатьох сферах нашого життя. Важливою їх здатністю є зв'язувати нерозчинні іони металів, оксиди та гідроксиди, а також вивільняти їх знову протягом тривалого проміжку часу якщо це необхідно. ГК з'являються у дедалі більшій кількості досліджень та знаходять способи їх практичного застосування [3, 7, 10], зокрема, в аграрній галузі, медицині та охороні навколишнього середовища. Новим перспективним напрямком, що активно розвивається в Україні, є вивчення можливості використання гумінових кислот в полімерній інженерії, наприклад, як модифікаторів біодеградуючих полімерів (БП) [11], отримання за

допомогою застосування ГК екологічно безпечних гідрогелевих плівок [12], та ін.

Гумінові речовини – це клас природних поліфункціональних сполук, які не мають постійного хімічного складу, та утворених з рослинних та мікробних залишків [13]. Незважаючи на 200-річну історію вивчення, структура гумінових речовин залишається невстановленою через складність і мінливість складу в часі, пояснюваних стохастичною природою процесів гуміфікації, що реалізуються за принципом природного відбору сталих структур.

На сьогоднішній день зійшлися у думці, що гумінові речовини являють собою складні гетерогенні суміші полідисперсних матеріалів змінного складу, стійкі до біодеструкції. Важливими компонентами, що беруть участь у процесі гуміфікації є лігнін рослин та продукти його перетворення, полісахариди, меланін, кутин, білки, нуклеїнові кислоти та ліпіди. Існує загальноприйнята класифікація гумінових речовин, заснована на розчинності у розчинниках різної природи. Відповідно до цієї класифікації виділяють фульвові кислоти (ФК) – фракцію гумінових речовин, розчинну у воді за будь-яких значень рН, та гумінові кислоти – фракцію гумінових речовин, розчинну у лужних та нейтральних середовищах, що випадає в осад при підкисленні середовища до значень $\text{pH} < 2$, а також гумін – нерозчинний залишок, що не витягується [8].

Варто зазначити, що гумінові та фульвокислоти об'єднуються під загальною назвою гумусових кислот. Вони є найбільш рухливими та реакційно здатними складниками гумінових речовин, що беруть активну участь у хімічних процесах в екосистемах. У ряді випадків поділу ГК та ФК не проводять. Одночасно з цим ГК складають більшу частину гумусових кислот, і, зважаючи на простоту їх переведення у тверду фазу, є об'єктом більш інтенсивного вивчення (рис. 1).

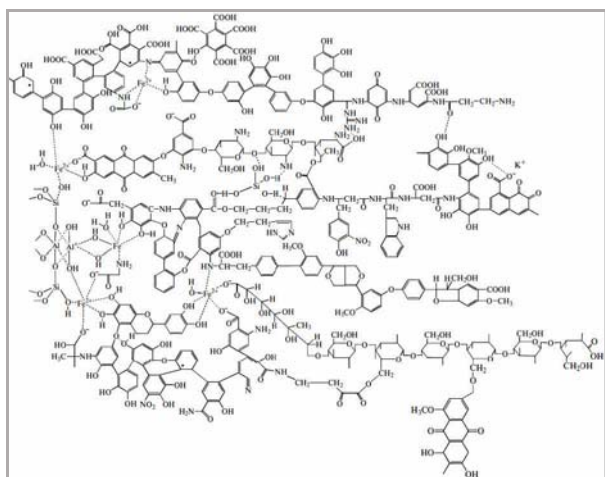


Рис. 1 - Гіпотетичний фрагмент структури молекули гумінових кислот по Кляйнхемпелю [7, 14]

Загальною для більшості моделей є наявність двох складових: каркасної (ароматичний вуглецевий скелет, заміщений функціональними групами, з

перевагою карбоксильних, гідроксильних та метоксильних) та неупорядкованої периферійної частини, що включає полісахаридно-поліпептидні та інші фрагменти. На сьогоднішній день подібні моделі знаходять застосування як базові для математичного моделювання структури гумінових кислот. Слід зазначити, що застосування ГК для збільшення продуктивності ґрунтів відбувається у вигляді їх натрієвих або калієвих солей – гуматів. Гумати легко розчиняються у воді, що полегшує їх практичне використання, в т.ч. в сільському господарстві [15-17]. Вугілля Дніпробасу залягають на площі 100 тис. км² й розташовані у 80 окремих родовищах. Вони відрізняються одне від одного за властивостями, хімічним складом, в т.ч. за складом гумінових кислот. Відповідно, й умови виділення останніх залежать від властивостей та складу похідного вугілля.

Мета статті - розробка пілотної установки для отримання розчину гуматів з бурого вугілля.

Матеріали та методи дослідження. Для відпрацювання технологічних параметрів процесу виділення ГК запропоновано пілотну установку, що дозволяє оцінювати глибину виділення гумінових кислот з бурого вугілля та визначати основні параметри процесу екстракції.

Результати та їх обговорення. Технологічна схема (рис. 2) виробництва гуматів з бурого вугілля базується на екстракції гумінових кислот із вугілля за допомогою лужних розчинів.

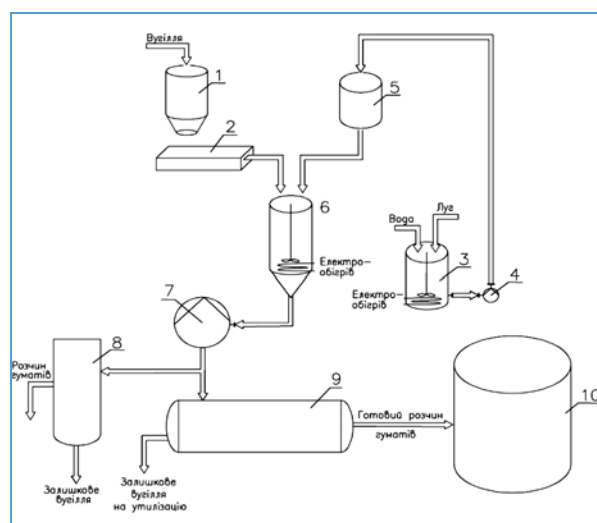


Рис. 2 - Технологічна схема установки з переробки бурого вугілля для отримання гуматів:

1 – бункер для вугілля (1 м³), 2 – дозатор вугілля, 3 – ємність для приготування лужного розчину (1,5-2 м³), 4 – насос (подача 1000 л розчину), 5 – мірник для лужного розчину (1 м³), 6 – апарат для приготування пульпи (1,5-2 м³), 7 – кавітатор, 8 – декантер (1,5 м³), 9 – осадна центрифуга, 10 – ємність для розчину гуматів (2 м³)

Схема включає кілька основних етапів: підготовку сировини, екстракцію гумінових кислот, диспергування, відстоювання, фільтрацію та отримання кінцевого продукту. У процесі

використовується спеціалізоване обладнання для забезпечення необхідних умов реакції, що дозволяє досягти високої ефективності вилучення гумінових кислот. Важливою ланкою даної схеми є кавітатор. Важливість гідрокавітаційної обробки бурого вугілля при виділенні з них ГК вивчено більш детально у попередньому дослідженні [18]. Варто зазначити, що дослідження впливу гідрокавітаційної активації як методу попередньої обробки або окремої технології поводження з різними матеріалами (кам'яним вугіллям, біомасою, фільтратами сміттєзвалищ, стічними водами, торфом і рештками агрокультур та ін.) все частіше з'являються в літературних джерелах [19-26], але при цьому роботи з вивчення гідрокавітаційної обробки бурого вугілля на сьогодні день практично відсутні.

Основною сировиною є повітряно-сухе буре вугілля, подрібнене до крупності 1-0 мм або 3-0 мм. Перед завантаженням до технологічного процесу вугілля проходить сортування та перевірку крупності за допомогою сита. Для зберігання подрібненого вугілля використовується бункер (1), який вміщує до 500 кг повітряно-сухої вугільної шихти. Дозатор (2) забезпечує точну подачу вугілля в кількості 100 кг на цикл, працює під контролем автоматичних систем і забезпечує рівномірну подачу сировини.

Для приготування лужного розчину застосовується ємність (3), обладнана мішалкою та електричним нагрівачем для підігріву до температури 40°C. Розчин готується шляхом змішування NaOH із водою у співвідношенні 15–20%. Насос (4) транспортує готовий розчин у мірник (5) для подальшого дозування.

Подрібнене вугілля дозатором завантажується в екстрактор (6), у якому підтримується температура 40°C. До екстрактора додається лужний розчин, що забезпечує формування пульпи із вмістом 70–80% рідини та 20–30% твердої фази. Процес екстракції триває 1–2 години при постійному перемішуванні, що забезпечує рівномірний контакт твердої фази з лужним розчином. На цьому етапі відбувається вилучення гумінових кислот із сировини.

Пульпа з екстрактора надходить у кавітатор (7) для диспергування та додаткового подрібнення твердої фази. Використання високочастотної кавітації сприяє максимальному вивільненню гумінових речовин. Після цього пульпа транспортується до декантатора (8), де відбувається розділення розчину гуматів і залишкового вугілля під дією гравітаційних сил.

Для остаточного розділення пульпи застосовується осаджувальна центрифуга (9), яка забезпечує відокремлення очищеного розчину гуматів і залишків вугілля. Очищений розчин збирається у спеціальних ємностях із нержавіючої сталі (9), які забезпечують збереження продукції при температурі навколишнього середовища.

Технологічний процес контролюється на ключових етапах. При приготуванні розчину вимірюється температура та pH за допомогою

лабораторного pH-метра. У процесі екстракції температура контролюється термopарами, а на етапі отримання готової продукції вимірюються pH і концентрація гуматів за допомогою спектрофотометра. Для автоматизації процесу використовуються датчики рівня рідини, температури та автоматичні дозатори реагентів. Енергетичні витрати для виробництва гуматів включають споживання 1,2–1,5 тонн бурого вугілля, 0,3–0,5 тонн лужного розчину та 150–200 кВт·год електроенергії на кожен тону продукції.

Технологічна схема установки для виробництва гуматів з бурого вугілля забезпечує економічно ефективний і екологічно безпечний спосіб отримання цього цінного продукту. Процес включає підготовку сировини, екстракцію гумінових кислот, очищення та формування кінцевого продукту. Використання сучасного обладнання та контроль параметрів на кожному етапі дозволяють отримати гумати високої якості з мінімальним впливом на довкілля.

Висновки. Ефективність процесу виділення гумінових кислот з вугілля багато в чому визначається умовами контакту вугільних частинок з лужним розчином. Для вивчення процесу переробки бурого вугілля та досягнення максимального виділення розчинної частини запропоновано пілотну установку, основним апаратом якої є гідрокавітатор. Він забезпечує майже повне виділення гумінових речовин при незначному часі обробки. В статті приведені основні характеристики роботи окремих частин установки, визначені енергетичні витрати. Розробка мобільних пілотних установок з отримання розчинів гуматів з бурого вугілля можна використовувати для:

1. Наробітки дослідних партій розчинів гуматів.
2. Встановлення основних параметрів роботи окремих агрегатів установки.
3. Для оптимізації роботи установки в цілому.

Список літератури

1. Melnikov A., Miroshnychenko D., Karnozhyskyi P.P., Karnozhyskyi P.V. Sorption properties of brown coal processing products. *Chem. Chem. Technol.* 2024, vol. 18, no. 4, pp. 493–501. <https://doi.org/10.23939/chcht18.04.493>
2. Vorres K. S. *Lignite and Brown Coal*. In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons Inc, 2010. 29 p. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1209071422151818.a01>
3. Світлий Ю. Г., Круть О. А., Білецький В. С. Вітчизняний досвід переробки бурого вугілля на водовугільне паливо // *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2013. Т. 2. № 2. С. 5–10. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/ETRS_2013_2_3
4. Білецький В. С. Вугілля буре // Велика українська енциклопедія. URL: https://vue.gov.ua/Вугілля_буре (дата звернення: 03.03.2025).
5. Belov O., Shustov O., Adamchuk A., Hladun O. Complex Processing of Brown Coal in Ukraine: History, Experience, Practice, Prospects // *Solid State Phenomena*. 2018. Vol. 277. P. 251–268. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.277.251>
6. Смирнов В. О., Сергеев П. В., Білецький В. С. Технологія збагачення вугілля: навч. посібник / Дон. нац. техн. ун-т. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2011. – 474 с.
7. Сініцина А. О., Карножицький П. П. Буре вугілля – сировина для отримання водорозчинних сорбентів // *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2023. Т. 3. С. 67–77. <https://doi.org/10.20998/2078-5364.2023.3.06>

8. Яшук В. У., Корецький А. П., Ковбасенко Р. В., Дмитрієв О. П., Ковбасенко В. М. Гумінові речовини – безпечні регулятори екосистем. Київ: Національна академія аграрних наук України, 2016. 89 с.
9. Maffia A., Oliva M., Marra F., Mallamaci C., Nardi S., Muscolo, A. Humic Substances: Bridging Ecology and Agriculture for a Greener Future. *Agronomy* 2025, vol. 15, no. 2, p. 410. doi: <https://doi.org/10.3390/agronomy15020410>
10. Shah M., Rodriguez-Couto S., Kumar V. *New Trends in Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater*. 1st Edition. Netherlands: Elsevier, 2021. 748 p. <http://dx.doi.org/10.1016/C2019-0-04585-2>
11. Lebedev V., Miroshnichenko D., Vytrykush N., Pyshyev S., Masikeyvych A., Filenko O., Tsereniuk O., Lysenko L. Novel biodegradable polymers modified by humic acids. *Mater. Chem. Phys.* 2023, vol. 313, p. 128778. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128778>
12. Miroshnichenko D., Lebedeva K., Cherkashina A., Lebedev V., Tsereniuk O., Krygina N. Study of hybrid modification with humic acids of environmentally safe biodegradable hydrogel films based on hydroxypropyl methylcellulose. *C.* 2022, vol. 8, no. 4, p. 71. doi: 10.3390/c8040071
13. Mahler C. F., Svierzoski N. D. S., Bernardino C. A. *Chemical Characteristics of Humic Substances in Nature*. In Humic Substances. IntechOpen, 2021; pp. 139–153. <https://doi.org/110.5772/intechopen.97414>
14. Tipping E. *Cation binding by humic substances*. Cambridge Environmental Chemistry Series. No. 11. UK: Cambridge University Press, 2004. 434 p.
15. Плетень В. В. Гумати – новий метод у регулюванні продуктивності // Наукові записки ЦНТУ. 2018. № 23. С. 164–168.
16. Рильський О. Ф., Петруша Ю. Ю., Домбровський К. О., Охріменко С. Г. Вплив гумінових та фульвових кислот на живі організми та перспективи їх застосування в сільському господарстві, медицині та ветеринарії // Агроекологічний журнал. 2023. № 3. С. 143–153. <https://doi.org/10.33730/2077-4893.3.2023.287774>
17. Трохименко Г., Кібаров О. Роль фульвових та гумінових кислот у процесах біодеградації залишків гербіцидів у ґрунті. В: Матеріали XXIII Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (7 грудня 2023 р., м. Київ). Київ, 2023. С. 57–59. <https://doi.org/10.20535/EHS2710-3315.2023.290912>
18. Kravchenko O., Miroshnichenko D., Karnozhytskyi P.P., Homan V., Karnozhytskyi P.V. (2024). Intensifying the process of extraction of humic acids from brown coal by using the hydrocavitation activation methodology. *International Journal of Energy for a Clean Environment*. Available online 19 September 2024. <https://doi.org/10.1615/InterJEnrCleanEnv.2024053521>
19. Desikan R., Thangavelu K., Uthandi S. Hydrodynamic Cavitation – A Promising Technology for Biomass Pretreatment. *International Journal of Environmental Sciences & Natural Resources* 2019, vol. 19, no. 2, 556015. <https://doi.org/10.19080/IJESNR.2019.19.556015>
20. Bis M., Montusiewicz A., Ozonik J., Pasieczna-Patkowska, S. Application of hydrodynamic cavitation to improve the biodegradability of mature landfill leachate. *Ultrasonics Sonochemistry* 2015, vol. 26, pp. 378–387. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.03.003>
21. Lebiocika M. Application of hydrodynamic cavitation to improve the biodegradability of municipal wastewater. *Journal of Ecological Engineering*. 2020, vol. 21, no. 6, pp. 155–160. <https://doi.org/10.12911/22998993/123163>
22. Кравченко О. В., Суворова І. Г., Гоман В. А., Мусієнко Е. Ю., Даниленко А. М. Комплекс для проведення досліджень процесів виробництва, підготовки і зжигання нових видів композиційних палив // *Modern Science: Researches, Ideas, Results, Technologies*. 2013. Т. 4, № SI.1. С. 150–160. URL: <https://chiffa.org/JournalEngine/engine/index.php/msj/article/view/323>
23. Han H., Liu A., Wang H. Effect of hydrodynamic cavitation assistance on different stages of coal flotation. *Minerals*. 2020, vol. 10, no. 3, pp. 221. <https://doi.org/10.3390/min10030221>
24. Nedbailo A., Ivanytsky G., Tselen B.Y., Radchenko N., Gozhenko L., Shchepkin V. Application of a pulsating dispersor as a hydrodynamic cavitation reactor for preparation of coal water fuel. *Thermophysics and Thermal Power Engineering*. 2023, vol. 45, no. 1, pp. 28–34. <https://doi.org/10.31472/ttpe.1.2023.4>
25. Kravchenko O., Suworova I., Baranov I., Goman V. Hydrocavitation activation in the technologies of production and combustion of composite fuels. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies* 2017, vol. 4(5(88)), pp. 33–42. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.108805>
26. Suworova I., Kravchenko O., Goman V., Baranov I. Criteria for Assessing the Energy-Ecological Effectiveness of using the Sludge of Waste Treatment Plants as Components of Liquid Composite Fuels. *European Journal of Sustainable Development* 2020, vol. 9(4), pp. 328–336. <https://doi.org/10.14207/ejsd.2020.v9n4p328>

References (transliterated)

1. Melnikov A., Miroshnichenko D., Karnozhytskyi P.P., Karnozhytskyi P.V. Sorption properties of brown coal processing products. *Chem. Chem. Technol.* 2024, vol. 18, no. 4, pp. 493–501. <https://doi.org/10.23939/chcht18.04.493>
2. Vorres K. S. *Lignite and Brown Coal*. In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons Inc, 2010. 29 p. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1209071422151818.a01>
3. Svitlitskiy Yu. G., Krut O. A., Bileckij V. S. Vitchiznyanij dosvid pererobki burogo vugillya na vodovugilne palivo // *Energotehnologii i resursosbezhenie*. 2013. T. 2. № 2. С. 5–10. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/ETRS_2013_2_3
4. Bileckij V. S. Vugillya bure // *Velika ukrayinska encyklopediya*. URL: https://vue.gov.ua/Vugillya_bure (data zvernennya: 03.03.2025).
5. Belov O., Shustov O., Adamchuk A., Hladun O. Complex Processing of Brown Coal in Ukraine: History, Experience, Practice, Prospects // *Solid State Phenomena*. 2018. Vol. 277. P. 251–268. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.277.251>
6. Smirnov V. O., Sergiyev P. V., Bileckij V. S. Tehnologiya zbagachennya vugillya: navch. posibnik / Don. nac. tehn. un-t. – Doneck: Shidnij vidavnicij dim, 2011. – 474 s.
7. Sinicina A. O., Karnozhickij P. P. Bure vugillya – sirovina dlya otrimannya vodorozhchinnih sorbentiv // *Integrovani tehnologiyi ta energozbezheniya*. 2023. T. 3. S. 67–77. <https://doi.org/10.20998/2078-5364.2023.3.06>
8. Yashuk V. U., Koreckij A. P., Kovbasenko R. V., Dmitriyev O. P., Kovbasenko V. M. Guminovi rehovini – bezpechni regulatori ekosistem. Kyiv: Nacionalna akademiya agrarnih nauk Ukraini, 2016. 89 s.
9. Maffia A., Oliva M., Marra F., Mallamaci C., Nardi S., Muscolo, A. Humic Substances: Bridging Ecology and Agriculture for a Greener Future. *Agronomy* 2025, vol. 15, no. 2, p. 410. doi: <https://doi.org/10.3390/agronomy15020410>
10. Shah M., Rodriguez-Couto S., Kumar V. *New Trends in Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater*. 1st Edition. Netherlands: Elsevier, 2021. 748 p. <http://dx.doi.org/10.1016/C2019-0-04585-2>
11. Lebedev V., Miroshnichenko D., Vytrykush N., Pyshyev S., Masikeyvych A., Filenko O., Tsereniuk O., Lysenko L. Novel biodegradable polymers modified by humic acids. *Mater. Chem. Phys.* 2023, vol. 313, p. 128778. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128778>
12. Miroshnichenko D., Lebedeva K., Cherkashina A., Lebedev V., Tsereniuk O., Krygina N. Study of hybrid modification with humic acids of environmentally safe biodegradable hydrogel films based on hydroxypropyl methylcellulose. *C.* 2022, vol. 8, no. 4, p. 71. doi: 10.3390/c8040071
13. Mahler C. F., Svierzoski N. D. S., Bernardino C. A. *Chemical Characteristics of Humic Substances in Nature*. In Humic Substances. IntechOpen, 2021; pp. 139–153. <https://doi.org/110.5772/intechopen.97414>
14. Tipping E. *Cation binding by humic substances*. Cambridge Environmental Chemistry Series. No. 11. UK: Cambridge University Press, 2004. 434 p.
15. Pleten V. V. Gumaty – novij metod u reguluvanni produktivnosti // *Naukovi zapiski CNTU*. 2018. № 23. S. 164–168.
16. Riiskij O. F., Petruscha Yu. Yu., Dombrovskij K. O., Ohrimenko S. G. Vpliv guminovih ta fulvovih kislot na zhivi organizmi ta perspektivi yih zastosuvannya v silskomu gospodarstvi, medicini ta

- veterinariyi // Agroekologichnij zhurnal. 2023. № 3. S. 143–153. <https://doi.org/10.33730/2077-4893.3.2023.287774>
17. Trohimenko G., Kibarov O. Rol fulvovih ta guminovih kislot u procesah biodegradaciyi zalishkiv gerbicidev u grunti. V: Materiali XXIII Mizhnarodnoyi naukovopraktichnoyi konferenciyi «Ekologiya. Lyudina. Suspilstvo» (7 grudnya 2023 r., m. Kiyiv). Kiyiv, 2023. S. 57–59. <https://doi.org/10.20535/EHS2710-3315.2023.29091218>.
 18. Kravchenko O., Miroshnychenko D., Karnozhytskyi P.P., Homan V., Karnozhytskyi P.V. (2024). Intensifying the process of extraction of humic acids from brown coal by using the hydrocavitation activation methodology. International Journal of Energy for a Clean Environment. Available online 19 September 2024. <https://doi.org/10.1615/InterJEnerCleanEnv.2024053521>
 19. Desikan R., Thangavelu K., Uthandi S. Hydrodynamic Cavitation – A Promising Technology for Biomass Pretreatment. *International Journal of Environmental Sciences & Natural Resources* 2019, vol. 19, no. 2, 556015. <https://doi.org/10.19080/IJESNR.2019.19.556015>
 20. Bis M., Montusiewicz A., Ozonек J., Pasieczna-Patkowska, S. Application of hydrodynamic cavitation to improve the biodegradability of mature landfill leachate. *Ultrasonics Sonochemistry* 2015, vol. 26, pp. 378–387. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.03.003>
 21. Lebiocka M. Application of hydrodynamic cavitation to improve the biodegradability of municipal wastewater. *Journal of Ecological Engineering*. 2020, vol. 21, no. 6, pp. 155–160. <https://doi.org/10.12911/22998993/123163>
 22. Kravchenko O. V., Suvorova I. G., Goman V. A., Musienko E. Yu., Danilenko A. M. Kompleks dlya provedeniya issledovaniy processov proizvodstva, podgotovki i szhiganiya novykh vidov kompozicionnykh topliv // Modern Science: Researches, Ideas, Results, Technologies. 2013. T. 4, № SI.1. S. 150–160. URL: <https://chiffa.org/JournalEngine/engine/index.php/msj/article/view/323>
 23. Han H., Liu A., Wang H. Effect of hydrodynamic cavitation assistance on different stages of coal flotation. *Minerals*. 2020, vol. 10, no. 3, pp. 221. <https://doi.org/10.3390/min10030221>
 24. Nedbailo A., Ivanytsky G., Tselen B.Y., Radchenko N., Gozhenko L., Shchepkin V. Application of a pulsating dispersor as a hydrodynamic cavitation reactor for preparation of coal water fuel. *Thermophysics and Thermal Power Engineering*. 2023, vol. 45, no. 1, pp. 28–34. <https://doi.org/10.31472/tpe.1.2023.4>
 25. Kravchenko O., Suvorova I., Baranov I., Goman V. Hydrocavitation activation in the technologies of production and combustion of composite fuels. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies* 2017, vol. 4(5(88)), pp. 33–42. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.108805>
 26. Suvorova I., Kravchenko O., Goman V., Baranov I. Criteria for Assessing the Energy-Ecological Effectiveness of using the Sludge of Waste Treatment Plants as Components of Liquid Composite Fuels. *European Journal of Sustainable Development* 2020, vol. 9(4), pp. 328–336. <https://doi.org/10.14207/ejsd.2020.v9n4p328>

Відомості про авторів / About the Authors

Карножицький Павло Павлович (Karnozhytskyi Pavlo) – аспірант кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4740-1971>; e-mail: pavlokarnoenv@gmail.com

Мірошніченко Денис Вікторович (Miroshnichenko Denis) – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6335-8742>; e-mail: dvmir79@gmail.com

Карножицький Павло Володимирович (Karnozhytskyi Pavlo) – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6019-8432>; e-mail: lab.vtii@gmail.com

Руднева Катерина Євгенівна (Rudneva Kateryna) – старший судовий експерт, Національний науковий центр «Інститут судових експертиз ім. Засл. проф. М.С. Бокаріуса», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7676-749X>; e-mail: rudneva770@ukr.net

А. О. ШКОП, С. С. КУЛІНІЧ, А. С. БОСЮК, О. В. ШЕСТОПАЛОВ, Д. І. НЕЧИПОРЕНКО

ДОСЛІДЖЕННЯ СПОСОБІВ ЗНЕЗАЛІЗНЕННЯ ВОДИ. ПЕРСПЕКТИВИ ТА ПРАКТИЧНИЙ АСПЕКТ

У статті розглянуто дослідження способів знезалізнення води, що є актуальним завданням у галузі водопідготовки, оскільки підвищена концентрація заліза у воді призводить до її непридатності для пиття та використання в промисловості. Актуальність теми обумовлена необхідністю покращення якості води, що використовується у виробничих процесах, та зменшення її негативного впливу на навколишнє середовище. Одним із основних етапів процесу очищення води є аерація, що сприяє окисленню двовалентного заліза (Fe^{2+}) до тривалентного (Fe^{3+}), що в свою чергу змінює колір води на більш виражений жовтий. Вода після аерації набуває специфічних характеристик, таких як зміна рН, що є важливим фактором для подальших стадій очищення. Зокрема, рН змінюється з 5,92 до 7,72, що є свідченням утворення гідроксиду заліза тривалентного та часткової декарбонізації води. У роботі проаналізовано декілька варіантів застосування різних реагентів. Один з варіантів включає використання гашеного вапна ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) і сірчанокислого алюмінію ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) для коагуляції, що забезпечує утворення осаду і освітлення води, а також підвищення швидкості осадження (до 2,7 мм/с). Інший варіант передбачає використання хлориду заліза (FeCl_3), який ефективно утворює пластівці, що агрегуються за допомогою неіоногенного біофлокулянту. Дослідження показали, що поєднання коагулянтів та флокулянтів забезпечує більш ефективне очищення води, проте можуть виникати проблеми з неповним видаленням іонів заліза та необхідністю додаткових фільтраційних процесів. У разі перевитрати флокулянтів може виникнути ризик підвищення залишкових концентрацій реагентів у воді, що небезпечно для здоров'я людини. Для усунення цих проблем було запропоновано використання вапна після коагулянтів для підвищення рН до оптимальних значень для флокуляції та зменшення концентрації сульфат-іонів. З огляду на практичні аспекти застосування методів очищення води, запропоновано використання безперервної схеми знезалізнення, що включає тонкошаровий відстійник для ефективного відділення агрегатів пластівців від очищеної води. Тонкошарові відстійники показали високу ефективність очищення завдяки інтенсифікації процесу відстоювання. Використання таких відстійників в реконструкції існуючих очистних споруд дозволяє значно покращити якісно-кількісні показники їх роботи.

Ключові слова: знезалізнення води, тонкошаровий відстійник, згущений осад, касетна конструкція, флокуляція, коагуляція, очищення води, екологія.

A. O. SHKOP, S. S. KULINICH, A. S. BOSIUK, O. V. SHESTOPALOV, D. I. NECHYPORENKO

RESEARCH OF WATER DEIRONING METHODS. PROSPECTS AND PRACTICAL ASPECTS

The article discusses the study of water deironing methods, which is an urgent task in the field of water treatment, since the increased concentration of iron in water makes it unsuitable for drinking and industrial use. The relevance of the topic is due to the need to improve the quality of water used in production processes and reduce its negative impact on the environment. One of the main stages of the water treatment process is aeration, which promotes the oxidation of ferrous iron (Fe^{2+}) to trivalent iron (Fe^{3+}), which in turn changes the color of the water to a more pronounced yellow. After aeration, water acquires specific characteristics, such as a change in pH, which is an important factor for further purification stages. In particular, the pH changes from 5.92 to 7.72, which is evidence of the formation of trivalent iron hydroxide and partial decarbonization of water. The paper analyzes several options for using different reagents. One of the options includes the use of slaked lime ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) and aluminum sulfate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) for coagulation, which ensures the formation of sediment and clarification of water, as well as an increase in the sedimentation rate (up to 2.7 mm/s). Another option involves the use of ferric chloride (FeCl_3), which effectively forms flakes that aggregate with the help of a non-ionic bioflocculant. Studies have shown that the combination of coagulants and flocculants provides more effective water treatment, but there may be problems with incomplete removal of iron ions and the need for additional filtration processes. If flocculants are overused, there may be a risk of increased residual concentrations of reagents in the water, which is dangerous to human health. To eliminate these problems, it was proposed to use lime after coagulants to increase the pH to optimal values for flocculation and reduce the concentration of sulfate ions. Taking into account the practical aspects of the application of water treatment methods, it is proposed to use a continuous deferrization scheme, including a thin-layer settler for the effective separation of flake aggregates from treated water. Thin-layer sedimentation tanks have shown high treatment efficiency due to the intensification of the sedimentation process. The use of such settling tanks in the reconstruction of existing treatment facilities can significantly improve the qualitative and quantitative indicators of their operation.

Keywords: water deferrization, thin-layer settler, thickened sludge, cassette design, flocculation, coagulation, water treatment, ecology.

Вступ. У глибинних свердловинних водах концентрація заліза часом буває найвищою. У підземних водах з малими значеннями рН і з низьким вмістом розчиненого кисню може спостерігатися концентрація заліза до кількох десятків міліграмів в 1 л. В районах же залягання сульфатних руд і зонах молодого вулканізму концентрації заліза може досягати сотень міліграмів на літр.

Залізо переважно присутнє у двовалентному стані, зазвичай у вигляді розчиненого бікарбонату – $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. Зустрічаються також карбонатна (FeCO_3), сульфатна (FeSO_4) і сульфідна (FeS) форми розчинених сполук двовалентного заліза. У тривалентному стані розчинене залізо зустрічається

вкрай рідко у вигляді сульфатів ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) або розчинних органічних комплексів.

Окислення двовалентного заліза (Fe^{2+}) киснем, що міститься у воді, відбувається повільно. Його швидкість залежить від величини рН середовища і досягає прийнятної для практичних цілей при значенні рН > 8. Для прикладу, в замкнутій системі (без доступу повітря) двовалентне залізо (Fe^{2+}) повністю окислюється близько 24 годин, а у відкритій системі протягом 4-6 годин. Тому для інтенсифікації процесу окислення заліза вдаються до підлужування води, її перемішування, аерації, обробки хлором або будь-яким іншим окислювачем. Цю стадію можна назвати стадією попередньої підготовки води для знезалізнення.

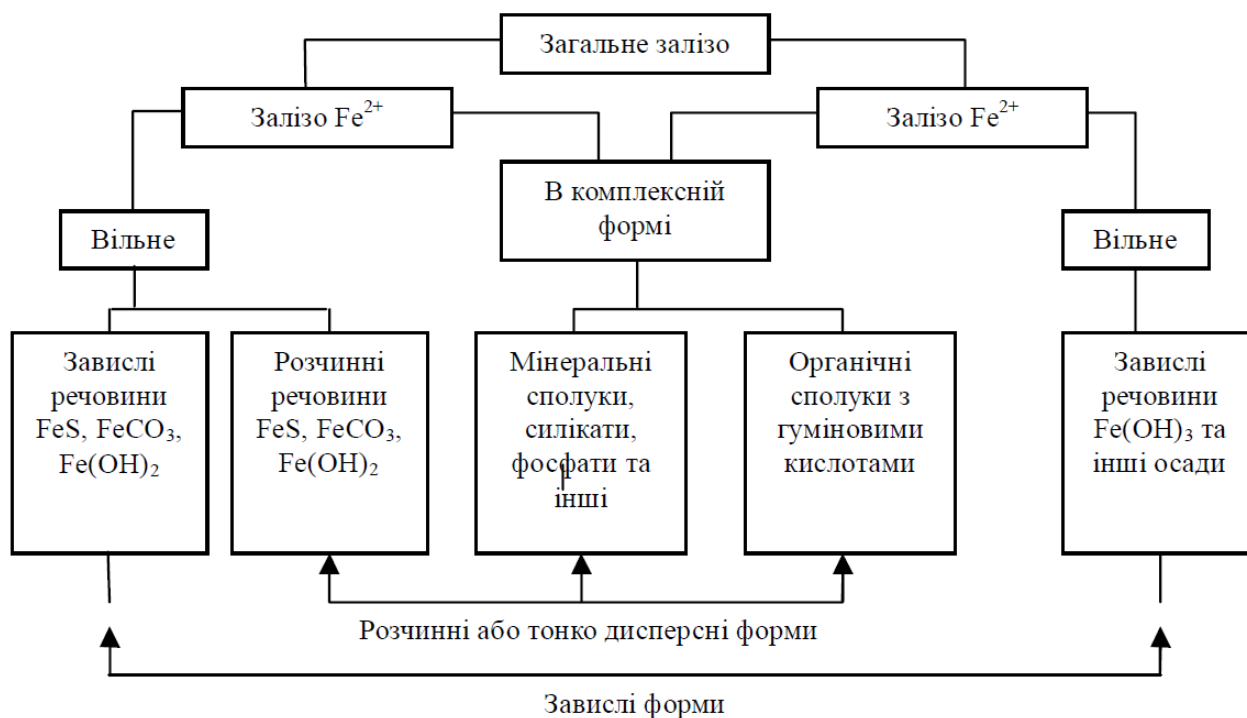


Рис. 1 – Різновиди заліза у поверхневих і підземних водах

Аналіз літератури. Автори [1] досліджували проблему охорони водних ресурсів та впливу забруднюючих речовин, що потрапляють у поверхневі та підземні води внаслідок господарської діяльності. Зокрема, унаслідок видобутку залізної руди відкритим і закритим способами утворюється значна кількість кар'єрних вод, збагачених сполуками заліза, нафтопродуктами, сульфатами, хлоридами та завислими частками, що потребують ефективних методів очищення. У роботі [2] розглянуто підходи до знезалізнання високомінералізованих вод із одночасним зменшенням жорсткості. Більше половини експлуатаційних запасів підземних вод в Україні містять підвищену концентрацію заліза. Надлишковий вміст заліза у воді викликає ряд негативних наслідків, зокрема, надає їй металевий присмак, спричиняє каламутність, зміну кольору, появу неприємного запаху, а також призводить до заростання водорозподільних мереж. У промисловості така вода є непридатною для використання, що створює проблеми в паперовій, текстильній, харчовій, хімічній та інших галузях. Крім того, залізовмісні колоїдні сполуки можуть сорбувати важкі метали та радіонукліди, що становить загрозу для здоров'я людини. Норма вмісту заліза у воді, згідно ДСанПіН 2.2.4-171.10 «Гігієнічні вимоги до води питної призначеної для споживання людиною» – для водопровідної питної води не більше 0,2-1,0 мг/л, з колодязів та каптажів не більше 1,0 мг/л та для фасованої, з пунктів розливу та бюветів – не більше 0,2 мг/л [3].

Залізо існує у воді як у розчиненому, так і в колоїдному або завислому станах (рис. 1). Джерелом заліза в артезіанських водах є природні процеси розчинення залізовмісних мінералів. У підземних водах, де вміст кисню обмежений, залізо здебільшого присутнє у вигляді двовалентних сполук, таких як гідрокарбонат заліза (II) та сульфат заліза (II). За наявності кисню Fe^{2+} поступово окислюється до Fe^{3+} , який утворює нерозчинні гідроксиди заліза, що випадають в осад. Цей процес відіграє ключову роль у природному самоочищенні вод, а також є основою багатьох методів знезалізнання [4].

У підземних водах залізо переважно міститься у формі бікарбонату двовалентного заліза. Якщо водоносний горизонт отримує підживлення від річкових або болотних вод, можливе утворення органічних комплексів заліза. При значеннях $\text{pH} > 4,5$ залізо (II) поступово окислюється до залізо (III) і осаджується у вигляді гідроксиду заліза, причому ефективність цього процесу зростає зі збільшенням рівня pH . Осадження є найпростішим і найпоширенішим способом виділення грубих домішок зі стічних вод, які під дією сили тяжіння осідають на дно відстійника або спливають на його поверхню [5].

Досвід експлуатації більшості станцій знезалізнання вод свідчить, що залишкова концентрація заліза у воді після чотирьох годин відстоювання становить 20-50 мг/л [6].

Для видалення заліза з води використовують як реагентні, так і безреагентні методи [7]. Вибір

конкретного методу знезалізнення залежить від кількості та форми існування заліза, складу води та потужності водоочисної станції.

До існуючих методів знезалізнення води відносяться: окислення за допомогою хімічних реагентів (сполуки озону, хлору, перманганату калію, перекису водню) [8, 9], каталітичне окислення з використанням фільтрувальних матеріалів [10, 11], мембранні методи та іонний обмін.

У процесі знезалізнення води гідроліз іонів заліза є небажаним, оскільки нерозчинні у воді гідроксиди заліза (II) та заліза (III) можуть спричиняти отруєння іоніту та блокування його пор [12]. Присутність нерозчинних сполук заліза у воді може спричинити шлунково-кишкові розлади та зміну органолептичних властивостей води, що впливає на її санітарно-гігієнічну якість. Також, може спричинити розвиток різних захворювань, оскільки залізо накопичується в органах і тканинах, таких як суглоби, печінка, ендокринні залози та серце, досягаючи токсичних концентрацій.

Тому, для ефективного знезалізнення води необхідно враховувати не лише технологічні аспекти процесу, а також його вплив на здоров'я людини. Високий вміст нерозчинних сполук заліза може спричинити шлунково-кишкові розлади та накопичення металу в органах, що зумовлює необхідність застосування ефективних методів очищення. У промислових підприємствах ця проблема вирішується шляхом використання таких технологій знезалізнення:

1. *При вмісту заліза до 3 мг/л і продуктивності до 1000 м³/добу* застосовується метод фільтрування на каркасних фільтрах. Суть методу полягає в тому, що б перевести залізо (II) в залізо (III), яке осідає на намівному патроні. В процесі фільтрування на самому початку вирішальну роль відіграє відмінність у зарядах керамічного патрона, іонів заліза (II) і пластівців заліза (III).

На початку процесу йде наростання шару гідроксиду заліза на патроні фільтра, при цьому відбуваються як хімічні, так і фізичні процеси. Поступове закупорювання пор фільтрувальної перегородки характеризується досягненням певного співвідношення об'єму твердих частинок, затриманих у порах, до об'єму самих пор. При повному закупорюванні закінчується перша стадія процесу і починається друга – утворення початкового шару осаду. На цьому етапі завершується процес зарядки фільтра і починається фільтрування з метою знезалізнення води.

2. *При вмісту заліза до 5 мг/л* можна застосовувати метод «сухої фільтрації». Суть методу полягає в тому, щоб фільтрувати повітряно-водяну емульсію через незатоплене зернисте завантаження шляхом утворення в ньому вакууму або шляхом нагнітання великих кількостей повітря з подальшим відсмоктуванням з піддонного простору.

Особливістю процесу є утворення дегідратованої

плівки на зернах завантаження (пісок, керамзит, антрацит, вініпласт, полістирол, поліметилметакрилат та ін.), яка складається з магнетиту, сидериту, гетиту і гематиту. Ці сполуки характеризуються щільною структурою і об'ємом у 4-5 рази меншим, ніж об'єм плівки з гідроксиду заліза.

3. *При вмісту заліза від 5 до 10 мг/л* слід застосовувати метод спрощеної аерації з одноступінчастим фільтруванням. При цьому методі передбачається як напірний, так і безнапірний варіант фільтрування, залежно від необхідної продуктивності. Метод ґрунтується на тому самому принципі знезалізнення, що й метод «сухої фільтрації» – на зернистій поверхні утворюється каталітична плівка з іонів та оксидів дво- і тривалентного заліза. Процес знезалізнення з утворенням плівки є гетерогенним автокаталітичним процесом, в результаті якого забезпечується безперервне оновлення плівки як каталізатора безпосередньо під час роботи фільтра.

4. *При вмісту заліза від 10 до 20 мг/л* застосовується метод аерації з двоступеневим фільтруванням. Сутність процесу аналогічна вищеописаній. На поверхні завантаження утворюється мономолекулярний шар, що складається з кульових молекул гідроксиду заліза та інших сполук, як заліза (III), так і заліза (II).

Внаслідок своєї гарної адсорбційної здатності, високої питомої поверхні і наявності великої кількості зв'язаної води (до 20%), така плівка являє собою дуже сильний адсорбент губчастої структури. Одночасно плівка є каталізатором окислення заліза (II), що надходить у завантаження.

В свою чергу, присутність у воді таких речовин, як аміак, сірководень, вільна вуглекислота, колоїдна кремнієва кислота, є «отрутами» для адсорбційної структури. Внаслідок того, що молекули цих речовин мають по парі вільних електронів, вони можуть брати участь в утворенні ковалентних зв'язків із поверхнею каталізатора, що за значних концентрацій цих сполук знижує активність поверхні.

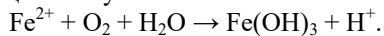
5. *При концентрації від 20 до 30 мг/л* – рекомендується метод із використанням вакуумно-ежекційних апаратів. Проходячи через повітря, залізо (II) окислюється, переходячи в окисне залізо з утворенням колоїду гідроксиду заліза, що коагулюється за pH = 6,8...7 і виділяється в осад у вигляді бурих пластівців.

Таким чином, загалом, традиційні методи знезалізнення води ґрунтуються на окисненні двовалентного заліза киснем повітря (аерація) та сильними окиснювачами (хлор, перманганат калію, перекис водню, озон) до тривалентного стану, з утворенням нерозчинного гідроксиду заліза (III), який згодом видаляється відстоюванням, з додаванням коагулянтів та флокулянтів або фільтрацією.

В процесі аерації кисень повітря окислює двовалентне залізо, при цьому з води видаляється вуглекислота, що прискорює процес окиснення і подальший гідроліз з утворенням гідроксиду заліза.

У процесі окислення на 1 мг Fe^{2+} витрачається 0,143 мг кисню (O_2), збільшується вміст вільної вуглекислоти (CO_2) на 1,6 мг/л, а лужність знижується на 0,036 ммоль/л.

Цей процес описується таким чином:



Швидкість цієї реакції в звичайних умовах невелика – час окислення киснем повітря двовалентного заліза в тривалентний стан буде близько сорока хвилин. У лужному середовищі хімічна рівновага в зазначеній вище реакції ще більше зміщується праворуч, зростає і швидкість реакції окислення завдяки видаленню з реагентного середовища іонів водню під час утворення з гідроксильними іонами молекул води. Тому за високих значень рН (> 8,0) основною формою існування заліза у воді є нерозчинний гідроксид заліза (III) – $\text{Fe}(\text{OH})_3$, який перебуває в суспендованій колоїдній формі.

Присутність у воді солей міді, а також контакт води з осадом $\text{Fe}(\text{OH})_3$, який випав раніше, каталітично прискорюють процес окислення Fe^{2+} до Fe^{3+} .

Залежно від умов (значення рН, температура, наявність у воді окислювачів або відновників, їхня концентрація) окислення може передувати гідролізу, йти паралельно з ним або окисленню може піддаватися продукт гідролізу двовалентного заліза $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Окислення заліза аерацією може проводитися наступними методами: фонтануванням (так звані бризкальні установки); душуванням, за допомогою інжектора, ежектора або компресора; барботацією (введенням стислого повітря в трубу).

Додавання у воду сильних окислювачів значно інтенсифікує процес окислення двовалентного заліза. Найширше для очищення води від заліза застосовується процес хлорування, що дає змогу також розв'язати проблему дезінфекції води, а найефективнішим виявляється – озонування. Внаслідок того, що, за винятком озону, інші окислювачі виявляються малоефективними щодо органічного заліза. Однак озонування є і найбільш дорогим методом, що вимагає великих витрат електроенергії. Крім того, практично завжди знезалізнення відбувається одночасно з видаленням з води марганцю, який окислюється значно важче, ніж залізо, і за більш високих значень рН. Озон (O_3) – один із найсильніших окислювачів. Одночасно зі знезараженням відбуваються процеси окислення двовалентних заліза і марганцю, знебарвлення води, а також її дезодорація і поліпшення органолептичних властивостей.

Стехіометрично можна визначити дозу озону на окислення двовалентного заліза за таким виразом:

$$\text{Доз} = 0,14 \cdot [\text{Fe}^{2+}],$$

де $[\text{Fe}^{2+}]$ – концентрація двовалентного заліза у вихідній воді, мг/л.

У звичайних умовах процес осадження колоїдних частинок гідроксиду тривалентного заліза (розмір частинок 1-3 мкм) при відстоюванні відбувається повільно. Укрупнення частинок і, отже, прискорення осадження досягають додаванням коагулянтів. Цього ж вимагає використання на очисних спорудах піщаних або антрацитових фільтрів, які не здатні затримувати дрібні частинки. Так само погано ці фільтри затримують органічне залізо.

Для видалення з води заліза, що міститься у вигляді колоїду гідроксиду заліза $\text{Fe}(\text{OH})_3$ або у вигляді колоїдальних органічних сполук, наприклад, гуматів заліза, використовують коагулювання сульфатом алюмінію або оксихлоридом алюмінію, або залізним купоросом із додаванням хлору чи гіпохлориту натрію.

Як наповнювачі для фільтрів здебільшого використовують пісок, антрацит, сульфовугілля, керамзит, піролюзит, а також матеріали для фільтрів, оброблені каталізатором, який прискорює процес окиснення двовалентного заліза в тривалентне. Останнім часом дедалі більшого поширення набувають наповнювачі з каталітичними властивостями: Manganese Green Sand (MGS), Birm, MTM, МЖФ, тощо.

Робочий режим і обладнання для освітлення і коагуляції вихідної води обирають з огляду на характер і рівень вмісту забруднень. При цьому якщо необхідно одночасно підвищити лужність води і знизити її солеміст, процеси, що розглядаються, поєднують з вапнуванням.

Процес коагуляції досить складний і немає строгих стехіометричних співвідношень між дозою коагулянту та кількістю розчинених колоїдних речовин у вихідній воді. Тому дозу визначають методом пробного коагулювання.

В якості коагулянтів застосовують:

- сульфат алюмінію (глинозем)

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ при рН води 6,5-7,5;

- сульфат заліза (залізний купорос)

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при рН води 4-10;

- хлорне залізо $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для води з рН = 4-10.

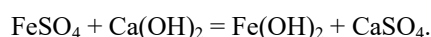
Для інтенсифікації процесу коагуляції у воду додатково вводять флокулянти (найпоширеніший з них поліакриламід). Флокулянти сприяють укрупненню осаду і прискорюють процес злипання колоїдних і зважених часток, що осідають.

Спрощена аерація. Метод заснований на здатності води, що містить двовалентне залізо і розчинений кисень, під час фільтрування через зернистий шар виділяти залізо на поверхні зерен завантаження, утворюючи каталітичну плівку з іонів і гідроксидів дво- і тривалентного заліза. Плівка активно інтенсифікує процес окислення і виділення сполук заліза з води.

Під час надходження у фільтр перших порцій води, що очищається, на початку процесу знезалізнення на поверхні наповнювача формується

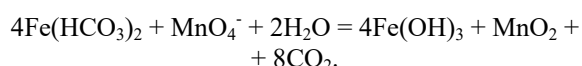
мономолекулярний шар сполук заліза (фізична адсорбція). Поверхневий шар хімічно активніший, ніж чистий наповнювач, що прискорює процес осадження заліза. Значення істинної поверхні плівки сполук заліза понад 200 м²/г, що визначає її властивості як сильного адсорбенту губчастої структури. Ця плівка одночасно служить катализатором окислення двовалентного заліза. Потрібно зазначити: низка домішок в очищуваній воді, таких як сірководень, вільна вуглекислота, колоїдна кремнієва кислота, аміак, помітно погіршують каталітичні властивості плівки.

За наявності заліза у воді у вигляді сульфату FeSO₄ аерація води не дає змоги провести її знезалізнєння: під час гідролізу розчиненої солі заліза утворюється кислота, яка знижує рН води до менш ніж 6,8, при цьому процес гідролізу майже припиняється. Для видалення з води кислоти потрібне її вапнування з осадженням погано розчинного гіпсу CaSO₄:



Після вапнування потрібні відстоювання і фільтрування води.

При обробці води перманганатом калію реакція окислення заліза з подальшим гідролізом протікає за наступним рівнянням:



За даним рівнянням на окислення 1 мг Fe²⁺ витрачається 0,71 мг (практично 1 мг) перманганату калію, а лужність води зменшується на 0,036 ммоль/л. СНіП 2.04.02-84* визначає розрахункову дозу перманганату калію (у перерахунку на 100%, мг/л) для окиснення заліза і марганцю за допомогою такого виразу:

$$\text{ДК}_{\text{MnO}_4} = [\text{Fe}^{2+}] + 2[\text{Mn}^{2+}],$$

де [Fe²⁺] – концентрація двовалентного заліза у вихідній воді, мг/л; [Mn²⁺] – концентрація двовалентного марганцю у вихідній воді, мг/л.

Для приготування робочих розчинів слід керуватися даними щодо розчинності перманганату калію у воді:

- за температури 20°C – 6,34 г KMnO₄ на 100 г води;

- за температури 60°C – 22,2 г KMnO₄ на 100 г води.

При спільному введенні в оброблювану воду перманганату калію і гіпохлориту натрію дози цих реагентів (у перерахунку на 100%, мг/л) можна визначити з рівнянь:

$$\text{ДК}_{\text{MnO}_4} = 0,2[\text{Fe}^{2+}] + 2[\text{Mn}^{2+}];$$

$$\text{Д}_{\text{NaOCl}} = 0,7[\text{Fe}^{2+}].$$

Порівняння рівнянь показує: спільне введення реагентів дає змогу економити до 80% перманганату калію. Введення цього реагенту перед подачею у воду

гіпохлориту натрію руйнує органічні речовини, що вступають у реакцію з хлором. У результаті утворюються продукти з різким запахом, наприклад, феноли. Якщо введення реагентів здійснити в іншій послідовності, то перманганат калію руйнуватиме утворені хлорпродукти.

Метою дослідження була розробка методу очищення води підземного джерела від іонів заліза. Для досягнення зазначеної мети в роботі необхідно було виконати такі завдання:

- проаналізувати особливості методів видалення заліза з води;
- провести лабораторні дослідження впливу коагулянтів і флокулянтів на видалення заліза;
- розробити безперервну схему очищення та знезалізнєння води.

Методика дослідження проби стічної води

Для досліджень було отримано пробу води зі свердловини із вмістом заліза 16,2 мг/л. З метою очищення води від сполук заліза був проведений підбір реагентів (коагулянту і флокулянтів).

На першому етапі досліджень проводилося аерування води атмосферним повітрям протягом 5 хвилин з дозріванням у відкритій ємності протягом 30-40 хв. До і після аерування проби проводили аерацію проби, вимірювання рН і здійснювали підбір реагентів для варіантів очищення.

Як реагенти використовували коагулянти – сульфат алюмінію, хлорид заліза в концентрації 10%. В якості флокулянту використовували неіоногенний флокулянт ТФН, аніонний флокулянт А-19 і катіонний флокулянт К-7.

Результати дослідження проби води

Під час аерування води протягом 5 хвилин з подальшим дозріванням, колір проби набуває більш вираженого жовтого кольору, що свідчить про окислення двовалентного заліза до тривалентного. З плином часу утворення осаду і освітлення води не спостерігається. Це пов'язано з тим, що залізо перебуває в колоїдному стані. До аерування рН проби становить 5,92 і рН = 7,72 після. Зміна рН пов'язана як з утворенням гідроксиду заліза тривалентного під час аерування, так і з частковою декарбонізацією і видаленням розчиненого СО₂, що утворюється під час розпаду гідрокарбонатів.

Додавання флокулянтів без коагулянтів не призводить до коагулювання домішок і утворення осаду. Підбір різних поєднань введення реагентів дав задовільні результати в таких варіантах:

Варіант 1. Додавання гашеного вапна Ca(OH)₂ у кількості 400 мг/л (утворюється суспензія вапна) з подальшою коагуляцією сірчаноокислим алюмінієм Al₂(SO₄)₃ у кількості 400 мг/л та додаванням поєднання неіоногенного й аніонного флокулянтів у кількості 0,2 г/л (4 мл 0,05% розчину флокулянту на 1 літр води) призводить до випадання сфлукуюваного осаду. Середня швидкість осадження флокул $V = 2,7$

мм/с.

Однак, введення сульфату алюмінію може призвести до залишкового вмісту іонів алюмінію у воді, які можуть чинити несприятливий вплив на здоров'я людини при систематичному вживанні води.

Варіант 2. Додавання хлориду заліза в кількості

200 мг/л призводить до утворення скоагульованих пластівців (рис. 2, а), які добре агрегуються неіоногенним біофлокулянтном (рис. 2, б) у кількості 0,1 г/л (2 мл 0,05% розчину флокулянта на 1 літр води). Пластівці перебувають у зваженому стані, потім частина спливає, а частина осідає (рис. 2, в).

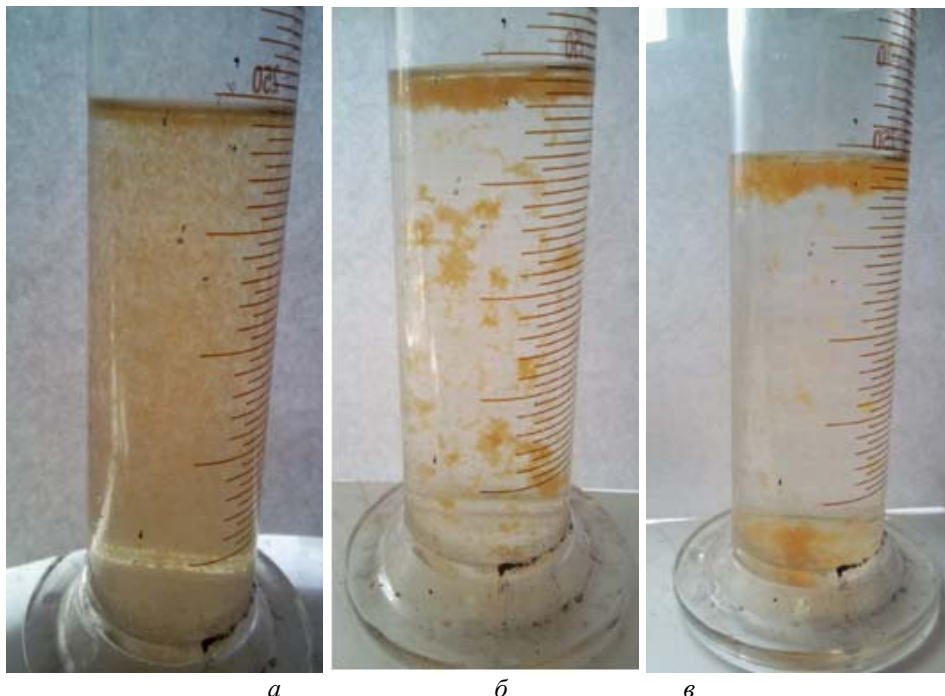


Рис. 2 – Фотографії процесу коагуляції та флокуляції аерованої проби води:

а – коагуляція в об'ємі води при введенні хлориду заліза; б – флокуляція утворених пластівців; в – результати відстоювання проби протягом години

Недоліком методу може бути неповне видалення іонів заліза за наявності сульфатів, а також він не дає змоги визначити оптимальну дозу флокулянтів. При перевитраті флокулянтів виникає ризик підвищення його залишкового вмісту вище нормативних показників для питної води. Крім того, реалізація цього способу вимагає використання фільтрувального обладнання для видалення гідроксидів заліза. У практиці знезалізнання широко використовують піщані фільтри, що пов'язано зі складністю процесу: фільтри працюють у періодичному режимі; потребують продування фільтрувального матеріалу повітрям для розпушення осаду і промивання та регенерації фільтра; додаткових відстійних споруд для осадження промивних вод з осадом і піском.

Процес повного осадження утворених агрегатів і подолання зазначених труднощів можливий у разі поєднання хлориду заліза з вапном за наступним варіантом.

Варіант 3. Після введення хлориду заліза за варіантом 2 до суміші додавали $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у кількості 300 мг/л, перемішували з біофлокулянтном у кількості

0,05 г/л (1 мл 0,05% розчину флокулянта на 1 літр води). Середня швидкість осадження флокул становила $V = 5,6$ мм/с.

Фотографії скоагульованих флокул під мікроскопом представлені на рис. 3. Після аерації починають формуватися комплекси тривалентного заліза у вигляді первинних агрегатів – дрібних завислих пластівців (рис. 3, а, б), ріст яких візуально інтенсифікується введенням коагулянту (хлорид заліза). Утворюються вторинні агрегативні структури – збільшується кількість і розмір пластівців, проте їх розшарування і відділення від води вкрай повільне (рис. 2, а, рис. 3 в, г). Введення флокулянтів утворює згустки (агрегати третього порядку – оформлені флокули) гідроксиду заліза (рис. 2, б, рис. 3 г, д) внаслідок утворення місткового зв'язку між утвореними в процесі коагуляції пластівцями.

Введення додатково частинок вапна формує досить об'ємні флокули до 10-20 мм (рис. 3, е), які повністю з'єднуються з флокулами та зв'язують тонкодисперсні частинки суспензії (рис. 3 є, ж).

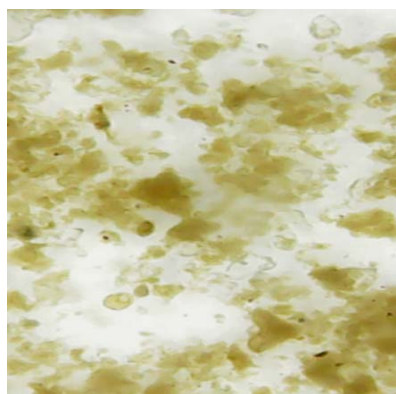
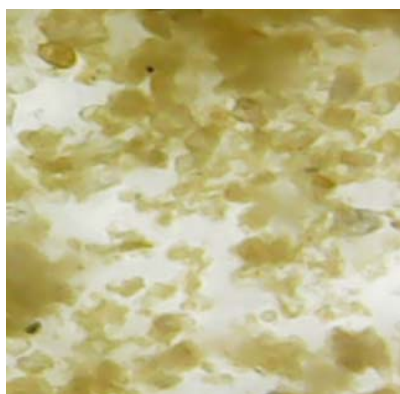
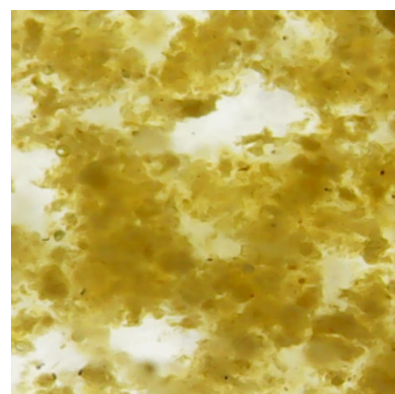
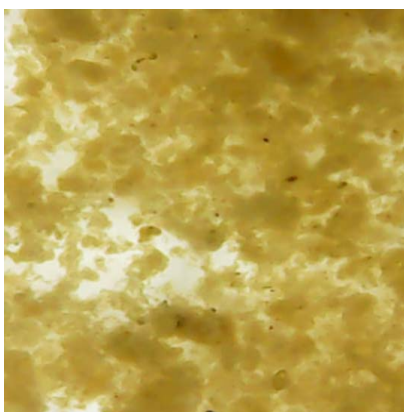
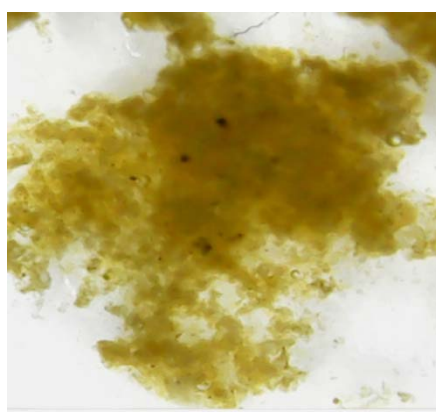
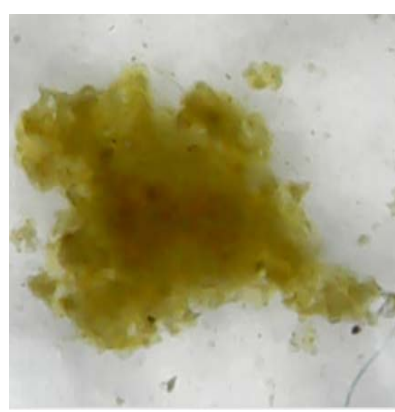
*a**б**в**г**г**д**е**є**ж*

Рис. 3 – Мікрофотографії агрегатів у разі використання коагуляції та флокуляції для знезалізнення води:
a, б – суспензія й осад після аерації; *в, г* – після введення хлориду заліза (рис. 2, *a*); *г, д* – введення флокулянту (рис. 2, *б*); *е, є, ж* – фотографії флокул за варіантом 3

Обговорення результатів

Результати експериментів показали, що використання тільки флокулянтів або коагулянтів неефективне для видалення сполук заліза, а спільне використання коагулянтів і флокулянтів не призводить до ефективного освітлення води при відстоюванні. Додавання коагулянтів підкислюють воду, що знижує ефективність біофлокулянтів. Тому використання гашеного вапна після введення коагулянту дає змогу підвищити рН до оптимальних для флокуляції умов, видалити сульфат-іони,

перевівши їх у гіпс, а також обтяжити флокули мінеральною складовою, підвищити швидкість осадження флокул, створити каркас для зневоднення осаду в центрифугах. Таким чином, запропонований метод дає змогу більш повно видалити іони заліза, а також сформувати важкі флокули, що істотно знижує витрату флокулянта. Додаткове вапнування також може мати ефекти знезараження, видалення сульфатів і солей жорсткості. Однак, слід враховувати, що процес агрегатоутворення багатofакторний і залежить від вмісту у воді катіонів та аніонів, а отже

вид, кількість та дозування реагентів має підбиратися для кожного конкретного типу води.

Аналіз методів знезалізнення і результатів експериментів, описаний вище, дає змогу рекомендувати безперервну схему знезалізнення,

очищення води і зневоднення осаду, з використання тонкошарового відстійника Ecomash VT-LS, яка наведена на рис. 4.

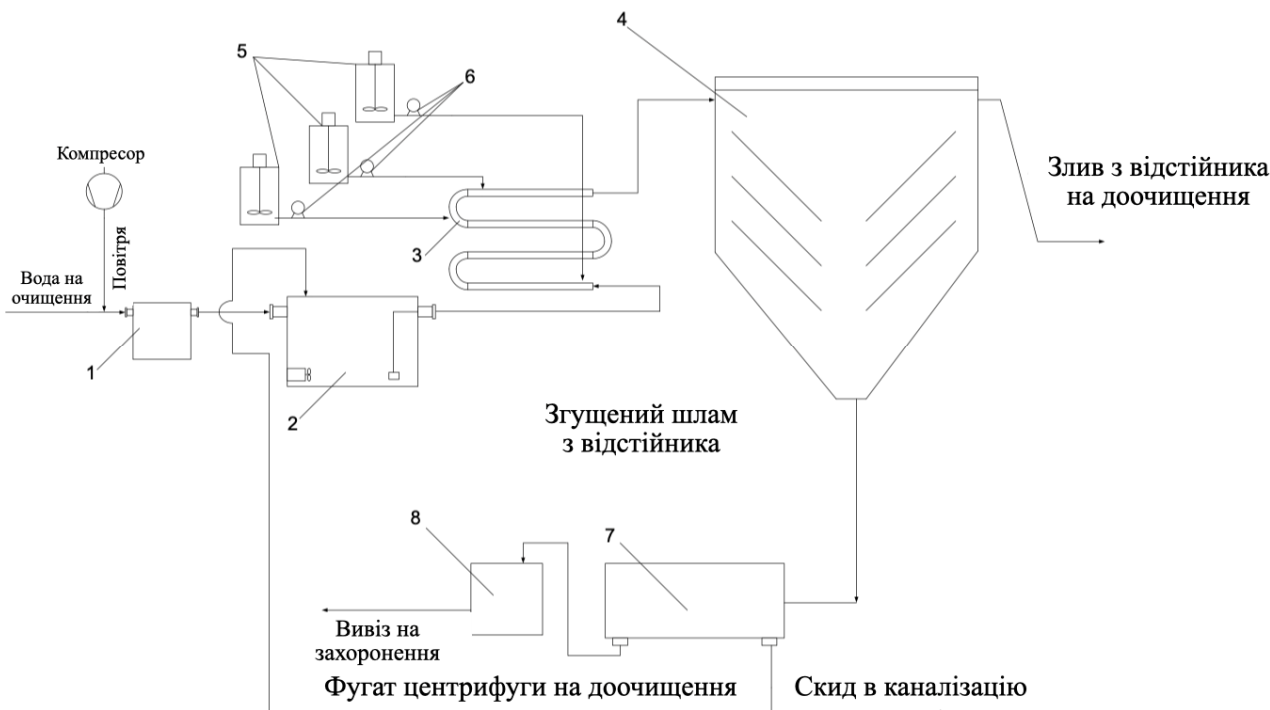


Рис. 4 – Варіант схеми очищення та знезалізнення води:

1 – контактний резервуар (змішувач); 2 – камера дозрівання; 3 – флокулятор; 4 – тонкошаровий відстійник; 5 – витратні ємності для вапна, коагулянту і флокулянта; 6 – насоси-дозатори реагентів; 7 – декантерна центрифуга; 8 – резервуар для осаду

Ця схема включає такі елементи очищення:

1. Блок напірного насичення повітрям (компресор).

2. Контактний резервуар (поз. 1), призначений для ефективного насичення води киснем повітря (абсорбцію кисню), в якості якого може бути статичний змішувач.

3. Камера дозрівання (поз. 2), призначена для забезпечення часу, необхідного для протікання реакції окиснення двовалентного заліза до тривалентного (30-40 хв.), оснащена пристроєм для перемішування. За необхідності інтенсифікації процесу з метою скорочення об'єму камери і часу дозрівання необхідно використовувати окислювач (наприклад, озон, перманганат калію або гіпохлорит натрію).

4. Станція приготування (поз. 5) і дозування (поз. 6) реагентів (флокулянтів, коагулянтів, вапна).

5. Флокулятор (поз. 3), що забезпечує необхідний час і умови змішування води з реагентами.

6. Тонкошаровий відстійник (поз. 4) для відділення утворених агрегатів пластівців від

освітленої води.

7. Згущений осад відстійника збирається в резервуарі-накопичувачі (або накопичувальній ємності відстійника) для шламів і періодично (у міру накопичення) направляється на зневоднення в центрифугу (поз. 7). Фугат центрифуги спрямовується на повторне очищення або на скидання в каналізацію, а осад накопичується в ємності (поз. 8) і вивозиться на захоронення.

8. У разі необхідності зниження концентрації заліза в освітленій воді відстійника до нормативних показників (0,3 мг/л) злив відстійника підлягає доочищенню (фільтрування на зернистих швидких фільтрах).

За рН менше ніж 6,8, процес гідролізу майже припиняється, тому під час окислення потрібно коригувати рН води додаванням вапна.

Високою ефективністю очищення в процесі відстоювання сфлукуюваних агрегатів володіє конструкція тонкошарового відстійника.

Тонкошарові відстійники характеризуються високою ефективністю очищення завдяки процесу відстоювання сфлукуюваних агрегатів.

Використання касет з тонкошаровими елементами інтенсифікує розділення неоднорідних систем до 10 разів, що при реконструкції існуючих потужностей дозволяє значно покращити якісно-кількісні показники їх роботи [13]. Високопродуктивні відстійники та згущувачі з тонкошаровими касетами мають компактні розміри, що дає змогу виготовляти

їх у заводських умовах і транспортувати на об'єкт у вигляді готових вузлів для швидкого монтажу на місці.

Пристрій вертикального тонкошарового відстійника (згущувача) для розділення води від завислих часток, попередньо обробленої флокулянтном наведено на рис. 5.

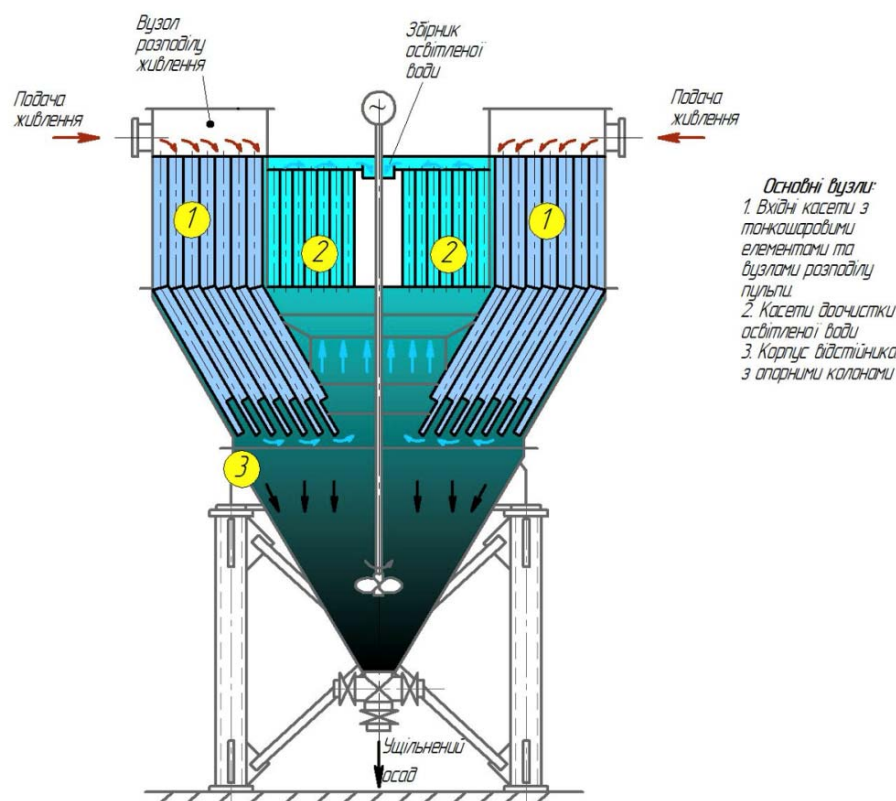


Рис. 5 – Схема прямоотно-противотоного тонкошарового відстійника типу Ecomash VT-LS (Vertical thin-layer sump)

Основним вузлом тонкошарового відстійника є касети з тонкошаровими елементами, утвореними паралельними пластинами або трубчастими каналами, які дозволяють розвинути поверхню осадження та створити оптимальні гідродинамічні умови для розділення неоднорідних систем. При роботі відстійника вода, оброблена агрегатуєтворюючими реагентами, надходить у вхідні касети з тонкошаровими елементами. Для забезпечення рівномірної подачі живлення ці касети обладнані вузлами розподілу.

У процесі очищення освітлена вода піднімається через касету доочистки з тонкошаровими елементами, де відбувається протитечійний рух – напрямки освітленої води і згущеного осаду є протилежними (рис. 6). Освітлена вода збирається в лоток і через збірник самотіком відводиться у зовнішню мережу.

Осад, що накопичується у касетах, опускається в пірамідальне днище відстійника, де відбувається його згущення та ущільнення. Вивантаження осаду з відстійника (згущувача) може бути безперервним або періодичним, що визначається технологічними завданнями та матеріальним балансом процесу.

Процес поділу часточок у тонкошаровому відстійнику відбувається завдяки різним траєкторіям руху осаджуваних і спливіних часточок. Спливні часточки рухаються разом з освітленою водою вздовж верхньої стінки каналу вгору, збираються за межами тонкошарового елемента у верхній частині відстійника (флотатора) та відділяються від освітленої рідини. Часточки, що осаджуються, накопичуються на нижній стінці каналу і зісковзують вниз, формуючи згущений осад.

Ефективність тонкошарових елементів визначається їх конструктивними параметрами. Довжина тонкошарового елемента і витрата пульпи через нього підбираються таким чином, щоб процеси поділу були завершені на виході з елемента. Нахил елемента становить $\approx 50 \dots 60^\circ$ і залежить від тертя згущеного осаду об матеріал елемента, що забезпечує його самоочищення. Форма касет може бути квадратною, прямокутною або сегментною для оптимального заповнення внутрішнього простору відстійника.

Підбір конструкції відстійника (згущувача) та конфігурації тонкошарових касет здійснюється на

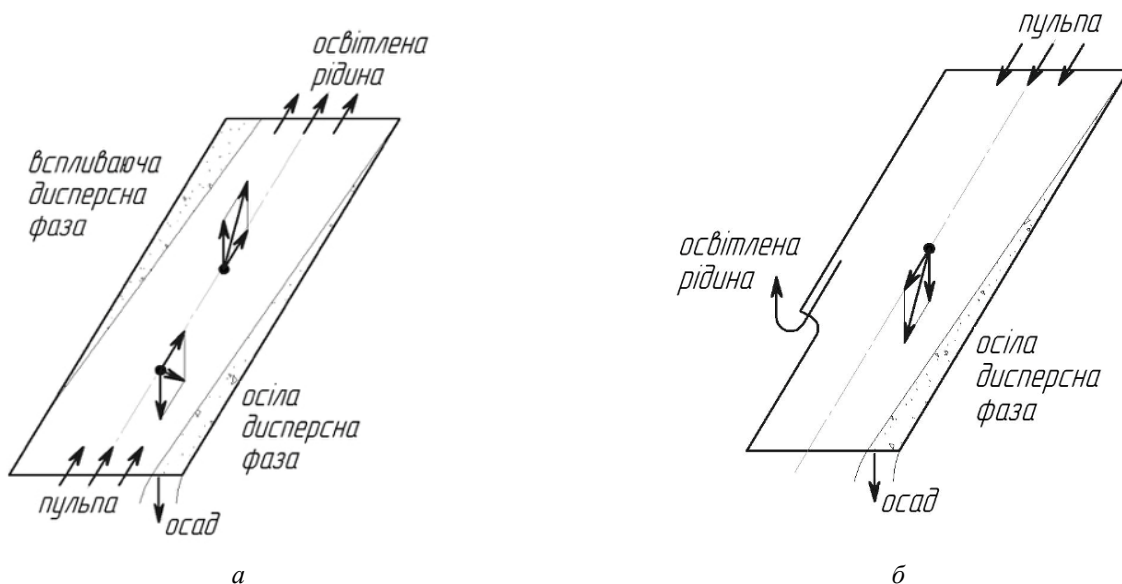


Рис. 6 – Схема розділення неоднорідної системи у тонкошаровому елементі касети:
а – висхідний напрямок потоку води у тонкошаровому елементі; б – спадний напрямок потоку води у тонкошаровому елементі

основі лабораторних досліджень якості освітленої води при використанні агрегатоутворюючих реагентів.

Висновки

1. Під час аерування води спостерігається окислення двовалентного заліза до тривалентного, що зумовлює зміну кольору проби. З часом не спостерігається утворення осаду, оскільки залізо перебуває в колоїдному стані. Зміна рН води пов'язана з утворенням гідроксиду заліза та видаленням CO_2 .

2. Додавання флокулянтів без коагулянтів не забезпечує ефективного коагулювання домішок. Однак комбіноване використання реагентів, зокрема гашеного вапна та сірчаноокислого алюмінію, забезпечує утворення сфлокульованого осаду з хорошою швидкістю осадження (2,7 мм/с).

3. Використання хлориду заліза разом з біофлокулянтами також ефективно для утворення скоагульованих пластівців, але потребує фільтраційного обладнання для видалення гідроксидів заліза. Недоліком є можливе неповне видалення іонів заліза за наявності сульфатів.

4. Комбінація хлориду заліза та вапна дозволяє отримати більш швидке осадження флокул і покращити очищення води. Підвищення рН оптимізує флокуляцію, що дає можливість ефективно видаляти іони заліза.

5. Рекомендується використовувати безперервну схему знезалізнення з тонкошаровим відстійником для ефективного очищення води та зневоднення осаду. Тонкошарові відстійники характеризуються високою ефективністю, компактними розмірами та можливістю покращення роботи при реконструкції існуючих установок.

Список літератури

1. Трус І.М. Очищення високомінералізованих шахтних вод від сульфатів при використанні вапна та металічного алюмінію / І.М. Трус, В.М. Грабітченко, А.І. Петриченко, М.Д. Гомеля // Екологічна безпека. – 2012. – № 2. – С. 77-79.
2. Бучек І.Ю. Аналіз стану забрудненості кар'єрних вод під час видобування залізної руди відкритим способом / І.Ю. Бучек, А.І. Святенко, В.В. Підлісник // Вісник КНУ імені Михайла Остроградського. – 2011. – № 2 (67). – С. 110-113.
3. ДСанПіН 2.2.4-171.10 «Гігієнічні вимоги до води питної призначеної для споживання людиною».
4. Гомеля М.Д. Вплив аерації та електролізу на зниження вмісту заліза / М.Д. Гомеля, І.М. Трус, В.М. Грабітченко // Екологічна безпека. - 2014. - Вип. 1. - С. 78-82.
5. Rizaev, A. (2023). Study of the sedimentation process of suspended solids in horizontal sedimentation tanks for wastewater. *Universum: Technical Sciences*, 108(3). <https://doi.org/10.32743/unitech.2023.108.3.15138>.
6. Zogo, D., Bawa, L., Soclo, H., Djanéyé-Boundjou, G., & Atchekpe, D. (2011). Effect of pre-chlorination on the efficiency of iron and manganese removal from surface water by coagulation-flocculation using aluminium sulphate: case of the Okpara dam in the Republic of Benin. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 4(6). <https://doi.org/10.4314/ijbcs.v4i6.64983>.
7. Орлов В. О., Мартинов С. Ю. Аераційні методи знезалізнення води. Вода і водоочисні технології. 2011. № 2(4). С. 42–52.
8. Чарний Д.В. Дослідження ефективності застосування різних окислювачів у процесі знезалізнення підземних вод з підвищеним вмістом кремнієвих сполук. Вісник НУВГП: Технічні науки. 2012. № 2 (58). С. 42–48.
9. Shalini Chaturvedi, Pragnesh N. Dave. Removal of iron for safe drinking water. *Desalination*. 2012. Vol. 303. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.07.003>.
10. Ellis D., Bouchard C., Lantagne G. Removal of iron

and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration. *Desalination*. 2000. Vol. 130. P. 255–264. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)00090-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)00090-4).

11. Орлов В.О. Знезалізнєння підземних вод спрощеною аерацією та фільтруванням : монографія. Рівне : Національний університет водного господарства та природокористування, 2008. – 158 с.

12. Твердохліб М.М., Гомеля М.Д. Знезалізнєння води за допомогою суміші іонообмінних матеріалів. *Екологічні науки: науково-практичний журнал*. 2019. №1 (24). Т1. С. 165–160. <https://doi.org/10.32846/2306-9716-2019-1-24-1-29>.

13. Dushkin, S. S., & Galkina, O. P. (2021). Thin-Layer Sedimentation Tanks in Water Clarification at Coke Plants. *Coke and Chemistry*, 64(8), 380–385. <https://doi.org/10.3103/s1068364x21080020>.

References (transliterated)

1. Trus I.M. Ochyshchennia vysokomineralizovanykh shakhtnykh vod vid sulfativ pry vykorystanni vapna ta metalichnoho aliuminiu / I.M. Trus, V.M. Hrabitchenko, A.I. Petrychenko, M.D. Homelia // *Ekolohichna bezpeka*. – 2012. – No 2. – S. 77–79.

2. Buchek I.Iu. Analiz stanu zabrudnenosti kariernykh vod pid chas vydobuvannia zaliznoi rudy vidkrytyy sposobom / I.Iu. Buchek, A.I. Sviatenko, V.V. Pidlisnyk // *Visnyk KNU imeni Mykhaïla Ostrohradskoho*. – 2011. – No 2 (67). – S. 110–113.

3. DSanPiN 2.2.4-171.10 «Hiihienichni vymohy do vody pytnoi pryznachenoï dlia spozhyvannia liudynoiu».

4. Homelia M.D. Vplyv aeratsii ta elektrolizu na znyzhennia vmistu zaliza / M.D. Homelia, I.M. Trus, V.M. Hrabitchenko // *Ekolohichna bezpeka*. – 2014. – Vyp. 1. – S. 78–82.

5. Rizaev, A. (2023). Study of the sedimentation process of suspended solids in horizontal sedimentation tanks for wastewater. *Universum: Technical Sciences*, 108(3). <https://doi.org/10.32743/unitech.2023.108.3.15138>.

6. Zogo, D., Bawa, L., Soclo, H., Djanéyé-Boundjou, G., & Atchekpe, D. (2011). Effect of pre-chlorination on the efficiency of iron and manganese removal from surface water by coagulation-flocculation using aluminium sulphate: case of the Okpara dam in the Republic of Benin. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 4(6). <https://doi.org/10.4314/ijbcs.v4i6.64983>.

7. Orlov V. O., Martynov S. Yu. Aeratsiini metody znezalznennia vody. *Voda i vodoochysni tekhnolohii*. 2011. № 2(4). S. 42–52.

8. Charnyĭ D.V. Doslidzhennia efektyvnosti zastosuvannia riznykh okysliuvachiv u protsesi znezalznennia pidzemnykh vod z pidvyshchenym vmistom kremniievykh spoluk. *Visnyk NUVHP: Tekhnichni nauky*. 2012. No 2 (58). S. 42–48.

9. Shalini Chaturvedi, Pragnesh N. Dave. Removal of iron for safe drinking water. *Desalination*. 2012. Vol. 303. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.07.003>.

10. Ellis D., Bouchard C., Lantagne G. Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration. *Desalination*. 2000. Vol. 130. P. 255–264. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)00090-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)00090-4).

11. Орлов В.О. Знезалізнєння підземних вод спрощеною аерацією та фільтруванням : монографія. Рівне : Національний університет водного господарства та природокористування, 2008. – 158 с.

12. Твердохліб М.М., Гомеля М.Д. Знезалізнєння води за допомогою суміші іонообмінних матеріалів. *Екологічні науки: науково-практичний журнал*. 2019. №1 (24). Т1. С. 165–160. <https://doi.org/10.32846/2306-9716-2019-1-24-1-29>.

13. Dushkin, S. S., & Galkina, O. P. (2021). Thin-Layer Sedimentation Tanks in Water Clarification at Coke Plants. *Coke and Chemistry*, 64(8), 380–385. <https://doi.org/10.3103/s1068364x21080020>.

Відомості про авторів / About the Authors

Шкоп Андрій Олександрович (Shkop Andrii) – кандидат технічних наук, докторант кафедри хімічної техніки та промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1974-0290>; e-mail: shkop_ecomass@ukr.net

Кулініч Сергій Сергійович (Kulinich Sergii) – аспірант кафедри хімічної техніки та промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-2018-5855>; e-mail: serhii.kulinich@mit.khpi.edu.ua

Босюк Альона Сергіївна (Bosiuk Alona) – доктор філософії, старший викладач кафедри хімічної техніки та промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5254-2272>; e-mail: Alona.Bosiuk@mit.khpi.edu.ua

Шестопалов Олексій Валерійович (Shestopalov Olexsii) – кандидат технічних наук, доцент, завідувач кафедри хімічної техніки та промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6268-8638>; e-mail: oleksii.shestopalov@khpi.edu.ua

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@khpi.edu.ua

A. V. PAK, A. O. PAK, T. O. SYCHOVA, D. O. TORIANYK, M. S. SOFRONOVA

RESEARCH OF SYSTEM WATER OF JELLY PRODUCTS FROM DIFFERENT MANUFACTURERS BY THERMODYNAMIC METHODS

The object of the study was jelly products from different manufacturers: TM "Biscuit-Chocolate"; TM "Stymul"; TM "Klim"; TM "Jelini"; TM "Haribo"; TM "Roshen". Studies of the hygroscopic properties of jelly products from different manufacturers by the tensometric method have established that when choosing packaging and formulating requirements for storage conditions, it should be taken into account that the studied jelly products from different manufacturers can be stored in vapor-permeable packaging without spoilage at a relative moisture of no more than 70...75 %. At the same time, storage in vapor-permeable packaging without drying out the product or without its excessive moistening is possible at the following moisture ranges: TM "Biscuit-Chocolate" – from 45 to 55 %; TM "Stymul" – from 45 to 55 %; TM "Klim" – from 35 to 45 %; TM "Jelini" – from 45 to 55 %; TM «Haribo» – from 45 to 55 %; TM «Roshen» – from 35 to 45 %. Storage of the studied jelly products at a relative moisture of more than 70...75 % or under the condition of strict preservation of its initial moisture content is possible only in vapor-tight packaging. Studies of the system water of jelly products from different manufacturers by the low-temperature calorimetric method have established that the largest amount of system water, which has the properties of bulk or, so-called, free water, is contained in samples of jelly products from TM «Roshen» and TM «Biscuit-Chocolate» (0.31 and 0.29 kg/kg, respectively), and the smallest – in samples from TM «Haribo» and TM «Klim» (0.13 and 0.15 kg/kg, respectively). Other samples occupy an intermediate value in terms of the amount of frozen system water: TM "Stymul" – 0.27 kg/kg; TM "Jelini" – 0.25 kg/kg. Based on the data obtained, it can be assumed that during the development of the technology for the production of jelly products, organoleptic properties were prioritized for TM "Roshen" and TM "Biscuit-Chocolate", and for TM "Klim" products – extended shelf life. As for jelly products from TM "Haribo", unlike other studied samples, which belong to jelly marmalade, it belongs to chewing marmalade, the requirements for which in terms of organoleptic properties and consistency differ from other samples.

Keywords: jelly products; system water; tensometric method; low-temperature calorimetric method

A. B. ПАК, А. О. ПАК, Т. О. СИЧОВА, Д. О. ТОРЯНИК, М. С. СОФРОНОВА

ДОСЛІДЖЕННЯ СИСТЕМОЇ ВОДИ ЖЕЛЕЙНОЇ ПРОДУКЦІЇ ВІД РІЗНИХ ВИРОБНИКІВ ТЕРМОДИНАМІЧНИМИ МЕТОДАМИ

Об'єктом дослідження були желеїні вироби від різних виробників: ТМ «Бісквіт-Шоколад»; ТМ «Стимул»; ТМ «Клім»; ТМ «Jelini»; ТМ «Haribo»; ТМ «Roshen». Дослідженнями гігроскопічних властивостей желеїних виробів від різних виробників тензометричним методом встановлено, що під час вибору упакування та формулювання вимог до умов зберігання слід враховувати, що зберігатися досліджувана желеїна продукція від різних виробників у паропроникному упакуванні може без псування за відносної вологості повітря не більше 70...75 %. При цьому зберігання у паропроникному упакуванні без підсихання продукції або без надмірного її зволоження можливе за діапазонів вологості: ТМ «Бісквіт-Шоколад» – від 45 до 55 %; ТМ «Стимул» – від 45 до 55 %; ТМ «Клім» – від 35 до 45 %; ТМ «Jelini» – від 45 до 55 %; ТМ «Haribo» – від 45 до 55 %; ТМ «Roshen» – від 35 до 45 %. Зберігання досліджуваної желеїної продукції за відносної вологості повітря більше 70...75 % або за умови необхідності суворого збереження її вихідного вологовмісту можливе лише у паронепроникному упакуванні. Дослідженнями системної води желеїної продукції від різних виробників низькотемпературним калориметричним методом встановлено, що найбільшу кількість системної води, яка володіє властивостями об'ємної або, так званої, вільної води, утримують зразки желеїної продукції від ТМ «Roshen» та ТМ «Бісквіт-Шоколад» (відповідно 0.31 та 0.29 кг/кг), а найменшу – зразки від ТМ «Haribo» та ТМ «Клім» (відповідно 0.13 та 0.15 кг/кг). Інші зразки займають проміжне значення щодо кількості вимороженої системної води: ТМ «Стимул» – 0.27 кг/кг; ТМ «Jelini» – 0.25 кг/кг. Виходячи із отриманих даних, можна припустити, що під час розробки технології виробництва желеїної продукції пріоритетними для ТМ «Roshen» та ТМ «Бісквіт-Шоколад» були у більшому ступені органолептичні властивості, а для продукції ТМ «Клім» – подовжені терміни зберігання. Щодо желеїної продукції від ТМ «Haribo», то вона на відміну від інших досліджуваних зразків, які відносяться до желеїного мармеладу, відноситься до жуваального мармеладу, вимоги до якого за органолептичними властивостями за консистенцією відрізняються від інших зразків.

Keywords: желеїна продукція; системна вода; тензометричний метод; низькотемпературний калориметричний метод

Introduction. The food industry includes about 50 branches of production that produce food products of various origins [1]. The confectionery industry occupies a significant place in the food industry, providing both the domestic market and exports of products to many countries of the world [2].

At present [3] the confectionery industry of Ukraine is 30 large specialized enterprises, as well as a mass of small workshops. Every year, Ukraine produces 750 thousand tons of confectionery products, a third of which is exported to over 100 countries of the world, including the USA, Canada, China, the EU and the countries of Central Asia and the MENA region [4]. It should be noted that current production volumes are about 80% of the pre-war ones. The beginning of active hostilities in Ukraine became the main factor in a significant reduction in the volume of confectionery production by almost all national manufacturers. Thus, one of the primary tasks facing

manufacturers is to restore production to pre-war conditions [5].

Analysis of recent research and publications. The confectionery market in Ukraine is developing quite rapidly: production volumes are increasing [6]. At the same time, consumers need new types of confectionery. In order not to lose income, the industry must quickly respond to this by expanding the range without stopping the production of traditional products. Unlike 35% in, for example, 2018, currently 42% of consumers worldwide prefer online shopping. They encourage confectionery companies to expand their offer and improve the presentation of finished confectionery products.

For a long time, the trend of increased demand for confectionery from different countries of the world was popular [7]. It is important for consumers to try something unique or exclusive. However, the situation has changed recently. Currently, about 39% of people buy products

from local confectioners or confectionery enterprises at least weekly, as well as products made from local ingredients.

Most people monitor their health and therefore prefer natural and organic sweets made from plant-based products. Due to this, the plant-based food segment is currently growing at the fastest pace. The basis for the development of the trend is the spread of veganism and vegetarianism among young people, the rejection of animal-based food in favor of plant-based food.

A healthy lifestyle, adherence to therapeutic diets and careful attention to the composition of the product is a new trend among consumers [8]. Positioning products as those that contain only natural ingredients (without artificial dyes and flavors, with real pieces of fruit, "GMO-free") is a huge success among those consumers who want to be sure of the benefits of the product.

Another important trend today is conscious consumption, orientation towards ecological production and green marketing. These trends are already perceived as a necessity, not just a fashion trend. Accordingly, the main goals of confectionery manufacturers are to gain the loyalty of consumers and partners by caring about the environment and rational consumption of resources. This trend largely determines the concept of business development in the confectionery industry [9].

Among confectionery products, from the point of view of health benefits and environmental friendliness of production, one should single out such a group of goods as sugar products, namely jelly products. This type of confectionery is promising in view of the possibility of developing technologies that will contribute to the high biological value of this product [10].

The main characteristics that provide an objective assessment of the quality of jelly products are organoleptic, chemical and physicochemical indicators. It should be noted that information on physicochemical indicators, as well as their compliance with regulatory documentation in force in Ukraine, is usually not provided. At the same time, it should be noted the relevance of expanding the boundaries of the application of physical and mathematical methods for assessing product quality during its commodity examination, which are widely used in EU countries [11].

One of the main objective physical properties of jelly products, the information about which is not fully studied, is information about the state and structure of the system water contained in this product.

It is the state and structure of the system water, the forms of its connection with the dry substances of food products that determine the intensity of processes that change the initial properties of this product. Therefore, information about the system water makes it possible to predict irreversible changes in the product during its storage, and is also a starting point for the manufacturer's analysis of the recipe if it is necessary to rationalize it.

The aim of the article is to obtain new information about the state and structure of the system water of food products, as well as to expand the limits of application of physical methods for assessing the quality of such food

products as jelly products during their commodity examination.

Description of the main research material. One of the defining functional and technological properties of jelly products is its ability to maintain its original quality indicators. The preservation of product quality indicators is largely determined by its hygroscopic properties [12].

Hygroscopic properties refer to the behavior of products in the surrounding gas environment with different relative moisture. That is, it is meant to establish whether the evaporation of the system water of the sample occurs (desorption), or whether the absorption (sorption) of water vapor from the surrounding gas environment occurs by the sample. The objective characteristics of this mass transfer process are sorption isotherms and desorption isotherms. Sorption and desorption isotherms are determined when the samples are in a humid gas environment with a relative moisture in the range from 0 to 100 %.

The object of the study is jelly products from different manufacturers, namely: TM "Biscuit-Chocolate"; TM "Stymul"; TM «Klim»; TM «Jelini»; TM «Haribo»; TM «Roshen».

The samples under study are colloidal bodies. It should be noted that the initial moisture of the samples is intermediate, that is, it is not the maximum possible (moisture at a relative moisture of 100 %) and is not the minimum possible (moisture at a relative moisture of 0 %), which is determined by consumer requirements for jelly products. Based on this, for jelly product samples both sorption and desorption will occur simultaneously. That is, obviously, for them, as the relative moisture of the gas medium tends to 0 %, desorption will occur, and as the relative moisture of the gas medium tends to 100 %, sorption will occur. Thus, the result of the study will be sorption-desorption isotherms.

The study of sorption-desorption and the study of the equilibrium moisture content of samples at different relative moisture of the environment were carried out using the tensometric method [13]. The samples under study were cubes measuring 5×5×5 mm, obtained from the corresponding jelly products, previously cleaned of sugar and the surface layer. The cubes in an amount corresponding to a sample weighing 4...5 g were placed in boxes and placed in desiccators. Desiccators with a fixed relative moisture of air in the range from 10 to 90 % were used. The temperature at which the desiccators were located during the study was maintained within 23...25 °C.

The samples under study were weighed periodically with an interval of 2 days. The samples were studied by the tensometric method until they reached a constant mass. For the samples under study from different manufacturers, the duration of achieving equilibrium moisture content at different relative moisture of the environment in which the samples were located was no more than 4 weeks.

Then, by drying the samples for at least 3 hours in a vacuum drying oven at a temperature of 120...130 °C under reduced pressure, the mass of dry substances of

these samples was determined. Using the mass of dry substances of the samples, their current moisture content was determined according to the formula:

$$w = \frac{m_w}{m_{s.s.}}, \quad (1)$$

where $m_{s.s.}$ – the mass of dry substances of the sample, kg; m_w – the mass of system water held by the sample and which is determined as the difference between the current value of the sample and the mass of dry substances that it holds, kg.

The sorption-desorption isotherms, which represent the values of the equilibrium moisture content of the samples at different relative moisture of the environment, are shown in Fig. 1.

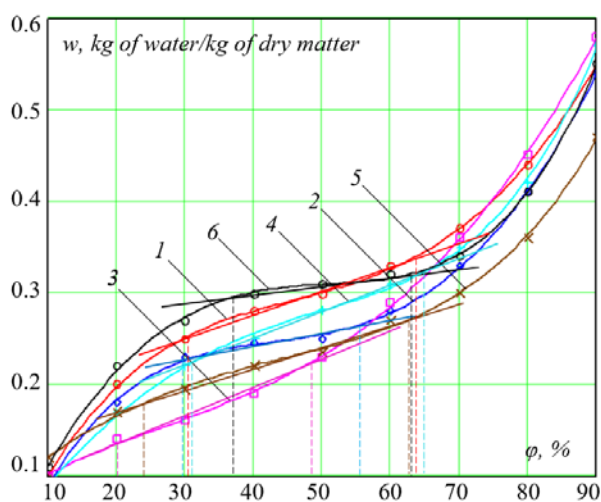


Fig. 1. Sorption-desorption isotherms of jelly product samples from different manufacturers: 1 – TM “Biscuit-Chocolate”; 2 – TM “Stymul”; 3 – TM “Klim”; 4 – TM “Jelini”; 5 – TM “Haribo”; 6 – TM “Roshen”

The sorption-desorption isotherms of the studied samples have a typical character for colloidal bodies, to which jelly products belong. There are areas of monomolecular and polymolecular sorption, as well as a section of the isotherm corresponding to the swelling of the samples.

However, these sections are manifested for different samples to different degrees. First, these sections have a different angle of inclination to the $O\phi$ axis, on which the relative moisture of the gas environment in which the sample is located is plotted, and secondly, the range to which one or another section of the sorption-desorption isotherm should be attributed for different samples is different.

The division of the sorption-desorption isotherms into sections corresponding to different forms of connection of system water with dry substances of the studied sample was carried out by performing a linear approximation of the experimental data [14]. Fig. 1 shows a linear approximation only of the areas corresponding to the polymolecular sorption of system water by the dry

matter of the sample, since the linear approximation of all areas makes the figure cumbersome. However, it should be noted that it is the central area of the sorption-desorption isotherm that makes it possible to determine the relative moisture of the surrounding gas environment, at which the transition between different forms of bonding of system water with dry matter of the sample under study occurs.

Table 1 shows the ranges of values of the relative moisture of the gas environment in which the samples are located, corresponding to their monomolecular and polymolecular sorption, as well as swelling of the samples.

Table 1 – Ranges of relative moisture corresponding to different forms of bonding of system water with dry matter of the samples

Sample	Monomolecular sorption, %	Polymolecular sorption, %	Swelling moisture, %
TM “Biscuit-Chocolate”	10...31	31...64	64...90
TM “Stymul”	10...30	30...56	56...90
TM “Klim”	10...20	20...48	48...90
TM “Jelini”	10...32	32...66	66...90
TM “Haribo”	10...24	24...63	63...90
TM “Roshen”	10...37	37...63	63...90

From Fig. 1 and Table 1 it is seen that the largest range corresponding to monomolecular sorption has the sample TM «Roshen» (10...37 %), and the smallest – TM «Klim» (10...20 %). The largest range corresponding to the swelling of the samples has the sample TM «Klim» (48...90 %), and the smallest – TM «Jelini» (66...90 %). Other samples occupy an intermediate value of the width of the ranges of monomolecular sorption and swelling moisture.

It is the ranges of monomolecular sorption and swelling of jelly products that determine the preservation of its original properties during long-term storage. Since during the stay of this product in the region of monomolecular sorption, its drying will occur, and during its stay in the region of swelling – excessive moistening. This entails a deterioration in the original organoleptic quality indicators.

To clarify the behavior of jelly product samples when they reach equilibrium moisture content at different moisture of the gas environment, the kinetics of sorption-desorption of these samples were studied [14]. The kinetics of sorption-desorption of jelly product samples from different manufacturers are presented in Fig. 2. They were obtained by the strain gauge method in the process of achieving equilibrium moisture content by the samples.

The discreteness with which the duration of measurements is given is a multiple of a week and is 4 weeks. Planes corresponding to the initial moisture content of the sample under study are given to each of the surfaces representing the kinetics of sorption-desorption. The initial moisture content is the moisture content recommended by the manufacturer, that is, the one at

which the sample has a moisture content that meets the recommended organoleptic indicators.

Fig. 2 shows that there is a range of values of the relative moisture of the gas environment at which moisture absorption by the samples takes place. This

value corresponds to the part of the surface located above the plane, which corresponds to the initial moisture content of the sample under study.

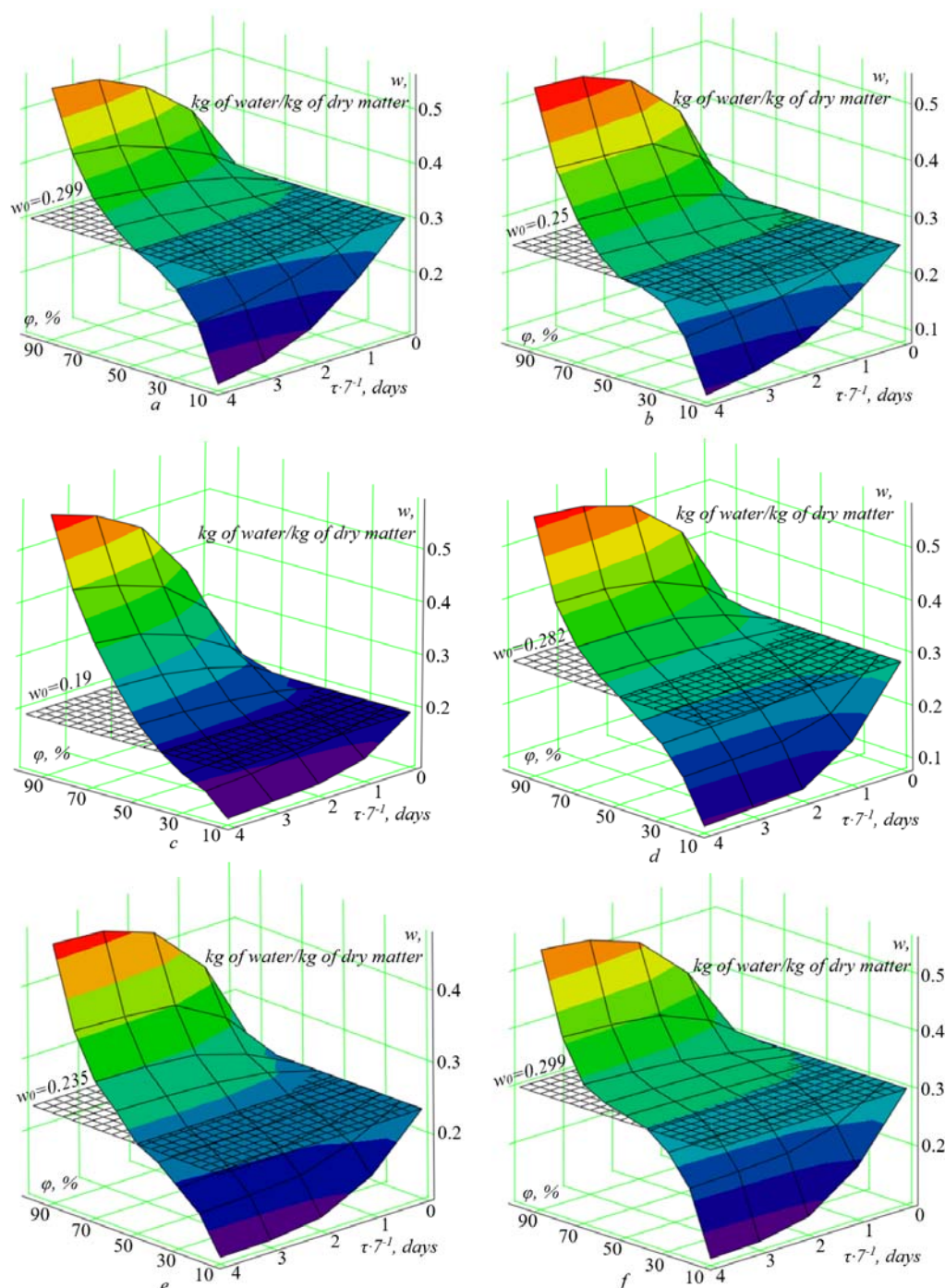


Fig. 2. Kinetics of sorption-desorption of samples of jelly products from different manufacturers: a – TM “Biscuit-Chocolate”; b – TM “Stymul”; c – TM “Klim”; d – TM “Jelini”; e – TM “Haribo”; f – TM “Roshen”

In this case, there is also a range of values of the relative moisture of the gas environment, at which evaporation of system water from the sample takes place. This value corresponds to the part of the surface located

below the plane, which corresponds to the initial moisture content of the sample under study.

Based on this nature of the behavior of the sorption-desorption kinetics, it follows that there is such a range of relative moisture of the gas environment, being in which,

the sample will maintain the initial (recommended by the manufacturer) moisture content.

These ranges of relative moisture of the gas environment surrounding the studied samples are:

- TM "Biscuit-Chocolate" – from 45 to 55 %;
- TM "Stymul" – from 45 to 55 %;
- TM "Klim" – from 35 to 45 %;
- TM "Jelini" – from 45 to 55 %;
- TM "Haribo" – from 45 to 55 %;
- TM "Roshen" – from 35 to 45 %.

When storing jelly product samples from different manufacturers in vapor-permeable packaging at the relative moisture of the external gas environment from the corresponding ranges given, the moisture content of the products will be maintained at the level recommended by the manufacturer. Under other external storage conditions in vapor-permeable packaging, either the absorption of water vapor from the environment by the products or the drying of the products due to the evaporation of the system water that it holds will occur.

It should be noted that the sorption-desorption isotherms (Fig. 1) do not have pronounced asymptotes to the moisture content axis at relative moisture greater than the upper limit of the polymolecular sorption ranges given for the studied samples of jelly products from different manufacturers, presented in Table 1. That is, above these limits, only swelling of the samples occurs. At the same time, swelling can be considered significant for all samples starting from the relative moisture of the gas environment, which lies in the range of 70...75 %. This indicates the possibility of storing the studied samples of jelly products in vapor-permeable packaging without spoilage due to excessive system water at a relative moisture of no more than 70...75 %. Thus, when choosing packaging and formulating requirements for storage conditions, it should be taken into account that the studied jelly products from different manufacturers can be stored in vapor-permeable packaging without spoilage at a relative moisture of no more than 70...75 %. At the same time, storage in vapor-permeable packaging without drying out the product or without excessive humidification is possible in the following moisture ranges: TM "Biscuit-Chocolate" – from 45 to 55 %; TM "Stymul" – from 45 to 55 %; TM "Klim" – from 35 to 45 %; TM "Jelini" – from 45 to 55 %; TM "Haribo" – from 45 to 55 %; TM "Roshen" – from 35 to 45 %. Storage of the studied jelly products at a relative moisture of more than 70...75 % or under the condition of strict preservation of its initial moisture content is possible only in vapor-permeable packaging.

Another thermodynamic method for studying the state and structure of system water is the low-temperature calorimetric method [5]. The method consists in indirectly determining the amount of heat released through the phase transition of type I (crystallization) or II (transition to an amorphous state) of system water during cooling of the test sample to a temperature maintained in the thermostat. The idea of the method is to register the difference between the initial and final temperatures of the coolant that washes the test sample, which is located

in a special measuring chamber inside the thermostat [13]. Part of the system water that passes into a crystalline state at a temperature of 0 °C has the properties of so-called free or bulk water [15]. This water is a favorable environment for the flow of oxidative and microbiological processes. It should be noted that the presence of microbiological and oxidative processes is one of the main causes of spoilage of food products during long-term storage. Part of the system water, which passes into a crystalline or amorphous state at lower temperatures, is connected by one mechanism or another with the dry substances of the food product. The flow of microbiological and oxidative processes in this part of the system water is complicated by the presence of this connection. Given this, manufacturers of such products as jelly products, in terms of extending the shelf life, seek in various ways to reduce the part of the system water that has the properties of free water and increase the part of the water that is connected to the dry substances by one mechanism or another. However, it is not advisable to connect all the system moisture from the point of view of organoleptics, since this will lead to a discrepancy between the organoleptic properties and the requirements for jelly products. Thus, during the production of jelly products, as a rule, a rational ratio is determined, from the manufacturer's point of view, between the bound and free system water of the product, based on the priorities set.

The study of jelly products by the calorimetric method was carried out at a calorimeter temperature of minus 12 °C. Under these conditions, it is possible to determine two components of system water, namely, frozen and unfrozen water at a temperature of minus 12 °C.

The thermogram obtained during cooling of the studied samples has a typical form [15] and represents a change over time τ of the temperature difference ΔT between the inlet and outlet of the measuring chamber in relative units. Fig. 3 shows, as an example, a thermogram obtained for a sample of jelly products from TM "Biscuit-Chocolate".

The thermograms obtained during cooling of the studied samples in a thermostat to a temperature of minus 12 °C can be divided into three main sections. The first section (I) corresponds to the cooling of the sample to the crystallization temperature of part of the system water, which passes into a solid or solid amorphous state at a temperature of 0 °C and which has the properties of free water. The second section (II) corresponds to the crystallization of this part of the system water. In this case, the sample temperature remains constant and is equal to 0 °C, the temperature difference ΔT is different from zero and is also constant. The third section (III) is the cooling of the sample to the equilibrium temperature of the thermostat. The area under each of the sections corresponds to the amount of heat released during the corresponding heat exchange process: sections I and III – cooling; section II – phase transition of the first kind (crystallization).

The division of the thermogram into sections is carried out as follows. At the first stage, the experimental

data is approximated. For the experimental data, the approximating function $\Delta T(\tau)$ is selected. Next, it is assumed that since during the cooling of any body, the temperature changes according to an exponential law (sections I and III), and during the phase transition of water of the first kind (section II) the temperature is constant, then during the transition between sections the approximating function will have inflections. These inflection points (the boundary between I and II and between sections II and III) are found by determining the position of the extrema of the first derivative of the approximating function.

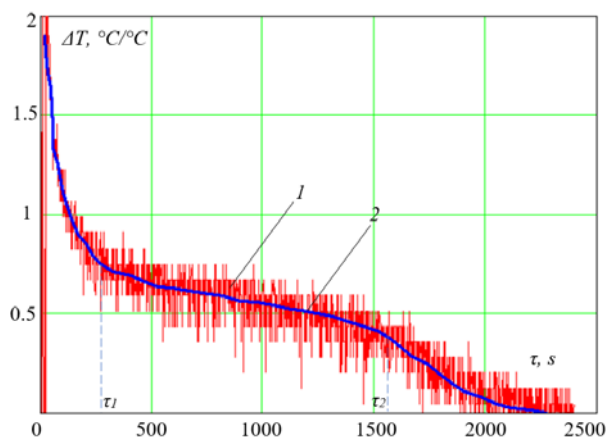


Fig. 3. Thermogram obtained using the low-temperature calorimetric method for a sample of jelly products from TM "Biscuit-Chocolate": 1 – experimental data; 2 – approximation function

It should be noted that the area under the second section S_{fr} multiplied by the corresponding scale factor $coef_{fr}$ is proportional to the amount of system water w_{fr} , which passes into a crystalline or solid amorphous state at a thermostat temperature of minus 12 °C:

$$w_{fr} = coef_{fr} \cdot S_{fr}. \quad (2)$$

The area under the corresponding section of the thermogram is found as an integral of the approximation function within the limits determined by the positions of the extrema of the first derivative of it:

$$S_{fr} = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \Delta T(\tau) d\tau. \quad (3)$$

The value of the scale factor $coef_{fr}$ was determined when cooling the reference sample under the same conditions. A container made of a material with high thermal conductivity filled with drinking water was used as the reference.

In this case, the total amount of system water $w_{s.w.}$ is normalized and is the sum of two parts – frozen w_{fr}

and unfrozen w_{nfr} water at a given thermostat temperature (minus 12 °C):

$$w_{s.w.} = w_{fr} + w_{nfr} = 1. \quad (4)$$

The results obtained in this way are given in Table 2.

Table 2 – Part of frozen and unfrozen system water at a temperature of minus 12 °C in jelly products

Sample	w_{fr} , kg/kg	w_{nfr} , kg/kg
TM "Biscuit-Chocolate"	0.29	0.71
TM "Stymul"	0.27	0.73
TM "Klim"	0.15	0.85
TM "Jelini"	0.25	0.75
TM "Haribo"	0.13	0.87
TM "Roshen"	0.31	0.69

From the results presented, it follows that the largest amount of system water, which has the properties of bulk or, so-called, free water, is contained in samples of jelly products from TM «Roshen» and TM «Biscuit-Chocolate» (0.31 and 0.29 kg/kg, respectively), and the smallest – in samples from TM «Haribo» and TM «Klim» (0.13 and 0.15 kg/kg, respectively). Other samples occupy an intermediate value in terms of the amount of frozen system water. Based on the data obtained, it can be assumed that during the development of the technology for the production of jelly products, organoleptic properties were of greater priority for TM «Roshen» and TM «Biscuit-Chocolate», and for TM «Klim» products – extended shelf life. As for jelly products from TM "Haribo", unlike other studied samples, which belong to jelly marmalade, it belongs to chewing marmalade, the requirements for which in terms of organoleptic properties and consistency differ from other samples.

The results obtained by thermodynamic (tensometric and low-temperature calorimetric) methods should obviously be considered objective indicators of the quality of jelly products, which have both advantages and disadvantages. The main advantage is their high accuracy compared to express methods, which are most often used during commodity expertise, since these physical and mathematical methods are used in scientific research in the food industry. The main disadvantage of such studies is their specified duration: for the tensometric method – 3...4 weeks; for the low-temperature calorimetric method – 1...2 hours.

Based on the objectivity of the obtained quality indicators of the studied jelly products, they can be used during commodity expertise of these products both in Ukraine and in the EU countries. It should be noted that this allows expanding the possibilities of exporting jelly products to the EU countries, which is important for Ukraine's activities under martial law.

The prospect of research is the further expansion of the range of products that can be examined by tensometric and low-temperature calorimetric methods.

Conclusions. Studies of the hygroscopic properties of jelly products from different manufacturers by the tensometric method have established that when choosing packaging and formulating requirements for storage conditions, it should be taken into account that the studied jelly products from different manufacturers can be stored in vapor-permeable packaging without spoilage at a relative moisture of no more than 70...75 %. At the same time, storage in vapor-permeable packaging without drying out the product or without its excessive moistening is possible at the following moisture ranges: TM "Biscuit-Chocolate" – from 45 to 55 %; TM "Stymul" – from 45 to 55 %; TM "Klim" – from 35 to 45 %; TM "Jelini" – from 45 to 55 %; TM "Haribo" – from 45 to 55 %; TM "Roshen" – from 35 to 45 %. Storage of the studied jelly products at a relative moisture of more than 70...75 % or under the condition of strict preservation of its initial moisture content is possible only in vapor-tight packaging.

Studies of the system water of jelly products from different manufacturers by the low-temperature calorimetric method have established that the largest amount of system water, which has the properties of bulk or, so-called, free water, is contained in samples of jelly products from TM «Roshen» and TM «Biscuit-Chocolate» (0.31 and 0.29 kg/kg, respectively), and the smallest – in samples from TM «Haribo» and TM «Klim» (0.13 and 0.15 kg/kg, respectively). Other samples occupy an intermediate value in terms of the amount of frozen system water: TM «Stymul» – 0.27 kg/kg; TM «Jelini» – 0.25 kg/kg. Based on the data obtained, it can be assumed that during the development of the technology for the production of jelly products, organoleptic properties were prioritized for TM «Roshen» and TM «Biscuit-Chocolate», and for TM «Klim» products, extended shelf life was a priority. As for jelly products from TM «Haribo», unlike other studied samples, which belong to jelly marmalade, it belongs to chewing marmalade, the requirements for which in terms of organoleptic properties and consistency differ from other samples. It is noted that the results obtained are objective indicators of the quality of jelly products, which can be used during the trademark examination of this product.

The research was conducted within the framework of the Erasmus+ program directed by Jean Monet under the project "European concept of dynamic regulation and coordination of examination of goods in customs affairs" / "European concept of dynamic regulation and coordination of examination of goods in customs affairs" (EDETMS) / Project No.: 101127747-ERASMUS-JMO-2023-HEI-TCH-RSCH funded by the European Union.

References

1. Statystychna informatsiya. *Derzhavna sluzhba statystyky Ukrainy. Official website.* URL: <http://ukrstat.gov.ua/> (Accessed: 20.10.2024)
2. Voronin, A. (2019). Problems and prospects of development of the confectionery industry of Ukraine. *Socio-economic research bulletin*, 2-3, (70-71), 198–207. (<https://orcid.org/0000-0002-8788-9644>) URL:

<http://vsed.oneu.edu.ua/collections/2019/70-71/page.php?id=abstract/eng/198-207>

3. Kronikovskiy, D. O. (2019). Ukraine's confectionery industry trends. *Efektivna ekonomika*, 10. URL: <http://www.economy.nayka.com.ua/?op=1&z=3460>
4. Arkolakis, C. (2010). Market Penetration Costs and the New Consumers Margin in International Trade. *Journal of Political Economy*, 118, 6, 1151–1199. URL: <https://doi.org/10.1086/657949>
5. Bochko, O.Yu., Balyk, U.O., Karpiy, O.P. (2022). Studying the confectionery market: impact of the pandemic and war. *The actual problems of regional economy development*, 2, 18, 264–273. URL: <https://doi.org/10.15330/apred.2.18.264-273>
6. Vlasenko, O. P. (2011). Marketynhovi tendentsiyi identyfikatsiyi profilu spozhyvacha na rynku kondyters'kykh vyrobiv. *Visnyk Zhytomyr's'koho natsional'noho ahroekolohichnoho universytetu*, 1(28), 2, 73–80. URL: <http://ir.polissiauniver.edu.ua/handle/123456789/226>
7. Dem'yanenko, K. A. (2016). Tendentsiyi rozvytku kondyters'koho rynku Ukrainy v suchasnykh umovakh. *Molodyy vchenyy*, 9(36), 45–50. URL: https://nubip.edu.ua/sites/default/files/zbirnik_tez_190919_ii_mi_zhnaordna_naukovo-praktichnoyi_konferenciya.pdf
8. Kil'nits'ka, O.S., Kravchuk, N.I., Kutsms, N.M. (2018). Rynok kondyters'koyi produktsiyi v Ukraini: tendentsiyi ta perspektyvy rozvytku. *Ekonomika APK*, 11, 29–43. URL: https://eap.k.com.ua/web/uploads/pdf/eap_k_2018_11_p_29_43.pdf
9. Venher, V., Romanov's'ka, N., Romanov's'ka, T., Sheyko, O., Savchenko, I. (2024). Indicators of the ukrainian confectionery market. *Naukovyy visnyk mizhnarodnoyi asotsiatsiyi naukotsiv. Seriya: ekonomika, upravlinnya, bezpeka, tekhnolohiyi*, Electronic scientific edition. URL: <https://man.org.ua/nv/index.php/about/article/view/97/114>
10. Venger, V., Romanovska, N., Chyzhevska, M. (2022). Integration of Ukraine to the Global Value Chains. *Comparative Economic Research. Central and Eastern Europe*, 25, 2, 137–161. URL: <https://doi.org/10.18778/1508-2008.25.17>
11. Analiz rynku kondyters'kykh vyrobiv Ukrainy. URL: <https://pro-consulting.ua/ua/issledovanie-rynka/analiz-rynka-konditerskih-izdelij-ukrain> (Accessed: 01.09.2024)
12. Rockland, L.B. (1987). Water Activity: Theory and Applications to Food. *Food Technol.*, 1241–1251. URL: <https://doi.org/10.1201/9780203734148>
13. Pohozhykh, M.I., Pak, A.O., Pak, A.V., Zharebkin, M.V. (2012). Doslidzhennya systemnoyi volohy krokhmalu yu zeronovykh kul'tur metodom EPR. *EEJET, Skhidno-yevropeys'kyy zhurnal peredovykh tekhnolohiy*, 5/6(59), 62–66. URL: <http://surl.li/eqbaic>
14. Dyukareva, H.I., Hasanova, H.YE., Pak, A.O. (2014). Determination of storage conditions for new biscuits using their sorption isotherms. *Ukrainian Food Journal*, 3, 2, 249–256. URL: <http://surl.li/umxymf>
15. Pohozhykh, M.I., Pak, A.O., Chekanov, M.A., Ishtvan, YE.O., Pavlyuk, I.M. (2014). Doslidzhennya systemnoyi vody kharchovoyi syrovyny termodynamichnymy ta molekulyarno-kinetychnymy metodamy. *EEJET, Skhidno-yevropeys'kyy zhurnal peredovykh tekhnolohiy*, 5/11(71), 42–46. URL: <https://journals.urau.ua/eejet/issue/archive>

Список літератури

1. Статистична інформація. *Державна служба статистики України. Офіційний веб-сайт.* URL: <http://ukrstat.gov.ua/> (Дата звернення: 20.10.2024)

2. Voronin, A. Problems and prospects of development of the confectionery industry of Ukraine // *Socio-economic research bulletin*. 2019. 2-3, (70-71). pp.198–207. (<https://orcid.org/0000-0002-8788-9644>) URL: <http://vsed.oneu.edu.ua/collections/2019/70-71/page.php?id=abstract/eng/198-207>
3. Kronikovskiy, D.O. Ukraine's confectionery industry trends. *Efektivna ekonomika*, 10. URL: <http://www.economy.nayka.com.ua/?op=1&z=3460> (Дата останньої модифікації: 20.10.2014)
4. Arkolakis, C. Market Penetration Costs and the New Consumers Margin in International Trade // *Journal of Political Economy*. 2010. 118, 6. pp.1151–1199. URL: <https://doi.org/10.1086/657949>
5. Bochko, O.Yu., Balyk, U.O., Karpiy, O.P. Studying the confectionery market: impact of the pandemic and war // *The actual problems of regional economy development*. 2022. 2, 18, pp.264–273. URL: <https://doi.org/10.15330/apred.2.18.264-273>
6. Власенко, О.П. Маркетингові тенденції ідентифікації профілю споживача на ринку кондитерських виробів // *Вісник Житомирського національного агроєкологічного університету*. 2011. 1(28), 2. pp.73–80. URL: <http://ir.polissiauniver.edu.ua/handle/123456789/226>
7. Дем'яненко, К. А. Тенденції розвитку кондитерського ринку України в сучасних умовах // *Молодий вчений*. 2016. 9(36). pp.45–50. URL: https://nubip.edu.ua/sites/default/files/zbirnik_tez_190919_ii_mizhnarodna_naukovo-praktichnoi_konferenciya.pdf
8. Кільницька, О.С., Кравчук, Н.І., Куцмус, Н.М. Ринок кондитерської продукції в Україні: тенденції та перспективи розвитку // *Економіка АПК*. 2018. 11. pp.29–43. URL: https://eapk.com.ua/web/uploads/pdf/eapk_2018_11_p_29_43.pdf
9. Венгер, В., Романовська, Н., Романовська, Т., Шейко, О., Савченко, І. Indicators of the ukrainian confectionery market // *Науковий вісник міжнародної асоціації науковців. Серія: економіка, управління, безпека, технології. Електронне наукове видання*. 2024. URL: <https://man.org.ua/nv/index.php/about/article/view/97/114>
10. Venger, V., Romanovska, N., Chyzhevska, M. Integration of Ukraine to the Global Value Chains // *Comparative Economic Research. Central and Eastern Europe*. 2022. 25, 2. pp.137–161. URL: <https://doi.org/10.18778/1508-2008.25.17>
11. Аналіз ринку кондитерських виробів України. URL: <https://pro-consulting.ua/ua/issledovanie-rynka/analiz-rynka-konditerskih-izdelij-ukrain> (Дата звернення: 01.09.2024)
12. Rockland, L.B. Water Activity: Theory and Applications to Food // *Food Technol.* 1987. pp.1241–1251. URL: <https://doi.org/10.1201/9780203734148>
13. Погожих, М.І., Пак, А.О., Пак, А.В., Жеребкін, М.В. Дослідження системної вологості крохмалю зернових культур методом ЕПР // *ЕЕJET, Східно-європейський журнал передових технологій*. 2012. 5/6(59), pp.62–66. URL: <http://surl.li/eqbaic>
14. Дюкарева, Г.І., Гасанова, Г.С., Пак, А.О. Determination of storage conditions for new biscuits using their sorption isotherms // *Ukrainian Food Journal*. 2014. 3, 2. pp.249–256. URL: <http://surl.li/umxymf>
15. Погожих, М.І., Пак, А.О., Чеканов, М.А., Іштван, С.О., Павлюк, І.М. Дослідження системної води харчової сировини термодинамічними та молекулярно-кінетичними методами // *ЕЕJET, Східно-європейський журнал передових технологій*. 2014. 5/11(71). pp.42–46. URL: <https://journals.urau.ua/eejet/issue/archive>

Відомості про авторів / About the Authors

Пак Аліна Володимирівна (Pak Alina), канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри маркетингу та торговельного підприємництва, Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна; м. Харків, Україна; тел.: ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0311-9731>; e-mail: pak.alina1984@gmail.com

Пак Андрій Олегович (Pak Andrii), д-р техн. наук, професор, завідувач кафедри фізики та математики, Державний біотехнологічний університет; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3140-3657>; e-mail: pak.andr1980@gmail.com

Сичова Тетяна Олександрівна (Sychova Tetiana), канд. техн. наук, доцент, кафедра фізики та математики, Державний біотехнологічний університет; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9604-7847>; e-mail: sychova@btu.kharkov.ua

Торяник Дмитро Олександрович (Toranyk Dmytro), канд. фіз.-мат. наук, доцент, доцент кафедри фізики та математики, Державний біотехнологічний університет; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0414-8569>; e-mail: datory@gmail.com

Софронова Марина Сергіївна (Sofronova Maryna), канд. фіз.-мат. наук, доцент, доцент кафедри вищої математики, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»; м. Харків, Україна; тел.: ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7052-4860>; e-mail: m_myavyova@ukr.net

Л. А. ХРОКАЛО, А. Д. КУЛИК, В. І. ВОРОБЙОВА, В. М. АНДРІЙШИН

СИНТЕЗ НАНОСИСТЕМИ НА ОСНОВІ НІТРАТУ СРІБЛА ТА СЛИЗУ РАВЛИКА *CORNU ASPERSUM* ТА ЇЇ ЗАСТОСУВАННЯ В СКЛАДІ КРЕМ-ГЕЛЮ ПІСЛЯ ГОЛІННЯ

Дослідження зосереджене на впровадженні наноматеріалів, отриманих методом зеленого синтезу, у створення ефективних і безпечних засобів догляду за шкірою. Слиз садового равлика *Cornu aspersum* містить глікопротеїди, алантоїн, гліколеву кислоту та інші біоактивні компоненти, що сприяють зволоженню та регенерації шкіри, тоді як срібло в наноформі проявляє високу антибактеріальну активність. Була отримана стабільна наносистема шляхом змішування 0,1 % свіжоприготованого водного розчину ліофілізату слизу (нефільтрованого з додаванням консерванту Sharomix 300) та розчину AgNO_3 10 мМ/л у співвідношенні 1:1 без коригування рН лугом. Систему витримали за температури 36 °C на магнітній мішалці протягом 1 год 30 хв до зміни кольору з подальшим відстоюванням протягом доби за кімнатної температури і освітлення. Формування наночастинок було підтверджено фіксацією смуги ППР з максимумом поглинання за 450 нм. Розроблено інноваційну рецептуру крем-гелю після гоління, що містив 1 % та 2% наносистеми, а також інші активні компоненти: бетаїн, пантенол, екстракт ромашки, олії гранату та виноградних кісточок. Описано по стадіям технологічний процес одержання крем-гелю та виготовлені зразки-прототипи. Косметичний гель був протестований протягом 20 діб на жінках-добровольцях, аналіз шкіри проводили за допомогою спеціалізованого дерматологічного приладу CF-685, оснащеного камерою та програмним забезпеченням *Easy in Smile*, що оцінював показники жирності, зволоженості, пігментації та еластичності шкіри. Результати клінічних досліджень показали зростання зволоженості та еластичності шкіри ніг на 20 % при використанні крем-гелю, при чому кращі результати продемонстрував зразок, що містив 1 % AgNP -CP. Розроблена наносистема є ефективним консервантом та антибактеріальним агентом, безпечна та перспективна для широкого застосування в косметології та дерматології.

Ключові слова: наночастинок срібла; слиз равлика; крем-гель; антибактеріальні властивості; спектрометричний аналіз; клінічні випробування.

Л. А. ХРОКЛО, А. Д. КУЛЫК, В. И. ВОРОБЬОВА, В. М. АНДРИШИН

SYNTHESIS OF A NANOSYSTEM BASED ON SILVER NITRATE AND *CORNU ASPERSUM* SNAIL MUCUS AND ITS INCORPORATION INTO A SHAVING CREAM GEL FORMULATION

Current research focuses on the green synthesis of nanomaterials for the creation of effective and safe skin care products. The mucus of the garden snail *Cornu aspersum* contains glycoproteins, allantoin, glycolic acid and other bioactive components that provide skin moisturizing and regeneration, while silver in nanoform exhibits high antibacterial activity. A stable nanosystem was obtained by mixing a 0.1 % freshly prepared aqueous solution of lyophilized mucus (unfiltered mucus with the addition of Sharomix 300 preservative) and a 10 mM/L AgNO_3 solution in a 1:1 ratio without adjusting the pH with potassium hydroxide. The system was incubated at 36 °C on a magnetic stirrer for 1 h 30 min until the color changed, followed by incubation for 24 hours at room condition of temperature and light. The formation of nanoparticles was confirmed by the fixation of the SPR band with an maximum of absorption at 450 nm. An innovative formulation of an aftershave cream gel containing 1% and 2% nanosystems, as well as other active ingredients, such as betaine, panthenol, chamomile extract, pomegranate and grape seed oils was elaborated. The technological process of cream-gel production is described by stages and samples of prototypes have been made. The cosmetic gel was tested for 20 days by female volunteers, and the skin was analyzed using a specialized dermatological device SF-685 equipped with a camera and *Easy in Smile* software, which assessed the indicators of fat content, moisture, pigmentation and elasticity of the skin. The results of clinical trials showed a 20% increase in leg skin moisture and elasticity via using the cream-gel, with the best results demonstrated by the sample containing 1% AgNP -SM. The engineered nanosystem serves as a highly effective preservative and antibacterial agent, offering a safe and promising solution for widespread application in cosmetology and dermatology.

Keywords: silver nanoparticles; snail mucus; cream-gel; antibacterial properties; spectrometric analysis; clinical trials.

Вступ. Інноваційні підходи в косметології та фармації зосереджені на поєднанні природних біоактивних речовин із нанотехнологіями для створення продуктів із високою ефективністю та безпечністю. Особливу увагу привертають біополімери природного походження, які здатні забезпечувати комплексний догляд за шкірою. Слиз садового равлика *Cornu aspersum*, який містить глікопротеїни, алантоїн, гліколеву кислоту та інші біологічно активні сполуки, відомий своїми регенеруючими і зволожувальними властивостями, та виступає популярним інгредієнтом косметичних продуктів [1-3]. У складі косметичних засобів усе частіше використовують наноматеріали, причому найбільш популярними є наночастинок (НЧ) срібла, які демонструють антисептичні властивості, виступаючи одночасно як консервантами, так і антибактеріальними агентами, запобігаючи розвитку патогенної мікрофлори на поверхні шкіри [4-10]. Зелений синтез металевих наночастинок відкрив природний потенціал рослин, тварин і мікроорганізмів для відновлення іонів металів без

використання токсичних реагентів. Для синтезу металевих НЧ, зокрема Au, Ag, CuO, ZnO, Fe_2O_3 , Pd, Pt, NiO, MgO тощо успішно використовують рослинні екстракти, а також біоматеріали тваринного походження, такі як хітин, фіброїн і павутинний шовк [11-12]. Слиз равликів є природним секретом залоз моллюсків, він містить глікопротеїди, які виявляють здатність відновлювати метали і формувати нанозолі. Так, були одержані наночастинок срібла на основі слизу *Achatina fulica* та показані їх антимікробні та онкопротекторні властивості [13]. Наносистеми золота, синтезовані на основі слизу равлика *C. aspersum*, продемонстрували ранозагоювальні властивості на культурі клітин кератоцитів людини та протизапальні на культурі клітин макрофагів мишей [14]. Таким чином, комбінація слизу равлика та наночастинок срібла відкриває можливості для створення косметичних засобів із посиленою дією [15]. Такий підхід особливо актуальний для розробки засобів по догляду за шкірою після гоління, які повинні не лише заспокоювати шкіру, а й захищати її від подразнень і запальних процесів.

Метою даного дослідження були синтез і аналіз наносистеми на основі слизу равлика *C. aspersum* і нітрату срібла, введення її до складу косметичного засобу з оригінальною рецептурою та клінічні випробовування одержаного продукту.

Матеріали та методи. Для виготовлення наносистеми срібла на основі слизу равлика (далі AgHЧ-CP) були використані свіжоприготовані водні розчини 1% і 0,1% ліофілізованого слизу садового равлика *C. aspersum* і розчин AgNO₃ у концентрації 10 мМ/л. Використання саме свіжоприготованого розчину ліофілізату слизу було принциповим, оскільки в слизі є білки, які швидко розкладаються. Перед роботою зі слизом равлика як із субстанцією, яка містить сполуки, що відновлюють Ag⁺, було проведено гравіметричний аналіз, який підтвердив високий вміст термолабільних білкових компонентів і низький вміст води в ліофілізованому продукті [16]. Для покращення розчинення ліофілізату дистильовану воду було підігріто до 36 °С.

Розчин слизу змішали з розчином AgNO₃ у співвідношенні 1:1, без коригування рН лугом. Суміш витримували на магнітній мішалці близько 1,5 год за температури 37–40 °С до початку зміни кольору. Далі розчини відстоювали протягом доби за кімнатної температури (18–20 °С) та кімнатного освітлення. Були випробовані три зразки ліофілізованого слизу: фільтрований через бактеріальний фільтр 0,5 мкм без консерванту, фільтрований з додаванням консерванту, нефільтрований з додаванням консерванту. Найкращі результати по утворенню наносистеми показав слиз нефільтрований з додаванням консерванту Sharomix 300, тому в косметичний продукт вводили НЧ, одержані на його основі.

Принципово підтвердити утворення НЧ можна візуально, фіксуючи зміну забарвлення реакційної суміші під час синтезу та спектрофотометричним аналізом шляхом реєстрації смуги плазмонного резонансу. Фінальний колір дисперсних систем обумовлений комплексують центральним іоном і дисперсією систем. Зміна кольору є результатом взаємодії між електронами провідності металевих НЧ і падаючими фотонами. Наносистеми срібла приготувані з різними відновниками мають коричневий колір. Розмір частинок і відсутність агрегації та осідання з часом свідчить про стійкість одержаної системи. Спектри поглинання розчинів були записані на спектрофотометрі Specord M40 у діапазоні 300–600 нм. Одним з головних доказів наявності НЧ є фіксація смуги поверхневого плазмонного резонансу (ППР) у спектрах електронного поглинання. ППР виникає як результат колективних коливань металевих частинок розміром менше за довжину хвилі електромагнітного випромінювання. За формою та положенням цієї смуги можна робити висновки щодо характеру дисперсної системи, її однорідності, форми та розподілу розмірів наночастинок.

Однією з найважливіших очікуваних властивостей AgHЧ-CP в складі косметичного засобу є антимікробна дія. Протокол антибактеріального тесту передбачав оцінку антибактеріальної дії

дисково-дифузійним методом. Спочатку виростили на м'ясо-пептонному бульйоні одноденні тест-культури грамнегативної бактерії *Escherichia coli* УКМ В-906 та грампозитивної спороутворюючої *Bacillus subtilis* УКМ В-5006Т. Потім культури бактерій розводили фізіологічним розчином до показника 0,5 за шкалою МакФарланда, що відповідає $1,5 \times 10^8$ клітин/мл. Поверхню чашки Петрі, заповнену стерильним поживним агаром, засіяли штрихами свабами тест-культури. Після цього на поверхню розклали диски фільтрувального паперу діаметром 5 мм, змочені у наносистемі. Візуальний огляд проводили після першої доби культивування за 36 °С і 5 діб культивування (у лабораторії за 15 °С), фіксуючи розмір зон інгібування росту бактерій по периметру дисків. Виявлення прозорої зони навколо дисків свідчило про бактерицидну дію НЧ, виявлення мутної непрозорої, однак відділеної зони навколо диска означало бактеріостатичну дію (ріст бактерій пригнічувався, а потім повільно відновлювався).

Було розроблено оригінальну рецептуру крем-гелю після гоління, склад наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Склад крем-гелю після гоління

Компонент	Функція	%
Вода	Базовий розчинник	75,40/74,40
Prebiulin C90	Натуральний пребіотичний загусник	0,30
Алантаїн	Заспокійливий і регенеруючий активний компонент	0,30
Бетаїн	Зволожуючий та пом'якшуючий активний компонент	1,00
Пропандіол	Зволожувач і розчинник	2,00
Seriplus 400	Емульгатор і загусник	1,50
Cetiol Sensoft	Емомент	3,00
Олія гранату	Антиоксидант і поживний активний компонент	1,00
Олія виноградних кісточок	Антиоксидант і зволожувальний активний компонент	1,50
Sensolene	Емомент	5,00
Ziga® Moist Hydrogel L80	Зволожувальний агент	1,00
Екстракт ромашки	Заспокійливий і протизапальний активний компонент	2,00
Пантенол	Регенеруючий і загоювальний активний компонент	1,00
Aquashuttle	Система доставки для тривалого зволоження	3,00
AgHЧ-CP	Антибактеріальний і регенеруючий активний компонент	1,00/2,00
Запахка Aloe Splash	Ароматизатор	0,20
Sharomix EG 10	Консервант	0,80

Технологія виготовлення крем-гелю передбачає наступні стадії:

1. Створення основи – водної фази продукту. У підготовлену воду поступово додати Prebiulin C90, ретельно перемішуючи до повного розчинення. Додати алантоїн і продовжити перемішування до утворення однорідного розчину, ввести бетаїн і перемішувати до уникнення грудок. Додати пропандіол і Seriplus 400, перемішуючи до утворення гомогенної гелевої основи. Нагріти отриману суміш до 40–50 °С для оптимального розчинення всіх компонентів і досягнення стабільності.

2. Приготування олійної фази та її змішування з водною. Поєднати компоненти: Cetiol Sensoft, олія гранату, олія виноградних кісточок, Sensolene. Ввести підготовлену олійну фазу у водну основу за температури 40–50 °С, інтенсивно перемішуючи до утворення стабільної емульсії.

3. Охолодження та додавання активних компонентів. Охолодити емульсію до температури 35 °С та додати термолабільні інгредієнти: Ziga® Moist Hydrogel L80, екстракт ромашки, пантенол, Aquashuttle, наносистема срібла, запашку Aloe Splash, Sharomix EG 10. Перемішати до отримання однорідної текстури.

4. Вихідний контроль якості та фасування. Виміряти рН продукту (оптимально 5,5–6,5) і за необхідності провести коригування, використовуючи лимонну кислоту. Перевірити готовий продукт на відповідність вимогам якості, розфасувати у підготовлені флакони, нанести маркування із зазначенням складу, дати виготовлення, терміну придатності та умов зберігання.

Було виготовлено прототипи зразків крем-гелю з вмістом синтезованих AgНЧ-СР 1% та 2%. Зразки були протестовані на добровольцях, критеріями слугували параметри шкіри (жирність, зволоженість, еластичність, пігментація), оцінені за допомогою портативного аналізатора CF-685, оснащеного камерою та програмним забезпеченням *Easy in Smile*.

Результати та обговорення. Найкращі результати синтезу стабільних яскраво забарвлених дисперсних систем показав слиз равлика нефільтрований з додаванням консерванту Sharomix 300. Результати зміни забарвлення з прозорого на два коричневий різної інтенсивності, що визначалося концентрацією відновника – розчину слизу (0,1% та 1%) показані на рис. 1.

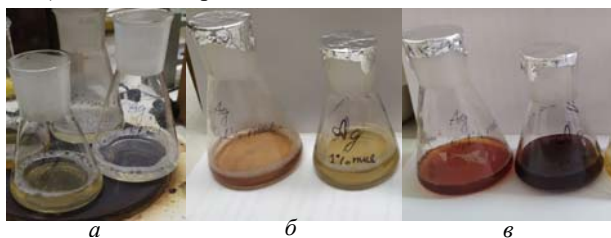


Рис. 1. Зміна кольору дисперсних систем в процесі синтезу: а – початок приготування, б – після витримання 2 години (1,5 год підігрів + 0,5 год відстоювання), в – після відстоювання 30 год

Спектрометричний аналіз AgНЧ-СР перший раз був проведений через годину після синтезу, наступний – через 24 години. Смуги ППР як пік різкого зростання поглинання світла реєстрували за довжини хвилі 450 нм, що характерно для наносистеми срібла (рис. 2).

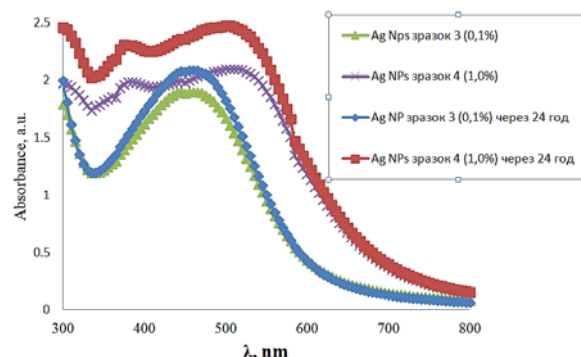


Рис. 2. Реєстрація смуги ППР наносистем після 1 години та 24 годин відстоювання

Наявність смуги ППР за довжини хвилі 450 нм, де спостерігався максимум адсорбції свідчить про утворення наночастинок срібла. Одержані криві та візуальний аналіз свідчать, що найкраще стабілізованою була система із вмістом слизу равлика 0,1%, про що свідчить напівширина і висота піку. Зразок 3 (0,1%) виглядає ближче до монодисперсного, особливо у вихідному стані. Зразок 4 (1%) є полідисперсним, з більшою гетерогенністю в розподілі частинок за розміром. Зі збільшенням концентрації слизу спостерігається зростання інтенсивності поглинання, що може свідчити про більшу кількість наночастинок у системі. Зміщення та розширення смуги після 24 годин свідчить про динамічні зміни в системі, такі як агрегація, стабілізація або взаємодія наночастинок із компонентами слизу равлика.

На антибактеріальні властивості з використанням двох лабораторних тест-культур була випробувана більш стабільна наносистема AgНЧ-СР, виготовлена на основі 0,1% розчину слизу. Були зареєстровані повністю прозорі концентричні зони інгібування розміром 3-5 мм навколо дисків на обох культурах бактерій: грамнегативній *E. coli* та грампозитивній *B. subtilis*, що добре видно на рис. 3.



Рис. 3. Зони інгібування наносистемою срібла росту бактеріальних культур після 24 годин культивування в термостаті на поживному агарі: а – *E. coli*, б – *B. subtilis*

Було проведено клінічні випробування прототипу зразків гелю на 10 жінках-добровольцях, які використовували засіб по догляду за шкірою ніг після гоління. Було оцінено стан шкіри до застосування засобу, а також дві позиції після застосування: без внесення наносистем срібла та після додавання наносистеми срібла в кількості 2 % і 1 %. Крем застосовували жінки на шкіру ніг після гоління. Відповідно до рекомендацій сертифікованого програмного забезпечення *Easy in Smile* референтні значення показників для нормальної шкіри є наступними: жирність 7–15 %, зволоженість 10–15 %, пігментація 20–30 %, еластичність 50–70 %.

Результати випробувань на волонтерах-учасниках у вигляді фото з камери-аналізатора шкіри CF-685 з фіксацією параметрів шкіри (жирність, зволоженість, пігментація, еластичність) наведено на рис. 4 і 5.

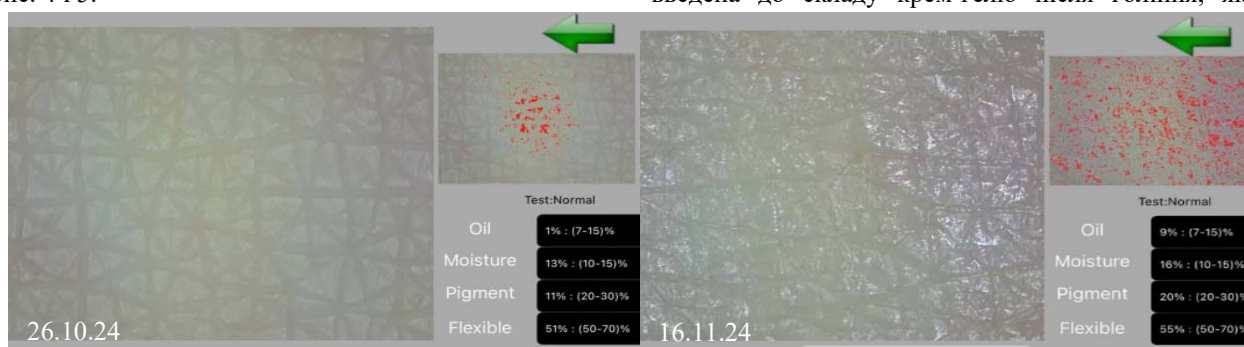


Рис. 4. Результати випробувань до та після використання крему після гоління з наносріблом 2 %

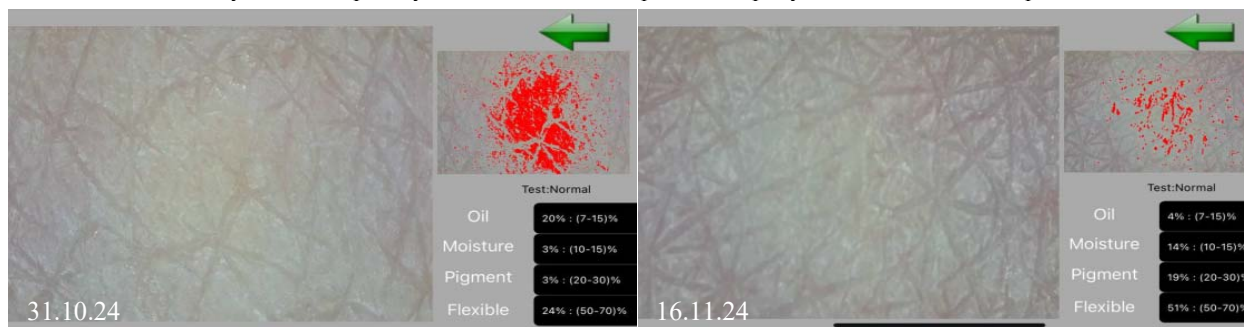


Рис. 5. Результати випробувань до та після використання крему після гоління з наносріблом 1 %

Узагальнена картина параметрів, які змінювались у часі до застосування крему (перший вимір), потім близько тижня користування кремом без додавання наносистеми срібла і ще десять днів користування кремом з додаванням наносистеми в кількості 2 % (та 1 %) представлена на рис. 6.

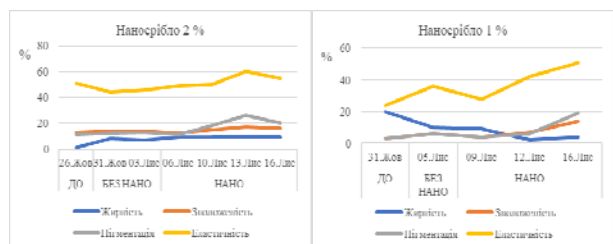


Рис. 6. Динаміка змін показників стану шкіри до та під час користування кремом після гоління

Проведені клінічні випробування свідчать про безпеку застосованого косметичного продукту, зокрема відсутність побічних реакцій і висока толерантність до продукту. Використання крему після гоління сприяло зростанню еластичності і зволоженості шкіри приблизно на 20 %. Кращі результати показало застосування наносистеми в кількості 1 %.

Висновки. Оптимальними параметрами для отримання стабільної $\text{AgNH}_4\text{-CP}$ є використання водного розчину 0,1 % нефільтрованого ліофілізату слизу равлика *C. aspersum* та його змішування у співвідношенні 1:1 з 10 мМ розчином AgNO_3 при температурі 37–40 °C та подальшим відстоювання за денного освітлення. Антибактеріальні тести показали бактеріцидну дію одержаної наносистеми проти *E. coli* і *B. subtilis*. Розроблена наносистема була введена до складу крем-гелю після гоління, який

містить активні компоненти алантоїн, бетаїн, олію граната та виноградних кісточок та екстракт ромашки та комбінацію сучасних гелеутворювачів та емоментів. Результати клінічних досліджень показали зростання зволоженості та еластичності шкіри ніг при використанні крем-гелю, при чому кращі результати показав зразок, що містив 1 % $\text{AgNH}_4\text{-CP}$. Розроблена наносистема є ефективним консервантом та антибактеріальним агентом, безпечна та перспективна для застосування в косметології та дерматології.

References (transliterated)

1. Wargala E., Zalewska A., Slawska M., Kot I. Snail mucus as an innovative ingredient used in the cosmetology and medical industry. *Aesthetic Cosmetology and Medicine*. 2023. Vol. 12, no. 2. pp. 45–49. doi: <https://doi.org/10.52336/acm.2023.001>
2. Gentili V., Bortolotti D., Benedusi M., Alogna A., Fantinati A., Guiotto A., & Valacchi G. Helix Complex snail mucus as a potential technology against O3 induced skin damage. *PLoS One*. 2020. Vol. 15, no. 2. e0229613. doi: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0229613>
3. Zhu, K., Zhang, Z., Li, G., Sun, J., Gu, T., Ain, N. U., Zhang, X., & Li, D. (2023c). Research progress on the extraction, structure, pharmacological activities and applications of polysaccharides and proteins isolated from snail mucus. *International Journal of Biological Macromolecules*, 128878. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128878>
4. Shahverdi A. R., Fakhimi A., Shahverdi H. R., & Minaian S. Synthesis and effect of silver nanoparticles on the antibacterial activity of different antibiotics against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. *Nanotechnology: Nanotechnology, Biology and Medicine*. 2007. issue 3, no 2, pp. 168–171. doi: <https://doi.org/10.1016/j.nano.2007.02.001>
5. Hazra Chowdhury A., Debnath R., Manirul Islam S. K., & Saha T. Impact of nanoparticle shape, size, and properties of silver nanocomposites and their applications. Chapter in *Sustainable Polymer Composites and Nanocomposites*. 2019. pp. 1067–1091. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-030-05399-4_37
6. Ahmad T., Wani I. A., Manzoor N., Ahmed J., & Asiri A. M. Biosynthesis, structural characterization and antimicrobial activity of gold and silver nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2013. Vol. 107. pp. 227–234. doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.02.004>
7. Zhang, M., Zhang, K., De Gussemme, B., Verstraete, W., & Field, R. The antibacterial and anti-biofouling performance of biogenic silver nanoparticles by *Lactobacillus fermentum*. *Biofouling*, 2014. Vol. 30, no. 3. pp. 347–357. doi: <https://doi.org/10.1080/08927014.2013.873419>
8. Zielińska A., Skwarek E., Zaleska A., Gazda M., & Hupka J. Preparation of silver nanoparticles with controlled particle size. *Procedia Chemistry*. 2009. Vol. 1, no. 2. pp. 1560–1566. doi: <https://doi.org/10.1016/j.proche.2009.11.004>
9. Pietrobon B., Kitaev V. Photochemical Synthesis of Monodisperse Size-Controlled Silver Decahedral Nanoparticles and Their Remarkable Optical Properties. *Chemistry of Materials*. 2008. Vol. 20, no. 16. pp. 5186–5190. doi: <https://doi.org/10.1021/cm800926u>
10. Mascarenhas-Melo, F., Mathur, A., Murugappan, S., Sharma, A., Tanwar, K., Dua, K., Kumar Singh, S., Gava Mazzola, P., Nagalaxmi Yadav, D., Kumar Rengan, A., Veiga, F., & Cláudia Paiva-Santos, A. Inorganic nanoparticles in dermopharmaceutical and cosmetic products: properties, formulation development, toxicity, and regulatory issues. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 2023. Vol. 192. pp. 25–40. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2023.09.011>
11. Das R. K., Pachapur V. L., Lonappan L., Naghdi M., Pulicharla R., Maiti S., ... & Brar S. K. Biological synthesis of metallic nanoparticles: plants, animals and microbial aspects. *Nanotechnology for Environmental Engineering*. 2017. issue. 2, pp. 1–21. doi: <https://doi.org/10.1007/s41204-017-0029-4>
12. Gurunathan S., Kalishwaralal K., Vaidyanathan R., Venkataraman D., Pandian S. R. K., Muniyandi J., ... & Eom S. H. Biosynthesis, purification and characterization of silver nanoparticles using *Escherichia coli*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2009. Vol. 74, no. 1. pp. 328–335. doi: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.07.048>
13. Mane P. C., Sayyed S. A., Kadam D. D., D. Shinde M., Fatehmulla A., Aldhafiri A. M. & Chaudhari R. D. Terrestrial snail-mucus mediated green synthesis of silver nanoparticles and *in vitro* investigations on their antimicrobial and anticancer activities. *Scientific reports*. 2021 issue 11, 13068. doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-92478-4>
14. Gubitosa J., Rizzi V., Fini P., Laurenzana A., Fibbi G., Veiga-Villaur C. & Cosma P. Biomolecules from snail mucus (*Helix aspersa*) conjugated gold nanoparticles, exhibiting potential wound healing and anti-inflammatory activity. *Soft Matter*. 2020. Vol. 16, no. 48. pp. 10876–10888. doi: <https://doi.org/10.1039/D0SM01638A>
15. Valeria, C., Salvatore, P., Luca, V., Maria, G., Ludovica, M., Cristina, S., Lucia, M., Angela, C., & Valeria, S. (2024). Innovative snail-mucus-extract (SME)-coated nanoparticles exhibit anti-inflammatory and anti-proliferative effects for potential skin cancer prevention and treatment. *RSC Advances*, 14(11), pp. 7655–7663. doi: <https://doi.org/10.1039/D4RA00291A>
16. Khrokalo L., Andriishyn V., Anholenko Ye. Thermogravimetric analysis of *Cornu aspersum* mucus: evaluating physicochemical properties for future therapeutic and cosmetic applications. *Biogeosphere and Socium. International Scientific Conference: the program, Abstracts* (September 25–27, 2024; Slupsk, Poland). Chernihiv: Publishing House “Desna Polygraph”. 2024. pp. 63.

Відомості про авторів / About the Authors

Хрокало Людмила Анатоліївна (Khrokalo Liudmyla) – кандидат біологічних наук, доцент, доцент кафедри фізичної хімії Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» м. Київ, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4334-6629>, e-mail: lkhrokalo@gmail.com

Кулик Анна Денисівна (Kulyk Anna) – студентка Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-8129-6937>, e-mail: anna2901kulyk@gmail.com

Воробйова Вікторія Іванівна (Vorobyova Viktoria) – доктор технічних наук, доцент, завідувач кафедри фізичної хімії Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» м. Київ, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7479-9140>, e-mail: vorobyovavika1988@gmail.com

Андрішшин Вадим Максимович (Andriishyn Vadym) – керівник виробництва ТОВ «Нютритів косметікс» ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-8313-8449>; e-mail: vadik200006@gmail.com

К. О. ЛЕБЕДЄВА, Д. В. МАТЮХОВ, Г. М. ЧЕРКАШИНА, І. А. ТЕРЕЩЕНКО, Є. І. ЛИТВИНЕНКО

СУЧАСНІ ТРЕНДИ ВИКОРИСТАННЯ БІОЛОГІЧНО-АКТИВНИХ ГЕЛЕУТВОРЮЮЧИХ ПОЛІСАХАРИДІВ У ХАРЧОВІЙ ГАЛУЗІ, КОСМЕТОЛОГІЇ ТА МЕДИЦИНІ

В статті розглянуті сучасні тренди використання біологічно-активних гелеутворюючих полісахаридів у харчовій галузі, косметології та медицині. Показано, що полісахариди та їхні похідні природного походження набули останнім часом важливого значення для технологій, пов'язаних з піклуванням про здоров'я людини. Широкий спектр можливостей і прикладів застосування деяких з цих речовин обумовлений їхньою здатністю утворювати стабільні просторові структури за участю води і внаслідок цього підвищувати в'язкість, стабілізувати дисперсії, утворювати гелі. Стан системи в кожному випадку керується як природою самих полісахаридів, так і зовнішніми факторами: дією «зшиваючих агентів», температурою, рН-показником середовища. Одним з основних джерел полісахаридів з означеними властивостями є мікроводорості (Regnum Protista), з яких отримують агар, альгінат, каррагінан. Важливу роль відіграють продукти рослинного походження: пектин та різноманітні гуми (або камеді): гуарова, трагакантова, камедь рожкового дерева, гуміарабік. Не менш важливою характеристикою цих полісахаридів є біосумісність із організмом людини. В технологіях, що базуються на швидкому, надійному та керованому процесі гелеутворення в якості головного полісахариду часто виступає альгінат, який формує міцні гелі за рахунок утворення зв'язків між блоками гулурунової кислоти та іонами кальцію. Вельми різноманітне застосування гелеутворюючих полісахаридів в різних галузях базується на одних і тих самих властивостях і ефектах із урахуванням можливостей техніки внутрішнього чи зовнішнього гелеутворення і в першу чергу визначається типовими для сфери застосування задачами. Ефекти від внутрішнього гелеутворення застосовують для керування реологічними властивостями, об'ємною текстурою таких харчових продуктів як йогурти, соуси, аналоги м'ясних страв, і зрештою для досягнення потрібних органолептичних властивостей, а також – для підвищення фізичної, хімічної та мікробіологічної стабільності продукту. Пористі гелі дозволяють створювати харчові продукти низької щільності і як наслідок – знижувати калорійність раціону. Доведено, що альгінат та інші полісахариди також мають великий потенціал для створення засобів піклування про шкіру та біоматеріалів, які сприяють регенерації тканин, в тому числі із залученням технологій 3D-друку.

Ключеві слова: біологічно-активні, гідрогелі, полісахариди, харчова галузь, косметологія, медицина.

К. О. LEBEDIEVA, D. V. MATUKHOV, G. M. CHERKASHINA, I. A. TERESHCHENKO, Ye. I. LITVYNENKO

CURRENT TRENDS IN THE USE OF BIOLOGICALLY ACTIVE GEL-FORMING POLYSACCHARIDES IN THE FOOD INDUSTRY, COSMETOLOGY AND MEDICINE

The article reviews current trends in the use of biologically active gel-forming polysaccharides in the food industry, cosmetology and medicine. It is shown that polysaccharides and their derivatives of natural origin have recently acquired important importance for technologies related to human health care. A wide range of possibilities and examples of the application of some of these substances is due to their ability to form stable spatial structures with the participation of water and, as a result, increase viscosity, stabilize dispersions, and form gels. The state of the system in each case is governed by both the nature of the polysaccharides themselves and external factors: the action of "crosslinking agents", temperature, and pH of the environment. One of the main sources of polysaccharides with the above properties is microalgae (Regnum Protista), from which agar, alginate, and carrageenan are obtained. An important role is played by products of plant origin: pectin and various gums (or gums): guar, tragacanth, locust bean gum, gum arabic. An equally important characteristic of these polysaccharides is their biocompatibility with the human body. In technologies based on a fast, reliable and controlled gelation process, alginate is often the main polysaccharide, which forms strong gels by forming bonds between guluronic acid blocks and calcium ions. The very diverse application of gel-forming polysaccharides in different industries is based on the same properties and effects, taking into account the possibilities of the internal or external gelation technique and is primarily determined by the tasks typical for the field of application. The effects of internal gelation are used to control the rheological properties, bulk texture of food products such as yogurts, sauces, meat analogues, and ultimately to achieve the desired organoleptic properties, as well as to increase the physical, chemical and microbiological stability of the product. Porous gels allow the creation of low-density food products and, as a result, reduce the calorie content of the diet. It has been proven that alginate and other polysaccharides also have great potential for the creation of skin care products and biomaterials that promote tissue regeneration, including with the involvement of 3D printing technologies.

Key words: biologically active, hydrogels, polysaccharides, food industry, cosmetology, medicine.

Вступ. Гелі на основі полісахаридів знаходять широке застосування в різних галузях промисловості завдяки їх унікальним фізико-хімічним властивостям, таким як висока гідрофільність, біосумісність, нетоксичність та здатність до контрольованого вивільнення активних речовин. Їх використання охоплює харчову, косметичну, фармацевтичну, біомедичну та екологічну сфери, що зумовлено можливістю модифікації структури для отримання необхідних функціональних характеристик.

У харчовій промисловості гелі застосовуються для стабілізації емульсій, покращення текстури продуктів та зменшення вмісту жирів, сприяють підвищенню споживання рослинної їжі та зниженню частки твердих жирів тваринного походження.

У косметичній та фармацевтичній галузях гелі відіграють важливу роль у формуванні стабільних емульсій, інкапсуляції біоактивних компонентів та покращенні сенсорних характеристик продуктів. Емульсії Пікерінга [1], стабілізовані наногелями забезпечують високу стабільність і здатність утримувати воду, що є важливим для розробки сучасних косметичних та дерматологічних засобів.

У нутрицевтиці гелі активно застосовуються для інкапсуляції пробіотичних мікроорганізмів і біоактивних сполук, що підвищує їхню біодоступність, термостабільність та контрольоване вивільнення. Гелі також знаходять застосування у біомедичних технологіях, включаючи тканинну інженерію, створення біосумісних імплантатів та

систем доставки лікарських засобів. У сфері збереження харчових продуктів гелеві покриття та їстівні плівки відіграють ключову роль у подовженні терміну зберігання та покращенні якості продукції, що робить їх перспективними для застосування в харчовій упаковці та кулінарії.

Екологічні технології також активно використовують гелі для очищення промислових стічних вод. Імобілізація мікроводоростей у альгінатних матрицях дозволяє ефективно видаляти органічні забруднення зі стічних вод м'ясопереробної промисловості, сприяючи біологічній ремедіації та зменшенню хімічного споживання кисню.

Мета статті – дослідження сучасних трендів використання біологічно-активних гелеутворюючих полісахаридів в харчовій, медичній та косметологічній галузях.

Матеріали та методи дослідження.

Матеріалами дослідження виступали сучасна наукова та науково-промислова література з питань застосування гелеутворюючих полісахаридів у харчовій галузі, косметології та медицині. Методами дослідження виступали узагальнення, систематизація та аналіз.

Результати та їх обговорення. Альгінат завдяки своїм біологічним і технічним характеристикам [2] часто використовується в якості базового компонента для гелів, але так само часто він виконує цю функцію разом із іншими речовинами вуглеводної природи для оптимізації властивостей композитів. Хітозан, агар, карагенан [3], ксантан, гелланова, персидська та трагакантова камеді, пектин [4], крохмаль [5], карбоксиметилпахімаран і карбоксиметилцелюлоза [6] застосовуються для створення гідрогелів, покриттів, стабілізації емульсій та інкапсуляції речовин і мікроорганізмів. Вони підвищують механічну міцність, стабільність, поліпшують текстуру та гелеутворюючі властивості продуктів, а також сприяють контрольованому вивільненню активних речовин. Хітозан і ксантан можуть використовуватись в інкапсуляції пробіотиків, карагенан – у виробництві молочних гелів. Пектин впливає на стабільність емульсій та кишкову ферментацію.

Інкапсуляція і імобілізація. Однією з найважливіших переваг контрольованого гелеутворення є можливість отримання капсул (капсуляція/інкапсуляція) [7]. Цей прийом застосовується з метою захистити активні інгредієнти від впливу зовнішніх факторів, таких як світло, кисень, волога, кислотність, дія ензимів чи субстратів тощо. Капсули можуть бути застосовані для поступового вивільнення активних інгредієнтів, що дозволяє забезпечити керовану ефективність процесу протягом тривалого часу. Те саме можна назвати в залежності від технологічного контексту імобілізацією активних речовин з уточненням того, чи мається на увазі фіксація молекул чи часток активного компонента або мікроорганізмів у самому гелі чи за стінкою; а також – чи являє собою капсула окреме

тіло, або комірку цього тіла; якого вона розміру тощо. Прикладами можуть бути інкапсуляція білків [8] в альгінатних мікрогелях, пробіотиків у харчових продуктах [9], ефірних олій [10], антиоксидантів [11], бактерицидних компонентів, ензимів [12], наночастинок [7]. Деякі з результатів досліджень інкапсуляції активних речовин наведено нижче:

Імобілізація ензимів. Захист капсулами на основі альгінату покращує термічну стабільність глюкозоксидози у 2,8-4,3 раза при 85°C. Фермент зберігав 80% активності після 4 тижнів при 4°C, при цьому 70% ферменту вивільнялося у шлунково-кишковому середовищі.

Протеаза, з *Aspergillus oryzae* [12], інкапсульована з використанням 2,0% альгінату та 0,2% хітозану, забезпечувала найвищий рівень ефективності інкапсуляції (ЕЕ) 77,2%. Збереження активності інкапсульованої протеази та термін придатності інкапсульованого ферменту становили 75,8 % та 27,2 тижнів відповідно після зберігання при 4 °C протягом 10 тижнів.

Ліпаза з *Thermomyces lanuginosus*, інкапсульована з використанням 2,0% альгінату та 0,4% ксантанової камеді, забезпечила найвищий рівень ЕЕ - 43,9%. Збереження активності інкапсульованої ліпази та період напіврозпаду становили 77,9 % та 27,8 тижнів відповідно після зберігання при 4 °C протягом 10 тижнів.

Імобілізація нарингінази підвищувала її стабільність і активність, дозволяючи ефективний гідроліз нарингіну, зменшуючи гіркоту соків та покращуючи її застосування у фармацевтичних продуктах.

Інкапсуляція пробіотиків у сирі [13] з використанням альгінат-хітозанових мікрочастинок із додаванням гелю алое вера підвищила виживаність *Lactobacillus fermentum*, *L. rhamnosus*, *L. plantarum* на 8–10%. Також покращилася антиоксидантна активність (на 20–30%). Інгібування харчових патогенів відбувалося вдвічі ефективніше, ніж для контрольних зразків, при чому сенсорні властивості сиру не змінювалися.

Інкапсуляція пробіотиків у фруктових соках з використанням гідрогелю (альгінат-персидська камедь-пробіотики (фруктоолігосахариди, інулін)) забезпечило ефективність інкапсуляції $\geq 98,4\%$ та збереження $\geq 61\%$ життєздатних клітин у змодельованих умовах травлення. Пробіотик *Lactococcus lactis* залишався стабільним протягом 6 тижнів при 4 °C.

Імобілізація поліфенолів. Імобілізація поліфенолів чаю [14] в альгінатних плівках покращує функціональність активних їстівних плівок. Міцність на розрив, деформація розриву та проникність водяної пари плівок збільшуються зі збільшенням кількості поліфенолів.

Інкапсуляція екстракту какао [15] шляхом емульгування/внутрішнього гелеутворення в альгінатних мікросферах з використанням цитратних та карбонатних солей як джерел кальцію для

зшивання дає наступні результати: Гелеутворення було визначено з мінімальним вмістом $1,8 \times 10^{-4}$ моль альгілату $\text{Ca}^{2+}/\text{г}$. Мікросфери, виготовлені з цитрату, мали однорідну поверхню, а карбонатні – шорстку. Найбільш стабільними виявилися емульсії, приготовані за допомогою полігліцерол-полірицинолеату. Коефіцієнт усадки гелеутворення становив 0,8, зберігаючи форму і розподіл за розмірами. Інкапсуляція екстракту какао в мікросфери досягала близько 60% утримання.

3D-друк харчових продуктів [16], [17], [18], [19], [20], [21] та біодрук є перспективними методами для створення персоналізованих продуктів з унікальним дизайном і складом. Використання крохмальних композитних гелів та альгілату натрію дозволяє створювати тривимірні структури з високою точністю та стабільністю.

Біочорнила, що використовуються для 3D-друку, включають різні види альгілатів з різним співвідношенням β -D-маннуранової кислоти до α -L-гулуранової кислоти. Важливими параметрами для успішного друку є реологічні властивості, тиксотропність, розподіл води та друкарські характеристики.

Дослідження впливу попереднього гелеутворення на 3D-друк композитного гелю з горохових протеїнів та альгілату натрію показало, що регулювання часу перед желуванням може покращити реологічні властивості та здатність зв'язувати воду. Зокрема, композитний гель з попереднім гелеутворенням протягом 22 хвилин продемонстрував оптимальну в'язкість та відновлення, що сприяло екструзії та збереженню форми під час процесу 3D-друку. Крім того, композитний гель продемонстрував гладку якість поверхні у своїх структурах, надрукованих на 3D-принтері, а також виняткову самонесучу здатність.

Альгілат-желатинові композитні гелі також використовуються в харчових і біомедичних цілях, зокрема у біочорнилах для 3D-біодруку. Співвідношення змішування та температура впливають на фазову поведінку та структуроутворення альгілат-желатинових композитних гелів. При температурі 40 °C рідкий желатин затримував процес гелеутворення, буферизуючи зниження pH, тоді як при температурі 21 °C гелеподібний желатин призводив до швидшого гелеутворення.

Застосування в медицині. Гелеутворюючі полісахариди широко використовуються у дослідженнях травлення [22], [23], [24], [25], [26], [27], [28] а також для вирішення проблем, пов'язаних із захворюваннями ШКТ і розладами харчової поведінки. Відомі дослідження впливу харчових гелів на ферментацію кишковою мікробіотою, всмоктування речовин у шлунково-кишковому тракті. Вони застосовуються для контролю кишкового ліполізу, регуляції апетиту, інгібування панкреатичної ліпази, регуляції глікемії та лікування неалкогольної жирової хвороби печінки.

Емульсійно-альгілатні кульки, призначені для контролю кишкового ліполізу показують, що ліполіз можна контролювати за допомогою варіації розміру кульок і сітки, що призводить до широкого діапазону профілів вивільнення.

Інкапсуляція ліпідів у гідрогелеві кульки захищає їх від проксимального всмоктування, що сприяє сигналам про насичення в дистальному відділі тонкої кишки.

Інкапсуляція ліпідів альгілатними кульками знижує біодоступність, затримуючи доступність ліпідів для перетравлення до вільних жирних кислот, необхідних для стимуляції рецепторів дванадцятипалої кишки та вивільнення холецистокініну (ХСК).

Альгілати пригнічують травні ферменти *in vitro*, що може мати потенціал у лікуванні ожиріння. Альгілати здатні впливати на відчуття насичення та регуляцію споживання їжі, затримуючи спорожнення шлунка та ослаблюючи постпрандіальні реакції на рівень глюкози. Альгілатний напій послаблює постпрандіальну глікемію у чоловіків, знижуючи пікову глікемію на 14%.

Альгілат натрію використовується в офтальмології для створення очних крапель [29], гелів та інтраокулярних імплантатів, які забезпечують тривале зволоження, контрольоване вивільнення ліків та зниження внутрішньоочного тиску при глаукомі. Дослідження показали, що гелі на основі альгілату натрію сприяють регенерації рогівки та покращують комфорт пацієнтів із сухістю очей.

Створення їстівних плівок. Існує тренд застосування альгілату для створення захисних їстівних плівок [30] з метою збереження та консервування їжі та продовження терміну зберігання продуктів.

Дослідження показали, що використання їстівних плівок та покриттів на основі альгілату натрію може значно покращити якість збереження та консервування різних продуктів. Композитні плівки альгілату натрію, функціоналізовані екстрактом лущиння фіолетової цибулі, мають антиоксидантні властивості та підвищену міцність на розрив. Їстівні композитні плівки на основі альгілату натрію та гелю алое вера з ефірною олією гвоздики продовжують термін зберігання чорниці [10], а покриття на основі альгілатів з лимонною та аскорбіною кислотою зберігають якість свіжозрізаних яблук. Покриття з альгілату з ефірною олією також підвищують термін зберігання філе пангасіуса при охолодженню зберіганні.

Гелі і плівки на їх основі грають важливу роль для самого процесу приготування їжі. Використання плівок альгілату натрію з додаванням солі або приготованих на курячому бульйоні може значно покращити якість приготування їжі в мікрохвильовій печі. Ці плівки забезпечують більш рівномірний нагрів, коротший час приготування та підвищену хрусткість продуктів.

Відоме використання плівки альгінатного гелю з високою концентрацією солі між субстратом і тістом для уникнення проблеми відсутності хрусткості під час приготування або розігрівання продуктів у мікрохвильовій печі.

Цікаві фізико-хімічні властивості термічно оброблених плівок альгінату кальцію, приготовлених на курячому бульйоні є наслідком нагрівання, що розвивало темно-бордовий колір продукту і збільшувало крихкість цих плівок.

Сферифікація як інструмент кулінарії.

Приготування аналогів ікри та сферифікація в кулінарії можуть бути оптимізовані за допомогою використання альгінату натрію та кальцію.

При оптимізації обробки аналогів ікри білуги отримали сферичність аналогів ікри відповідну до натурального аналогу (понад 94%). Концентрація CaCl_2 впливала на всі залежні змінні великою мірою.

Дослідження впливу термічної, сольової та гідроколоїдної обробки на аналоги ікри *Cypselurus agoo*, приготовані з використанням гелю альгінату кальцію показало, що міцність на розрив шляхом затвердіння 2%-им хлоридом натрію була дещо збільшена по відношенню до оригіналу.

Дослідження текстури та переваг ікри «Mentsuyu» [31], приготовленої з альгінату натрію та лактату кальцію, показало, що сила розриву ікри збільшується з часом після приготування, тривалим впливом лактату кальцію та низькою концентрацією NaCl . Візуальний вигляд ікри «Mentsuyu» був новим і високоефективним у порівнянні з рідкою формою Mentsuyu, що робить її корисною для розробки нових страв японської кухні.

Модифікація текстури та структуризатори їжі. У дослідженні потенціалу сумішей рибного желатину та альгінату натрію як гелеутворювачів та системи доставки для кокосової олії [32] першого віджиму всі склади пудингу продемонстрували сильну еластичну характеристику. Оптимізована формула складалася з 10,68% олії, 3,41% рибного желатину, 0,59% альгінату натрію та 68,33% води.

Застосування альгінату робить можливим виробництво нових реструктурованих продуктів, як персикове пюре без додаткового джерела кальцію чи цукру.

Стабілізація емульсій Пікерінга. Емульсії Пікерінга [1], [27], [33], — це тип емульсій, стабілізованих твердими частинками замість поверхнево-активних речовин. Особливістю емульсій Пікерінга є те, що тверді частинки адсорбуються на межі розділу фаз, утворюючи стабільний шар, який запобігає коалесценції крапель.

Емульсійні системи Пікерінга можуть бути стабілізовані наногелями білка качинового яйця та альгінатом натрію. Розмір крапель емульсії демонстрував зменшення зі збільшенням концентрації альгінату натрію.

Дослідження потрібних композитних гелів, приготованих методом контролю рН шляхом додавання нерозчинних харчових волокон із побічних

продуктів пагонів бамбука до бінарних гелів ізоляту горохового білка-альгінату натрію продемонстрували високу міцність цих гелів та здатність утримувати воду.

Дослідження частинок комплексу зеїн-пропіленгліколю альгінат-рамноліпідів для стабілізації емульсій Пікерінга з високим вмістом внутрішньої фази (HIPE) показали, що складні частинки утворюють щільно упакований шар навколо крапель олії та тривимірну мережу в безперервній фазі, що підкреслює потенціал складних частинок діяти як ефективні стабілізатори HIPE.

Утворення і стабілізація складних емульсій.

Для доставки пробіотиків, захисту гідрофільних сполук від агресивних середовищ та створення інтелектуальних упаковок харчових продуктів можуть бути використані складні емульсії [34]. Складні емульсії — це багатофазні системи, в яких одна емульсія (наприклад, вода в олії) інкапсульована в іншу емульсію (наприклад, олія у воді). Вони викликають цікавість у контексті гелеутворюючих сахаридів, оскільки дозволяють створювати стабільні системи для інкапсуляції біоактивних сполук, покращити їх життєздатність та контрольоване вивільнення.

Життєздатність вільних клітин *Lactobacillus plantarum*, у подвійній емульсії (W1/O/W2) в альгінатних кульках оцінювали шляхом впливу на них термічної обробки та моделювання умов шлунково-кишкового тракту. Після кишкової стадії травлення виживаність вільних бактерій збільшувалася з 38% до 84% для та емульсійних гранул.

У дослідженні одноетапної процедури інтеграції крапель емульсії «вода в олії» (W/O) безпосередньо в мікрогелі Са-альгінату подвійну емульсію «вода в олії у воді» (W1/O/W2) готували з використанням високошвидкісного гомогенізатора з подальшим використанням мікрофлюїдизатора. Середні діаметри крапель емульсії W1/O/W2 та отриманих мікрогелів знаходилися в межах 27.8–65.4 мкм та 160–420 мкм відповідно. Вивільнення гідрофільних сполук з мікрогелів значно зменшувалося при інкапсуляції в краплі емульсії W/O.

Система казеїнат натрію (NaCas)- κ -Карагенан (κCar) була приготована як зовнішній емульгатор за допомогою реакції Майяра. Емульгування відбувалося в поєднанні з гідрогелевими оболонками системи: альгінат натрію-карбоксиметилхітозан для інкапсуляції внутрішньої водної фази *L. rhamnosus* з метою кишкової цілеспрямованої доставки. Система також продемонструвала чудову реакцію на рівень рН і хорошу термічну стабільність. Моделювання травного процесу *in vitro* показало контрольоване вивільнення пробіотиків через набухання капсул із рівнем виживаності $90,69 \pm 0,04\%$.

Оптимізація властивостей високожирних продуктів. Важливою є група задач, пов'язана з оптимізацією вживання людиною високожирних продуктів. Потрібно просувати можливості

збільшення споживання рослинної їжі, зменшення споживання твердих жирів та жирів тваринного походження [35]. Прагнути досягти у харчових рецептурах на основі емульсій низького вмісту жиру, при цьому їхню текстуру бажано зберегти подібною до текстури повножирних аналогів. Необхідно знайти способи зниження рівня насичених і трансжирних кислот в оброблених харчових продуктах і запропонувати виробництво відповідних замінників жирів для продуктів з високим вмістом жиру, які забезпечують всі або деякі функціональні властивості жирів і мають користь для здоров'я.

Системи білкових мікрогелів на основі альгілату мають потенціал для приготування харчових рецептур на основі емульсій з низьким вмістом жиру, текстуру яких можна порівняти з текстурою повножирових аналогів. Збільшення вмісту білкового мікрогелю змушує 30% олійні емульсії демонструвати подібну реологічну поведінку до емульсій, що містять 50% олії.

Дослідження, спрямоване на зниження рівня насичених і трансжирних кислот в оброблених харчових продуктах шляхом виробництва замінників жирів на основі інуліну, перської камеді та альгілату демонструє, що оптимізовані значення інуліну, перської камеді та альгілату забезпечують максимальну термічну стабільність, найнижчий відсоток міграції олії та бажані текстурні властивості.

Використання технологічних вдосконалень, таких як мікрофлюїдний барботажний пристрій для приготування мікропористих гелів кальцієвого альгілату може покращити відчуття та текстуру їжі та напоїв у роті, а також знизити загальний вміст жиру в продуктах на основі емульсій. Гомогенні зразки гелю мали щільність 365 kg/m^3 та високий вміст газу, що підтверджено вимірюваннями відбивної здатності ультразвуку.

Із переліченими вище задачами при модифікації високожирових продуктів добре можуть впоратися олеогелі, створення яких також можливо на основі полісахаридів.

Олеогелі [36], [37] – це їстівні гелі, що містять значну кількість рідких олій, утримуваних у тривимірній структурі. Вони можуть використовуватися як альтернатива твердим жирам у харчових продуктах, допомагаючи знижувати вміст насичених жирів без втрати бажаної текстури та органолептичних властивостей [38].

Капсули з олеогелевим ядром та ультратонкою оболонкою з альгілату кальцію, отримані методом мікрофлюїдних технологій мають високу однорідність ($CV < 5\%$), стабільні в кислому середовищі ($pH = 2.0$) і швидко набухають при pH 6.8–7.4. Структура воскової кристалічної сітки в ядрі підвищує стабільність і забезпечує термочутливість.

Для кріогелів на основі альгілату як носія для формування олеогелів із різними рослинними оліями встановлено, що швидке заморожування в рідкому азоті забезпечує низьку щільність, високу пористість і здатність до поглинання олії. Олеогель із оливковою

олією мав найвищу здатність до утримання олії (82%) та оптимальні текстурні властивості.

Розроблено гелеві кульки на основі альгілатного гідрогелю та олеогелю з гліцерилмонопальмітату. Виявлено, що збільшення вмісту олеогелю знижує міцність гелю, але підвищує рівень заповнення олією.

Моделювання та вдосконалення м'ясних та рибних продуктів. Застосування альгілатних та композитних гелів для м'ясних, рибних продуктів та у їх рослинних аналогах [39] дозволяє покращити смак, текстуру, стабільність кольору та загальну якість продуктів, забезпечуючи кращі сенсорні характеристики та споживчі властивості.

Гелі на основі альгілату кальцію, що були розроблені для покращення вивільнення смаку в рослинних аналогах забезпечували вивільнення смакових компонентів на рівні 51% при нагріванні, тоді як у повітрі цей показник не перевищував 1%.

Для стабілізації кольору яловичини використовували комплекси альгілату натрію та хітозану, які містили ериторбат натрію. Вони значно покращували почервоніння та стійкість кольору стейків під час зберігання, а також демонстрували антиоксидантну активність.

Вплив структури та властивостей гелю міофібрилярного білка на якість курячої грудки виявився важливим фактором для текстурних характеристик. Утворений бар'єр знижував втрати вологи, а посилені міцність гелю та модуль пружності покращували загальну текстуру.

Вплив сумішей хлоридних солей на гелі м'язового білка блакитного путасу суттєво залежав від типу гелеутворювача. NaCl підвищував міцність на розрив у йота-карагенанових гелях, KCl збільшував адгезивність, особливо для йота-карагенану, тоді як CaCl_2 підвищував еластичність усіх типів гелів, але знижував їх когезію.

У виробництві рибних гелів важливу роль відіграють карагенани та альгілат натрію, що визначають реакцію білків на комбінований вплив тиску та температури. Гелеутворення при атмосферному тиску створювало твердіші та жовтіші гелі, тоді як високий тиск підвищував когезійність і ламкість, але знижував твердість.

Вплив кальцієвих солей на рослинні білково-полісахаридні гідрогелі, що містять картопляний білок [40] та альгілат натрію, показав, що різні солі впливають на текстурні характеристики по-різному. Гелі, отримані з CaHPO_4 , були найбільш міцними, тоді як CaCO_3 спричиняв утворення бульбашок CO_2 , що впливало на текстуру.

Висновки. Полісахариди та їхні похідні природного походження набули останнім часом важливого значення для технологій, пов'язаних з піклуванням про здоров'я людини. Широкий спектр можливостей і прикладів застосування деяких з цих речовин обумовлений їхньою здатністю утворювати стабільні просторові структури за участю води і внаслідок цього підвищувати в'язкість, стабілізувати дисперсії, утворювати гелі. Стан системи в кожному

випадку керується як природою самих полісахаридів, так і зовнішніми факторами: дією «зшиваючих агентів», температурою, рН-показником середовища. Одним з основних джерел полісахаридів з означеними властивостями є мікроводорості (Regnum Protista), з яких отримують агар, альгінат, каррагінан. Важливу роль відіграють продукти рослинного походження: пектин та різноманітні гуми (або камеді): гуарова, трагакантова, камедь рожкового дерева, гуміарабік. Не менш важливою характеристикою цих полісахаридів є біосумісність із організмом людини.

В технологіях, що базуються на швидкому, надійному та керованому процесі гелеутворення в якості головного полісахариду часто виступає альгінат, який формує міцні гелі за рахунок утворення зв'язків між блоками гулуринової кислоти та іонами кальцію. Вельми різноманітне застосування гелеутворюючих полісахаридів в різних галузях базується на одних і тих самих властивостях і ефектах із урахуванням можливостей техніки внутрішнього чи зовнішнього гелеутворення і в першу чергу визначається типовими для сфери застосування задачами. Ефекти від внутрішнього гелеутворення застосовують для керування реологічними властивостями, об'ємною текстурою таких харчових продуктів як йогурти, соуси, аналоги м'ясних страв, і зрештою для досягнення потрібних органолептичних властивостей, а також – для підвищення фізичної, хімічної та мікробіологічної стабільності продукту. Пористі гелі дозволяють створювати харчові продукти низької щільності і як наслідок – знижувати калорійність раціону.

Легкість утворення плівок через техніку зовнішнього гелеутворення також знаходить широке застосування у кулінарній творчості в межах напряму «молекулярної кухні». Плівки в процесі приготування їжі використовуються заради рівномірнішого перебігу процесу або створення скоринки. Альгінатні плівки на харчових продуктах протягом періоду зберігання запобігають механічному пошкодженню, висиханню та мікробіологічному псуванню.

Інкапсуляція молекул окремих речовин та цілих фаз – це гнучкий і потужний інструмент отримання цілої низки переваг і функціональних можливостей, що можуть проявлятися одночасно: захист речовин від окислення, дії шкідливої мікрофлори, ферментів, впливу кислотності середовища; можливість керування доставкою, контрольованим вивільненням активних речовин та мікрофлори в організмі. Олеогелі як продовження ідеї інкапсуляції фаз, отримані за допомогою альгінату, – це інноваційний продукт з рідких рослинних олій, що має напівтвердий стан за рахунок каркасної структури, для створення якої можна обійтись без насичених жирів.

Альгінат та інші полісахариди також мають великий потенціал для створення засобів піклування про шкіру та біоматеріалів, які сприяють регенерації тканин, в тому числі із залученням технологій 3D-друку.

Список літератури

- Chen Z., Cui B., Guo X. et al. Fabrication and characterization of Pickering emulsions stabilized by desalted duck egg white nanogels and sodium alginate. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. Vol. 102, Issue 3. P. 949–956. <https://doi.org/10.1002/jsfa.11427>.
- Dragnet K. I. Alginates. *Handbook of Hydrocolloids: Second Edition*. Elsevier Inc., 2009. P. 807–828. <https://doi.org/10.1533/9781845695873.807>.
- Alba K., Kontogiorgos V. Seaweed polysaccharides (agar, alginate carrageenan). *Encyclopedia of Food Chemistry*. Elsevier, 2018. P. 240–250. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.21587-4>.
- Urbanova M., Macku J., Kubova K. et al. Structure, dynamics, and functional properties of hybrid alginate-pectin gels dually crosslinked by Ca^{2+} and Zn^{2+} ions designed as a delivery device for self-emulsifying systems for lipophilic phytotherapeutics. *Food Hydrocolloids*. Vol. 150, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2023.109693>.
- Wang K., Sui J., Gao W. et al. Effects of xanthan gum and sodium alginate on gelatinization and gels structure of debranched pea starch by pullulanase. *Food Hydrocolloids*. Vol. 130, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.107733>.
- Guo Z., Ren J., Song C. Enhanced Thermal and Storage Stability of Glucose Oxidase via Encapsulation in Chitosan-Coated Alginate and Carboxymethyl Cellulose Gel Particles. *Foods*. Vol. 14, Issue 4. DOI:10.3390/foods14040664.
- Paques J. P. Alginate Nanospheres Prepared by Internal or External Gelation with Nanoparticles. *Microencapsulation and Microspheres for Food Applications*. Elsevier Science Ltd., 2015. P. 39–55. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800350-3.00004-2>.
- Zhang Z., Zhang R., Zou L. et al. Protein encapsulation in alginate hydrogel beads: Effect of pH on microgel stability, protein retention and protein release. *Food Hydrocolloids*. Vol. 58, 2016. P. 308–315. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.03.015>.
- Krunic T. Alginate as a carrier for probiotic immobilization: Extrusion and spray dry technique. *Properties and Applications of Alginate*. Nova Science Publishers, Inc., 2022. P. 131–150.
- Cui Z., Li Y., Feng X. et al. Development, RSM-Based Optimization, and Characterization of a Unique Edible Composite Film by Incorporating Clove Essential Oil Based on Sodium Alginate and Aloe vera Gel to Preserve the Quality of Blueberries. *Journal of Food Processing and Preservation*. Vol. 2023, 2023. <https://doi.org/10.1155/2023/3578799>.
- Arriola N. D. A., Chater P. I., Wilcox M. et al. Encapsulation of stevia rebaudiana Berton aqueous crude extracts by ionic gelation – Effects of alginate blends and gelling solutions on the polyphenolic profile. *Food Chemistry*. Vol. 275, 2019. P. 123–134. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.086>.
- Mong Thu T. T., Krasackoort W. Encapsulation of protease from *Aspergillus oryzae* and lipase from *Thermomyces lanuginosus* using alginate and different copolymer types. *Agriculture and Natural Resources*. Vol. 50, Issue 3. P. 155–161. DOI:10.1016/j.anres.2016.06.002.
- Ahmed S., Muhammad T., Zaidi A. Cottage cheese enriched with lactobacilli encapsulated in alginate–chitosan microparticles forestalls perishability and augments probiotic activity. *Journal of Food Processing and Preservation*. Vol. 45, Issue 6. <https://doi.org/10.1111/jfpp.15473>.
- Biao Y., Yuxuan C., Qi T. et al. Enhanced performance and functionality of active edible films by incorporating tea polyphenols into thin calcium alginate hydrogels. *Food Hydrocolloids*. Vol. 97, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105197>.
- Lupo B., Maestro A., Porras M. et al. Preparation of alginate microspheres by emulsification/internal gelation to encapsulate cocoa polyphenols. *Food Hydrocolloids*. Vol. 38, 2014. P. 56–65. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.11.003>.
- Cui Y., Yang F., Wang C.-S. et al. 3D Printing windows and rheological properties for normal maize starch/sodium alginate composite gels. *Food Hydrocolloids*. Vol. 146, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2023.109178>.
- Feng C., Zhang M., Bhandari B. et al. Improvement of 3D printing properties of rose-sodium alginate heterogeneous gel by adjusting rose material. *Journal of Food Process Engineering*. Vol. 44, Issue 1. DOI:10.1111/jfpe.13583.

18. TSAI C.-R., LIN Y.-K. Artificial steak: A 3D printable hydrogel composed of egg albumen, pea protein, gellan gum, sodium alginate and rice mill by-products. *Future Foods*. Vol. 5, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.fufo.2022.100121>.
19. Zhang Y.-X., Luan Q.-Y., Ma Y.-Z. et al. Effect of Pre-gelation on 3D Printing and in Vitro Release Properties of Pea Protein-sodium Alginate Composite Gel. *Science and Technology of Cereals, Oils and Foods*. Vol. 32, Issue 4. P. 121–128. DOI:10.16210/j.cnki.1007-7561.2024.04.015.
20. Zhong Q., Chen Y., Zhang X. et al. Correlation between 3D printability and rheological properties of biopolymer fluid: A case study of alginate-based hydrogels. *Journal of Food Engineering*. Vol. 370, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2024.111970>.
21. Zhu S., Wang W., Stieger M. et al. Shear-induced structuring of phase-separated sodium caseinate - sodium alginate blends using extrusion-based 3D printing: Creation of anisotropic aligned micron-size fibrous structures and macroscale filament bundles. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*. Vol. 81, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2022.103146>.
22. Aguirre-Calvo T. R., Molino S., Perullini M. et al. Effect of in vitro digestion-fermentation of Ca(II)-alginate beads containing sugar and biopolymers over global antioxidant response and short chain fatty acids production. *Food Chemistry*. Vol. 333, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127483>.
23. Gao J., Liu C., Shi J. et al. The regulation of sodium alginate on the stability of ovalbumin-pectin complexes for VD3 encapsulation and in vitro simulated gastrointestinal digestion study. *Food Research International*. Vol. 140, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.110011>.
24. Guo L., Goff H. D., Xu F. et al. The effect of sodium alginate on nutrient digestion and metabolic responses during both in vitro and in vivo digestion process. *Food Hydrocolloids*. Vol. 107, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105304>.
25. Hu M., Wu Y., Wang J. et al. Emulsions Stabilization and Lipid Digestion Profiles of Sodium Alginate Microgels: Effect of the Crosslink Density. *Food Biophysics*. Vol. 16, Issue 3. P. 346–354. <https://doi.org/10.1007/s11483-021-09673-z>.
26. Lin D., Kelly A. L., Miao S. Alginate-based emulsion micro-gel particles produced by an external/internal O/W/O emulsion-gelation method: Formation, suspension rheology, digestion, and application to gel-in-gel beads. *Food Hydrocolloids*. Vol. 120, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106926>.
27. Niu J., You T., Wang X. et al. Study on stability and in vitro digestion property of Lutein Pickering emulsions encapsulated with whey protein isolate /sodium alginate/tea polyphenols. *Journal of Food Measurement and Characterization*. Vol. 18, Issue 12. P. 9736–9751. <https://doi.org/10.1007/s11694-024-02906-y>.
28. Wang H., Zhang J., Han L. et al. Calcium ion regulation of sodium alginate in pure buckwheat noodles shown by in vitro simulated digestion. *Frontiers in Nutrition*. Vol. 9, 2023. <https://doi.org/10.3389/fnut.2022.1105878>.
29. Karmakar S., Manna S., Kabiraj S. et al. Recent progress in alginate-based carriers for ocular targeting of therapeutics. *Food Hydrocolloids for Health*. Vol. 2, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.fhfh.2022.100071>.
30. Hadi A., Nawab A., Alam F. et al. Physical, mechanical, optical, barrier, and antioxidant properties of sodium alginate-aloe vera biocomposite film. *Journal of Food Processing and Preservation*. Vol. 45, Issue 5. DOI:10.1111/jfpp.15444.
31. Yuasa M., Tagawa Y., Tominaga M. The texture and preference of “mentsuyu (Japanese noodle soup base) caviar” prepared from sodium alginate and calcium lactate. *International Journal of Gastronomy and Food Science*. Vol. 18, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijgfs.2019.100178>.
32. Fan H. Y., Ko B. Z., Siew C. K. et al. Evaluation of fish gelatin and sodium alginate blend as gelling agents for pudding containing virgin coconut oil. *Pertanika Journal of Tropical Agricultural Science*. Vol. 42, Issue 4. P. 1209–1217.
33. Dai L., Zhan X., Wei Y. et al. Composite zein - propylene glycol alginate particles prepared using solvent evaporation: Characterization and application as Pickering emulsion stabilizers. *Food Hydrocolloids*. Vol. 85, 2018. P. 281–290. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.07.013>.
34. Karakas C. Y., Yildirim R. M., Karadag A. Encapsulation of Lactobacillus plantarum ELB90 by electrospraying in a double emulsion (W1/O/W2) loaded alginate beads to improve the gastrointestinal survival and thermal stability. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. Vol. 103, Issue 7. P. 3427–3436. <https://doi.org/10.1002/jsfa.12494>.
35. Su C.-Y., Li D., Wang L.-J. et al. Development of corn starch-sodium alginate emulsion gels as animal fat substitute: Effect of oil concentration. *Food Hydrocolloids*. Vol. 157, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2024.110439>.
36. Meseldzija S., Ruzic J., Spasojevic J. et al. Alginate cryogels as a template for the preparation of edible oleogels. *Foods*. Vol. 13, Issue 9. <https://doi.org/10.3390/foods13091297>.
37. Shi Y., Tang J., Yan W. et al. Novel pH- and thermal-responsive oleogel capsules: Featuring an oleogel core and ultrathin calcium-alginate shell. *Food Chemistry*. Vol. 454, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.139663>.
38. Matveeva T., Mazaeva V., Papchenko V., Khareba V., Khareba O. Development of oleogels with a reduced content of saturated fatty acids. *Journal of Food Science and Technology*. 2022. Vol.16(4). P. 31–39. <https://doi.org/10.15673/fst.v16i4.2549>.
39. Kang Y. K., Jeong E., Baek Y. et al. Development of emulsion-filled calcium alginate gels for thermoresponsive release of flavor in plant-based meat analogs. *Food Chemistry*. Vol. 461, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.140885>.
40. Ryu J., Rosenfeld S. E., McClements D. J. Creation of plant-based meat analogs: Effects of calcium salt type on structure and texture of potato protein-alginate composite gels. *Food Hydrocolloids*. Vol. 156, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2024.110312>.

Відомості про авторів / About the Authors

Лебедєва Катерина Олександрівна (Lebedieva Kateryna) – аспірантка кафедри технології пластичних мас і біологічно активних полімерів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; e-mail: oazis.ruk@gmail.com

Матюхов Дмитро Володимирович (Matiukhov Dmytro) – кандидат технічних наук, доцент кафедри технології жирів та продуктів бродіння, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4700-9064>; e-mail: dmytro.matiukhov@kphi.edu.ua

Черкашина Ганна Миколаївна (Cherkashina Ganna) – кандидат технічних наук, доцент, завідувач кафедри технології пластичних мас і біологічно активних полімерів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5239-6364>; e-mail: annikcherkashina@gmail.com

Терещенко Ілля Андрійович (Tereshchenko Illia) – студент кафедри технології жирів та продуктів бродіння, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-4113-2526>; e-mail: illia.tereshchenko@ihti.kphi.edu.ua

Литвиненко Євгенія Ігорівна (Lytvynenko Yevheniia) – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри інтегрованих технологій, процесів і апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0691-2014>; e-mail: gutentagfater@gmail.com

*G. V. LISACHUK, V. Yu. BAHlai***TECHNOLOGY FOR THE MANUFACTURE OF COMPOSITE RADIO-ABSORBING CERAMICS**

In the modern world, electromagnetic radiation constantly accompanies a person, affecting both his health and the operation of technical devices. One of the promising solutions to this problem is the use of special ceramic materials that can effectively absorb radiation and can significantly increase the level of environmental safety. The purpose of the work is to manufacture facing tiles based on composite radio-absorbing ceramics with the addition of silicon carbide and strontium titanate. Experimental composite ceramic tiles consist of three layers. Spectral characteristics were determined - transmittance, absorption and reflection coefficients in the frequency range of 20 - 40 GHz. The results of experimental studies of the developed ceramic tiles based on facing ceramics with electrically conductive additives of silicon carbide in the amount of 30 wt. % are presented and strontium titanate in the amount of 10, 20 and 30 wt. %. To determine the parameters of the interaction of electromagnetic radiation with samples, an upgraded meter of the standing wave coefficient and attenuation was used - a generator unit P2-65 with an indicator Я2Р-67. The developed composite ceramic materials meet the basic performance requirements for this class of materials. They can be effective for reducing the intensity of the electrical component of the electromagnetic field in the middle of rooms located in the areas of exposure to radio emission sources, as well as used to improve the environment to reduce the level of the electromagnetic field outside the premises where work related to electromagnetic radiation is located.

Keywords: radio absorption; composite ceramics; three-layer tiles; silicon carbide; strontium titanate; electrodynamic characteristics; transmission coefficient; reflection; absorption coefficient.

*Г. В. ЛИСАЧУК, В. Ю. БАГЛАЙ***ТЕХНОЛОГІЯ ВИГОТОВЛЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНОЇ РАДІОПОГЛИНАЮЧОЇ КЕРАМІКИ**

У сучасному світі електромагнітне випромінювання постійно супроводжує людину, впливаючи як на її здоров'я, так і на роботу технічних пристроїв. Одним із перспективних вирішень цієї задачі є використання спеціальних керамічних матеріалів, здатних ефективно поглинати випромінювання та можуть значно підвищити рівень безпеки навколишнього середовища. Метою роботи є виготовлення облицювальної плитки на основі композиційної радіопоглинаючої кераміки з додаванням карбіду кремнію та титанату стронцію. Дослідна композиційна керамічна плитка складається з трьох шарів. Визначали спектральні характеристики – коефіцієнти передачі, поглинання та відбиття у діапазоні частот 20 – 40 ГГц. Представлені результати експериментальних досліджень розробленої керамічної плитки на основі облицювальної кераміки з електропровідними добавками карбіду кремнію в кількості 30 мас. % та титанату стронцію в кількості 10, 20 та 30 мас. %. Для визначення параметрів взаємодії електромагнітного випромінювання зі зразками використовували модернізований вимірювач коефіцієнту стоячої хвилі та ослаблення – генераторний блок Р2-65 з індикатором Я2Р-67. Розроблені композиційні керамічні матеріали задовольняють основні експлуатаційні вимоги, що висуваються до даного класу матеріалів. Вони можуть бути ефективними для зниження інтенсивності електричної складової електромагнітного поля в середині приміщень, розташованих у зонах впливу джерел радіовипромінювання, а також використовувати з метою покращення екології для зниження рівня електромагнітного поля за межами приміщень, де розміщені роботи, пов'язані з електромагнітним випромінюванням.

Ключові слова: радіопоглинання; композиційна кераміка; тришарова плитка; карбід кремнію; титанат стронцію; електродинамічні характеристики; коефіцієнт передачі; коефіцієнт відбиття; коефіцієнт поглинання.

Entry. It is well known that the absorption efficiency of microwaves of a material is provided by its electromagnetic properties, in particular dielectric and magnetic constant, which mainly depend on the composition and microstructure of absorbents. The morphological distribution of absorbents in carriers (coatings or composites) plays an important role in improving the microwave absorption capacity of integral absorbent materials that contain absorbents and a matrix. The orderly distribution of absorbents in the matrix contributes to the formation of structured conductive connections with multi-level transitions even with low filler content. This lengthens the path of propagation of electromagnetic waves due to repeated reflection and scattering, which, in turn, increases the material's ability to lose electromagnetic energy [1,2].

The main requirement for the electrical properties of ceramic materials for use in devices is a combination of dielectric constant in the range from 300 to 600 when retuning the electric field not worse than 10-20 % (electric field strength $\sim(2-5)$ V/ μ m) and low dielectric losses in the microwave range (dielectric loss angle

tangent $\delta \leq 0.005$). To achieve the required level of dielectric constant in a system of solid solutions (Ba, Sr) TiO_3 with the structure of perovskite can increase the content of strontium titanate, which leads to a shift in the Curie temperature of ferroelectrics towards lower temperatures and reduces the tangent of the dielectric loss angle to $(1-3) \cdot 10^{-3}$ in a wide range of frequencies, including microwave. However, for such materials, the rearrangement of the electric field of the ϵ almost disappears. and alkaline earth oxides and compounds. Such compositions should provide a combination of high tunability of ϵ and low dielectric losses [3,4]. Machining and sintering determine the basic characteristics of materials, such as microstructure and the presence of defects, which makes knowledge of the evolution of microstructure during the machining process very important. Numerous methods can be used to obtain materials based on SrTiO_3 , such as sol-gel, hydrothermal, incineration method and polymer precursor method [9-13]. Most of these methods require high-purity chemicals, making them too expensive for industrial production. Therefore, commercial SrTiO_3 is still predominantly produced by solid-state reaction. Modern applications

require homogeneous, low-impurity micrograins of ceramic materials, which makes alternative low-cost efficient methods for large-scale production of phase-pure and nano-sized SrTiO₃ particles an important topic.

The use of mechanical activation in high-energy mills can affect the evolution of the microstructure and the sintering properties of the material [14]. Mechanical grinding leads to a decrease in particle size, resulting in a change in the dielectric properties of the final ceramic material [15]. It has been found that reducing the grain size to ~1 μm in some perovskites leads to an increase in the dielectric constant value (ε'r), while a further decrease in the grain size leads to decrease in the value of ε'r [16,17]. Also, the value of the relative permittivity is additionally influenced by the density values of different activated sintered samples, i.e. different porosity. A sample that has a high degree of porosity, i.e. lower density, will have lower relative permittivity values [18]. In general, microstructure has a great influence on the dielectric properties of SrTiO₃-based ceramics, and sintering is an important process that affects microstructure evolution, grain growth, and compaction of the final product [19,20].

Strontium titanate, as a material with high dielectric constant, is an important raw material for the creation of electrical ceramics. Products based on it have advantages such as low dielectric loss and good thermal stability, so it is widely used in the electronics industry. In the ceramic industry, it is used for the production of capacitors, piezoelectric materials, ceramic sensing components and microwave components, and is also applied to the automatic adjustment of heating elements and the manufacture of demagnetized parts. It can be used in optical glass, carbon powder, enamel, heat-resistant materials, insulation materials and other industries.

In connection with the above, the purpose of this work is to manufacture facing tiles based on composite radio-absorbing ceramics with the addition of silicon carbide and strontium titanate with specified electrodynamic characteristics.

Research methods.

The study of the electrodynamic characteristics of the samples - transmission, absorption and reflection coefficients, was carried out in the frequency range of 20 - 40 GHz. Standard rectangular waveguides with a cross section of 7.2 x 3.4 mm² were used. The samples that were examined completely overlapped the cross-section of the waveguide and had a thickness of 2.4 mm.

When a wave passes through a composite material, the interaction of radiation with it is determined by the magnitude of S_{21} transmission, S_{11} reflection and S_A absorption [21]

$$S_{21} = S_{11} + S_A + S_{MR},$$

where S_{MR} is the value of multiple reflection.

The amount of reflection S_{11} in dB, equal to

$$S_{11} = 20 \lg \left| \frac{VSWR - 1}{VSWR + 1} \right|,$$

where $VSWR$ is the voltage coefficient of the standing wave.

The amount of *absorption* of S_A is calculated in dB and is equal to:

$$S_A = 20 \lg \cdot e^{d/\delta}, \delta = \left(\sqrt{\pi f \mu \sigma} \right)^{-1},$$

where d is the thickness of the sample,
 f is the frequency of radiation,
 μ is the magnetic permeability of the sample,
 σ is the conductivity of the sample.

S_{MR} Multiple Reflection Value

$$S_{MR} = 20 \lg \left| 1 - e^{-2d/\delta} \right|.$$

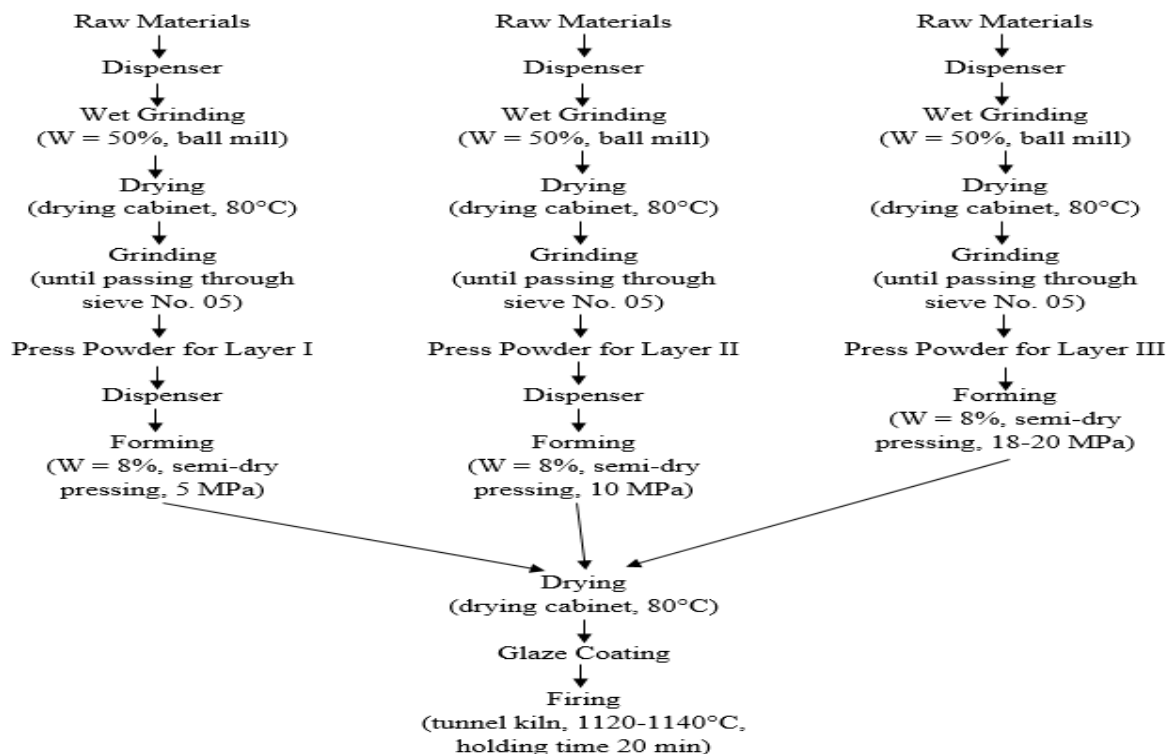
Typical values of multiple reflection in composites with applied concentrations of a filler with high conductivity are negligible and can be ignored.

Experimental part

A promising vector of scientific research is the formation of highly efficient composite materials based on a dielectric matrix and electrically conductive additives (carbon black, graphite, carbonyl iron, silicon carbide, titanates, iron (III) oxide, copper (II) oxide, etc.) [22-24]. In previous studies, it was found that for the creation of electrically conductive composite ceramics based on charge for facing tiles, the optimal amount of additive is 30% silicon carbide. concentrations of the additive samples after firing retained a sufficient amount of silicon carbide in its original form, which made it possible to effectively protect against the effects of electromagnetic radiation [25,26]. Taking into account the requirements for conductive additives [27-29], which are mainly used to obtain electrically conductive composite ceramic products with protective properties against the effects of electromagnetic radiation, the following additives were selected for research in the work: silicon carbide (TCLR – $5 \cdot 7 \cdot 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$, $T_{pl} = 2700 \text{ °C}$) and strontium titanate (TCLR – $9 \cdot 11 \cdot 10^{-6} \text{ deg}^{-1}$, $T_{pl} = 2080 \text{ °C}$). The ceramic mass was chosen based on the minimum temperature and firing time, taking into account the possibility of oxidation, burnout, or interaction of the additive with the dielectric matrix. The technological scheme of the production process of composite ceramic tiles is presented in Fig. 1. The preparatory stage of the components of the ceramic mass must ensure that each of them meets the specified chemical and mineralogical composition, the required level of purity, as well as optimal physical parameters and humidity, which are critical for further processing. It includes the main technological processes of preparation, including: optimal physical parameters and humidity, which are critical for further processing. It includes the main technological processes of preparation, including:

- Enrichment or ordering of mineral raw materials, in particular washing with water;
- Initial grinding of raw materials;
- Classification of material by sorting, magnetic or sieve separation, chemical cleaning and other methods of removing unwanted impurities;

- Removal of excess moisture by drying to a level that allows efficient subsequent grinding;
- Pre-heat treatment (firing), which contributes to the necessary phase transformations, compaction of the material and elimination of volatile compounds.



Experimental composite ceramic tiles consist of three layers, the arrangement of which is schematically shown in Fig. 2. The encryption of the samples contained the following information: samples of ceramic tiles with the addition of silicon carbide and strontium titanate (SCTS), the first digit of the numerical component of the cipher indicates the amount of silicon carbide (3 – 30 %), and the second – the amount of strontium titanate (1 – 10 %, 2 – 20 %, 3 – 30 %). Charge compositions for I, II and III layers of ceramic tiles are shown in Table 1.

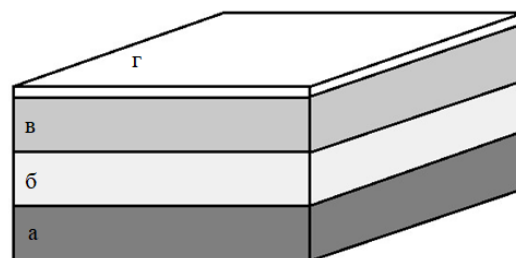


Fig. 2 – Schematic arrangement of layers in tiles:
a) I layer; b) Layer II; (c) Layer III; (d) Watering

Table 1 – Charge components for composite ceramic tiles

Name of raw materials	Mass content of materials, mass %				
	Layer I	Layer II			Layer III
		1	2	3	
Andriyivska Clay	29.93	37.31	33.62	29.93	41.00
Granite screenings	8.76	10.92	9.84	8.76	12.00
Crushed chalk	4.02	5.00	4.52	4.02	5.50
Quartz sand	24.31	30.30	27.30	24.31	33.30
Tile Battle	5.98	7.47	6.72	5.98	8.20
Silicon carbide	27.00	-	-	-	-
Strontium titanate	-	9.00	18.00	27.00	-

The press powder for each of the three layers (I, II and III) was kneaded separately using the required

amount of feedstock. The components were weighed, moistened, crushed in a ball mill, after which the resulting

slipper was dried in a drying oven, crushed and sieved through sieve No. 05.

At the first stage, the press powder for the first layer was brought to a moisture level of 8 %, the required mass was measured and poured into the mold for pressing, applying a pressure of 5 MPa. Further, they worked with layer II in a similar way: the press powder prepared to 8 % humidity was measured, added to the mold and for pressing, using a pressure of 10 MPa. At the final stage, the press powder for layer III (also with a moisture content of 8 %) was poured into the mold and pressed with a pressure of 18–20 MPa.

The resulting blanks were dried, after which they were covered with watering and placed in a drying cabinet. The final stage involved firing in a silite furnace at temperatures of 1120–1140 °C with isothermal exposure for 20 minutes.

Research results and discussion

To determine the parameters of the interaction of electromagnetic radiation with samples, upgraded standard equipment was used - a meter of the standing wave coefficient and attenuation as part of the generator unit P2-65 with an indicator Я2Р-67. The determination of the transmission coefficient was carried out according to the scheme shown in Fig. 3.

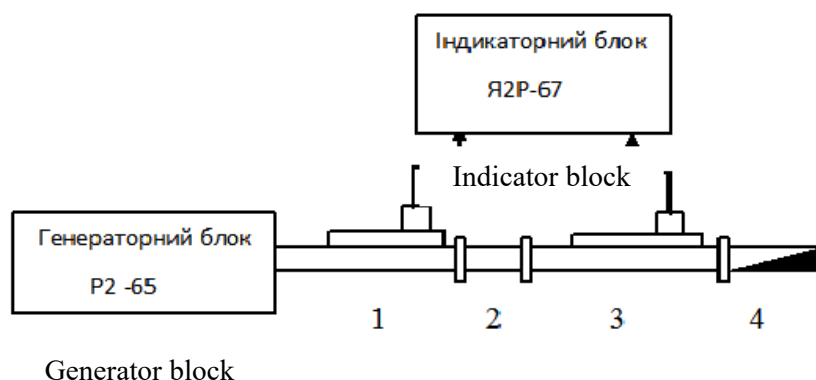


Fig. 3. Block diagram of the experimental installation for determining the transmission coefficient: 1,3 - directional branches; 2 - waveguide with a sample; 4 – Coordinated load

The results of studies of the electrodynamic characteristics of the developed composite ceramic tiles are presented in Table. 2.

Table 2 - Electrodynamic characteristics of developed ceramic materials

Composition code	Frequency, GHz	Nper, dB	Quidb, dB	Size, dB
SCTS-30	20	-12.4	-3.8	-18.8
	40	-14.1	-5.2	-21.1
SCTS-31	20	-12.1	-3.9	-20.1
	40	-13.7	-5.4	-23.6
SCTS-32	20	-11.8	-4.8	-20.5
	40	-13.3	-6.2	-25.8
SCTS-33	20	-11.6	-4.9	-20.7
	40	-13.4	-6.5	-25.9

The analysis of the data obtained indicates an improvement in the absorption properties of prototypes when an additional layer with strontium titanate is introduced into the composite ceramic tiles, however, with an increase in the concentration of SrTiO₃ from 20 to 30 wt.%, there are no significant changes in electrodynamic characteristics, the absorption coefficient reaches Kpogl – -25.9 dB at a frequency of 40 GHz.

The results of studies of electrodynamic indicators of materials confirm the legitimacy of using the developed composite ceramic tiles as materials for EMV attenuation in the millimeter wave range.

Conclusions and prospects for further development of this direction

The electrodynamic characteristics of electrically conductive composite ceramics based on facing ceramics with the addition of SiC and SrTiO₃ in the microwave range from 20 to 40 GHz have been investigated. Based on the studies carried out, the following conclusions can be drawn:

- experimentally shown that the reflection coefficient of the test samples in the range of 20-40 GHz increases with an increase in the concentration of the conductive additive from 10 to 30 wt.%. At the same time, the absorption coefficient of electromagnetic radiation

increases and ceramics passes to the class of radio-absorbing materials;

- developed and manufactured composite ceramic materials with the appropriate concentration of electrically conductive additives meet the basic requirements for the use of radio-absorbing materials and can be used to weaken the electrical component in the electromagnetic field of premises located in places with radio emission and in order to protect the environment from the outside of the premises where work is carried out using EMF.

References (transliterated)

1. X. Liu, J. Zhou, Y. Xue, X. Lu. Structural engineering of hierarchical magnetic/carbon nanocomposites via in situ growth for high-efficient electromagnetic wave absorption. *Nano-Micro Lett.* 16, 174 (2024). <https://doi.org/10.1007/s40820-024-01396-3>
2. Zhou, Y., Zhang, W., Pan, D. *et al.* Absorption–Reflection–Transmission Power Coefficient Guiding Gradient Distribution of Magnetic MXene in Layered Composites for Electromagnetic Wave Absorption. *Nano-Micro Lett.* 17, 147 (2025). <https://doi.org/10.1007/s40820-025-01675-7>
3. L.C. Sengupa, E. Ngo, S. Stowell, M. O'Day, and R. Lancto. Novel Ceramic Ferroelectric Composite Material, US patent PST/US94/05649 (1994)
4. Nenasheva E, Kanareykin A, Kartenko N, Dedyk A, Karmanenko S. Ceramics materials based on (Ba, Sr)TiO₃ solid solutions for tunable microwave devices. *Journal of Electroceramics.* 2004; 13:235-238
5. F. M. Pontes, E.J.H. Lee, E. R. Leite, E. Longo, J. A. Varela, "High dielectric constant of SrTiO₃ thin films prepared by chemical process", *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 4783-4787.
6. H. Zhao, Z. Fan, Q. Fu, H. Wang, Z. Hu, H. Tao, X. Zhang, Z. Ma, T. Jia, "Enhanced photocatalytic performance of SrTiO₃ crystals with (100), (110) and (111) orientations treated by N₂ (H₂) plasma", *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 15340-15347.
7. A. Tkach, P. M. Vilarinho, A. L. Kholkin, "Dependence of dielectric properties of manganese-doped strontium titanate ceramics on sintering atmosphere", *Acta Mater.* 54 (2006) 5385-5391.
8. A. K. Tagantsev, V. O. Sherman, K. F. Astafiev, J. Venkatesh, N. Setter, "Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications", *J. Electroceram.* 11 (2003) 5-66.
9. D. Zhang, T. W. Button, V. O. Sherman, A. K. Tagantsev, T. Price, D. Iddles, "Effects of glass additions on the microstructure and dielectric properties of barium strontium titanate (BST) ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 407-412.
10. K. Xu, M. Yao, J. Chen, P. Zou, Y. Peng, F. Li, X. Yao, "Effect of crystallization on the band structure and photoelectric property of SrTiO₃ sol-gel derived thin film", *J. Alloys Compd.* 653 (2015) 7-13.
11. G. Wu, P. Li, D. Xu, B. Luo, Y. Hong, W. Shi, C. Liu, "Hydrothermal synthesis and visible-light-driven photocatalytic degradation for tetracycline of Mn-doped SrTiO₃ nanocubes", *Appl. Surf. Sci.* 333 (2015) 39-47.
12. F. Zaza, G. Orio, E. Serra, "Quality by design approach for SrTiO₃ perovskite nanomaterials synthesis", *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 9649-9668.
13. L. F. da Silva, L. J. Q. Maia, M. I. B. Bernardi, J. A. Andrés, V. R. Mastelaro, "An improved method for preparation of SrTiO₃ nanoparticles", *Mater. Chem. Phys.* 125 (2011) 168-173.
14. X. Liu, H. Bai, "Liquid-solid reaction synthesis of SrTiO₃ submicron-sized particles", *Mater. Chem. Phys.* 127 (2011) 21-23.
15. S. Neogi, U. Chowdhury, A.-K. Chakraborty, J. Ghosh, "Effect of mechanical milling on the structural and dielectric properties of BaTiO₃ powders", *IET Micro & Nano Letters* 10 (2015) 109-114.
16. L. Wu, M. C. Chure, K. K. Wu, W. C. Chang, M. J. Yang, W. K. Liu, M. J. Wu, "Dielectric properties of barium titanate ceramics with different materials powder size", *Ceram. Int.* 35 (2009) 957-960.
17. S. Neogi, U. Chowdhury, A. K. Chakraborty, J. Ghosh, "Effect of mechanical milling on the structural and dielectric properties of BaTiO₃ powders", *Micro Nano Lett.* 10 (2015) 109-114.
18. R. L. Coble, "Effects of particle-size distribution in initial-stage sintering", *J. Am. Ceram. Soc.* 56 (1973) 461-466.
19. C.R.K. Monah, P. K. Bajpai, "Effect of sintering optimization on the electrical properties of bulk Ba_xSr_{1-x}TiO₃ ceramics", *Physica. B.* (2007) 2713-2188.
20. A. Friederich, X. Zhou, M. Sazegar, J. Haubelt, R. Jakoby, M. J. Hoffmann, J. R. Binder, "The influence of processing on the microstructure and the microwave properties of Co-F-codoped barium strontium titanate thick-films", *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 875-882.
21. V. I. Grygoruk, V. V. Oliynyk, V. L. Launets, G. V. Lisachuk, R. V. Kryvobok, A. V. Zakharov, B. A. Karputin. *Electrodynamics Characteristics of Ceramics Based on SrO-Al₂O₃-SiO₂ System in Microwave Range* / *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2017, T.9, №5, c.05014(5) DOI:10.21272/jnep.9(5).05014
22. Study of the electrodynamic properties of composite ceramics / V.I. Hryhoruk, V.V. Oliynyk, V.V. Zagorodniy, G.V. Lisachuk, R.V. Kryvobok, V.V. Voloshchuk, M.S. Maystat, O.M. Lapuzina // *Himia, Fizika ta Tehnologia Poverhni*, 2023, Vol. 14, № 2, P. 249–254 <https://doi.org/10.15407/hftp14.02.249>
23. Akman F, Kaçal MR, Almousa N, Sayyed MI, Polat H. Gamma-ray attenuation parameters for polymer composites reinforced with BaTiO₃ and

CaWO₄ compounds. Prog Nucl Energy 121:103257 (2020).

<https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2020.103257>

24. Microwave Electrodynamics Characteristics of Ceramic Materials / V.I. Grygoruk, V.V. Oliynyk, V.V. Zagorodnii, G.V. Lisachuk, R.V. Kryvobok, A.V. Zakharov, V.V. Voloshchuk, M.S. Maistat // Journal of Nano- and Electronic Physics, 2022, Vol. 14, № 1. pp. 01016-1 - 01016-4

[https://doi.org/10.21272/jnep.14\(1\).01016](https://doi.org/10.21272/jnep.14(1).01016)

25. Creation of electrically conductive composite ceramics based on facing tiles with the addition of SiC / G. V. Lisachuk, M. D. Sakhnenko, Y. M. Pitak, R. V. Kryvobok, M.S. Maistat, A.V. Zakharov, V.V. Voloshchuk, V.V. Saray (National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine) // Scientific research on refractories and technical ceramics: Collection of Scientific Papers – 2021. – No. 121. – P.121-128.

<https://doi.org/10.35857/2663-3566.121.13>

26. Technology for the manufacture of radio-absorbing ceramics / G. V. Lisachuk, R. V. Kryvobok, A. V. Zakharov, M. S. Maistat, V. V. Voloshchuk, V. V. Sarai // Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: Innovative Research in Students' Scientific Works, 2021, No. 2 (1362). – P. 9-14.

<https://doi.org/10.20998/2220-4784.2021.02.02>

27. Lisachuk G., Kryvobok R., Pitak Y., Lapuzina O., Gusarova I., Lisachuk L., Grebenyuk A. Ceramics with adjustable dielectric properties based on the system SrO – TiO₂ – SiO₂. *Przegląd Elektrotechniczny*. 2018. 94 (1): 163-166.

28. Benavente R., Salvador M.D., Centeno A., Alonso B., Zurutuza A., Borrell A. Study of Microwave Heating Effect in the Behaviour of Graphene as Second Phase in Ceramic Composites. *Materials*. 2020. 13 (5): 1119.

29. Dhawan S.K., Ohlan A., Singh K. Designing of Nano Composites of Conducting Polymers for EMI Shielding. *Advances in Nanocomposites-Synthesis, Characterization and Industrial Applications*. 2011: 429.

Відомості про авторів / About the Authors

Лісачук Георгій Вікторович (Lisachuk Georgiy) – доктор технічних наук, професор, заступник завідувача науково-дослідної частини, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7157-9115>; e-mail: lnlisachuk@gmail.com

Баглай Володимир Юрійович (Bahlai Volodymyr) – доцент кафедри радіаційного, хімічного, біологічного захисту, Військовий інститут танкових військ Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2349-5272>; e-mail: bagwel0303@gmail.com

*О. В. САВВОВА, О. І. ФЕСЕНКО, М. І. ТИМОЩУК, В. Б. БІЛОУС, А. В. СКРИПИНЕЦЬ***НОВІ ТИПИ СКЛОКЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЕЛЕКТРОННИХ СИСТЕМ**

Проаналізовано ріст та основні тенденції розвитку світового ринку передових матеріалів для електроніки та електричної техніки, які вказують на динамічний розвиток із середньорічним темпом приросту на рівні 17 % та інтенсивний ріст попиту на надійні, ефективні і стійкі функціональні керамічні та скломатеріали. Розглянуто основні види та властивості керамічних та скломатеріалів електротехнічного призначення та перспективи їх розвитку. Визначено актуальність розробки склокерамічних матеріалів нового покоління для задоволення потреб електронної та електротехнічної промисловості, зокрема засобів зв'язку, портативних комп'ютерів, датчиків, систем озброєння тощо. Встановлена перспективність створення принципово нових аспектів синтезу матеріалів придатних до формування методами мультиматеріального адитивного виробництва компактних електронних систем стійких до дії екстремальних факторів (удар, швидкісний нагрів тощо). Обґрунтовано вибір літійалюмосилікатних стекол для одержання склокерамічних матеріалів з самоорганізованою структурою з урахуванням аспектів ресурсо- та енергозбереження. Розроблено основні принципи при створенні нових типів наноструктурованих склокерамічних матеріалів для електронних систем. Імплементація розроблених принципів дозволить забезпечити вітчизняний ринок конкурентоспроможними виробами за рахунок зниження їх вартості та знизить імпортозалежність у галузі IT-технологій, приладо- та машинобудуванні, електроніки та електротехніки. Визначено конкурентоздатність нових типів склокерамічних матеріалів та їх значення для розвитку науки, техніки та промисловості.

Ключові слова: склокерамічні матеріали; електронні системи; електричні властивості; термічні властивості; наноструктурування.

*О. V. SAVVOVA, O. I. FESENKO, M. I. TYMOSHCHUK, V. B. BILOUS, A. V. SKRIPINETS***NEW TYPES OF GLASS-CERAMIC MATERIALS FOR ELECTRONIC SYSTEMS**

The growth and main trends in the development of the global market of advanced materials for electronics and electrical engineering are analyzed, which indicate dynamic development with an average annual growth rate of 17% and intensive growth in demand for reliable, effective and stable functional ceramic and glass materials. The main types and properties of ceramic and glass materials for electrical purposes and the prospects for their development are considered. The relevance of developing new generation glass-ceramic materials to meet the needs of the electronic and electrical industry, in particular communications equipment, portable computers, sensors, weapons systems, etc., has been determined. The prospects for creating fundamentally new aspects of the synthesis of materials suitable for forming compact electronic systems resistant to extreme factors (impact, rapid heating, etc.) by multi-material additive manufacturing methods have been established. The choice of lithium aluminosilicate glasses for obtaining glass-ceramic materials with a self-organized structure has been justified, taking into account the aspects of resource and energy conservation. The main principles for creating new types of nanostructured glass-ceramic materials for electronic systems have been developed. The implementation of the developed principles will allow providing the domestic market with competitive products by reducing their cost and will reduce import dependence in the field of IT technologies, instrument and mechanical engineering, electronics and electrical engineering. The competitiveness of new types of glass-ceramic materials and their significance for the development of science, technology and industry have been determined.

Keywords: glass-ceramic materials; electronic systems; electrical properties; thermal properties; nanostructuring.

Вступ. Широкий попитом на ринку електронної техніки та електроніки користуються нові та удосконалені матеріали з комплексом особливих властивостей, які одержують шляхом застосування інноваційних технологій синтезу та спеціальної обробки. До асортименту матеріалів, що характеризуються найвищим рівнем зацікавленості виробниками можна віднести: спеціальну кераміку, композити, полімери, та біоматеріали, біочіпи, квантові точки, гнучкі батареї, напівпровідники, тривимірні інтегровані схеми, органічні компоненти електроніки, «розумне» скло, фотонні кристали та інші матеріали, які складають значний потенціал для розвитку науки і техніки [1]. Так, електроніка має вирішальне значення для виробництва відновлюваної енергії: вітрових та гідротурбін, сонячних фотоелектричних станцій або сонячного опалення та охолодження, а також для створення інтелектуальних мереж. Ультраконденсатори та нові технології відновлюваної енергії, такі як друковані органічні сонячні елементи, є одними з ключових технологій які трансформують ландшафт для відновлюваної енергії та модальності її розподілу.

Згідно з даними маркетингових досліджень [2] світовий ринок передових матеріалів для електроніки останнє десятиліття знаходиться у стані динамічного росту з 5,4 млрд доларів США у 2018 році до

прогнозованого 11,9 млрд доларів до 2023 року із середньорічним темпом приросту на рівні 17 %. Значну частину цього ринку складає електротехнічна та електронна кераміка, яка переживає значний прогрес, зумовлений новітніми методами та технологіями виробництва. Від високопродуктивних ізоляційних матеріалів до мініатюрних компонентів, інновації сприяють зростанню в цьому секторі.

Аналіз останніх досліджень світового ринку електротехнічної та електронної кераміки [3] показує, що у 2023 році він оцінювався у 12,98 млрд доларів, і за прогнозами, до 2031 року, він досягне позначки у майже 20 млрд доларів. Така значна динаміка розвитку ринку відображає попит на надійні, ефективні і стійкі функціональні керамічні та скломатеріали для задоволення потреб виробників сучасної електроніки.

Розробка найсучаснішої високоефективної функціональної кераміки електротехнічного призначення має велике значення для розвитку сучасної техніки, що вимагає від дослідників подальшого вивчення багатофункціональності та основних механізмів структуроутворення керамічних матеріалів [4]. Електротехнічні силікатні матеріали характеризується великою універсальністю застосування в електроніці та електриці, а високоефективна електронна кераміка є необхідним

матеріалом для забезпечення сталої роботи електронних систем в умовах екстремальних навантажень. Залежно від застосування та вимог такі матеріали використовуються, наприклад, як носії схем, радіатори, датчики, виконавчі механізми, а також як активні або пасивні компоненти в різних областях (табл. 1). Розширені функціональні можливості електронної кераміки та скломатеріалів демонструють високий потенціал для сучасного матеріалознавства та технології.

техніці при виробництві кожухів радіолокаторів, електроізоляторів, вакуум-щільних оболонок, плити для мікросхем, електронних приладів та носії інформації. Серед комерційних видів найбільш широко застосовуваними набули ситали на основі кордієриту, шпінелі та дисилікату літію, зокрема для виробництва антенних обтічників та магнітні підкладки для дисків пам'яті (табл. 2).

Відомі, ще з початку 70-х років минулого сторіччя, комерційні вітчизняні ситали для

Таблиця 1. Керамічні та скломатеріали електротехнічного призначення

Призначення	Матеріал	Область застосування	Властивості матеріалів
Пасивні компоненти	Al_2O_3	MLCC конденсатори, резистори	Низька електропровідність для ізоляції різних шарів електродів, здатність розсіювати енергію у вигляді тепла
П'єзо-електрика	$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, BaTiO_3	п'єзоелектричні пристрої	Високі п'єзоелектричним коефіцієнтам й механічних властивостей для перетворення механічних навантажень в електричні сигнали і навпаки
Ізолятори	Порцеляна, стеатитова чи кордієритова	свічки запалювання, бобіни котушок, тримачі електронних трубок	Високий питомий опір ізоляції, низькі діелектричні втрати та оптимальні діелектричні властивості при різних температурах і частотах
Інтегральні схеми та напівпровідники	Al_2O_3 , AlN , BeO	підкладки та упаковка, тиглі, носії для пластин	Низька діелектрична проникність й втрати, висока теплопровідність, хімічна стабільність для надійності підкладок інтегральних схем й виробництва напівпровідників
Електро-кераміка	Магніти на основі фериту, ITO, SLT, SYT	постійні магніти, тонкоплівкові транзистори	Електронна провідність для магнітних та електронних компонентів
Керамічні друковані плати	Al_2O_3 , AlN , SiC	високочастотна електроніка, світлодіодне освітлення, силова електроніка	Низькі втрати сигналу, висока діелектричну проникність, для радіочастотних та мікрохвильових ланцюгів, ефективне розсіювання тепла для світлодіодних модулів, термічну стабільність для силової електроніки
Скло	алюмосилікатні, кварцові чи боратні стекла	дисплеї, гнучкі пристрої	Універсальність у виробництві панелей і гнучких пристроїв, та забезпечення захисту від факторів навколишнього середовища

Високі фізико-хімічні властивості керамічних та скломатеріалів, включаючи високотемпературну надпровідність, спеціальні магнітні, напівпровідникові, електрооптичні, акустико-оптичні, обумовлюють високий потенціал цих матеріалів при проведенні наукових досліджень спрямованих на вирішення широкого спектру фундаментальних наукових проблем і прикладних інженерних завдань [4].

На сьогоднішній день цікавість до одержання склокристалічних матеріалів (СКМ) нового покоління пояснюється необхідністю забезпечення потреб електронної та електротехнічної промисловості та створення принципово нових аспектів їх синтезу. В час штучного інтелекту майбутнє матеріалознавства – «розумні» та «інтелектуальні» СКМ, які характеризуються рядом унікальних властивостей.

Традиційно електротехнічні ситали знайшли широке застосування в радіо- і високочастотній

виготовлення антенних обтічників виробництва фірми ТОВ «Спецтехстекло А» представлені сподумен, кордієрит та дисилікат літію вмісними матеріалами та промислові електротехнічні ситали марки 17-МЧ дозволили підтвердити перспективність використання СКМ, як компонентів електронних систем, зокрема за рахунок їх високої електричної міцності.

Склокераміка становить нове покоління тонких матеріалів для мікроелектроніки. На сьогодні успішно розробляються та впроваджуються жорсткі диски на основі СКМ для зберігання інформації. Так, фірма Minolta Co. Ltd Hoya Corp. (США) виробляє подібні диски на основі кордієритових ситалів. Проведення розробок наноструктурованих СКМ на основі шпінелі, енстатиту та гексацельзіану відкриває нові перспективи їх використання в якості основної складової твердих магнітних дисків для зберігання інформації (табл. 3).

Таблиця 2. Основні види комерційних склокристалічних матеріалів електротехнічного призначення

Виробник	Комерційна назва	Кристалічна фаза	Застосування
Schott, Німеччина	Foturan	дисилікат літію	фоточутливі матеріали
	Zerodur	β -кварц	дзеркала телескопа
Corning Inc., США	Fotoform/Fotoceram	дисилікат літію	світлочутливі матеріали
	Пірокерам 9606	α -кордієрит	антенні обтічники
	9664	шпінель-енстатит	магнітні підкладки для дисків пам'яті
Nippon ElectricGlass, Японія	ML-05	дисилікат літію	магнітні підкладки для дисків пам'яті
ТОВ «Спецтех скло А», Україна	АС-418 АС-380 АС-023	сподумен, кордієрит, дисилікат літію	антенні обтічники
ПАТ Ситал, Україна	СТ-50-1	кордієрит	плівкові мікросхеми
НВП «ТЕПЛОЕНЕРГОМАШ», Україна	8к	сподумен	радіолокаційні прилади

Таблиця 3. Основні види нових типів склокристалічних матеріалів електротехнічного призначення

Склад, мол. %	Кристалічна фаза	Властивості	Застосування	Розробник
SiO ₂ = 50,5–56,0; Al ₂ O ₃ = 10,0–30,0; MgO = 10,0–30,0; TiO ₂ = 4,2–10,6; P ₂ O ₅ = 0,1–5,0; Nb ₂ O ₅ = 0,1–9,0; Ta ₂ O ₅ = 0,1–9,0; Li ₂ O = 0,1–12,0; ZrO ₂ = 1,0–12,0; B ₂ O ₃ = 0,1–5,0; Y ₂ O ₃ = 0,1–9,0; K ₂ O = 0,1–5,0; Sb ₂ O ₃ = 0,1–5,0; ZnO = 0,1–5,0; La ₂ O ₃ = 0,1–5,0	шпінель, енстатит	E = 145 ГПа; σ = 220 МПа; R _a = 0,5–1,0 нм	підкладки магнітних дисків	Minolta Co. Ltd (Японія)
SiO ₂ = 42,0–65,0; Al ₂ O ₃ = 5,0–11,0; MgO = 15,0–33,0; TiO ₂ = 5,5–13,0 при Σ(SiO ₂ +Al ₂ O ₃) = 58,0–80,0 та MgO/Σ(SiO ₂ +Al ₂ O ₃) = 0,125–0,550	шпінель, енстатит	E > 110 ГПа	підкладки магнітних дисків	Hoya Corp. (США)
Σ(MgO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂) = 89,0*; Σ(TiO ₂ , ZrO ₂ , CeO ₂ , P ₂ O ₅ , Sb ₂ O ₅ , ZnO) = 7,8*; Σ (SrO, CaO, B ₂ O ₃) = 2,2*	кордієрит, муліт	HV = 10,6–11,5 ГПа; K _{1C} = 7,0–7,5 МПа·м ^{1/2} ; E = 350 ГПа; KCU = 7,0–7,5 кДж/м ² ; σ _{згин} = 350 МПа; ε = 3,35–3,95; tgδ = 0,005–0,007 (при f = 10 ¹⁰ Гц)	підкладка в конструкції гібридної інтегральної схеми	ХНУМГ ім. О.М. Бекетова (Україна)
SiO ₂ = 60,0–67,0; R ₂ O = 15,0–17,0; RO = 2,5–8,0; RO ₂ = 0,0–12,0; R ₂ O ₃ = 3,0–9,0; Sb ₂ O ₃ = 0,0–1,5; P ₂ O ₅ = 0,0–3,0	дисилікат літію	α = (62,5–89,7)·10 ⁻⁷ град ⁻¹ ; HV = 8,74–8,82 ГПа; K _{1C} = 3,10–3,15 МПа·м ^{1/2} ; σ _{ст} = 650 МПа; E = 307–320 ГПа; tgδ = 0,015–0,018; ε = 14,58–14,96 (при f = 10 ⁵ Гц)	вакуум- щільна оболонка електричних пристроїв	НТУ «ХП» (Україна)
SiO ₂ = 60,0; Al ₂ O ₃ = 18,0; Li ₂ O = 7,0; CaO = 2,0; MgO = 1,0; TiO ₂ = 2,0; ZrO ₂ = 1,0; SnO ₂ = 1,0; P ₂ O ₅ = 3,0; B ₂ O ₃ = 1,5; CeO ₂ = 0,5	сподумен	T _{розм} = 1250 °С, α = 22,4·10 ⁻⁷ град ⁻¹ ; E _м = 37 МВ/м; tgδ = 0,008; ε = 9; lg ρ _v = 15 (при f = 10 ⁶ Гц, t = 20 °С)	діелектрик конденсаторів	
*мас. %				

Саме СКМ мають ряд істотних переваг – краща якість поверхні, вища зносостійкість, опір вібрації при високих швидкостях обертання, можливість отримання на її основі тонких дисків у порівнянні з алюмінієвими і скляними матеріалами. Основним аргументом для застосування таких матеріалів у високочастотній електроніці є їх чудова однорідність, що дозволяє виготовляти конструкції з точністю до кГц в діапазоні частот ГГц [6].

Вітчизняними науковцями розроблено нові наноструктуровані СКМ з маркуванням КСК-10, СЛ-9 та СП-10 на основі кристалічних фаз муліту, дисилікату літію та сподумену, відповідно, (табл. 3) для електротехніки в приладо-, машинобудуванні та авіатехніці [7, 8]. Розроблені матеріали характеризуються вищою електричною міцністю при порівнянні з промисловою електротехнічною керамікою на основі кордієриту (група 410) та ситалу 17-МЧ та близькі за електричними властивостями з ситалом марки СТ-50-1. Головною відмінністю розроблених ситалів є те, що їх високі механічні властивості (в'язкість руйнування, міцність на згин та стиснення) дозволяють використовувати їх як матеріали електротехнічного призначення (для виготовлення підкладок мікросхем та електронних приладів, носіїв інформації, діелектриків конденсаторів та колб електровакуумних приладів), для створення електронних систем (ЕС) здатних витримувати в процесі експлуатації значні термічні, механічні та електричні навантаження [9].

На сьогодні при виробництві сучасних ЕС важливим фактором є мініатюризація пристроїв, зокрема засобів зв'язку, портативних комп'ютерів, датчиків, систем озброєння тощо. Проте, використання класичних методів одержання ЕС, із подальшою їх комбінацією у пристрої, призводить до підвищення ризиків виходу систем із ладу через погіршення зв'язків між ними та не дозволяє одержувати системи із високим рівнем функціонального заповнення простору.

Вирішенням вказаної проблеми є використання технологій мультиматеріального адитивного виробництва для одержання компактних ЕС [10]. Така технологія дозволяє мінімізувати вільний простір ЕС і забезпечити її високу структурну міцність та стійкість до впливу механічних факторів. Проте, ці технології знаходяться, ще на стадії розробки і мають ряд недоліків, зокрема висока пористість підкладок, низька структурна міцність, високий коефіцієнт лінійного розширення, складність та багатостадійність процесу виробництва, висока вартість сировини тощо [11].

Серед усіх існуючих технологій мультиматеріального адитивного виробництва найбільший практичний інтерес має метод лазерного спікання неметалевих, зокрема склокерамічних, та металевих порошків.

Мета роботи. Метою даної роботи є розробка основних принципів при створенні нових типів наноструктурованих СКМ для виробництва ЕС.

Для досягнення означеної мети були поставлені наступні завдання:

- формулювання основних вимог до скломатеріалів для електронних систем;
- обґрунтування вибору стекол для одержання СКМ для електронних систем;
- обґрунтування вибору критеріїв синтезу скломатриці;
- вибір структурних критеріїв при розробці складів.

Результати та їх обговорення. Розширення областей застосування електронних систем вимагає удосконалення матеріалів та посилення вимог до їх властивостей. Наджорсткі умови експлуатації потребують високих електричних, термічних та механічних властивостей СКМ (табл. 4).

Таблиця 4. Властивості склокристалічних матеріалів

Властивості / стандарт (за наявності)	Показники
Електричні	
Питомий електроопір, Ом·м, при T = 20 °C	10–16
Діелектрична проникність, при $f = 10^{10}$ Гц	3,5
Електрична міцність, МВ·м ⁻¹ , при $f = 50$ Гц (ДСТУ ІЕС 60168:2009)	25–75
Тангенс кута діелектричних втрат при $f = 10^{10}$ Гц	0,005
Механічні	
Коефіцієнт інтенсивності напруг, МПа·м ^{1/2} (EN1288-1:2000)	4–6
Твердість за Кнупом, ГПа (ДСТУ ISO 9385-2002)	8,0
Модуль пружності, ГПа	150–200
Міцність на згин, МПа	400
Ударна в'язкість, кДж/м ²	4–5
Абразивостійкість, г/см ²	0,003
Термічні	
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·°C) при T = 20 °C	0,07–0,09
Температурний коефіцієнт лінійного розширення $\alpha_{100-600} \cdot 10^7$, град ⁻¹	0,5–20
Хімічна стійкість, г/дм ²	0,01–0,03
Щільність, кг/м ³	2350
Вартість, у.о./кг	нижче 50

Поряд з цим більш висока при порівнянні з керамікою хімічна стійкість та чистота шліфування поверхні дозволяє створювати на основі склокераміки тонкі пластини для підкладок мікроелементів та схем, які виготовляються в вакуумі.

Забезпечення високих експлуатаційних властивостей високоміцних склокерамічних матеріалів реалізується шляхом формування ситалізованої нано- та субмікронної структури скломатриці в умовах двохстадійної

низькотемпературної ($< 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) та короткотривалої (< 1 год) термічної обробки за рахунок:

– вибору складів на основі літійалюмосилікатних стекл зі значеннями розрахункових показників $f_{\text{Si}} > 0,35$, $K_{\text{кр}} \geq 3,5$ та $K_{\text{пр}} \geq 2,1$ в області метастабільної ліквідації та кристалізації β -евкриптити, β -сподумену та/або дисилікату літію;

– використання комплексних каталізаторів кристалізації P_2O_5 , CeO_2 , TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 та ZnO ;

– забезпечення утворення сиботаксичних груп $[\text{SiO}_4]^{4-}$ у розплаві при в'язкості понад 10^8 Па·с при співвідношенні $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0\text{--}4,0$ з вмістом Li_2O 6–10 мас. % для формування зародків кристалізації;

– протікання тонкодисперсної об'ємної кристалізації скла з наявністю β -евкриптити та β -сподумену та/або дисилікату літію у кількості порядку 80 об.% при співвідношенні 1/1/0,5;

– протікання поверхневої кристалізації з формуванням шовковистої текстур з $R_a = 1\text{--}3$ мкм.

Вибір склокераміки в системі $\text{Li}_2\text{O}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$ обґрунтовано її значним комерційним значенням зважаючи на її низький ТКЛР і високу хімічну стійкість [12] для застосування в побуті (варочні панелі електричних та газових печей), медицині (стоматологія, кісткове протезування), техніці (оптичні вікна, дзеркала), електроніці (гібридні схеми, магнітні диски), машино- та авіабудуванні (антенні обтічники, бронематеріали для скління та захисту) і фотоніці [13]. Літійалюмосилікатна світлочутлива склокераміка демонструє значний потенціал для заміни кремнієвих матеріалів у виготовленні пристроїв мікроелектромеханічної системи [14]. Широкий діапазон складів на основі твердих розчинів β -кварцу, β -евкриптити, β -сподумену або дисилікату літію, які визначаються міцно зв'язаною структурою (рис. 1), дозволяє створити поліфазні композиції з регульованими властивостями та здатністю до обробки. Важливе значення при цьому має склад та вміст каталізаторів кристалізації [15, 16], модифікуючих та склоутворюючих компонентів, зокрема співвідношення $\text{CaF}_2/\Sigma(\text{CaO}+\text{CaF}_2)$ [17] та вміст Al_2O_3 [18].

Завдяки формуванню дисипативної самоорганізованої мікро- та наноструктури СКМ характеризуються спеціальними електричними властивостями ($\epsilon = 7\text{--}8$; $\lg \rho = 10\text{--}16$ Ом·м при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\lg \delta = 0,0003\text{--}0,0030$ при $f = 1$ МГц і $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Разом з цим простота виготовлення виробів складної форми, а також їх незначна вага ($\rho = 2350\text{--}2400$ кг/м³), екологічність виробництва та енергозбереження, відносно невисока вартість при порівнянні з керамічними матеріалами дозволяє віднести створення нових СКМ для електронних систем до пріоритетних галузей науки та техніки.

Висновки. Розроблено основні принципи при створенні нових типів наноструктурованих СКМ для електронних систем, які полягають у розробці складів СКМ з самоорганізованою структурою на основі вітчизняної сировини в умовах низькотемпературної

короткотривалої термічної та характеризуються виключно високими термічними, електричними та хімічними властивостями завдяки вмісту алюмосилікатів та дисилікату літію.

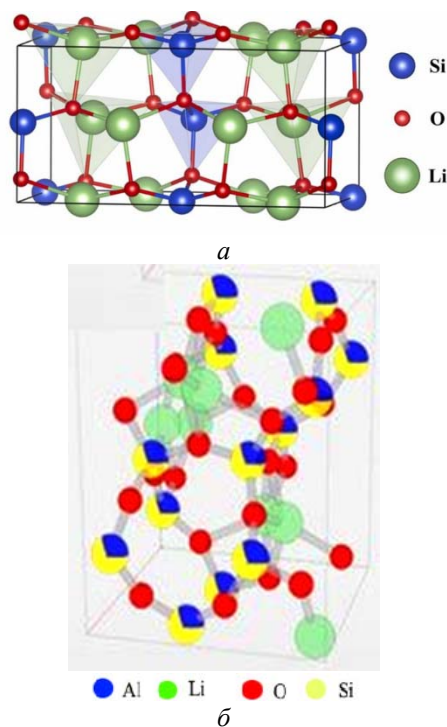


Рисунок 1 – Структура кристалів;
а – дисилікату літію, б – β -сподумену

Забезпечення впровадження основних принципів ресурсо- та енергозбереження та аспектів захисту навколишнього середовища дозволить вирішити важливі матеріалознавчі та технологічні задачі щодо створення принципово нового типу наноструктурованих СКМ. Це дозволить забезпечити вітчизняний ринок конкурентоспроможними виробами за рахунок зниження їх вартості та знизить імпортозалежність у галузі ІТ-технологій, приладо- та машинобудуванні, електроніці та електротехніці.

Список літератури

1. The future of work in the electronics industry Advancing decent work in more inclusive, sustainable and resilient electronics supply chains: report. Geneva: International Labour Office, 2024. 57 p. URL: <https://researchrepository.ilo.org/esploro/outputs/995626056202676> (date of access: 07.03.2025).
2. Averikhina T., Buriachenko M., Vasylieva V. Modern trends of the world market of electrical equipment. *Economics. Finances. Law*. 2021. No. 6/1. P. 5–9. [http://dx.doi.org/10.37634/efp.2021.6\(1\).1](http://dx.doi.org/10.37634/efp.2021.6(1).1)
3. Ceramics Market Size, Statistics, Scope & Growth Drivers By 2031. *Market Research Business Consulting and Strategy Planning Firm | Data Bridge Market Research Private Ltd.* URL: https://www.databridgemarketresearch.com/reports/global-ceramics-market?srsId=AfmBOoqdoblr-0G8WZJthTrhk-ZjYV6s4fignA7XbYRFH5nmJK2U7C_j (date of access: 01.03.2025).

4. Gopinath S.C.B., Ramanathan S., Yasin M.N.M., Razak M.I.S., Ismail Z. H., Salleh S., Sauli Z., Malarvili M.B., Subramaniam S. Failure Analysis on Silicon Semiconductor Device Materials: Optical and High-resolution Microscopic Assessments. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022. Vol. 21. P. 3451–3461. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.10.116>
5. Marimuthu S., Malathi A.C.J., Raghavan V., Grace A.N. Fundamentals of electronic ceramics. *Advanced Ceramics for Energy Storage, Thermoelectrics and Photonics*. 2023. P. 3–17. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-90761-3.00017-6>
6. Letz M. Glasses and Glass Ceramics for Applications in High Frequency Electronics. 2019 *IEEE MTT-S International Microwave Workshop Series on Advanced Materials and Processes for RF and THz Applications (IMWS-AMP)*, Bochum, Germany, 16–18 July 2019. 2019. URL: <https://doi.org/10.1109/imws-amp.2019.8880114>
7. Savvova O.V., Blinova N.K., Fesenko O.I., Voronov G.K., Babich O.V., Riabinin S.O. High-strength aluminosilicate glass composite materials with special electrophysical properties. *Functional Materials*. 2021. Vol. 28, No. 2. P. 279–286. <https://doi.org/10.15407/fm28.02.279>
8. Savvova O.V., Lyahovskiy A.F., Blinova N.K., Voronov G.K., Ryabinin S.A., Topchyi V.L. Development of impact-resistant glass-ceramic materials for radio-transparent armor elements. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2019. No. 3. P. 151–157. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-124-3-151-157>
9. Savvova O.V., Lyahovskiy A.F., Blinova N.K., Voronov G.K., Ryabinin S.A., Topchyi V.L. Alumina silicate glass-ceramic materials for electrical purposes. *Scientific research on refractories and technical ceramics*. 2020. Vol. 120. P. 174–185. <https://doi.org/10.35857/2663-3566.120.17>
10. Nazir A., Gokcekaya O., Billah K. Md M., Ertugrul O., Jiang J., Sun J., Hussain S. Multi-material additive manufacturing: A systematic review of design, properties, applications, challenges, and 3D Printing of materials and cellular metamaterials. *Materials & Design*. 2023. P. 111661. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.111661>
11. Dadkhah M., Tulliani J.-M., Saboori A., Iuliano L. Additive Manufacturing of Ceramics: Advances, Challenges, and Outlook *Journal of the European Ceramic Society*. 2023. P. 6635–6664. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.07.033>
12. Khater G.A., Safwat E.M., Kang J., Yue Y., Khater A.G. Some Types of Glass-Ceramic Materials and their Applications. *International Journal of Research Studies in Science, Engineering and Technology*. 2020. Vol. 7, Iss. 3. P. 1–16.
13. Chakrabarti A., Menon S., Tarafder A., Molla A. R. Glass–ceramics: A Potential Material for Energy Storage and Photonic Applications. *Advanced Structured Materials*. Singapore, 2022. P. 265–304. https://doi.org/10.1007/978-981-19-5821-2_10
14. Huo W., Dai L., Hu B., Luo R., Wang G., Yuan B., Yu T., Lin B. Exploring the effect of facile i-line photolithography on the structure and physicochemical properties of photosensitive glass ceramics. *Ceramics International*. 2024. Vol. 50, Iss. 21, P. A. P. 40722–40728. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.07.082>
15. Hamzawy E.M.A., El-Bassyouni G.T., Azooz M.A., Turkey G.M. Electrical properties of Lithium silicate-based glasses and their Glass-ceramics *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2024. Vol. 35, No. 3. 253. <https://doi.org/10.1007/s10854-024-11981-2>
16. Jakovac M., Žic M., Pavić L., Klasner T. Electrical Properties of Two Types of Lithium-Based Glass Ceramics. *Acta Stomatologica Croatica*. 2022. Vol. 56, No. 3. P. 281–287. <https://doi.org/10.15644/asc56/3/6>
17. Tian S., Shen H.Y., Huang J.J., Zhang H., Liu K.G., He B., Zhao J., Kong L.B. Sintering behaviors, microstructure and properties of Li₂O–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramics for LTCC applications. *Materials Chemistry and Physics*. 2025. Vol. 330. P. 130163. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.130163>
18. Liang T., Zhang J., Chen H., Gao L., Gan G., Qu S., Wu C., Harris V.G. Effect of Al₂O₃ on structural dynamics and dielectric properties of lithium metasilicate photoetchable glasses as an interposer technology for microwave integrated circuits. *Ceramics International*. 2020. Vol. 46, No. 11. P. 18032–18036. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.119>

References (transliterated)

1. The future of work in the electronics industry Advancing decent work in more inclusive, sustainable and resilient electronics supply chains: report. Geneva: International Labour Office, 2024. 57 p. URL: <https://researchrepository.ilo.org/esploro/outputs/995626056202676> (date of access: 07.03.2025).
2. Averikhina T., Buriachenko M., Vasylyeva V. Modern trends of the world market of electrical equipment. *Economics. Finances. Law*. 2021. No. 6/1. pp. 5–9. [http://dx.doi.org/10.37634/efp.2021.6\(1\).1](http://dx.doi.org/10.37634/efp.2021.6(1).1)
3. Ceramics Market Size, Statistics, Scope & Growth Drivers By 2031. *Market Research Business Consulting and Strategy Planning Firm | Data Bridge Market Research Private Ltd.* URL: https://www.databridgemarketresearch.com/reports/global-ceramics-market?srsltid=AfmBOOqdoblr-0G8WZJthTrhk-ZjYV6s4fignA7XbYRFH5nmJK2U7C_j (date of access: 01.03.2025).
4. Gopinath S.C.B., Ramanathan S., Yasin M.N.M., Razak M.I.S., Ismail Z. H., Salleh S., Sauli Z., Malarvili M.B., Subramaniam S. Failure Analysis on Silicon Semiconductor Device Materials: Optical and High-resolution Microscopic Assessments. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022. Vol. 21. pp. 3451–3461. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.10.116>
5. Marimuthu S., Malathi A.C.J., Raghavan V., Grace A.N. Fundamentals of electronic ceramics. *Advanced Ceramics for Energy Storage, Thermoelectrics and Photonics*. 2023. P. 3–17. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-90761-3.00017-6>
6. Letz M. Glasses and Glass Ceramics for Applications in High Frequency Electronics. 2019 *IEEE MTT-S International Microwave Workshop Series on Advanced Materials and Processes for RF and THz Applications (IMWS-AMP)*, Bochum, Germany, 16–18 July 2019. 2019. URL: <https://doi.org/10.1109/imws-amp.2019.8880114>
7. Savvova O.V., Blinova N.K., Fesenko O.I., Voronov G.K., Babich O.V., Riabinin S.O. High-strength aluminosilicate glass composite materials with special electrophysical properties. *Functional Materials*. 2021. Vol. 28, No. 2. pp. 279–286. <https://doi.org/10.15407/fm28.02.279>
8. Savvova O.V., Lyahovskiy A.F., Blinova N.K., Voronov G.K., Ryabinin S.A., Topchyi V.L. Development of impact-resistant glass-ceramic materials for radio-transparent armor elements. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2019. No. 3. pp. 151–157. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-124-3-151-157>
9. Savvova O.V., Lyahovskiy A.F., Blinova N.K., Voronov G.K., Ryabinin S.A., Topchyi V.L. Alumina silicate glass-ceramic materials for electrical purposes. *Scientific research on refractories and technical ceramics*. 2020.

Vol. 120. pp. 174–185. <https://doi.org/10.35857/2663-3566.120.17>

10. Nazir A., Gokcekaya O., Billah K. Md M., Ertugrul O., Jiang J., Sun J., Hussain S. Multi-material additive manufacturing: A systematic review of design, properties, applications, challenges, and 3D Printing of materials and cellular metamaterials. *Materials & Design*. 2023. pp. 111661. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.111661>

11. Dadkhah M., Tulliani J.-M., Saboori A., Iuliano L. Additive Manufacturing of Ceramics: Advances, Challenges, and Outlook *Journal of the European Ceramic Society*. 2023. pp. 6635–6664. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.07.033>

12. Khater G.A., Safwat E.M., Kang J., Yue Y., Khater A.G. Some Types of Glass-Ceramic Materials and their Applications. *International Journal of Research Studies in Science, Engineering and Technology*. 2020. Vol. 7, Iss. 3. pp. 1–16.

13. Chakrabarti A., Menon S., Tarafder A., Molla A. R. Glass-ceramics: A Potential Material for Energy Storage and Photonic Applications. *Advanced Structured Materials*. Singapore, 2022. pp. 265–304. https://doi.org/10.1007/978-981-19-5821-2_10

14. Huo W., Dai L., Hu B., Luo R., Wang G., Yuan B., Yu T., Lin B. Exploring the effect of facile i-line

photolithography on the structure and physicochemical properties of photosensitive glass ceramics. *Ceramics International*. 2024. Vol. 50, Iss. 21, P. A. pp. 40722–40728. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.07.082>

15. Hamzawy E.M.A., El-Bassouini G.T., Azooz M.A., Turkey G.M. Electrical properties of Lithium silicate-based glasses and their Glass-ceramics *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2024. Vol. 35, No. 3. 253. <https://doi.org/10.1007/s10854-024-11981-2>

16. Jakovac M., Žic M., Pavić L., Klaser T. Electrical Properties of Two Types of Lithium-Based Glass Ceramics. *Acta Stomatologica Croatica*. 2022. Vol. 56, No. 3. pp. 281–287. <https://doi.org/10.15644/asc56/3/6>

17. Tian S., Shen H.Y., Huang J.J., Zhang H., Liu K.G., He B., Zhao J., Kong L.B. Sintering behaviors, microstructure and properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramics for LTCC applications. *Materials Chemistry and Physics*. 2025. Vol. 330. pp. 130163. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.130163>

18. Liang T., Zhang J., Chen H., Gao L., Gan G., Qu S., Wu C., Harris V.G. Effect of Al_2O_3 on structural dynamics and dielectric properties of lithium metasilicate photoetchable glasses as an interposer technology for microwave integrated circuits. *Ceramics International*. 2020. Vol. 46, No. 11. pp. 18032–18036. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.119>

Відомості про авторів / About the Authors

Савцова 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

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: oleksii.fesenko@kname.edu.ua

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

Білоус Вячеслав Богданович (Bilous Viacheslav) – магістрант кафедри хімії та інтегрованих технологій, Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-0900-3509>, e-mail: vyacheslav.bilous@kname.edu.ua

Скрипинець Анна Василівна (Skripinets Anna) – 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/0000-0002-3845-8303>, e-mail: anna.skrypynets@kname.edu.ua

ЗМІСТ

<i>Савцова О. В., Тур О. Г., Бабіч О. В.</i> Розробка методологічного підходу щодо створення полегшених склокомпозитів для бронезахисту спеціальної техніки...	3
<i>Moiseev V. F., Manoilo E. V., Zhuha O. O., Davydov D. V., Moskal M. M.</i> Industry 4.0 technologies in the design of reliable systems in chemical engineering.....	9
<i>Козуля Т. В., Коришунів С. Є.</i> Комплексні заходи екологічної безпеки для запобігання аварійних ситуацій в діяльності АЗС – безперервний моніторинг впливу на довкілля	16
<i>Степанова І. І., Сахненко М. Д., Проскуріна В. О., Желавська Ю. А., Маркова Н. Б.</i> Гетерооксидні каталітично активні покриття: синтез і властивості	25
<i>Христич О. В., Корогодська А. М., Шабанова Г. М., Гапонова О. О., Христич М. О.</i> Розрахунок температур та складів евтектик полікомпонентних перерізів системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$...	32
<i>Карножицький П. П., Мірошніченко Д. В., Карножицький П. В., Руднєва К. Є.</i> Розробка пілотної установки для отримання розчину гуматів з бурого вугілля.....	38
<i>Шкоп А. О., Кулініч С. С., Босюк А. С., Шестопалов О. В., Нечипоренко Д. І.</i> Дослідження способів знезалізнення води. Перспективи та практичний аспект ...	43
<i>Pak A. V., Pak A. O., Sychova T. O., Torianyk D. O., Sofronova M. S.</i> Research of system water of jelly products from different manufacturers by thermodynamic methods	54
<i>Хрокало Л. А., Кулик А. Д., Воробйова В. І., Андрійшин В. М.</i> Синтез наносистеми на основі нітрату срібла та слизу равлика <i>Cornu aspersum</i> та її застосування в складі крем-гелю після гоління.....	62
<i>Лебедєва К. О., Матюхов Д. В., Черкашина Г. М., Терещенко І. А., Литвиненко Є. І.</i> Сучасні тренди використання біологічно-активних гелеутворюючих полісахаридів у харчовій галузі, косметології та медицині	67
<i>Lisachuk G. V., Bahlai V. Yu.</i> Technology for the manufacture of composite radio-absorbing ceramics.....	74
<i>Савцова О. В., Фесенко О. І., Тимошук М. І., Білоус В. Б., Скрипинець А. В.</i> Нові типи склокерамічних матеріалів для електронних систем	80

CONTENT

Savvova O. V., Tur O. G., Babich O. V. Development of a methodological approach to the creation of lightweight glass composites for armor protection of special equipment.....	3
Moiseev V. F., Manoilo E. V., Zhuha O. O., Davydov D. V., Moskal M. M. Industry 4.0 technologies in the design of reliable systems in chemical engineering	9
Kozulia T. V., Korshunov S. Ye. Comprehensive environmental safety measures to prevent emergency situations in the filling station operations – continuous environmental impact monitoring	16
Stepanova I. I., Sakhnenko M. D., Proskurina V. O., Zhelavska Yu. A., Markova N. B. Of heteroxide catalytically active coatings: synthesis and properties	25
Khrystych O. V., Korogodska A. M., Shabanova H. M., Gaponova O. O., Khrystych M. O. Calculation of temperatures and compositions of eutects of polycomponent sections of the system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - \text{NiO}$	32
Karnozhytskyi P. P., Miroshnichenko D. V., Karnozhytskyi P. V., Rudneva K. Ye. Development of a pilot-scale installation for obtaining humate solutions from lignite	38
Shkop A. O., Kulinich S. S., Bosiuk A. S., Shestopalov O. V., Nechyporenko D. I. Research of water deironing methods. Prospects and practical aspects	43
Pak A. V., Pak A. O., Sychova T. O., Torianyk D. O., Sofronova M. S. Research of system water of jelly products from different manufacturers by thermodynamic methods	54
Khroklo L. A., Kulyk A. D., Vorobyova V. I., Andriushyn V. M. Synthesis of a nanosystem based on silver nitrate and <i>Cornu aspersum</i> snail mucus and its incorporation into a shaving cream gel formulation.....	62
Lebedieva K. O., Matukhov D. V., Cherkashina G. M., Tereshchenko I. A., Lytvynenko Ye. I. Current trends in the use of biologically active gel-forming polysaccharides in the food industry, cosmetology and medicine	67
Lisachuk G. V., Bahlai V. Yu. Technology for the manufacture of composite radio-absorbing ceramics....	74
Savvova O. V., Fesenko O. I., Tymoshchuk M. I., Bilous V. B., Skripinets A. V. New types of glass-ceramic materials for electronic systems	80

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК НАЦІОНАЛЬНОГО ПОЛІТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ».

СЕРІЯ: ХІМІЯ, ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ТА ЕКОЛОГІЯ

Збірник наукових праць

№ 1(13)'2025

Відповідальний редактор: д-р техн. наук, проф. І. М. Рищенко, НТУ «ХП», Україна.

Відповідальний секретар: канд. техн. наук, доц. О. О. Гапонова, НТУ «ХП», Україна.

Адреса редакції та видавництва: 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2, НТУ «ХП»
Навчально-науковий інститут хімічних технологій та інженерії (ННІ ХТІ)
Тел. (057)707-60-96, e-mail: redaktor.ccte.0821@gmail.com.

Підп. до друку 23.04.2025. Формат 60×80 1/8. Папір офсетний.
Друк цифровий. 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.