

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

MINISTRY OF EDUCATION AND
SCIENCE OF UKRAINE

National Technical University
«Kharkiv Polytechnic Institute»

**Вісник
Національного технічного
університету «ХПІ»**

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

№ 2(14)'2025

Збірник наукових праць

Видання засноване у 1961 р.

**Bulletin
of the National Technical
University «KhPI»**

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

№ 2(14)'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. – № 2 (14). –100 с.– ISSN 2079-0821(print) та ISSN 2708-5252(Online).

У збірнику надано результати теоретичних і експериментальних досліджень у 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 за 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 IndexCopernicus (Польща), індексується пошуковими системами GoogleScholarCrossref; зареєстрований у світовому каталозі періодичних видань бази даних Ulrich'sPeriodicalsDirectory (NewJersey, USA).

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

Засновник Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».

Редакційна колегія серії:

Відповідальний редактор:

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

Відповідальний секретар:

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

Члени редколегії:

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;

Вед' Валерій, 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;

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

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

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

Fischer, Hans-Bertram, Dr.-Ing., Professor Werkstoffe des Bauens-Betriebsleiter, Bauhaus-Univesität Weimar, FakultätBauingenieurwesen 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 Ştiinţe tehnice, Profesor, Universitatea Tehnică a Moldovei, Republica Moldova;

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

Volker Hesse, Dr., Geschäftsführerbei Saint-Gobain Ceramic Materials, Germany.

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:

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;

Krasnopsky Yuriy, dr.Pharm.sc., prof, NTU «KhPI», Ukraine;

Lisachuk Georgiy, dr. tech. sc., prof., NTU «KhPI», Ukraine;

Miroshnichenko Denis, dr. tech. sc., NTU «KhPI», Ukraine;

Nekrasov Pavlo, dr. tech. sc., prof., NTU «KhPI», Ukraine;

Posokhov Yevgen, dr. chem.sc., asst prof., NTU «KhPI», Ukraine;

Rossikhin Vasil, dr.med. sc., prof., NTU «KhPI», Ukraine;

Sakhnenko Mykola, dr. tech. sc., prof., NTU «KhPI», Ukraine;

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., ProfessorWerkstoffe des Bauens-Betriebsleiter, Bauhaus-Univesität Weimar, FakultätBauingenieurwesen F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bundesrepublik Deutschland;

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

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

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

Volker Hesse, Dr., Geschäftsführerbei Saint-Gobain Ceramic Materials, Germany.

Рекомендовано до друку Вченою Радою НТУ «ХПІ»
Протокол № 10 від 22 жовтня 2025 р.

С. О. РЯБІНІН, А. В. ЗАХАРОВ, М. С. МАЙСТАТ, С. Л. ЛІГЕЗІН

ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ СТВОРЕННЯ СКЛОКОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ СУЧАСНИХ БРОНЕЖИЛЕТІВ

У роботі проведено матеріалознавчий аналіз та експериментальне дослідження керамокомпозитного бронеелемента для індивідуального захисту. Метою було визначити оптимальну комбінацію керамічних і композитних шарів, що забезпечує ефективне руйнування снарядів, поглинання кінетичної енергії й мінімізацію маси. Запропоновано багатшарову архітектуру «жорстка керамічна поверхня — склокомпозиційний проміжний шар — полімерна підкладка», яка забезпечує послідовне розсіяння енергії й локалізацію руйнувань. Особливу увагу приділено розробці сподуменових склокристалічних матеріалів, модифікованих Y_2O_3 -стабілізованим ZrO_2 . Введення стабілізованого ZrO_2 стимулює формування тонкодисперсної β -сподуменової фази (до 85 об.%), що підвищує тріщиностійкість ($K_{IC} \approx 8,1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$) і модуль пружності ($E \approx 320 \text{ ГПа}$) при зниженій щільності ($\sim 2410 \text{ кг/м}^3$) порівняно з SiC . Досліджено термограми, мікроструктуру, фазовий склад і механічні властивості; отримані дані свідчать про підвищену вогнестійкість і здатність матеріалу виконувати функції руйнівного та демпферного шарів. Економічна оцінка показала кращий баланс «ціна – якість» у сподуменових склокомпозитів порівняно з карбідами, що знижує вартість бронееlementів при збереженні експлуатаційних характеристик. Набір рекомендацій охоплює технологічні маршрути, контроль адгезії та результати початкових випробувань, що підтверджують життєздатність рішень. Результати підтверджують перспективність застосування розроблених матеріалів у багатшарових бронееlementах класів 4–6 за ДСТУ 8782:2018. Запропоновані матеріали придатні для індивідуального захисту та бойової техніки; їх впровадження може знизити експлуатаційні витрати.

Ключові слова: елементи бронезахисту; склокомпозиційні матеріали; β -сподумен; наноструктура; зміцнені матеріали; вогнестійкість; градієнтна структура

S. O. RIABININ, A. V. ZAKHAROV, M. S. MAISTAT, S. L. LIHEZIN

INNOVATIVE TECHNOLOGIES FOR THE DEVELOPMENT OF GLASS-COMPOSITE MATERIALS FOR MODERN BODY ARMORS

The paper presents a materials-science analysis and experimental study of a ceramic-composite armor element for personal protection. The aim was to determine the optimal combination of ceramic and composite layers that ensures effective projectile break-up, kinetic energy absorption, and mass minimization. A multilayer architecture of “rigid ceramic front face — glass-composite intermediate layer — polymer backing” is proposed to provide sequential energy dissipation and localization of damage. Special attention was paid to the development of spodumene-based glass-ceramic materials modified with Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 . Addition of stabilized ZrO_2 promotes formation of a fine-grained β -spodumene phase (up to 85 vol.%), which increases fracture toughness ($K_{IC} \approx 8.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$) and elastic modulus ($E \approx 320 \text{ GPa}$) while reducing density ($\sim 2410 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) compared to SiC . Thermograms, microstructure, phase composition and mechanical properties were investigated; the data indicate enhanced fire resistance and the ability of the material to function as both a sacrificial (fracturing) and damping layer. Economic assessment shows a superior cost-performance ratio of spodumene glass-composites versus carbides, reducing armor element cost while maintaining operational properties. Recommendations cover manufacturing routes, interlayer adhesion control and initial test results confirming feasibility. The results support the prospective application of the developed materials in multilayer armor elements of protection classes 4–6 according to DSTU 8782:2018. The proposed materials are suitable for personal protection and military vehicles and may reduce operational costs.

Keywords: armor protection elements; glass-composite materials; β -spodumene; nanostructure; strengthened materials; fire resistance; gradient structure

Вступ. На ранніх етапах броня виготовлялася зі сталі, яка ефективно поглинала енергію удару, але через велику вагу почали шукати легші матеріали, зокрема вдосконалені сталі, сплави заліза, алюмінію і титану. Згодом для зниження ваги броні (табл. 1) почали використовувати кераміку, яка має меншу густину, вищу твердість і міцність на стиск. Подальшим кроком стало використання композитів на полімерних матрицях (FRP), де керамічні шари, розміщені між полімерними композитами, поглинають залишкову енергію від снарядів завдяки своїй низькій густині. На сьогодні керамокомпозитна броня є найлегшою серед комерційно доступних альтернатив металевій броні.

Існують також «м'які» типи броні, що використовують лише FRP-композити або тканини без кераміки для захисту від легших загроз, наприклад куль з пістолетів, хоча для серйозніших загроз, таких як гвинтовочні кулі, або уламки, оптимальною є саме керамокомпозитна броня. Подальше обговорення зосереджено на цьому виді

броні з використанням полімерних матриць (PMC) або FRP.

Таблиця 1. Площинна густина різних типів броні [1]

Тип броні	Площинна густина (кг/м ²)
Сталь	283
Алюміній	267
Титан	220
Кераміка-алюміній	195
Керамокомпозит	98

Багатшарова керамокомпозитна броня зазвичай складається з трьох основних шарів: зовнішнього композитного FRP, що приймає перший удар, керамічного шару, що поглинає більшу частину енергії, та внутрішнього FRP, який утримує кераміку і додатково поглинає енергію. Для великих чи складних конструкцій керамічний шар часто складається з менших плиток, щоб підвищити

надійність кераміки, не даючи розтріскуватися всій панелі.

Керамокомпозитна броня (рис. 1) для великих структур може бути зовнішньою або інтегрованою. Інтегрована броня замінює основну металеву структуру, виконуючи подвійну роль – поглинання енергії та структурної основи, що робить її легшою та ефективнішою. Такі матеріали для останнього шару повинні відповідати як захисним, так і структурним критеріям.

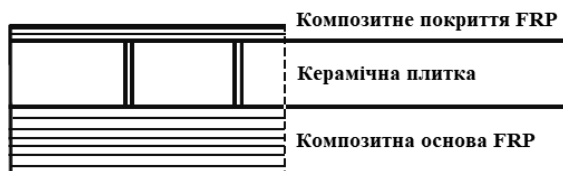


Рисунок 1 – Поперечний переріз керамокомпозитної броні

Інтегровану броню можна зробити багатофункціональною, додавши шари для захисту від електромагнітного випромінювання або від відкритого вогню. Для покращення сумісності між жорсткою керамікою та гнучкими FRP-композитами часто додають гумовий шар або металеві піни.

Шари броні можуть бути виготовлені окремо і з'єднані адгезивами або пресуватися разом під високою температурою. Великі структури з інтегрованою бронею можуть виготовлятися методом вакуумного формування смоли (VARTM) або інфузії смоли (RFI) [2, 3]. Інші методи [4] також підходять для структур із вбудованою керамікою.

Забезпечення міцного з'єднання між керамікою та FRP-композитами є складним завданням через низьку міцність зв'язку, що знижує стійкість до навантажень. Для посилення використовуються спеціальні адгезиви або додаткове обгортання плиток тканиною.

Мета роботи. Огляд сучасних рішень бронювання та порівняння з отриманими результатами.

Виклад основного матеріалу. Два основних матеріали, які складають керамокомпозитну броню, – це кераміка та композити. У цьому розділі коротко обговорюється вплив вибору цих матеріалів на вагу броні, товщину та продуктивність.

Комерційно доступні наступні види кераміки, що широко використовуються як елементи бронювання: оксид алюмінію (Al_2O_3), нітрид алюмінію (AlN), карбід бору (B_4C), карбід кремнію (SiC), діборид титану (TiB_2) та карбід вольфраму (WC).

Види кераміки можуть бути класифіковані на основі густини, для цього їх порівнюють з RHA еталоном. Види кераміки, що мають густину, більшу ніж RHA, називаються керамікою високої густини (WC). Якщо густина менша за RHA, таку кераміку називають керамікою низької густини (Al_2O_3 , AlN, B_4C , SiC).

Типова конфігурація зразка для тесту глибини проникнення, що використовується для оцінки та порівняння кераміки, схематично ілюструється на рис. 2.

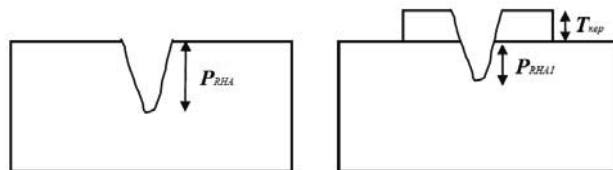


Рисунок 2 – Зразок для тестування на глибину проникнення для порівняння керамічних матеріалів.

Глибина проникнення у керамічно-металевій цілі порівнюється з ціллю з катано-гомогенною бронею (RHA). Використовуються різниця в глибині проникнення та зменшення ваги завдяки заміні металу на кераміку. Використовуючи експериментальні дані, обчислюється об'ємний приріст V_n через кераміку, використовуючи

$$V_n = \frac{P_{RHA} - P_{RHA1}}{T_{кер}}$$

Використовуючи це рівняння, можна отримати зменшення глибини проникнення завдяки наявності кераміки. Якщо керамічний шар має таку ж ефективність, як катано-гомогенна броня, тоді

$$P_{RHA} = P_{RHA1} + T_{кер}$$

Об'ємний приріст V_n дорівнює 1. Обернене значення V_n буде відносною товщиною $t_{відн}$ кераміки, нормалізованою з RHA:

$$t_{відн} = \frac{1}{V_n}$$

Масовий приріст M_n завдяки наявності кераміки замість RHA можна визначити з приросту об'єму, використовуючи формулу:

$$M_n = V_n \frac{\rho_{RHA}}{\rho_{кер}}$$

де ρ_{RHA} та $\rho_{кер}$ – це густини RHA та керамічного шару. Відповідно, відносно зменшення маси $\rho_{відн}$ через наявність кераміки можна оцінити, використовуючи

$$\rho_{відн} = \frac{1}{M_n}$$

Збільшення маси та збільшення об'єму різних видів кераміки були порівняні в роботах [5, 6]. Отримані в цих дослідженнях результати викладені в таблицях 2 та 3.

Таблиця 2. Порівняння характеристик різних керамік на основі DOP [5]

Кераміка	Густина, кг/м ³	V_n	$t_{відн}$	M_n	$\rho_{відн}$
RHA	7810	1	1	1	1
Al ₂ O ₃	3680	1,01	0,99	2,14	0,47
B ₄ C	2500	1	1	3,13	0,32
SiC	3200	1,25	0,8	3,05	0,33
TiB ₂	4400	1,67	0,6	2,96	0,34

Таблиця 3 – Порівняння характеристик різних керамік на основі DOP [6]

Кераміка	Густина, кг/м ³	V_n	$t_{відн}$	M_n	$\rho_{відн}$
RHA	7810	1	1	1	1
Al ₂ O ₃ – спечений 95%	3680	0,7	1,43	1,67	0,6
Al ₂ O ₃ – спечений 98%	3780	0,78	1,29	1,67	0,6
Новий Al ₂ O ₃ – спечений	3690	0,88	1,14	2	0,5
AlN – гарячепресований	3270	1	1	2,5	0,4
B ₄ C – гарячепресований	2520	0,78	1,29	2,5	0,4
SiC – гарячепресований	3230	1	1	2,5	0,4
Реакційно-зв'язаний SiC	3210	0,88	1,14	3,33	0,3
TiB ₂ – гарячепресований	4520	1,75	0,57	3,33	0,3

Тому, якщо найкраща продуктивність броні потрібна при мінімальній товщині та найнижчій вазі, TiB₂ є оптимальним матеріалом. Однак, TiB₂ відомий як дорогий матеріал. Якщо вартість є вирішальним фактором, то B₄C та SiC є рівноцінними альтернативами, але вимагають більшої товщини. Орієнтовне порівняння вартості кераміки подано в таблиці 4, використовуючи дані з [6].

Таблиця 4. Відносна вартість кераміки [6]

Кераміка	Густина, кг/м ³	Відносна вартість
RHA	7810	0,01
Al ₂ O ₃ – спечений 95%	3680	0,02
Al ₂ O ₃ – спечений 98%	3780	0,03
Новий Al ₂ O ₃ – спечений	3690	0,05
AlN – гарячепресований	3270	0,35
B ₄ C – гарячепресований	2520	0,7
SiC – гарячепресований	3230	0,35
Реакційно-зв'язаний SiC	3210	0,08
TiB ₂ – гарячепресований	4520	1

Вартість усіх видів кераміки вказана відносно вартості найдорожчої кераміки TiB₂. TiB₂ у 100 разів дорожчий за RHA. SiC становить 70% від вартості TiB₂. Оксид алюмінію є найекономічнішою керамікою. AlN та B₄C займають проміжне положення. FRP композити складаються з двох

Максимальне зменшення маси до 70 % порівняно з RHA було зафіксовано за використання SiC. Автори проводили дослідження з використанням довгих кінетичних енергійних снарядів, маса яких становила 105 г, а швидкість коливалася в межах 1550...1800 м/с. В іншому дослідженні використовували бронебійні диски з стабілізаторами на основі 30 та 40 мм.

Зменшення маси за використання B₄C та TiB₂ також має схожий порядок. Однак, найменша товщина для досягнення аналогічної продуктивності має TiB₂. Всі інші види кераміки мають товщину, яка майже така ж або більше, ніж у катано-гомогенної броні.

основних компонентів – армуючого та матричного. Армування для броні виготовляється з довгих або безперервних волокон. Волокна використовуються виробниками броні у вигляді тканини. Різні шари тканини складаються разом, щоб досягти бажаної товщини броні, скріпленої матрицею. Матриця може бути нанесена зовні на суху тканину або ж тканина може бути попередньо просочена матрицею. Таким чином, вибір композитного матеріалу для броні включає три підвибори – волокна, архітектура тканини та матриця.

Високоефективні волокна, які використовуються для броні, можна класифікувати на чотири категорії [7]:

1. Класичні: скло, вуглець
2. Жорсткий ароматичний ланцюг: нейлон 6, нейлон 66, номекс, пара-арамідні волокна (кевлар, тварон, технора)
3. Термообробні: рідкокристалічні волокна, вектран; поліетилен з високим модулем (HMPE), спектра, дайнема, текмілон
4. Високотемпературні: полібензімідазол (PBI), поліфенілбензобісазол (PBO) – зилон

Скляні волокна є одними з найпопулярніших і найекономічніших високоефективних волокон. Відомо три типи скляних волокон – Е-скло, R-скло та S-скло. Вуглецеві волокна є наступними за популярністю високоефективними волокнами. Їх рідко використовують у елементах броні через їх крихкість. Типи вуглецевих волокон базуються на

вихідному матеріалі – на основі поліакрилонітрилу (PAN) та на основі смоли. Графітні волокна також є

вищою формою вуглецевих волокон. Властивості деяких з волокон наведені в таблиці 5.

Таблиця 5 – Властивості волокон [4, 8]

Волокно	Щільність (кг/м³)	Модуль (ГПа)	Межа витривалості (МПа)	Подовження (%)
Eglass	2540	72	3448	4
Carbon T300	1760	231	3750	1.4
Nylon-66	1140	5	1006	18.2
Kevlar-29	1440	67	2794	3.5
Kevlar-129	1440	96	3429	3.3
Kevlar-KM2	1440	64	3429	4.3
Spectra-900	970	79	2610	3.6
Spectra-1000	970	113	3250	2.9
Spectra-2000	970	124	3510	2.9
Zylon-AS	1540	180	5800	3.5
Zylon-HM	1560	270	5800	2.5

Волокна Spectra є найлегшими та мають помірну жорсткість і високу міцність. Найважчими волокнами є Eglass, але вони мають низьку жорсткість, високу міцність та найвищу подовженість. Вони також є економічно вигідними. Волокна Kevlar мають помірну вагу, але низьку жорсткість і високу міцність. Вуглець має помірну густину, високу жорсткість і високу міцність, але вуглецеві волокна є найбільш крихкими через їхню найнижчу подовженість. Волокна Zylon мають помірну густину, але високу жорсткість і дуже високу міцність. Однак ці волокна PBI/PBO відомі своєю значною вартістю.

Серед усіх цих волокон найбільш широко використовуються скло, арамід та HMPE. Скло популярне завдяки своїй низькій вартості, тоді як арамід та HMPE популярні через свою меншу вагу та кращу продуктивність. HMPE є найкращим із усіх, тому часто віддається перевага, коли важлива низька вага. Типові площі щільності плит Spectra Shield™ для рівнів загрози відповідно до Національного інституту юстиції (NIJ), США [9], наведені в таблиці 6 на основі [10, 11].

Таблиця 6 – Площа щільності плит Spectra для різних загроз [10, 11]

Загроза NIJ	Куля	Площа щільності (кг/м²) [10]	Площа щільності (кг/м²) [11]
IIA	9 mm FMJ RN, .40 S&W FMJ	2	3–4
II	9 mm FMJ RN, .357 Magnum JSP	4	4–5
IIIA	.357 SIJ FMJ RN, .44 Magnum SJHP	5	5–7
III	7.62 mm NATO FMJ	19	17–32
IV	.30 caliber M2 AP	32–41	32–37

З підвищенням рівня загрози вага броні зростає з 2 до 41 кг/м². Це дослідження повідомляє, що плити Spectra на 30% легші за керамічно-композитну броню до рівня NIJ 3 [9]. Для рівня NIJ 4 і вище потрібні

керамічні лицеві плити. Тому площа щільності для рівня загрози 4, показана в таблиці 7, залежить від керамічної лицеві плити.

Таблиця 7. Вплив типу плетіння на баллістичний ліміт

Шари	Плетіння	Товщина	Баллістичний ліміт (м/с) [12]	Баллістичний ліміт з корекцією товщини	Покращення
7	Звичайний	2.8	61	61	1
7	Сатин	3.5	86	69	1.13
17	Звичайний	5.7	102	102	1
17	Сатин	8	171	121	1.19
37	Звичайний	13.8	232	232	1
37	Сатин	14.3	262	252	1.09

Тканини можна класифікувати на ткані та неткані. Неткані тканини тримаються разом завдяки

волокнистій структурі та/або з'єднанню. Ткані тканини виготовляються шляхом переплетення ниток.

В залежності від архітектури, тканини можна поділити на двовірні (2D) та тривірні (3D). В залежності від типу переплетення, тканини можна розділити на односторонні (UD), прості, сатинові та сатинові плетення.

Плетення "кошик" схоже на просте плетення, але група з двох ниток переплітається замість однієї нитки. Твілеве плетення схоже на плетення "кошик", але лише одна нитка переплітається над парою з двох ниток. У твілі 2 на 2 одна нитка переплітається під двома нитками. Відповідно, у твілі 4 на 4 переплітається чотири нитки. Плетення "кошик" та твілеве плетення більш драпіруються у складних формах та запобігають вигину волокон.

Сатинове плетення можна класифікувати залежно від кількості підйомників [8]. Наприклад, у сатиновому плетенні з 4 підйомниками нитка переплітається з кожною четвертою ниткою. Аналогічно, можуть бути сатинові плетення з 5 або 8 підйомниками.

Переплетення найвищі в простому плетенні, нижчі в твілевому плетенні та найнижчі в сатиновому плетенні. Через переплетення волокна піддаються зминанню, тому їхня ефективність зменшується. Внаслідок цього механічні властивості та баллістична продуктивність погіршуються. Найбільше зминання спостерігається в тканинах простого плетення. Тканини з тоншими нитками (менша кількість волокон на нитку), але щільно переплетені (більше ниток на одиницю площі) показали кращі результати [8].

Типи плетення впливають на баллістичну продуктивність. У одному з таких досліджень [12] сатинові плетені ламінати показали на 9–19% кращу продуктивність у порівнянні з простим плетенням. Результати наведені в таблиці 7. Баллістичний ліміт з

корекцією товщини був отриманий за умови його лінійної зміни з товщиною.

У 3D тканинах також присутнє посилення в товщину. 3D тканини можуть бути виготовлені шляхом плетіння або переплетення. Посилення поза площиною покращує витривалість до пошкоджень у напрямку перпендикулярному до поверхні. Однак це погіршує характеристики в площині. В деяких дослідженнях було виявлено, що в 3D тканинах спостерігається значно більш локалізоване пошкодження порівняно з 2D. Проте також було зафіксовано зниження ефективності в поглинанні кінетичної енергії снаряда [19].

Користь 3D ткацтва для баллістичного ліміту була вивчена [13]. Продуктивність 2D звичайного ткацтва Eglass-епоксидної смоли була порівняна з зразками 3D ткацтва Eglass-епоксидної смоли такої ж товщини. Баллістичний ліміт 3D-тканих композитів становив 260,4 м/с, а 2D-композитів – 244,2 м/с.

У 2D ламінатах було досягнуто об'ємної частки волокна 50%. У той час як у 3D лише 45% вдалося досягти. Через 3D плетіння спостерігалось зниження модуля Юнга в напрямку волокна з 16 до 12 ГПа. Але модуль поза площиною збільшився з 8 до 11 ГПа. Таким чином, з 3D т weaving покращується баллістичний ліміт і властивості поза площиною, але властивості в площині погіршуються.

Ще один спосіб введення зміцнення через товщину – це прокладка стека шарів 2D тканини. Таке зшивання також може бути виконано, щоб утримати тканини разом під час виробництва. Вплив зшивання на баллістичні характеристики був кількісно оцінений і повідомлений у [12]. Результати представлені в таблиці 8. Вони показують, що зшивання знижує баллістичний ліміт і, таким чином, погіршує продуктивність. Дані представлені в таблиці 9.

Таблиця 8. Вплив прошивання в товщину на баллістичний ліміт

Тип прошивки	Шари	Тканина	Баллістичний ліміт (м/с) [12]
Без прошивки	7	Звичайний	61
Прошита з сіткою 12.7 мм			61
Прошита з сіткою 25.4 мм			50
Без прошивки	17		102
Прошита з сіткою 12.7 мм			97
Прошита з сіткою 25.4 мм			88
Без прошивки	7	Сатин	86
Прошита з сіткою 12.7 мм			66
Прошита з сіткою 25.4 мм			43
Без прошивки	17		171
Прошита з сіткою 12.7 мм			113
Прошита з сіткою 25.4 мм			94

Полімери є найбільш широко використовуваними матеріалами матриці. Полімери можна класифікувати на термореактивні та термопластичні [4, 8, 10]. Термореактивні полімери не можуть бути розплавлені при підвищенні

температури, але зазвичай є міцними та довговічними. Популярні термореактивні полімери – це епоксидні смоли, поліестери, фенолоформальдегідні смоли та вінілестери. Часто змішують два або більше компонентів. Ці компоненти

з'єднуються між собою при кімнатній температурі або під тиском при високій температурі. Більшість термореактивних полімерів не витримують температури вище 150 °C.

Таблиця 9. Вплив 3D плетіння на продуктивність Eglass-епоксидної смоли [13]

Властивість	2D просте плетіння	3D плетене
Товщина ламінату (мм)	12	12
Об'ємна частка волокна	0.5	0.45
Щільність (кг/м³)	1850	1700
Модуль Юнга в площині (ГПа)	16	12
Модуль Юнга поза площиною (ГПа)	8	11
Сила зсуву (МПа)	120	142
Динамічна швидкість вивільнення енергії GIIcd (Дж/м³)	1000	2000
Баллістичний ліміт швидкості (м/с)	244.2	260.4

Термопластичні матеріали м'якшають і плавляться з підвищенням температури, а потім знову твердіють при її зниженні. Вони є більш універсальними, оскільки їх можна розплавити та відремонтувати. Популярні термопластики – це полііміди (PI), полісульфон (PS), поліефірефіркетон

(PEEK), поліетилен (PE) та поліфеніленсульфід (PPS). Термопластики вимагають високих температур для обробки та витримують температури в діапазоні до 300 °C. Властивості деяких популярних матеріалів матриці наведені в таблиці 10, де T_g означає температуру склування.

Таблиця 10. Властивості деяких популярних матричних матеріалів [4, 14]

Полімер	Щільність (кг/м³)	Модуль (ГПа)	Міцність на розрив (МПа)	Подовження (%)	T_g (°C)
Епоксидна смола – низький модуль	1163	2.2	55	8.1	177
Епоксидна смола – проміжний модуль, низька міцність	1273	3.4	48	1.4	216
Епоксидна смола – проміжний модуль, висока міцність	1218	3.4	103	2	216
Епоксидна смола – високий модуль	1246	5.2	138	2	216
Поліамід (PI)	1218	3.4	103	2	371
PEEK	1310	1.1	70.3–103	30–150	143
LDPE	925	0.172–0.282	8.3–31.4	100–650	–110
HDPE	959	1.08	22.1–31	10–1200	–90
UHMWPE	940	0.69	38.6–48.3	320–525	–

Існує кілька досліджень, які порівнюють продуктивність різних композитів. В одному з таких досліджень [15] продуктивність ламінатів зі скла-епоксидної смоли була порівняна з продуктивністю ламінатів з вуглецевих волокон-епоксидної смоли однакової товщини. Швидкість баллістичного ліміту (V_{50}) ламінатів з вуглецевих волокон була на 17% нижча, ніж у ламінатів зі скла-епоксидної смоли. Через крихку природу вуглецевих волокон вони зазвичай показують гірші результати в порівнянні зі склом при впливі.

У іншому дослідженні [11] порівнюється площа маси, необхідна для захисту від двох загроз, використовуючи два різні композитні матеріали – арамід- фенолік та Spectra (табл. 11). Для обох загроз Spectra приблизно на 40% легший за арамід.

Ще один висновок можна зробити з даних, представлених у таблиці 11. Можна відзначити, що площа маси сталі зростає із збільшенням рівня загрози. Однак площа маси м'якої броні зростає набагато більше, ніж у сталі. У той час як площа маси сталі збільшується в 1,4 рази, площа маси м'якої

броні зростає в 3,7 рази. Таким чином, після певного рівня загрози переваги в вазі тканин зменшуються. Для нижчих загроз м'яка броня є значно легшою – 20% від ваги сталі. Але для вищих загроз вага тканини становить близько 50% від ваги сталі. Отже, перевага в вазі зменшується з однієї п'ятої до половини. У міру подальшого збільшення загрози тканини вже не є привабливими. Необхідні кераміка, і, отже, комбінації кераміка-композит є найлегшими рішеннями для високих загроз.

Таблиця 11. Площа маси різних м'яких броньованих матеріалів (кг/м²) [11]

Броньований матеріал	Площа маси 9 мм FMJ	Площа маси АК-47
Сталь	24.4	34.9
Ткана арамід/ фенолеформальдегід	7.9	29.4
Spectra Shield™	4.8	18.4

Вибір кераміки та FRP-композитів є основним аспектом проектування броні. У попередніх розділах продуктивність окремих матеріалів була представлена окремо. У цьому розділі представлена відносна продуктивність комбінацій. В одному з таких досліджень [16] порівнюється продуктивність кількох комбінацій броні. Для дослідження використовувалася куля $7.62 \times 54R$ Dragunov LPS. Повідомлені результати наведені в таблиці 12.

Таблиця 12. Комбінації кераміки та композитів проти $7.62 \times 54R$ Dragunov [16]

Броня (кераміка + підкладка)	Площа маси (кг/м ²)	Відносна маса	Відносна вартість
RHA	73	1	1
Al ₂ O ₃ + S2 скло	47	0.65	2.5
SiC + Kevlar-29	41	0.56	6.5
B ₄ C + Kevlar	32	0.43	11.2

З використанням легших матеріалів вагу броні можна зменшити більш ніж в 2,5 рази порівняно з RHA. Однак вартість броні зростає більш ніж у десять разів у міру зменшення ваги. Використовуючи ще легші підкладкові матеріали, такі як UHMWPE, та більш міцні кераміки, такі як TiB₂, вагу та товщину броні можна зменшити ще більше, але за ще вищою ціною.

Обговорення результатів. Отже, виходячи з цього, бронееlement повинен поєднувати дві основні властивості: високу твердість поверхневого шару для руйнування загостреного носа кулі та достатню в'язкість для поглинання енергії удару без утворення тріщин. Ударна в'язкість, що визначається коефіцієнтом тріщиностійкості K_{IC} , допомагає локалізувати руйнування керамічного шару в зоні дії кулі, що дозволяє захисній структурі витримувати кілька попадань. Зі збільшенням K_{IC} також зростає розмір фрагментів у зоні руйнування, підвищуючи залишкову міцність кераміки та ефективніше гальмуючи кулю. Однак при використанні текстильної підкладки з високомодульних органічних волокон утримання великих фрагментів кераміки може ускладнитися через ріжучу дію гострих граней. Якщо ж енергопоглинаючу функцію виконує сам бронееlement, демпферний шар залишається непошкодженим [17–19].

Швидкість проходження ударної хвилі в бронематеріалі залежить від його щільності та модуля пружності. Висока швидкість хвилі дозволяє швидко розсіювати енергію удару на великій площі та підвищує ступінь руйнування снаряда. Чим більше різниця у швидкості хвилі між матеріалом снаряда та бронею, тим сильніше буде пошкоджений снаряд. Для кераміки швидкість хвилі зростає зі збільшенням модуля пружності, однак для скломатеріалів найвищі показники мають алюмосилікатні склади літію з модулем пружності лише 74–94 ГПа. Це може бути обумовлено наявністю в структурі склокераміки

склофази, яка знижує механічні мікронапруги та допомагає заліковувати тріщини, що утворюються під час удару. Еластична скломатриця сприяє релаксації напруг і розсіюванню енергії, тому цей матеріал ефективно функціонує як демпферний шар.

Отже, склокомпозиційні матеріали ситалового типу, завдяки своїм властивостям, можуть використовуватися в броньованих системах типу «кераміка (енергоруїнівний шар) – ситал (енергоруїнівний та енергопоглинаючий шар) – полімер (енергопоглинаючий шар)».

Втілення цих принципів дозволить досягти необхідного рівня бронезахисту (4–6 клас за ДСТУ 8782:2018) із застосуванням бронеситалу як частини композиційного бронееlementу, зменшивши вагу і вартість у порівнянні з повністю керамічними варіантами. Конструкція основного бронееlementа може включати кілька частин (рис. 3).

При класифікації бронезишетів за рівнем стійкості до засобів ураження слід враховувати відповідні нормативні документи, такі як NIJ 0101.06, NIJ 0101.04 (США), HOSDB Body Armor Standards for UK Police (Велика Британія), TR Ballistische Schutzwesten (Німеччина), PN-V-87000:2011 (Польща).



Рисунок 3 – Схематичне зображення поперечного перерізу броньової плити

У лабораторних умовах було виготовлено склокомпозиційний матеріал за скляною технологією з додаванням діоксиду цирконію, стабілізованого ітрієм, як наповнювача. Діоксид цирконію діє як катализатор кристалізації, впливаючи на кількість і розмір кристалів у структурі матеріалу. Вузькі та високі піки екзофектів на термограмах зразка (рис. 4) свідчать про інтенсивне формування тонкодисперсної структури, що супроводжується об'ємною кристалізацією за підвищених температур, значно більш вираженою, ніж у вихідного скла.

Дослідження структури матеріалу (рис. 5) показало, що введення діоксиду цирконію, стабілізованого ітрієм, сприяє ущільненню структури та підсилює кристалізацію β -сподумену до 85 об. % після термічної обробки.

Забезпечення вогнестійкості склокерамічних матеріалів (рис. 6) дає їм здатність протистояти відкритому полум'ю без руйнування. Це робить їх придатними для використання в умовах бойових дій, де важлива швидка заміна захисних елементів техніки, пошкоджених вогнепальним чи осколковим ураженням.

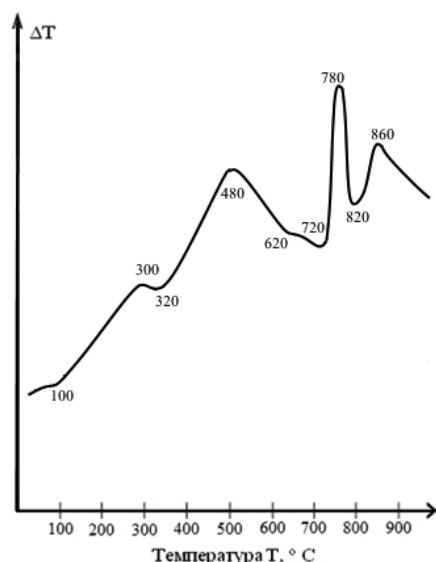


Рисунок 4 – Термограма зразка

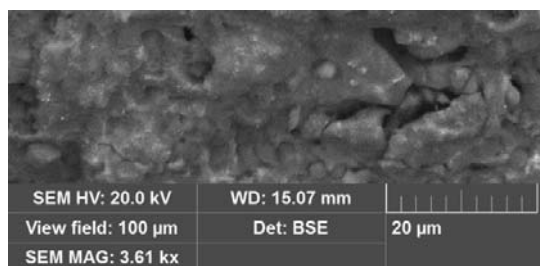


Рисунок 5 – Структура розробленого склокомпозиційного матеріалу

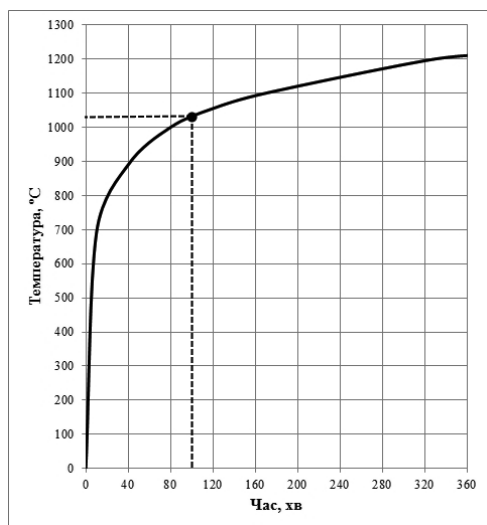


Рисунок 6 – Вогнестійкість розробленого склокристалічного матеріалу

Сподуменові ситали мають важливу конкурентну перевагу перед ситами на основі дисилікату літію завдяки нижчій вартості, яка зумовлена меншим вмістом оксиду літію. У порівнянні з анортитовими та іншими літійалюмосилікатними ситами вони відзначаються технологічністю через нижчі температури синтезу та спрощену технологію виробництва.

При виборі склокристалічного матеріалу для бронезахисного композиту необхідно враховувати не лише експлуатаційні та технологічні якості, але й вартість бронееlementів. З огляду на співвідношення "ціна: якість" матеріали на основі корунду та сподуменової склокераміки є оптимальними для використання в броньових композиціях.

Висока вартість керамічних матеріалів, таких як SiC, робить впровадження розроблених вітчизняних склокристалічних матеріалів економічно вигідним, оскільки дозволяє зменшити вартість бронееlementів майже втричі, підвищуючи їх конкурентоспроможність на світовому ринку.

Зниження щільності та підвищення тріщиностійкості розробленого склокристалічного матеріалу (табл. 13) порівняно з традиційними плитами на основі SiC (реакційно спечений карбід кремнію виробництва Saint-Gobain Ceramic Materials) дозволяє значно зменшити вагу бронькомпозицій.

Таблиця 13. Механічні властивості розроблених СКМ та відомого матеріалу для бронезахисту та їх характеристики ударостійкості та крихкості.

Дослідні матеріали	Отриманий зразок	SiC
HV, МПа	8,94	22–23
HK, ГПа	8,7	-
K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	8,1	3–4
E, ГПа	320	375–420
ρ , кг/м ³	2410	3050–3150
v , км/с	13,27	11,9–13,8
M , ГПа ² ·м ³ ·кг ⁻¹	1,16	2,24
B , м ^{1/2}	1,1	5,5–7,6

Виходячи з цього, часткова заміна надтвердого керамічного бронееlementa на систему кераміка – СКМ – кевлар підвищує живучість броні при обстрілі і знижує загальну вагу.

Висновки. Порівняння властивостей розроблених склокристалічних матеріалів з відомими СКМ показало, що вони є перспективними для застосування як енергоруйнуючі та енергопоглинаючі складові в полегшених бронееlementах. Завдяки низькій щільності ($\rho = 2410$ кг/м³) розроблені матеріали можуть ефективно виконувати функції дроблячого та демпферного шарів у композиціях типу «корундова кераміка – склокомпозиційний матеріал – високомолекулярний поліетилен», забезпечуючи зниження ваги та вартості бронееlementів.

Дослідження показали, що об'ємне зміцнення склокристалічних матеріалів через додавання

стабілізованого діоксиду цирконію (ZrO_2 стабілізованого Y_2O_3) дозволяє отримати високі термомеханічні характеристики. За високими показниками термомеханічних властивостей ($K_{IC} = 8,1 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$; $HV = 8,94 \text{ ГПа}$; $E = 320 \text{ ГПа}$; $\nu = 13,27 \text{ км/с}$; $\rho = 2410 \text{ кг/м}^3$), ці матеріали є придатними для використання у полегшених бронеелементах індивідуального захисту з рівнем захисту 6 класу.

Синтезовані сподуменові склокомпозиційні матеріали, виготовлені методом пресування з використанням стабілізованого ZrO_2 , відповідають необхідним вимогам для виготовлення легких та ефективних бронеелементів, що робить їх конкурентоспроможними за співвідношенням «ціна: якість» у сфері захисних матеріалів для індивідуального захисту.

Список літератури

1. Fink B. K. Performance metrics for composite integral armor. *Journal of thermoplastic composite materials*, 2000. 13(5), 417–431. <https://doi.org/10.1106/FR0L-T33W-JPD0-VFH3>
2. Akella K. Multilayered Ceramic-Composites for Armour Applications. *Handbook of Advanced Ceramics and Composites*. Cham, 2019. P. 1–31. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-73255-8_11-1
3. Mahdi S., Gama B. A., Yarlagaadda S., Gillespie Jr J. W. (2003). Effect of the manufacturing process on the interfacial properties and structural performance of multi-functional composite structures. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 34(7), 635–647. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(03\)00091-5](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(03)00091-5)
4. Gibson R. F. *Principles of composite material mechanics*. CRC press. 2016. <https://doi.org/10.1201/9781420014242>
5. Ernst H. J., Wiesner V., Wolf T. Armor ceramics under high-velocity impact of a medium-caliber long-rod penetrator. *Ceramic transactions*, 2002. 134, 23–31.
6. James B. Practical issues in ceramic armour design. *Ceramic transactions*, 2002. 134, 33–44.
7. Tam T., Bhatnagar, A. High performance ballistic fibers. *Lightweight ballistic composites*, 2006. 189–209. Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9781845691554.2.189>
8. Song J. W. Fabrics and composites for ballistic protection of personnel. *Lightweight ballistic composites*, 2006. 210–239. Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9781845691554.2.210>
9. Standard N. I. J. 0101.06. Ballistic resistance of body armor. *National Institute of Justice, US Department of Justice*, 2008.
10. Hannibal A., Weir B. Ballistic material processing. *Lightweight Ballistic Composites*, 2006. 305–335. Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9781845691554.2.305>
11. Bhatnagar A., Lang D. Military and law enforcement applications of lightweight ballistic materials. *Lightweight Ballistic Composites*, 2006. 364–397. Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9781845691554.2.364>
12. Hosur M. V., Vaidya U. K., Ulven C., Jeelani S. Performance of stitched/unstitched woven carbon/epoxy composites under high velocity impact loading. *Composite Structures*, 2004. 64(3–4), 455–466. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2003.09.046>
13. Udatha P., Sesha Kumar C. V., Nair N. S., Naik N. K. High velocity impact performance of three-dimensional woven composites. *The Journal of Strain Analysis for Engineering Design*, 2012. 47(7), 419–431. <https://doi.org/10.1177/0309324712448578>
14. Callister Jr, W. D., Rethwisch D. G. *Materials science and engineering: an introduction*. John Wiley & sons, 2020.
15. Pandya K. S., Pothnis J. R., Ravikumar G., Naik N. K. Ballistic impact behavior of hybrid composites. *Materials & Design*, 2013. 44, 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.07.044>
16. Salame J. M., Quefelec B. Ceramic-faced molded armor. *Lightweight Ballistic Composites*, 2006. 398–415. Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9781845691554.2.398>
17. Савцова О. В., Рябінін С. О., Воронов Г. К., Фесенко, О. І., Смирнова Ю. О. Дослідження впливу механічних властивостей на бронестійкість сподуменових склокристалічних матеріалів. *Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія*, 2020. 1, 33–37. <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2020.01.07>
18. Савцова О. В., Рябінін С. О., Воронов Г. К., Фесенко О. І., Тимофеев В. Д. Сподуменовіскі склокристалічні матеріали технічного призначення. *Наукові дослідження з вогнетривів та технічної кераміки*, 2021. 121, 140–149. <https://doi.org/10.35857/2663-3566.121.15>
19. Рябінін С. О., Захаров А. В., Майзеліс А. О., Притиченко Г. В. Визначення перспективних напрямків вдосконалення матеріалів для індивідуального бронезахисту. *Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія*, 2023. 2(10), 33–37. <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2023.02.09>

References (transliterated)

1. Fink B. K. Performance metrics for composite integral armor. *Journal of thermoplastic composite materials*, 2000. 13(5), 417–431. <https://doi.org/10.1106/FR0L-T33W-JPD0-VFH3>
2. Akella K. Multilayered Ceramic-Composites for Armour Applications. *Handbook of Advanced Ceramics and Composites*. Cham, 2019. P. 1–31. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-73255-8_11-1
3. Mahdi S., Gama B. A., Yarlagaadda S., Gillespie Jr J. W. (2003). Effect of the manufacturing process on the interfacial properties and structural performance of multi-functional composite structures. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 34(7), 635–647. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(03\)00091-5](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(03)00091-5)

4. Gibson R. F. *Principles of composite material mechanics*. CRC press. 2016. <https://doi.org/10.1201/9781420014242>
5. Ernst H. J., Wiesner V., Wolf T. Armor ceramics under high-velocity impact of a medium-caliber long-rod penetrator. *Ceramic transactions*, 2002. 134, 23–31.
6. James B. Practical issues in ceramic armour design. *Ceramic transactions*, 2002. 134, 33–44.
7. Tam T., Bhatnagar, A. High performance ballistic fibers. *Lightweight ballistic composites*, 2006. 189–209. Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9781845691554.2.189>
8. Song J. W. Fabrics and composites for ballistic protection of personnel. *Lightweight ballistic composites*, 2006. 210–239. Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9781845691554.2.210>
9. Standard N. I. J. 0101.06. Ballistic resistance of body armor. *National Institute of Justice, US Department of Justice*, 2008.
10. Hannibal A., Weir B. Ballistic material processing. *Lightweight Ballistic Composites*, 2006. 305–335. Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9781845691554.2.305>
11. Bhatnagar A., Lang D. Military and law enforcement applications of lightweight ballistic materials. *Lightweight Ballistic Composites*, 2006. 364–397. Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9781845691554.2.364>
12. Hosur M. V., Vaidya U. K., Ulven C., Jeelani S. Performance of stitched/unstitched woven carbon/epoxy composites under high velocity impact loading. *Composite Structures*, 2004. 64(3–4), 455–466. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2003.09.046>
13. Udatha P., Sessa Kumar C. V., Nair N. S., Naik N. K. High velocity impact performance of three-dimensional woven composites. *The Journal of Strain Analysis for Engineering Design*, 2012. 47(7), 419–431. <https://doi.org/10.1177/0309324712448578>
14. Callister Jr, W. D., Rethwisch D. G. *Materials science and engineering: an introduction*. John Wiley & sons, 2020.
15. Pandya K. S., Pothnis J. R., Ravikumar G., Naik N. K. Ballistic impact behavior of hybrid composites. *Materials & Design*, 2013. 44, 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.07.044>
16. Salame J. M., Quefelec B. Ceramic-faced molded armor. *Lightweight Ballistic Composites*, 2006. 398–415. Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9781845691554.2.398>
17. Savvova O. V., Riabinin S. O., Voronov H. K., Fesenko, O. I., Smyrnova Yu. O. Doslidzhennia vplyvu mekhanichnykh vlastyvostei na bronestiikist spodumenovykh sklokrystalichnykh materialiv. *Visnyk NTU «KhPI». Seriya: Khimiia, khimichna tekhnolohiia ta ekolohiia*, 2020. 1, 33–37. <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2020.01.07>
18. Savvova O. V., Riabinin S. O., Voronov H. K., Fesenko O. I., Tymofiev V. D. Spodumenvmisni sklokrystalichni materialy tekhnichnoho pryznachennia. *Naukovi doslidzhennia z vohnetryviv ta tekhnichnoi keramiky*, 2021. 121, 140–149. <https://doi.org/10.35857/2663-3566.121.15>
19. Riabinin S. O., Zakharov A. V., Maizelis A. O., Prytychenko H. V. Vyznachennia perspektyvnykh napriamkiv vdoskonalennia materialiv dlia individualnoho bronezakhystu. *Visnyk NTU «KhPI». Seriya: Khimiia, khimichna tekhnolohiia ta ekolohiia*, 2023. 2(10), 33–37. <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2023.02.09>

Відомості про авторів /About authors

Рябінін Святослав Олександрович (Riabinin Sviatoslav) – доктор філософії, старший науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2972-8540>; e-mail: riabinin_svytoslav@hotmail.com

Захаров Артем Вячеславович (Zakharov Artem) – кандидат технічних наук, заступник завідувача науково-дослідної частини НТУ «ХПІ», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0120-8263>; e-mail: artem.zakharov@khpi.edu.ua

Майстат Микита Сергійович (Maistat Mykyta) – доктор філософії, молодший науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1875-3946>; e-mail: aichemict777@gmail.com

Лігезін Станіслав Леонідович (Lihezin Stanislav) – доктор філософії, молодший науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1097-1594>; e-mail: nik.cobold@gmail.com

V. F. MOISEEV, E. V. MANOILO, M. A. LUKIANENKO, A. O. VASYLENKO

TECHNOLOGICAL EQUIPMENT FOR DEWATERING SLUDGE WITH A HIGH MINERAL CONTENT

Sludge dewatering is a critical stage in the wastewater treatment process, allowing for a reduction in sludge volume, optimization of transportation and disposal costs, and stabilization of the material for further processing or disposal. Current trends in the use of equipment for wastewater sludge dewatering processes are analyzed. The design features and limitations of certain types of equipment are indicated. A particular challenge is the treatment of sludge with a high content of mineral impurities, which cause intensive wear of equipment, blockage of flow, and complications in the operation of traditional dewatering methods. The use of filter presses and centrifuges in such conditions is ineffective, which necessitates the search for more reliable and energy-efficient technologies. Roller presses demonstrate potential advantages due to reduced abrasive impact, low energy consumption, and compact design. The purpose of this study is to evaluate the effectiveness of preliminary sludge treatment using a sand separator before feeding it to a roller press. The research methodology is presented. Sludge formed as a result of dry anaerobic fermentation of household waste at a waste sorting plant was selected as the object for dewatering. The technological scheme of the wastewater dewatering process is considered in detail. The physicochemical characteristics of the sludge before and after separation were analyzed, and the load on the press shafts was measured. The design of the filtration equipment is presented and its operating principle is described in detail. A comparative analysis of the sludge before and after treatment in a sand separator showed a significant improvement in both the physicochemical characteristics of the flow and the stability of the equipment operation. The results obtained allow us to assess the feasibility of integrating a sand separator into the dewatering scheme and its impact on the stability of the equipment operation.

Keywords: sludge dewatering, wastewater, minerals, energy efficiency, sand separator, roller press, system efficiency, mechanical wear

В. Ф. МОЇСЄВ, Є. В. МАНОЙЛО, М. А. ЛУК'ЯНЕНКО, А. О. ВАСИЛЕНКО

ТЕХНОЛОГІЧНЕ ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ЗНЕВОДНЕННЯ ОСАДУ З ВИСОКИМ ВМІСТОМ МІНЕРАЛЬНИХ РЕЧОВИН

Зневоднення осаду є критичним етапом у процесі очищення стічних вод, що дозволяє зменшити об'єм осадових мас, оптимізувати витрати на транспортування та утилізацію, а також забезпечити стабілізацію матеріалу для подальшої переробки або видалення. Проаналізовано сучасні тенденції у використанні обладнання для проведення процесів зневоднення осадів стічних вод. Вказано особливості конструкцій та обмеження певних типів обладнання. Особливу складність становить обробка осаду з підвищеним вмістом мінеральних домішок, які викликають інтенсивне зношення обладнання, блокування потоку та ускладнення експлуатації традиційних методів зневоднення. Застосування фільтр-пресів і центрифуг у таких умовах виявляється малоефективним, що обумовлює необхідність пошуку більш надійних та енергоощадних технологій. Роликові преси демонструють потенційні переваги завдяки зменшенню абразивного впливу, низькому енергоспоживанню та компактності конструкції. Метою цього дослідження є оцінка ефективності попереднього очищення осаду за допомогою піскового сепаратора перед його подачею на роликовий прес. Наведено методологію проведення дослідження. У якості об'єкту було обрано для зневоднення осади, які формуються внаслідок сухої анаеробної ферментації побутових відходів на сміттесортувальному підприємстві. Докладно розглянута технологічна схема процесу зневоднення стічних вод. Проведено аналіз фізико-хімічних характеристик осаду до та після сепарації, а також було виміряно навантаження на вали пресу. Наведено конструкцію фільтрувального обладнання та докладно описано принцип його роботи. Порівняльний аналіз осаду до та після обробки в пісковому сепараторі засвідчує суттєве покращення як фізико-хімічних характеристик потоку, так і стабільності експлуатації обладнання. Отримані результати дозволяють оцінити доцільність інтеграції піскового сепаратора у схему зневоднення та його вплив на стабільність роботи обладнання.

Ключові слова: зневоднення осаду, стічні води, мінеральні речовини, енергоефективність, пісковий сепаратор, роликовий прес, ефективність системи, механічний знос.

Introduction. Wastewater treatment is a multi-stage process that includes both biological and mechanical methods of treating contaminated flows. One of the most important stages is sludge dewatering, which significantly reduces the volume and weight of the residues formed, thereby reducing the operating costs of transportation and disposal, as well as improving the hygienic and environmental characteristics of the final product. However, in cases where the sludge contains a large amount of abrasive mineral impurities (e.g., sand, glass, soil or sludge microparticles), traditional equipment faces serious operational problems. Accelerated wear of mechanisms, an increase in the number of emergency stops, and a decrease in process efficiency all require the implementation of additional technological solutions. One promising direction is the use of sand separators as a preliminary stage of sludge treatment before dewatering. This reduces the content of solid mineral inclusions in the flow, thereby reducing the load on the main equipment. Of particular relevance is research into the effectiveness

of such a system in combination with roller presses, which are considered an energy-efficient alternative to traditional methods. Traditionally, technologies such as belt filter presses, chamber filter presses, and centrifuges are used for sludge dewatering. However, in cases where the sludge contains a significant amount of abrasive particles, these technologies may be less effective due to high wear on the working elements. This creates a need to find more reliable and energy-efficient solutions for processing such sludge.

This article discusses the experimental implementation of a sand separator in the dewatering process chain, evaluates the parameters of the sludge before and after pre-treatment, and analyzes the load on the press equipment. The aim of the study is to determine the effect of pre-separation on the stability of the roller press and the overall efficiency of dewatering.

Current status of the problem. Wastewater sludge dewatering is an important step in the technological process of treatment, which plays a key role in

minimizing waste and ensuring the environmental sustainability of enterprises. Efficient dewatering reduces the volume of sludge for further disposal and reduces the cost of its transportation and storage. There are several main sludge dewatering technologies, with the most common being filter presses, centrifuges and roller presses. Each of these technologies has its advantages and disadvantages depending on the sludge composition and operating conditions.

Filter presses are widely used for sludges with a high organic content, as they provide a high degree of dewatering, but this equipment requires significant energy consumption and frequent maintenance. It is particularly problematic to use them when treating sludge containing abrasive particles such as sand or glass, which reduce efficiency and increase wear of the filter elements [1]. Centrifuges are effective when dealing with wastewater containing chemically active or inorganic substances, but due to their high rotor speeds, they are subject to significant wear and tear when dealing with inorganic-rich sludge. This leads to increased maintenance costs and can reduce the durability of the equipment [2].

Recently, disc dehydrators have gained popularity due to their energy efficiency and compactness. They reduce energy consumption compared to other methods and can be used for various types of sludge, including those containing high levels of inorganic substances [3]. Roller presses are a promising alternative for the dewatering of sludges containing large amounts of abrasive particles. These presses are highly resistant to wear and tear, as the design minimizes contact between the abrasive particles and the working elements of the equipment. This allows for greater durability and reduced energy consumption compared to centrifuges, making them cost-effective for enterprises [1].

In review about dewatering of sewage sludge [4] is discussed the use of belt filter presses and centrifuges for sludge dewatering, focusing on the mechanics of water removal and new developments in high-solids centrifuges. The reference [5] examines the dewatering of sludge using diaphragm plate-and-frame filtration, focusing on improvements in throughput and solids concentration. A comparative study of centrifuges and belt filter presses in terms of dewatering efficiency, cost, and polymer requirements presented in reference [6] Compares centrifuges and belt filter presses, analyzing dewatering performance and cost.

In reference [7] reviews filtration technologies like membrane presses and decanter centrifuges for sludge dewatering, with a focus on compressibility and particle size. Investigates the efficiency of electro-dewatering technology for reducing sludge volume and its potential for decontamination presented in work [8]. Critical review on dewatering of sewage sludge [9] discusses various sludge dewatering technologies and their environmental implications, with an emphasis on chemical conditioning methods. Shevchenko, A., Shevchenko, T. [10] examines the advantages of application of containerized sludge dewatering plants, as well as the rationale for the use of

MDQ multi-disc dehydrators. The main focuses are placed on considering the technical features of the equipment in terms of capital and operating costs, as well as equipment maintenance. Authors [11] focus on deep-dewatering technologies, such as chemical preconditioning and electrical-mechanical dewatering, to improve sludge dewatering efficiency.

In reference [12] reviews various pretreatment technologies like thickening, conditioning, and dewatering, including centrifuges and belt filter presses. Multivariate data analysis of full-scale sludge dewatering presented in reference [13].

High-dry dewatering of sludge based on different pretreatment conditions reviewed in reference [14]. Electro-dewatering is an energy-efficient method for dewatering wastewater sludge, but its effectiveness may be limited by the sludge's electrical conductivity and microbial content [15]. In reference [16] describes the use of a hydraulic press system, originally from the food industry, for more effective dewatering of sewage sludge. Kim, S. [17] focused on improved waste-activated sludge dewatering. Citeau, M. and Olivier, J. [18] investigates the use of electro-osmotic dewatering to increase dry solids content in sludge dewatering.

It should also be noted that the quality of the filtrate after dewatering can vary depending on the technology used. Centrifuges can produce leachate with a high content of suspended solids, which requires additional treatment. Roller presses, on the other hand, provide better filtrate quality, which reduces the load on subsequent treatment stages [2]. Thus, the use of roller presses is a promising solution for companies dealing with sludge with a high content of inorganic substances. This technology ensures efficient dewatering with reduced energy consumption, long equipment life and high quality filtrate [3]. Roller press technology has made significant strides in terms of design, capacity, and durability. Advances in modeling and simulation have enabled better optimization of these machines, while modular design principles have improved their flexibility and efficiency. These developments have broadened the application of roller presses across various industries, ensuring better performance and longer service life.

Research methodology. The object of the study was a system for dewatering sludge formed as a result of dry anaerobic fermentation of household waste at a waste sorting plant. At the inlet, the sludge has a dry matter content of 8–16% (Fig. 1) and is characterized by an increased content of mineral impurities (up to 64%), significant viscosity, and abrasiveness, which complicates the use of traditional mechanical dewatering methods. An excessive amount of solid inclusions, such as sand, slag, glass, and soil microparticles, causes rapid wear of working components, frequent equipment blockages, and reduced process stability.

In order to assess the feasibility of introducing a sand separator as a preliminary cleaning stage prior to dewatering, the study was conducted on a pilot industrial line consisting of a sand separator and a roller press

manufactured by ESMIL (Fig. 2). The technological scheme included preliminary cleaning in a sand separator, which made it possible to effectively reduce the mineral content to a level that ensured safe delivery of sludge to the press without the risk of blockage or damage (Fig. 3).



Figure 1 – Photo of dehydrated sludge after roller press



Figure 2 – Photo of the installation at the facility

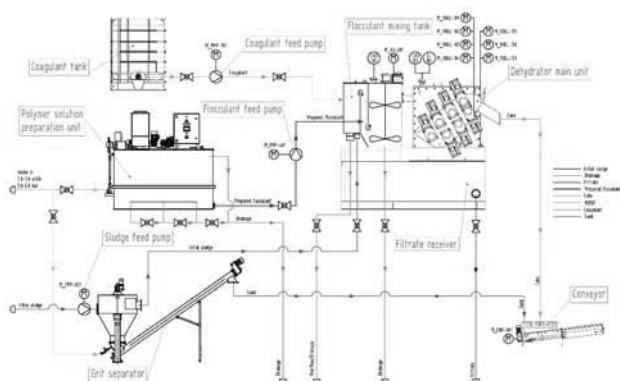


Figure 3 – Technological diagram of the dehydration process

After passing through the sand separator, the sediment was fed into the flocculation tank of the roller press, where the reagents were dosed. PAX 18 polyaluminium chloride (18% Al_2O_3) was used for coagulation, which was fed from a tank using a regulated pump. The flocculant Ekoline PFC 7500S in the form of a solution with a concentration of 0,1–0,12% was prepared at a special dosing station and also fed into the flocculator by a pump with flow control. The selection of reagents was carried out by a subcontracted laboratory through a series of laboratory tests (Fig. 4).

To accurately assess the impact of preliminary separation, four types of sediment samples were collected and analyzed: filtrate after pressing without using a sand separator, filtrate after pressing with a sand separator, sediment before the sand separator, and sediment after it – immediately before entering the roller press. Visual analysis confirmed the change in the structural characteristics of the sediment after separation, and laboratory tests revealed differences in the content of dry matter and mineral inclusions.

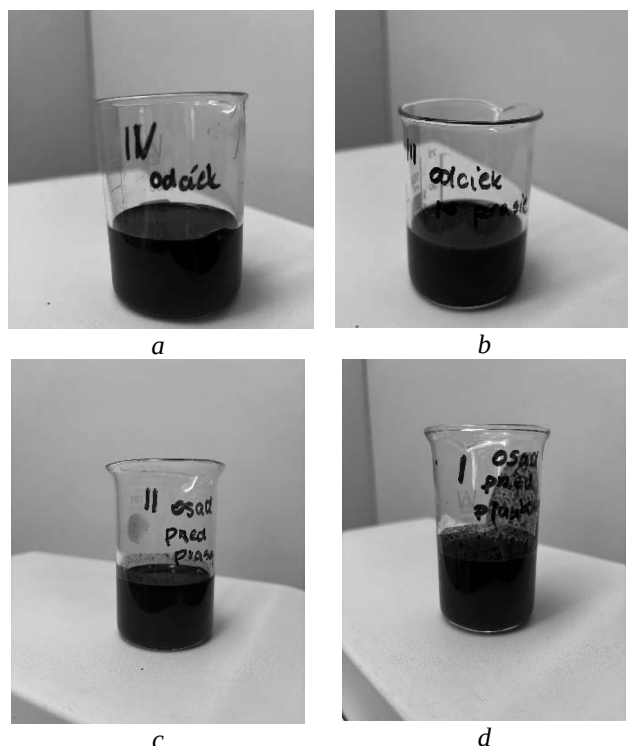


Figure 4 – Appearance of biomass waste used in the research:
a – filtrate after pressing without using a sand separator,
b – filtrate after pressing using a sand separator, c – sediment on the feed line to the roller press before the sand separator,
d – sediment on the feed line to the roller press after the sand separator, immediately before the roller press

The key analytical method in the study was the determination of total dry matter (TS) content. Samples weighing 5 g were calcined in a muffle furnace at 550 °C for 5 hours. After cooling in a desiccator, the ash residue was determined, and the mass fraction of ash substances was calculated using the classical formula:

$$A = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100\%, \quad (1)$$

where m_1 – mass of the empty crucible, g; m_2 – mass of the crucible with the wet sample, g; m_3 – mass of the crucible after calcinations, g.

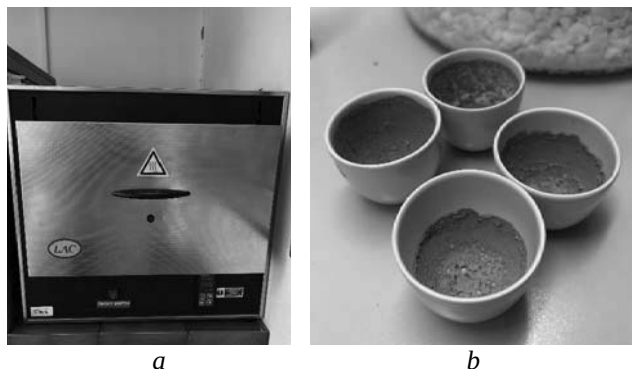


Figure 5 – Calcining process equipment and outcome:
a – LAC muffle oven, b – samples of biomass raw materials under study in porcelain crucibles after calcination at 550°C

In addition to laboratory analysis, the study included measurements of the roller press's operating parameters: shaft loads, number of emergency stops, changes in filtrate quality (turbidity, suspended solids content), and an assessment of total energy consumption. The shaft load data was taken from the readings of frequency converters installed on the drive motor-reducers of the roller press and measured as a percentage of the rated torque.



Figure 6 – Frequency converter indicators

Research results. The schematic diagram of the filter unit and the principle of operation of the roller press is shown in Fig. 7 and Fig. 8. The roller press consists of two main parts, which are located next to each other and connected by a feed channel. One part of the press is mounted on a frame, the other part is mounted on a tank

for collecting filtrate. The tank mounted on the frame is divided into two sections: a dosing tank and a flocculation tank. The partition between the sections has a V-shaped overflow. The flocculation tank contains a motor-driven agitator for mixing the sludge with the reagent to form flocs, after which the sludge is fed to the dewatering unit located above the filtrate collection tank.

The trough for receiving and discharging the filtrate is located under the dewatering unit.

The sludge is fed to the inlet of the dosing chamber by a pump. After chemical treatment, the sludge is fed to the dewatering unit.

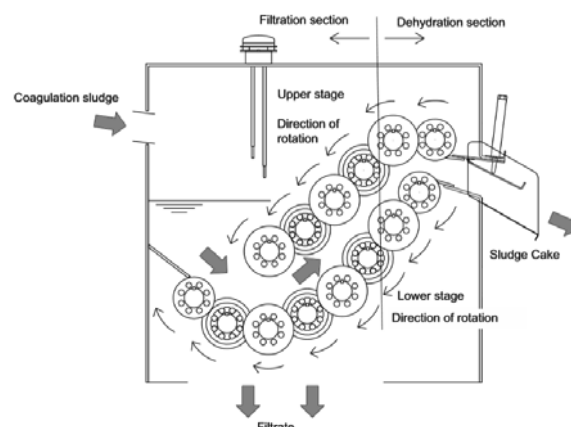


Figure 7 – Schematic diagram of the filter unit

Each filter roller consists of thick resin discs, small thin stainless steel discs, and large thin stainless steel discs. Gaps are formed between adjacent discs, through which only water flows. The larger discs of the filter rolls engage with the smaller discs of the adjacent filter rolls, which helps to keep the gaps clean.

The filter rollers are arranged so that the distance between the upper and lower rows gradually decreases from the sludge inlet to the sediment outlet, resulting in sludge compression. In addition, the filter rollers in the dewatering zone rotate more slowly than in the filtration zone and, together with an adjustable damper installed at the sludge outlet, perform dewatering. The dewatered sludge is discharged through a sludge chute equipped with a partition that creates additional pressure on the sludge. This feature allows you to adjust the solids content in the sediment.

The principle of operation of the sand separator is shown in Fig. 9.

The inlet and outlet pipes are installed in the upper part of the tank. Devices for washing sand with inlet and outlet branches for washing water are installed in the lower part of the conical tank. The mixing device is installed inside the tank and is driven by a gear motor. Another gear motor drives the sand conveyor screw. The sand conveyor, consisting of several housings with rotating screws inside, is installed on the tank at an angle of 35°. The rounded body of the sand conveyor is protected by wear-resistant polymer inserts. The sections of the housing are connected by flanged couplings.

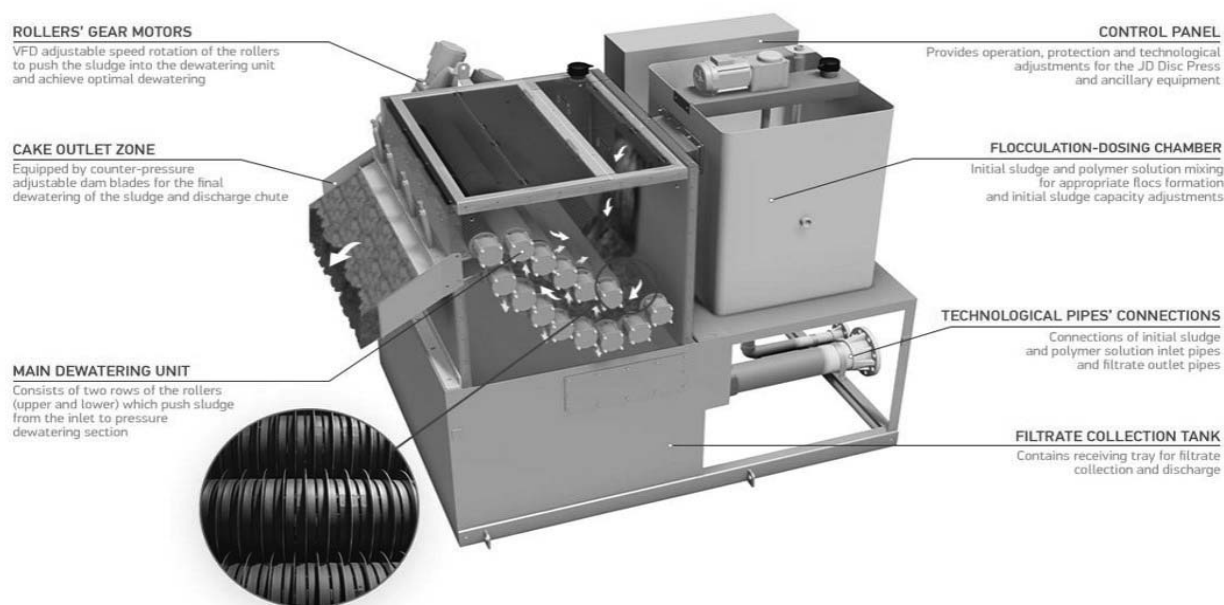


Figure 8 – View of the roller press

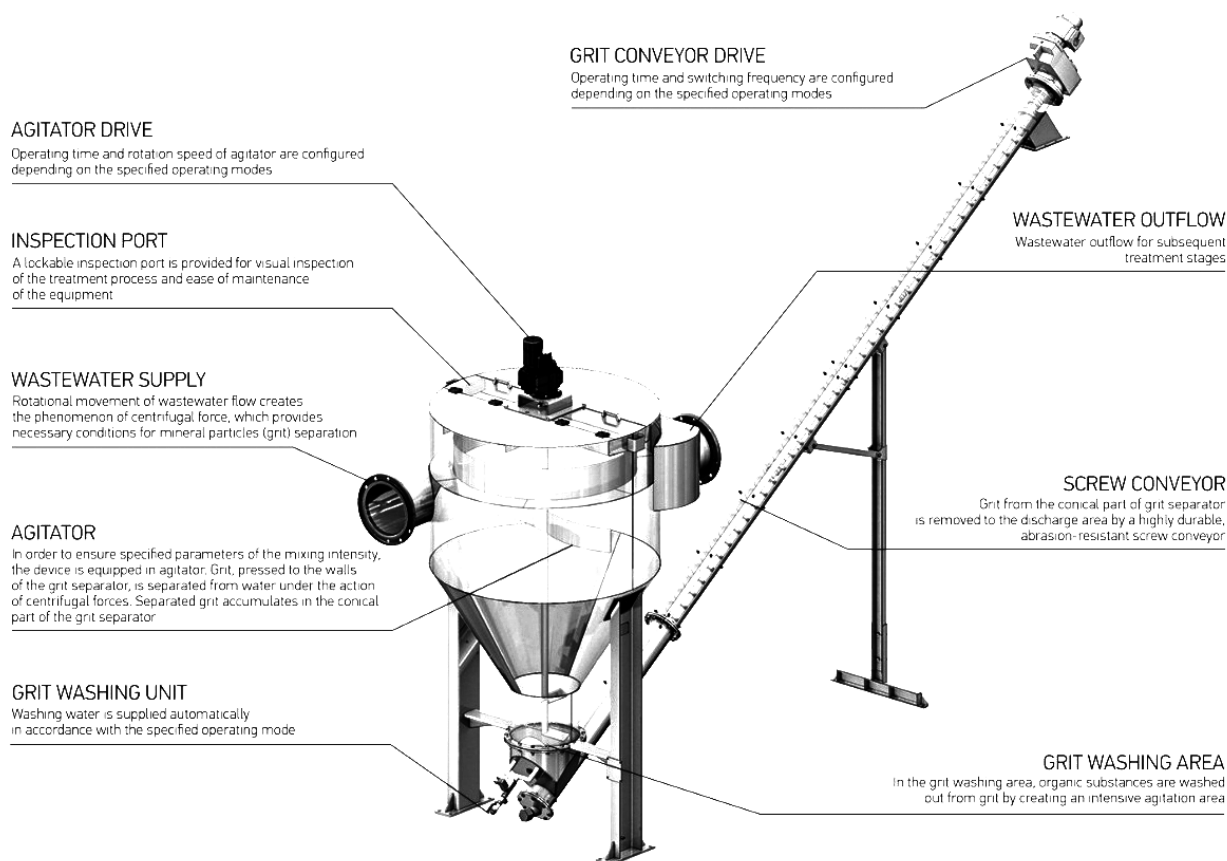


Figure 9 – General view of the sand separator

Wastewater or sludge is fed into the inlet area of the conical tank and swirled along the walls of the tank by the rotation of the mixing device. The sand slides down the walls of the conical tank and enters the sand washing unit. The treated wastewater or sludge is sent to the outlet pipe for further treatment. The sand is washed under water

pressure in the sand washing unit. The sand is mixed with a mixer to improve the washing process. The wash water is drained to the next stages of treatment, and the sand is collected at the bottom of the tank. From there, it is transported to the unloading area by a screw conveyor. The sand is unloaded into a container or onto a conveyor.

A comparative analysis of the sediment before and after treatment in a sand separator showed a significant improvement in both the physical and chemical characteristics of the flow and the stability of equipment operation. The main results are presented in two areas: changes in dry matter content and the load on the roller press shafts.

The total dry matter content in the samples is shown in Figure 10 in the form of a diagram.

Based on the results of the research, it was found that the highest total dry matter content, which is 5,124%, is characteristic of sludge before the sand separator. A significantly lower total dry matter content of 3,809% is characteristic of the sediment before the press, an even lower content (3,776%) is characteristic of the filtrate after the press without the use of a sand separator, and the lowest was found in the filtrate after the press without the use of a sand separator, and the filtrate after the press with the use of a sand separator was 1,461%.

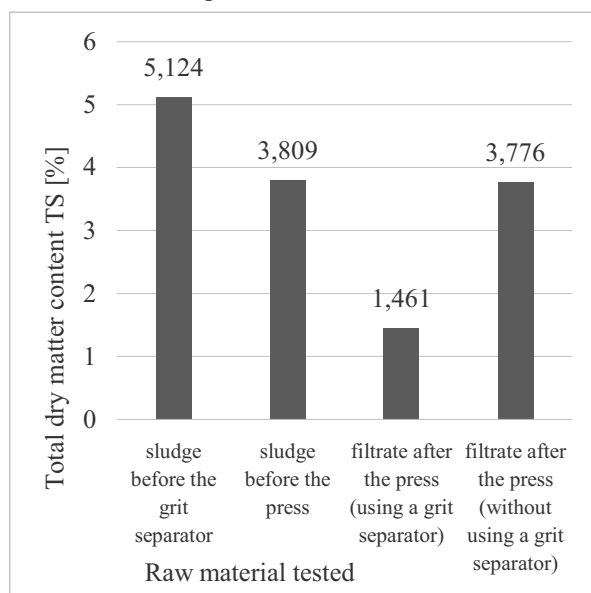


Figure 10 – Total dry matter content in samples

The loads were taken from the readings of frequency converters installed separately for each zone of the dewatering unit. The division into zones is shown in Fig. 11. The comparison of loads on the roller press shafts, with and without the use of a sand separator, is presented in Table 1 and measured as a percentage of the nominal torque.

Table 1 – Load on shafts

Division	Load on shafts without using a grit separator, %	Load on shafts with using a grit separator, %
Thickening zone	50...60	40...50
Filtering zone	85...90	65...70
Dewatering zone	100...110	90...95

This means that the load on the shafts and main moving parts of the roller press is reduced by 20% when the sand separator is installed, thereby increasing the service life of these parts.

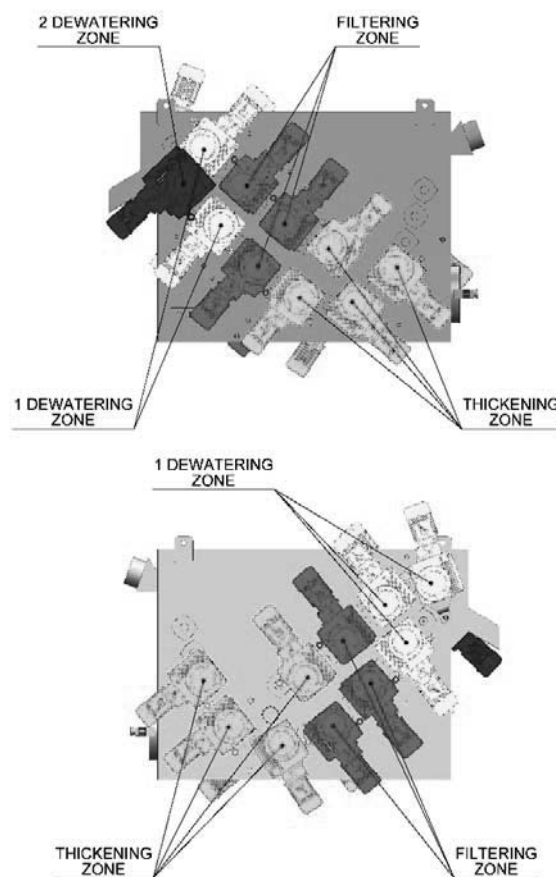


Figure 11 – Zones of the dewatering unit

Conclusions. The study proves that the installation of a sand separator upstream of the roller press in the process of dewatering sludge with a high content of mineral impurities is a technically feasible and effective solution. Preliminary sludge cleaning significantly reduces the abrasive load on the equipment, which manifests itself in a reduction in the load on the roller press shafts in all areas of operation – from compaction to dewatering. This, in turn, increases operational reliability, reduces the frequency of equipment downtime due to accidents, and extends the service life of moving parts.

There is also an improvement in the quality of the filtrate: after passing through the sand separator, the sludge has a lower concentration of mineral inclusions, which reduces turbidity and increases the efficiency of subsequent processing stages. In addition, reducing the solid load helps to stabilize the process, reduce energy consumption, and optimize maintenance costs. Overall, the combination of a sand separator with a roller press provides a more reliable, controllable, and energy-efficient dewatering process, especially when treating complex, abrasive sediments. This solution is promising for implementation at facilities where conventional dewatering methods are not effective enough due to the high content of mineral impurities.

References

- Gomes, S., Zhou, J., Li, W., Long, G. Progress in manufacture and properties of construction materials incorporating water treatment sludge: A review. *Resources Conservation and Recycling*. 2019. Vol. 145, pp. 148–159. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.02.032>
- Sarmiento, F., Coughenour, J., Conway, K. Sludge cake pumping experience at wastewater treatment plant. *Proceedings of the Water Environment Federation*. 2006. Vol. 8(2), pp. 292–303. <https://doi.org/10.2175/193864706783797113>
- Zhao, S., Luo, L., Wei, Y. A Review on Sludge Drying after High Pressure Filter Pressing. *Frontiers in Science and Engineering*. 2024. Vol. 4, pp. 57–60. <https://doi.org/10.54691/wpgya346>
- Novak, J. Dewatering of Sewage Sludge. *Drying Technology*. 2006. Vol. 24, pp. 1257–1262. <https://doi.org/10.1080/07373930600840419>
- Stickland, A., Skinner, S., Cavalida, R., Scales, P. Optimisation of filter design and operation for wastewater treatment sludge. *Separation and Purification Technology*. 2018. Vol. 198, pp. 31–37. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2017.01.070>
- Mamais, D., Tzimas, A., Andreadakis, A. Evaluation of Different Sludge Mechanical Dewatering Technologies. *Journal of Residuals Science & Technology*. 2009. Vol. 6 (1), pp. 27–34.
- Wakeman, R. Separation technologies for sludge dewatering. *Journal of hazardous materials*. 2007. Vol. 144 (3), pp. 614–619. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.01.084>
- Mahmoud, A., Hoadley, A., Citeau, M., Sorbet, J., Olivier, G., Vaxelaire, J., Olivier, J. A comparative study of electro-dewatering process performance for activated and digested wastewater sludge. *Water research*. 2018. Vol. 129, pp. 66–82. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.063>
- Wu, B., Dai, X., Chai, X. Critical review on dewatering of sewage sludge: Influential mechanism, conditioning technologies and implications to sludge re-utilizations. *Water research*. 2020. Vol. 180, pp. 115912. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115912>
- Shevchenko, A., Shevchenko, T. Containerized Plug and Play Sludge Dewatering Plants as a Energy and Cost-Effectiveness Solution for Small and Middle WWTP'S. // 4th International Scientific Conference "Chemical Technology and Engineering". Proceedings, LPNU, Lviv. 2023. pp. 249–252. <https://doi.org/10.23939/cte2023.249>
- Cao, B., Zhang, T., Zhang, W., Wang, D. Enhanced technology based for sewage sludge deep dewatering: A critical review. *Water research*. 2020. Vol. 189, pp. 116650. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116650>
- Bajpai, P. Pretreatment of Sludge. In: *Management of Pulp and Paper Mill Waste*. Springer, Cham. 2015. pp. 31–44. https://doi.org/10.1007/978-3-319-11788-1_4
- Meyer, T., Barquin, A., Gionest, P., Tran, H. Multivariate data analysis of full-scale sludge dewatering. *Journal of environmental chemical engineering*. 2020. Vol. 8, pp. 103648. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103648>
- Rao, B., Zhu, Y., Mingzhou, Y., Lu, X., Yanjian, W., Huang, G., Xiaoyu, S., Xiaodong, L. High-dry dewatering of sludge based on different pretreatment conditions. *Process Safety and Environmental Protection*. 2019. Vol. 122, pp. 288–297. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2018.12.018>
- Mahmoud, A., Hoadley, A., Citeau, M., Sorbet, J., Olivier, G., Vaxelaire, J., Olivier, J. A comparative study of electro-dewatering process performance for activated and digested wastewater sludge. *Water research*. 2018. Vol. 129, pp. 66–82. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.063>
- Kolisch, G., Boehler, M., Arancibia, F., Pinnow, D., Krauss, W. A new approach to improve sludge dewatering using a semi-continuous hydraulic press system. *Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research*. 2005. Vol. 52 (10-11), pp. 211–218. <https://doi.org/10.2166/WST.2005.0696>
- Kim, S., Kim, J., Chung, J. Improved waste-activated sludge dewatering using sludge/oil emulsion, ultrasonic and microwave technologies. *Water SA*. 2014. Vol. 40, pp. 677–686. <https://doi.org/10.4314/WSA.V40I4.13>
- Citeau, M., Olivier, J., Mahmoud, A., Vaxelaire, J., Larue, O., Vorobiev, E. Pressurised electro-osmotic dewatering of activated and anaerobically digested sludges: electrical variables analysis. *Water research*. 2012. Vol. 46(14), pp. 4405–4416. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.05.053>

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: <https://orcid.org/0000-0002-3217-1467>; e-mail: Viktor.Moiseiev@khpi.edu.ua

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

Лук'яненко Максим Анатолійович (Lukianenko Maksym) – аспірант кафедри хімічної техніки та промислової екології, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-8920-0309>; e-mail: Maksym.Lukianenko@mit.khpi.edu.ua

Василенко Антон Олексійович (Vasylenko Anton) – аспірант кафедри хімічної техніки та промислової екології, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-8666-3068>; e-mail: Anton.Vasylenko@mit.khpi.edu.ua

А. М. МИРОНОВ, М. В. ІЛЬЧЕНКО, О. О. ГАПОНОВА, Є. Д. ПОНОМАРЕНКО, С. М. БИКАНОВ

МАТЕМАТИЧНЕ ТА ІМІТАЦІЙНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІЧНОГО РЕАКТОРА ІДЕАЛЬНОГО ВИТІСНЕННЯ ДЛЯ ОПТИМІЗАЦІЇ КІЛЬКОСТІ КАТАЛІЗАТОРА

У статті розглянуто питання поєднання математичного та імітаційного моделювання для аналізу й оптимізації роботи реактора ідеального витіснення (PIB) на прикладі реакції дегідратації метанолу до диметилевого ефіру у газовій фазі в присутності каталізатора. Метою дослідження визначено побудову математичної моделі на основі класичних рівнянь матеріального та енергетичного балансу з наступною реалізацією імітаційної схеми у середовищі DWSIM із застосуванням термодинамічного пакету Пенг-Робінсона. Показано, що математична модель дозволяє швидко оцінити базові параметри процесу, проте для високої точності розрахунків, урахування реальної кінетики та каталітичних особливостей доцільно залучати сучасне імітаційне моделювання. На основі імітаційного експерименту доведено, що зміна кількості каталізатора суттєво впливає на конверсію метанолу: збільшення від 0,6 до 2,2 кг/м³ дало змогу підвищити конверсію з 15,53 % до 81,86 %. Це засвідчує значну чутливість PIB до варіації активної поверхні каталізатора та підтверджує важливість точного налаштування параметрів симуляції. Окрему увагу приділено використанню у DWSIM спеціального контролера для оптимізаційного підбору кількості каталізатора відповідно до заданої уставки конверсії. Розроблена імітаційна модель враховує хімічну стехіометрію, кінетику реакції, міжфазний масоперенос та особливості теплового режиму, що дозволяє моделювати реальні виробничі умови та прогнозувати поведінку реактора при зміні умов його експлуатації. Порівняльний аналіз показав, що математичний підхід зручний для первинного проектування та оцінки впливу параметрів, а імітаційна схема забезпечує деталізацію та врахування низки додаткових факторів, що є ключовим для промислової практики. Отримані результати демонструють практичну цінність через поєднання обох підходів у сучасній хімічній інженерії та підтверджують можливість використання розробленої моделі для техніко-економічного обґрунтування та оптимізації роботи каталітичних реакторів без проведення дорогих фізичних експериментів. Представлені результати можна застосовувати для підготовки проектної документації, розробки стратегії автоматизованого керування та навчання фахівців у галузі хімічного виробництва. Запропонована у роботі спрощена методика доводить свою ефективність для визначення ключових елементів у сучасних інжинірингових задачах та вдосконаленні існуючих технологічних рішень.

Ключові слова: математичне моделювання; імітаційне моделювання; хімічний реактор; оптимізація; реактор ідеального витіснення; PIB; PFR; симуляція; DWSIM.

A. M. MYRONOV, M. V. ILCHENKO, O. O. GAPONOVA, Ye. D. PONOMARENKO, S. M. BYKANOV

MATHEMATICAL AND SIMULATION MODELLING OF AN IDEAL PLUG-FLOW CHEMICAL REACTOR FOR CATALYST LOADING VALUE OPTIMIZING

The article presents a comprehensive approach combining mathematical and simulation modelling for the analysis and operational optimization of a plug-flow reactor (PFR), using the example of methanol dehydration to dimethyl ether in the gas phase with a catalyst bed. The main aim of the research is to establish a reliable mathematical model based on classical mass and energy balance equations and to implement this model in the DWSIM simulation environment with the Peng-Robinson thermodynamic package for accurate calculation of gas-phase mixture properties. The paper demonstrates that the analytical model provides rapid estimation of fundamental process parameters but is limited when accounting for realistic reaction kinetics, catalyst performance and detailed thermodynamics. To overcome these constraints, a detailed simulation model was developed in DWSIM, which allows dynamic manipulation of reactor parameters and integration of real operational factors. The conducted simulation showed that increasing the catalyst bed loading from 0.6 kg/m³ to 2.2 kg/m³ leads to a significant improvement in methanol conversion from 15.53% to 81.86%. This highlights the high sensitivity of a PFR to the active catalytic surface and confirms the importance of precise model parameter tuning. Special attention was paid to using the DWSIM controller block for automated regulation of the catalyst loading value to achieve a target conversion with defined accuracy. The simulation model developed in this work accurately integrates reaction stoichiometry, kinetic expressions, interphase mass transfer and the thermal regime, making it possible to closely replicate real industrial process conditions and predict reactor behavior under varying production scenarios. A comparative assessment reveals that while the mathematical framework is convenient for initial design calculations and parameter impact evaluation, the simulation approach ensures advanced detail, flexible adjustments and deeper insights for industrial practice. The combined use of both approaches significantly improves calculation reliability, supports technical and economic decision-making, and reduces the need for expensive pilot testing. The results and techniques described are applicable for preparing design documentation, developing automated process control strategies and training future chemical engineering specialists. The proposed methodology thus demonstrates its high practical value and potential for modern engineering challenges and continuous improvement of industrial reactor technologies.

Keywords: mathematical modelling; simulation modelling; chemical reactor; optimization; Plug-Flow reactor; PIB; PFR; simulation; DWSIM.

Вступ. Процеси хімічного синтезу речовин, які здійснюються у реакторах відповідного задачею типу виступають ядром технологічного ланцюга більшості галузей загально-хімічної і переробної промисловості. Реактори ідеального витіснення (PIB) є одним з широко застосовуваних типів апаратів, які задіяні у безперервному виробництві промислової продукції. Це пояснюється їх високою ефективністю, простотою конструкції та придатністю до зручного аналітичного опису [1]. У теорії хімічної інженерії цей тип реактора характеризується тим, що потоки реагентів рухаються без перемішування в осьовому напрямку, даючи

змогу коректно описувати перебіг усіх реакцій за допомогою системи диференціальних рівнянь [2].

В умовах зростання вимог щодо точності усіх технологічних розрахунків, високої передбачуваності виробничих процесів і проектно-енергоефективності обладнання особливої актуальності набувають задачі, пов'язані з моделюванням. Вони здатні дуже суттєво спростити, прискорити та здешевити розробку майже усіх типів обладнання, підвищити якість проектних рішень та надати змогу забезпечити необхідну для прикладних задач варіативність розрахунку окремих характеристик.

Математичне моделювання дозволяє отримувати кількісне уявлення про перебіг реакцій, розподіл концентрацій, температури і інших параметрів уздовж реактора. Водночас сучасне комп'ютерне імітаційне моделювання у програмних середовищах на кшталт Aspen HYSYS, UniSim Design або DWSIM дає змогу реалізувати більш складні випадки, враховувати реальні умови, а також здійснювати багатоваріантні розрахунки взагалі без потреби у здійсненні фізичних експериментів [3].

Незважаючи на інтенсивний розвиток засобів імітаційного моделювання в останні роки, ключовим етапом побудови імітаційної моделі залишається формування коректної математичної основи. Без неї результати моделювання можуть бути некоректними з фізичної точки зору або непридатними для подальшої інженерної інтерпретації [4]. У згаданому контексті виникає потреба в чіткому зв'язку між математичною формалізацією процесу і його цифровою реалізацією.

Метою дослідження, представленого у роботі, є визначення математичної основи для побудови моделі реактора ідеального витіснення у середовищі DWSIM. У свою чергу, основною задачею моделі є оптимізація кількості каталізатора для досягнення бажаних показників продуктивності та конверсії речовин.

Аналіз літератури. Математичне та імітаційне моделювання реакторів ідеального витіснення (у англомовній літературі – PFR, Plug-Flow Reactor) входить до кола вельми популярних тем наукових публікацій у галузі хімічної інженерії. Так, загальні теоретичні основи моделей PFR викладені у ключових роботах Levenspiel [1] та Fogler [2], які формалізували розрахунок матеріальних балансів, кінетику реакцій та розподіл витрат часу, що нині виступають основою майже усіх математичних моделей цього типу.

Зокрема, Levenspiel [1] розглядає PFR як трубний реактор без аксіального перемішування, показуючи, що математичне розв'язання рівнянь балансу мас та кінетики дає одразу декілька аналітичних розв'язків у вигляді реакцій першого порядку. Fogler [2] доповнює ці результати, наводячи аналіз різних факторів, що регулюють нестабільність, тепловий режим та те, як дисперсія здатна змінювати поведінку реактора.

Праці, присвячені неідеальному руху речовин у PFR тільки поглиблюють розуміння впливу аксіальної дисперсії. Наприклад, дослідження Adeniyi [5] щодо неідеальності режиму руху сировини в обладнанні у процесі сапоніфікації демонструє, як розподіл часу перебування у PFR використовується для оцінки числа реакторів ідеального змішування, які будуть здатні його замінити в реальних мовах.

Сьогодні існує цілий клас спеціальних задач, які називаються CFD (від англійської Computational Fluid Dynamics), що являють собою методи комп'ютерного моделювання, які дозволяють здійснювати перевірку інженерних рішень на предмет їхньої працездатності, оцінювати їх ефективність та економічну доцільність до початку будівельних робіт. Огляд [6] підкреслює важливість врахування дисперсії та подальшого введення CFD-моделей для точного моделювання

гідродинаміки, а у дослідженні [7] розглядається трифазний реактор з крапельним шаром та показано модель для опису течії рідини на твердих частинках. Модель враховує механізми примусової конвекції, аксіальної дисперсії та міжфазного масопереносу.

У сфері імітаційного моделювання промислових хімічних виробництв останнім часом суттєво зросла популярність пакетів відкритого коду – зокрема, DWSIM [8]. У багатьох роботах розглянуто систему хімічних процесів у трубчастих реакторах, які допомагають дослідникам визначати раціональні режими роботи реакторів, забезпечуючи відповідність вимогам до ефективності хімічних процесів. Сучасне імітаційне моделювання дозволяє візуалізувати та аналізувати поведінку PFR за допомогою програм. Це особливо корисно для складних систем, де зазвичай важко отримати аналітичні рішення.

У дослідженні [9] розглядається моделювання та імітація промислових реакторів, використаних у хімічній та дубильній технології. У статті [10] представлено моделювання реактора з закрученою трубкою, де аналізуються реакції першого порядку в ламінарних ньютонівських та неньютонівських рідинах. Дослідження показує, яким чином геометрія реактора впливає на ефективність процесу.

У книзі Ranade [11] описується, як моделювання потоків у хімічних реакторах може покращити їхнє проектування, експлуатацію та продуктивність. Вже у 2002 році автор вбачає вкрай великі перспективи у застосуванні обчислювального моделювання потоків для інженерії хімічних реакторів. У дослідженні [12] розглядається моделювання і симуляція промислового трифазного реактора з крапельним шаром, задіяним для гідрогенізації 1,3-бутадієну в н-бутан. У даному випадку моделювання проводиться для оцінки виходу установки. У свою чергу, дослідження [4] демонструє приклад моделювання гідрогенізаційного реактора в DWSIM зі включенням кінетики та термодинаміки, що підкреслює практичну придатність програми для промислових розрахунків та реальних застосунків.

Аналіз літератури чітко показує: як математичне, так і імітаційне моделювання наразі є невід'ємними інструментами для розуміння та оптимізації роботи реакторів ідеального витіснення. Ці методи дозволяють інженерам та дослідникам ефективно проектувати та експлуатувати хімічні реактори, забезпечуючи їх високу продуктивність та загальну безпеку виробничих процесів.

Опис дослідження. PFR належить до числа фундаментальних об'єктів хімічної технології, для яких математична модель може бути отримана з базових законів збереження маси та енергії. Головною перевагою моделі є відносна простота математичного опису й гарна узгодженість з фізичними процесами за низки реалістичних припущень [1, 2].

Основні припущення PFR:

- реакційна суміш рухається через реактор у вигляді «поршня» без аксіального змішування;
- повне поперечне перемішування забезпечує однорідність параметрів у будь-якому перетині;

– реакції протікають тільки уздовж осі реактора;
– швидкість реакцій залежить від місцевих умов (температури та концентрації реагентів).

Рівняння матеріального балансу для незмінного об'єму реактора має вигляд:

$$\frac{dC_A}{dV} = -\frac{r_A}{\nu}, \quad (1)$$

де C_A – концентрація реагенту А, кмоль/м³;

V – реакційний об'єм, м³;

r_A – швидкість реакції, кмоль/(м³·с);

ν – об'ємна витрата, м³/с.

Якщо об'ємна витрата ν – стала, можна записати рівняння через час перебування τ :

$$\tau = \frac{V}{\nu}; \quad \frac{dC_A}{d\tau} = -r_A. \quad (2)$$

Для реакції n -го порядку швидкість реакції буде визначатися як

$$r_A = k \cdot C_A^n, \quad (3)$$

де k – константа швидкості реакції. Для реакції першого порядку отримаємо аналітичний розв'язок

$$C_A = C_{A0} \cdot e^{-k\tau}, \quad (4)$$

де C_{A0} – початкова концентрація реагенту.

Енергетичний баланс (для екзотермічної або ендотермічної реакції) описується рівнянням

$$\rho C_p \frac{dT}{d\tau} = \pm Q_p \cdot r_A, \quad (5)$$

де T – температура, °С;

ρ – густина, кг/м³;

C_p – теплоємність, Дж/кг·°С;

Q_p – теплота реакції, Дж.

Ці рівняння дозволяють описати як ізотермічний, так і адіабатичний режим. Для адіабатичного режиму теплообмін з навколишнім середовищем виключають. У складних випадках додають рівняння теплопередачі між реакційною сумішшю та стінками реактора [2, 5].

Модель РІВ надзвичайно корисна для первинних розрахунків та оптимізації конструкцій реакторів, де характерним є умовно рівномірний ламінарний потік без аксіального змішування. У промисловості такі реактори застосовуються для проведення швидких реакцій, наприклад гідрогенізації чи крекінгу [2, 13]. Модель добре відображає основні залежності між параметрами, що підтверджено експериментами та порівнянням із більш складними CFD-моделями [5]. Водночас, для високоточних інженерних розрахунків часто використовують розширення базової моделі:

– моделі дисперсії для урахування аксіального змішування;

– моделі з перемінною швидкістю потоку;

– моделі з урахуванням каталітичних реакцій у пористому середовищі [7, 13].

На практиці інженери застосовують аналітичні рішення як базу для проектування реактора та підбору технологічних режимів його роботи. Знання часової

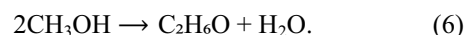
характеристики перебування допомагає визначити оптимальну довжину реактора, температуру та тиск. Розроблені рівняння легко реалізуються у програмних середовищах – на кшталт DWSIM чи Aspen Plus [3, 8]. При цьому математична модель виступає ядром для перевірки точності налаштувань імітаційної схеми. На додачу математичне моделювання дозволяє здійснити аналіз чутливості – оцінку того, як зміни кінетичних параметрів чи витрати вплинуть на кінцеву конверсію реагенту або селективність продукту [2, 13].

Незважаючи на чималу потужність аналітичного апарату, більшість реальних об'єктів очікувано не відповідають ідеальним умовам. Тоді на допомогу приходить імітаційне моделювання, яке фактично базується на наведених рівняннях, але дозволяє враховувати додаткові ефекти: змішування, реальну термодинаміку, багатозначність. Наступний блок цієї статті присвячений побудові імітаційної моделі РІВ та демонструє, як математична база перетворюється у гнучкий комп'ютерний інструмент.

DWSIM дозволяє реалізувати теоретичну модель РІВ, забезпечуючи вкрай високу точність інженерних розрахунків та залишаючи чималий ступінь свободи у налаштуванні низки технологічних параметрів [8].

У цьому дослідженні об'єктом моделювання є отримання диметилового ефіру (C₂H₆O) шляхом дегідратації метанолу (CH₃OH) – з відділенням води (H₂O) у присутності каталізатора (усі у газовій фазі).

Реакція відбувається у газовій фазі і має вигляд:



Ця реакція є ендотермічною та характеризується складною кінетикою, яка залежить від температури, тиску та активності каталізатора [1, 2]. Для імітації використовуватимемо термодинамічний пакет Пенг-Робінсона – це рівняння стану, яке застосовується для точного розрахунку властивостей газових сумішей при середніх та високих тисках, де відхилення від ідеальності є доволі значними [2, 8].

Постановка імітаційної задачі у DWSIM охоплює наступні етапи: вибір компонентів (диметиловий ефір, метанол, вода) та термодинамічного пакету (Peng Robinson), завдання параметрів реакції (учасників, стехіометрії, кінетики) та конфігурування РІВ (режим, об'єм, довжина або діаметр реактора, каталізатор).

Розглянемо приклад на основі таких даних про сировину: витрата – 0,03 кг/с, тиск – 2,5 МПа, температура – 300°С. Вказані характеристики потоку «Живлення РІВ» у моделі наведені на рис. 1.

Математична база моделі у DWSIM формально відповідає класичному рівнянню РІВ:

$$\frac{dC}{dl} = -\frac{r(C,T)}{w}, \quad (7)$$

де l – координата, спрямована уздовж осі реактора;

$r(C,T)$ – швидкість реакції, залежна величина;

w – лінійна швидкість газового потоку.

Для каталітичної реакції кінетика ускладнюється врахуванням активності каталізатора та швидкості

дифузії реагентів у пори носія [1]. Тому наступним кроком задано параметри гетерогенної каталітичної

реакції згідно рівняння (6). Детальні налаштування параметрів реакції наведені на рис. 2.

Рис. 1 – Параметри потоку живлення реактора

Рис. 2 – Параметри гетерогенної каталітичної реакції у РІВ

Для опису кінетики реакції використовується вираз на основі парціальних тисків компонентів:

$$r = k \cdot \left(p_{MeOH} - \frac{p_{DME} \cdot p_W}{p_{DME} \cdot K} \right), \quad (8)$$

де r – швидкість реакції дегідратації метанолу, кмоль/кг(каталізатора)/с;

k – константа швидкості, кмоль/кг(каталізатора)/с/Па;

p – парціальні тиски Па;

$MeOH$, DME та W – метанол, диметиловий ефір і вода, відповідно;

K – константа рівноваги реакції дегідратації.

У свою чергу, згадані константи розраховують як

$$k = -8 - \frac{9680}{T(K)} \text{ та } K = -2,8086 + \frac{3061}{T(K)}. \quad (9)$$

Для використання у DWSIM рівняння (8) слід перетворити до виду, який міститиме лише 2 складові – чисельник та знаменник. Рівняння (8) набуває виду:

$$r = k \cdot \left(p_{MeOH}^2 \cdot K - p_{DME} \cdot p_W \right) / (p_{MeOH} \cdot K). \quad (10)$$

Оскільки DWSIM вимагає кодувати реагенти як $R1$, $R2$ тощо, а продукти реакції – як $P1$, $P2$ тощо, для використання у програмі чисельник з рівняння (10) набуває вигляду (11), а знаменник – вигляду (12):

$$e^{\left(-\frac{9680}{T}\right)} \cdot \left(R1^2 \cdot e^{\left(-\frac{2,8086 + \frac{3061}{T}}{T}\right)} - P1 \cdot P2 \right), \quad (11)$$

$$R1 \cdot e^{\left(-\frac{2,8086 + \frac{3061}{T}}{T}\right)}, \quad (12)$$

де $R1$ – метанол, $P1$ – диметилловий ефір, а $P2$ – вода.

У якості реактора, що моделює режим ідеального витіснення, DWSIM використовує Plug-Flow Reactor (PFR). Перший пуск моделі здійснено з наступними параметрами реактора (рис. 3): об'єм – 5 м³, довжина – 1 м, кількість каталізатора 0,6 кг/м³ з діаметром часток 3 мм і часткою порожнин – 0,3; режим роботи – адіабатичний, без зміни фаз (усі компоненти реакції підтримуються у газоподібному стані).

а

б

в

Рис. 3 – Налаштування реактора:
а – режим роботи; б – габаритні параметри;
в – параметри каталізатора

За замовчуванням при моделюванні схем реактор PFR потребує підключення енергетичного потоку, але у даному випадку (рис. 4) потреби у підведенні енергії до процесу немає, тож його величина дорівнює нулю.

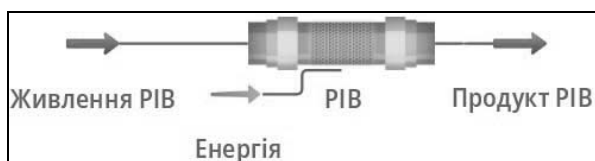


Рис. 4 – Загальний вигляд імітаційної моделі PIB

За результатами першого пуску моделі отримано конверсію метанолу 15,53% (рис. 5, а), тобто його вміст у потоці продукту близько 84,47% (рис. 5, б).

Compound	Conversion (%)
Methanol	15,5292

а

Compound	Amount
Methanol	84,470829
Dimethyl ether	7,7645857
Water	7,7645857

б

Рис. 5 – Результати першого пуску PIB:
а – конверсія метанолу; б – склад продукту реакції

Є очевидним: аби визнати технологічний процес ефективним, конверсія базового компоненту повинна наближатися до максимальної (80-90%). Щоб досягти бажаних показників, до моделі схеми варто додати спеціальний контролер, який матиме відповідну уставку рівня конверсії. У якості параметру, який буде варіюватися, обрано кількість каталізатора, а у якості цільового параметру для оптимізації – конверсію метанолу з бажаним значенням 85% та допустимим відхиленням (похибкою) 5% – рис. 6.

Рис. 6 – Налаштування контролера з уставкою 85(±5)% конверсії метанолу з варіюванням об'єму PIB

Результатом роботи цього контролера є вихід на цільове значення 81,86% конверсії метанолу (рис. 7 а) з пропорційним зростанням частки диметилового ефіру та води у продукті реактора (рис. 7 б).

Results

Export Profile to New Spreadsheet

General

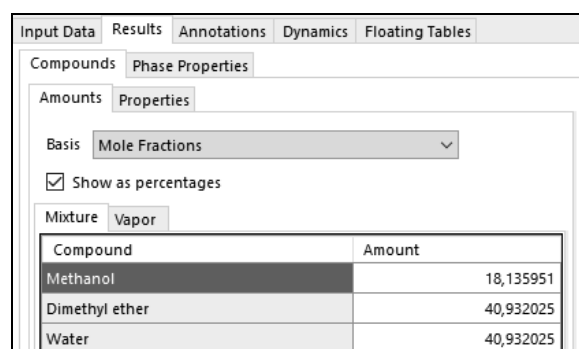
Reactions

Conversions

Concentration Profile

Compound	Conversion (%)
Methanol	81,864

а

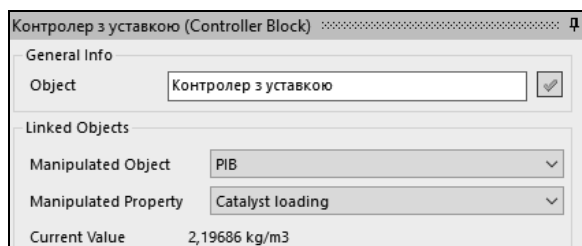


Phase Properties	
Amounts	
Properties	
Basis	Mole Fractions
☒ Show as percentages	
Mixture	Vapor
Compound	Amount
Methanol	18,135951
Dimethyl ether	40,932025
Water	40,932025

б

Рис. 7 – Результати оптимізації реакційного об'єму РІВ:
а – конверсія метанолу; б – склад продукту реакції

Оптимізоване моделлю значення величини маси каталізатора для такого значення конверсії метанолу складає біля 2,2 кг/м³. Результат наведено на рис. 8.



Контролер з уставкою (Controller Block)	
General Info	
Object	Контролер з уставкою
Linked Objects	
Manipulated Object	РІВ
Manipulated Property	Catalyst loading
Current Value	2,19686 kg/m3

Рис. 8 – Оптимізована кількість каталізатора

Загальний вигляд розробленої імітаційної моделі РІВ з оптимізованими параметрами подано на рис. 9.

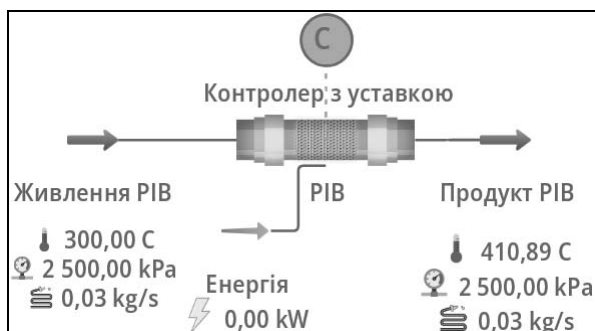


Рис. 9 – Загальний вигляд імітаційної моделі РІВ

Як видно з рис. 9, за визначених параметрів продукт реактора набув температури 410,89 °С, що засвідчує ефективність використання каталізатора.

Обговорення результатів. Наведені результати моделювання реакції дегідратації метанолу у реакторі ідеального витіснення повністю підтвердили високу ефективність поєднання математичних та імітаційних підходів для дослідження та оптимізації хімічних процесів. На підставі моделювання у DWSIM згідно пробних даних встановлено, що вихідна конверсія метанолу за базових параметрів складала лише 15,53 %. Після впровадження контролера з уставкою і регулювання кількості каталізатора від 0,6 кг/м³ до 2,2 кг/м³ вдалося досягти підвищення ступеня конверсії до 81,864 %. Наведені цифри демонструють високу чутливість РІВ до зміни активної поверхні каталізатора та підтверджують необхідність тонкого регулювання технологічних умов.

Порівняльний аналіз математичної та імітаційної моделей засвідчує, що перша здатна забезпечувати швидке отримання оціночних значень конверсії на основі спрощених припущень щодо однорідності потоку та сталої швидкості реакції. Вона залишається корисним інструментом для попереднього розрахунку об'єму реактора, часу перебування та очікуваної продуктивності. Проте у випадках, коли потрібно врахувати реальні фактори – втрати тепла, зміну складу газової фази, обмеження швидкості реакції через дифузію у каталізаторі – математична модель поступає у точності. Натомість, набагато більш гнучка імітація у DWSIM здатна відігравати дуже значну роль на етапі деталізації проєкту та пошуку оптимальних режимів експлуатації.

Отримані значення конверсії відповідають фізично обґрунтованим прогнозам для каталітичних реакторів подібного типу. Крім того, використання контролера у імітаційній моделі чітко показало потенціал автоматизованого керування параметрами процесу у реальному виробництві – такий підхід дозволяє автономно підтримувати заданий рівень перетворення навіть при коливаннях вхідних умов.

Загалом, поєднання аналітичної та імітаційної моделей дозволяє з максимальною ефективністю використовувати обидва підходи: математичний блок швидко окреслює рамки можливих параметрів, тоді як імітація уточнює їх, наближаючи модель до реальності. Це підвищує достовірність розрахунків, скорочує витрати на фізичний експеримент та знижує ризики проєктних помилок.

Висновки. У роботі розглянуто математичне та імітаційне комп'ютерне моделювання РІВ (реактора ідеального витіснення) на прикладі гетерогенної каталітичної реакції розкладання метанолу у газовій фазі. Досліджено аналітичну модель з використанням класичних рівнянь матеріального та енергетичного балансу. У програмі DWSIM реалізовано імітаційну схему, яка враховує більш складні аспекти процесу – вплив термодинаміки, характеристики каталізатора та можливість автоматизованого регулювання з метою пошуку оптимізованого за попередньо визначеним параметром рішення. Результати роботи імітації показали значну відмінність у конверсії при зміні маси каталізатора, що підкреслює практичну цінність

імітаційного моделювання для прогнозування ефективності реактора за різних умов. Доведено, що комбінація математичного та імітаційного підходів забезпечує високий рівень адекватності та точності розрахунків, дозволяє швидко адаптувати модель під виробничі реалії й зменшує залежність від дорогих фізичних експериментів.

Адекватність моделей підтверджується тим, що імітатор реалізує фізично обґрунтовані алгоритми розрахунку потоків та фазових рівноваг. Порівняння результатів імітації з експериментальними даними зазвичай демонструє відхилення у межах кількох відсотків [1, 7, 9]. Це свідчить, що імітаційна модель може ефективно використовуватися у промисловості для прогнозування поведінки реальних реакторів та прийняття рішень щодо його модернізації.

Навіть настільки просту модель РІВ, як була побудована й протестована, можна рекомендувати як надійний інструмент для параметричної оптимізації елементів конструкції, кількості каталізатора та впровадження компонентів систем автоматизованого керування хімічними реакторами у промисловості.

Список літератури / References

1. Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering. 3-rd ed. / New York: John Wiley & Sons, 1999. – 688 p.
<http://dx.doi.org/10.1021/ie990488g>.
2. Fogler H. S. Elements of Chemical Reaction Engineering (Global Edition). 6-th ed. / Pearson, 2022. – 1080 p.
3. Spoken-Tutorial. Simulating a Plug Flow Reactor (PFR) in DWSIM – Tutorial for DWSIM 4.3, 2021.
4. Buitrago J., Amaya D., Ramos O. Model and Simulation of a Hydrotreatment Reactor for Diesel Hydrodesulfurization in Oil Refining / Contemporary Engineering Sciences, 2017. – Vol. 10. – No. 25. – pp. 1245-1254.
<https://doi.org/10.12988/ces.2017.710135>.
5. Adeniyi O.D., Abdulkareem, A., Odigire, J.O. et al. Mathematical Modeling and Simulation of a Non-Ideal

Plug Flow Reactor in a Saponification Pilot Plant / AU Journal of Technology, 2003. – Vol. 7(2). – pp. 65-74.

6. Liotta F., Chatellier P., Esposito G. et al. Hydrodynamic Mathematical Modelling of Aerobic Plug Flow and Nonideal Flow Reactors: A Critical and Historical Review / Environmental Progress & Sustainable Energy, 2013. – Vol. 32(2). – pp. 223-228.
<https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829768>.
7. Dias J., Silva J. Mathematical modeling of a three-phase trickle bed reactor / Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2022. – Vol. 39. – No. 1. – pp. 87-104.
<https://doi.org/10.1590/S0104-66322012000300014>.
8. Medeiros D. DWSIM – Open Source Process Simulator.
<https://dwsim.org>
9. Prokopová Z., Prokop R. Modelling and Simulation of Chemical Industrial Reactors / Proceedings of the 23rd European Conference on Modelling and Simulation, 2009. – pp. 1-6.
<http://dx.doi.org/10.7148/2009-0378-0383>.
10. Nigam K.D.P., Agrawal S. Modelling of a coiled tubular chemical reactor / Chemical Engineering Journal, 2001. – Vol. 84. – No. 3. – pp. 437-445.
[https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(00\)00370-3](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(00)00370-3).
11. Ranade V.V. Computational Flow Modeling for Chemical Reactor Engineering / USA, San Diego, CA: Academic Press, 2002. – 452 p.
<https://doi.org/10.1002/cjce.5450800222>.
12. Tohidian T., Dehghani O., Rahimpour M.R. Modeling and simulation of an industrial three phase trickle bed reactor responsible for the hydrogenation of 1,3-butadiene: A case study. / Chemical Engineering Journal, 2015. – Vol. 275. – pp. 391-404.
<https://doi.org/10.1016/j.ccej.2015.03.035>.
13. Sieniutycz S., Farkas H. Variational and Extremum Principles in Macroscopic Systems / Elsevier, 2010. – 820 p.
<http://dx.doi.org/10.1088/0305-4470/39/14/B03>.

Відомості про авторів / About the Authors

Миронов Антон Миколайович (Myronov Anton) – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри інтегрованих технологій, процесів і апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4250-6259>; e-mail: anton.myronov@khpi.edu.ua

Ільченко Марія Володимирівна (Ilchenko Mariia) – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри інтегрованих технологій, процесів і апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1353-2108>; e-mail: mariia.ilchenko@khpi.edu.ua

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

Пономаренко Євгенія Дмитрівна (Ponomarenko Yevheniia) – доцент кафедри інтегрованих технологій, процесів і апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9878-6093>; e-mail: yevheniia.ponomarenko@khpi.edu.ua

Биканов Сергій Миколайович (Bykanov Serhii) – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри інтегрованих технологій, процесів і апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9713-0930>; e-mail: serhii.bykanov@khpi.edu.ua

Ю. М. АРТИШУК**НАФТОВІ СВЕРДЛОВИНИ, ВИВЕДЕНІ З ЕКСПЛУАТАЦІЇ ЯК ДЖЕРЕЛА ВТОРИННОЇ ЕНЕРГІЇ**

Мета. Дослідити потенціал переобладнання виведених з експлуатації нафтових свердловин у джерела вторинної геотермальної енергії.

Методика. Дослідження базується на аналізі конструкцій свердловин та технології експлуатації нафтових свердловин, оцінці геотермального потенціалу залишкових ресурсів та моделюванні систем теплообміну. Дослідження включає метод порівняння для відкритих і замкнутих систем із застосуванням U-подібних і двотрубних теплообмінників.

Результати. Проведено аналіз конструктивних особливостей нафтових свердловин та можливостей їх переобладнання під геотермальні системи без необхідності додаткового буріння. Дослідження підтвердило, що переобладнання нафтових свердловин дозволяє ефективно використовувати геотермальну енергію завдяки наявній інфраструктурі та мінімальним витратам на буріння. Успішна адаптація бар'єрних систем (первинних і вторинних) сприяє їхній безпечній експлуатації. Замкнуті системи з U-подібними теплообмінниками показали вищу економічну доцільність, тоді як відкриті системи забезпечують більший тепловий вихід.

Наукова новизна. Наукова новизна полягає в розробці інтегрованого підходу до перепрофілювання нафтових свердловин для геотермальної енергетики з урахуванням їх життєвого циклу. Запропоновано вдосконалені технічні рішення, зокрема оптимізація U-подібних теплообмінників із використанням низькотемпературних робочих рідин, що розширює можливості геотермальних технологій у регіонах із помірним тепловим потенціалом.

Практична значимість. Практична значимість дослідження полягає в можливості зниження витрат на консервацію свердловин та інтеграції геотермальної енергії в енергетичний баланс України. Запропоновані технології сприяють екологічній безпеці, зменшенню залежності від викопного палива та створенню нових робочих місць у сфері відновлюваної енергетики. Практична апробація розроблених рішень у пілотних проєктах показала їх високу адаптивність до різних гідрогеологічних умов. Перспективним напрямом подальших досліджень є удосконалення систем дистанційного моніторингу роботи геотермальних установок на основі переобладнаних свердловин.

Ключові слова: нафтові свердловини, геотермальна енергія, вторинне використання, теплообмінні системи, енергоефективність, насосне обладнання.

Yu. M. ARTYSHUK**OIL WELLS DECOMMISSIONED AS SECONDARY ENERGY SOURCES**

Purpose. Explore the potential of converting decommissioned oil wells into sources of secondary geothermal energy.

Method. The study is based on the analysis of well designs and oil well operation technology, assessment of the geothermal potential of residual resources and modeling of heat exchange systems. The study includes a comparison method for open and closed systems using U-shaped and two-tube heat exchangers.

Results. An analysis of the structural characteristics of oil wells and the feasibility of their conversion into geothermal systems without the need for additional drilling has been conducted, which significantly reduces costs and minimizes the risks associated with the construction of new wells. The study confirmed that the conversion of oil wells can effectively use geothermal energy due to the existing infrastructure and minimal drilling costs. Successful adaptation of barrier systems (primary and secondary) contributes to their safe operation. Closed systems with U-shaped heat exchangers have shown greater economic feasibility, while open systems provide greater thermal output.

Scientific novelty. The scientific novelty is the development of an integrated approach to repurposing oil wells for geothermal energy, taking into account their life cycle. Improved technical solutions are proposed, in particular optimization of U-shaped heat exchangers using low-temperature working fluids, which expands the possibilities of geothermal technologies in regions with moderate thermal potential.

Practical significance. The practical significance of the study is the possibility of reducing the cost of well conservation and integrating geothermal energy into the energy balance of Ukraine. The proposed technologies contribute to environmental safety, reduce dependence on fossil fuels and create new jobs in the field of renewable energy. Practical testing of the developed solutions in pilot projects showed their high adaptability to various hydrogeological conditions. A promising direction for further research is the improvement of remote monitoring systems for geothermal installations based on converted wells.

Keywords: oil wells, geothermal energy, secondary use, heat exchange systems, energy efficiency, pumping equipment.

Вступ. Сьогодні в Україні є близько 8 тисяч виведених з експлуатації свердловин, що є джерелом забруднення довкілля. У контексті глобальних змін у енергетичній галузі та зростаючої потреби зменшити залежність від традиційних джерел енергії, важливим стає питання ефективного застосування вторинних енергетичних ресурсів. З урахуванням викликів кліматичної кризи та зростаючої потреби в декарбонізації економіки, пошук нових підходів до використання існуючих ресурсів стає пріоритетом енергетичної політики України. Використання покинутих нафтових свердловин як альтернативних джерел енергії не лише зменшує екологічні ризики, пов'язані з їх консервацією, а й дозволяє інтегрувати відновлювану енергію в регіональні енергосистеми. Такий підхід поєднує в собі економічну ефективність, екологічну безпеку та можливість використання наявної інфраструктури.

Одним із перспективних підходів є перетворення виведених з експлуатації нафтових свердловин на джерела вторинної енергії. Такого роду енергетичні об'єкти містять залишкову геотермальну енергію, яку можна використовувати для виробництва теплової та електричної енергії завдяки сучасним технологіям [5]. Наразі значна кількість нафтових свердловин у різних регіонах світу втрачає ефективність для видобутку вуглеводнів, що призводить до екологічних та економічних проблем. Закриття таких свердловин вимагає значних фінансових витрат, тоді як їх перепрофілювання під енергетичні об'єкти може сприяти підвищенню енергоефективності та сталого розвитку.

Останні дослідження підтверджують, що виведені з експлуатації нафтові свердловини можуть стати джерелом геотермальної енергії [12; 7]. Успішні приклади використання таких технологій вже демонструються в Канаді та Німеччині [8]. Крім того,

дослідження вказують на потенціал використання залишкових газових ресурсів у цих свердловинах для генерації електроенергії [10]. Однак більшість науковців наголошують, що для успішного впровадження таких технологій необхідно розробити відповідні інженерні рішення та механізми [3]. Питання вторинного використання нафтових свердловин залишається досить актуальними і потребують подальших наукових досліджень, зокрема щодо оцінки їх енергетичного потенціалу, екологічної безпеки та економічної доцільності в межах формування нових джерел енергії в енергетичному балансі України.

Дослідження вказують, що впровадження геотермальних систем на основі залишкової енергії свердловин може стати важливим інструментом досягнення кліматичних цілей, зокрема в умовах поствоєнного відновлення країни. Отже, наукове обґрунтування технологічних і економічних аспектів такого переобладнання є актуальним і своєчасним, що й зумовило вибір теми цього дослідження.

Основна частина. Незважаючи на значний потенціал використання геотермальної енергії як екологічно чистого та відновлюваного джерела енергії, її впровадження відбувається досить повільно і зосереджується переважно в регіонах, де спостерігається інтенсивна вулканічна або гідротермальна активність, що обмежує її широкомасштабне застосування. Основними факторами, які гальмують розвиток цієї галузі, є висока вартість, складність процесу буріння та значні геологічні ризики, пов'язані зі створенням нових геотермальних свердловин, оскільки цей процес вимагає ретельного геофізичного дослідження, значних фінансових витрат та спеціалізованого технічного обладнання. Покинуті нафтові свердловини, зокрема, становлять значний інтерес для таких цілей, оскільки вони не потребують нового буріння, що суттєво зменшує витрати на їх підготовку до використання, а також мають детально задокументовані технічні параметри, накопичені за період їхньої експлуатації, що дозволяє провести всебічну оцінку їхньої продуктивності та ефективності з мінімальними ризиками [3]. Крім того, наявна інфраструктура нафтових свердловин, включно з трубопроводами, системами герметизації та насосним обладнанням, може бути адаптована для роботи в геотермальних системах без необхідності значних модифікацій, що дозволяє суттєво скоротити капітальні витрати у порівнянні з будівництвом нових бурових об'єктів для геотермальної енергетики (рис. 1).

Під час роботи системи нагріта рідина циркулює через проникні тріщинуваті гірські породи, поступово передаючи їм свою енергію, після чого тепло вилучається за допомогою спеціально облаштованих видобувних свердловин. Використавши накопичене тепло, робоче середовище (найчастіше вода або спеціальні термоносії) повертається назад у геотермальне середовище через нагнітальні

свердловини, формуючи замкнуту циркуляційну систему повторного використання теплової енергії [13].

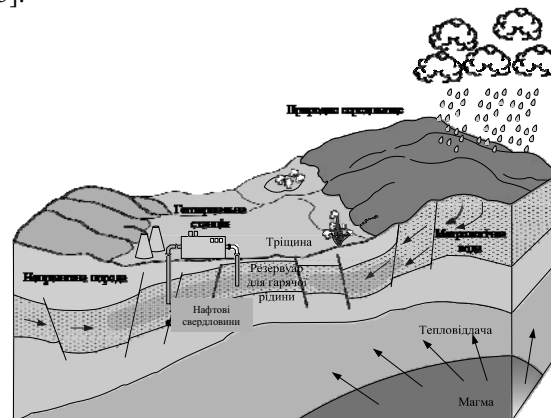


Рисунок – 1. Схема переобладнання нафтових свердловин у джерела вторинної геотермальної енергії [11]

З огляду на вищезазначене, ефективність та безпечність процесу переобладнання нафтових свердловин у геотермальні установки значною мірою залежить від правильного використання вже наявних технічних бар'єрів, зокрема систем герметизації, які забезпечують стабільність свердловини під час її подальшої експлуатації у новій якості. Зазвичай це включає перевірку цілісності обсадних колон, герметичність цементного кільця, а також придатність гірлового обладнання до встановлення теплообмінних елементів. Додатково важливо враховувати гідрогеологічні характеристики ділянки, температуру геотермальних горизонтів та глибину розташування продуктивних пластів. Вказані чинники визначають доцільність застосування певного типу теплообмінної системи – відкритої чи замкнутої, та обираються з урахуванням технічних обмежень свердловини. Успішне переобладнання залежить і від можливості інтеграції теплообмінника без істотного порушення гідродинамічного режиму підземного середовища. Таким чином, доцільним є комплексний підхід до оцінки технічного стану свердловини, що включає інженерно-геологічні вишукування, геофізичне зондування та моделювання теплових потоків для визначення максимально ефективного варіанту використання геотермального ресурсу.

Перед тим, як перейти до етапів остаточного перетворення нафтової свердловини на нове джерело енергії, необхідно розглянути поширену практику використання спеціальних бар'єрних систем, які поділяються на первинні та вторинні. Такі бар'єри є невід'ємним елементом у процесі функціонування нафтової та газової промисловості, оскільки забезпечують безпечну експлуатацію свердловини протягом усього її життєвого циклу: від буріння до остаточного закриття. Важливо зазначити, що ці бар'єрні механізми також відіграють ключову роль у разі переобладнання покинутої нафтової свердловини для подальшого використання в якості джерела

геотермальної енергії. На початковій стадії буріння свердловини основним бар'єром є буровий розчин, який запобігає неконтрольованому викиду пластових флюїдів, тоді як вторинний бар'єр формується за рахунок використання обсадної колони, гирла свердловини та противикидного обладнання (ВОР). У період видобутку первинний бар'єр представлений цементованою обсадною колоною, пакерами, експлуатаційною колоною та запірною арматурою (DHSV), тоді як вторинний бар'єр доповнюється трубним підвісом, що забезпечує додатковий рівень безпеки (рис. 2.) [14].

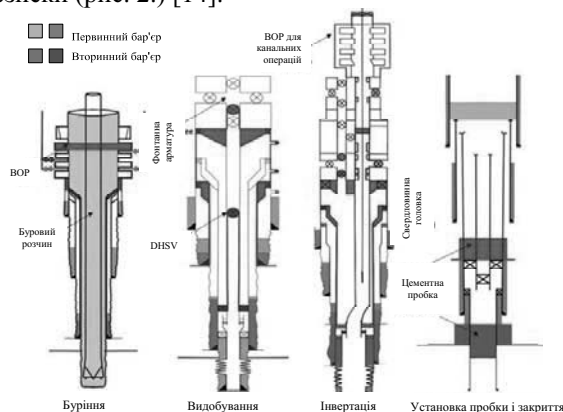


Рисунок – 2. Конструкція нафтових свердловин та їх переобладнання для вторинного використання в геотермальній енергетиці [3]

На етапі переобладнання свердловини для геотермального використання особливу увагу необхідно приділити оцінці стану існуючих бар'єрних систем, адже саме вони гарантують герметичність та стабільність конструкції в умовах тривалого теплового навантаження. Додаткове цементування, встановлення нових герметизувальних елементів та модернізація гирлового обладнання можуть бути доцільними в разі виявлення дефектів. Забезпечення цілісності бар'єрів є критично важливим для запобігання витокам теплоносія, потраплянню забруднюючих речовин у підземні горизонти та збереження екологічної безпеки проєкту.

У разі тимчасового припинення експлуатації свердловини для проведення ремонтних або інтервенційних робіт первинний бар'єр складається з цементованої обсадної колони, закладеної глибокої пробки та надлишкового бурового розчину, тоді як вторинний бар'єр практично ідентичний тому, що використовується під час буріння. На заключному етапі життєвого циклу свердловини, коли відбувається остаточне закриття, основні та вторинні бар'єри формуються за використанням спеціальних цементних пробок, які встановлюються на всій довжині стовбура свердловини та доповнюються наявною обсадною колоною для забезпечення довготривалого герметичного ізолювання геологічних пластів [7].

У процесі переобладнання виведених з експлуатації нафтових свердловин для використання в

геотермальній енергетиці одним із найбільш ефективних рішень є впровадження теплообмінників, які можуть бути реалізовані у вигляді одиночних або багатоконтурних U-подібних трубчастих систем. У такій конструкції основним елементом є U-подібна трубка, що розміщується безпосередньо всередині свердловини, а простір між її стінками та обсадною колоною заповнюється спеціальним термостійким шламом, який забезпечує ефективну теплопередачу та мінімізує теплові втрати в процесі експлуатації (рис. 3).

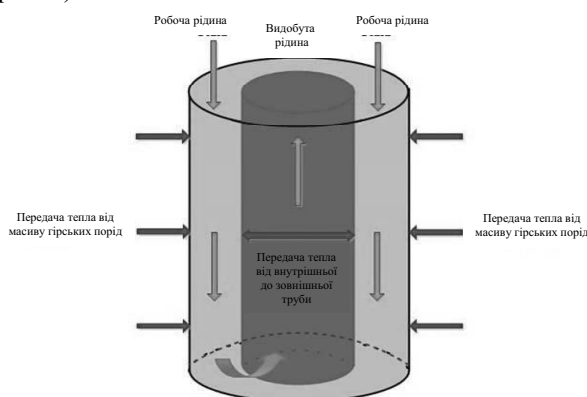


Рисунок – 3. Механізм теплопередачі у двотрубній системі геотермального використання нафтових свердловин (удосконалено автором на основі [7])

Успішне застосування теплообмінників у переобладнаних нафтових свердловинах потребує не лише ретельного інженерного проєктування, а й адаптації існуючих бар'єрних систем до нових умов експлуатації. Зокрема, при впровадженні U-подібних трубчастих систем необхідно забезпечити сумісність матеріалів шламу та теплообмінника з агресивним геотермальним середовищем. Важливим аспектом є також контроль за структурною стійкістю обсадної колони в умовах динамічного теплового навантаження. Надійність функціонування всієї системи визначається якістю початкової цементації, герметичністю пробок та відсутністю каналів витoku. Тому переосмислення функціональної ролі бар'єрних елементів у контексті геотермального переобладнання є ключовим чинником для забезпечення довготривалої та безпечної експлуатації модернізованих свердловин.

Однією з базових переваг використання U-подібного теплообмінника є можливість застосування вторинних робочих рідин, які мають нижчу температуру кипіння, ніж вода, що дозволяє більш ефективно використовувати геотермальне тепло навіть при відносно невисоких температурах. До таких робочих рідин можуть належати ізобутан або аміак, які в процесі циркуляції по теплообміннику нагріваються, випаровуються та утворюють пар, здатний безпосередньо приводити в рух турбіну для виробництва електроенергії. Основна перевага U-подібного теплообмінника перед двотрубною системою полягає в тому, що для його роботи не

потрібно забезпечувати повну герметичність обсадної колони, що значно спрощує технічну реалізацію проекту та зменшує витрати на його впровадження. Пропонується розглядати впровадження теплообмінників, зокрема U-подібних трубчастих систем, як одне з найбільш ефективних технологічних рішень у процесі переобладнання виведених з експлуатації нафтових свердловин для потреб геотермальної енергетики, оскільки така конструкція не лише дозволяє використовувати робочі рідини для ефективного генерування електроенергії, а й дає змогу уникнути необхідності повної герметизації обсадної колони, що, в свою чергу, сприяє спрощенню технічної реалізації проекту та скороченню витрат.

Альтернативним підходом до використання теплової енергії покинутих нафтових свердловин є встановлення двотрубного теплообмінника, який передбачає розміщення всередині свердловини додаткової ізоляованої труби меншого діаметра. Один із варіантів функціонування такої системи передбачає подачу робочої рідини вниз через кільцевий простір між внутрішньою трубою та обсадною колоною, після чого вона піднімається нагору вже через ізоляовану трубу. Такий підхід забезпечує безперервний теплообмін, при якому тепло з геотермального резервуара передається робочій рідині, яка, проходячи через зовнішній кільцевий простір, поступово нагрівається [6].

Геотермальні системи, що використовуються для вилучення теплової енергії із земних надр, можуть функціонувати на основі відкритого або замкнутого циклу циркуляції теплоносія. Система відкритого циклу передбачає наявність як мінімум однієї нагнітальної та однієї видобувної свердловини, між якими циркулює робоча рідина. У такій системі рідина, найчастіше вода, закачується через нагнітальну свердловину в геотермальний резервуар, де вона проходить через пористу гірську породу, поступово нагріваючись за рахунок передачі тепла від гірського масиву [4].

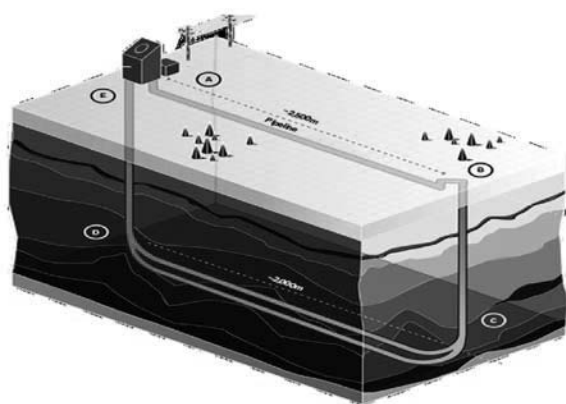


Рисунок – 4. Циркуляційна система вилучення геотермальної енергії з покинутих нафтових свердловин [4]

Після цього нагріта рідина піднімається на поверхню через видобувну свердловину, де її теплова енергія вилучається для подальшого використання в енергетичних чи промислових цілях (рис. 4).

Таким чином, вибір між U-подібною та двотрубною системами має базуватися на комплексній оцінці технічного стану свердловини, глибини її розташування, температури геотермального горизонту та доступності відповідного робочого середовища. У випадках, коли обсадна колона втратила герметичність або має значні пошкодження, доцільним є використання двотрубної конструкції, яка дозволяє відновити функціональність свердловини без значного втручання у її первинну структуру. Натомість при збереженні цілісності конструктивних елементів пріоритет слід надавати U-подібним теплообмінникам як економічно обґрунтованим і технологічно простішим у реалізації. Обидва підходи розширюють інструментарій геотермальної енергетики та відкривають нові можливості для сталого енергетичного використання покинутих об'єктів нафтовидобутку.

На відміну від відкритих систем, геотермальні системи замкнутого циклу передбачають повну ізоляцію робочого теплоносія від безпосереднього контакту з підземним водоносним шаром. Основна перевага такої технології полягає у зменшенні ризиків забруднення обладнання, оскільки виключається утворення відкладень на трубопроводах і насосах, що зазвичай спричиняється високим вмістом мінералів у природних підземних водах. Крім того, замкнута система дозволяє уникнути викидів розчинених газів, знизити навантаження на насосне обладнання та використовувати альтернативні робочі рідини з нижчими температурами кипіння, такі як ізобутан або аміак, що підвищує ефективність теплопередачі [12]. Додатковою перевагою є те, що в таких системах немає необхідності у створенні складної водогосподарської інфраструктури, а також знижується рівень капітальних витрат, оскільки для їх функціонування достатньо однієї свердловини замість двох, як у відкритих системах (рис. 5).

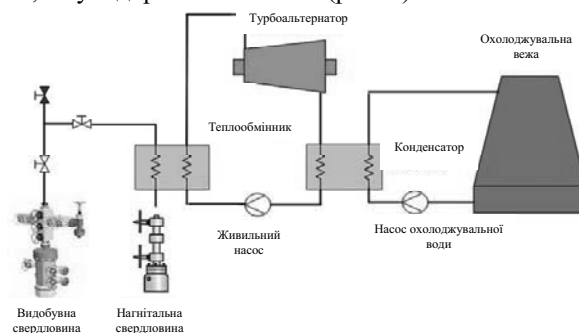


Рисунок – 5. Система генерації енергії на основі геотермального потенціалу покинутих нафтових свердловин (удосконалено автором на основі [1;7])

Водночас слід зазначити, що відкриті геотермальні системи забезпечують значно вищий рівень вилучення теплової енергії, оскільки

характеризуються більшою взаємодією робочої рідини з підземними породами, що сприяє кращому поглинанню тепла та підвищенню продуктивності.

Системи замкнутого контуру найчастіше реалізуються у вигляді U-подібних або двотрубних теплообмінників, які встановлюються у свердловині та використовуються для ефективного вилучення теплової енергії з глибоких геотермальних джерел [10]. У випадку переобладнання нафтових свердловин, виведених з експлуатації, їх конструкція може бути адаптована під використання однієї з цих систем, що дозволяє значно знизити витрати на нове буріння та зробити процес генерації теплової енергії більш екологічно безпечним та економічно вигідним.

Отже, системи замкнутого контуру, зокрема, U-подібні або двотрубні теплообмінники стають оптимальним рішенням для переобладнання виведених з експлуатації нафтових свердловин, оскільки така адаптація дозволяє уникнути дорогого буріння нових об'єктів, знизити екологічні ризики та сприяти більш сталому й економічно доцільному використанню геотермального потенціалу, перетворюючи покинуті свердловини на ефективні джерела вторинної енергії. Перетворення виведених з експлуатації нафтових свердловин у джерела вторинної енергії не лише дозволяє оптимізувати використання природних ресурсів, а й сприяє мінімізації витрат, пов'язаних із консервацією та ліквідацією старих свердловин, що часто є значним фінансовим навантаженням для видобувних компаній.

У контексті технічної оцінки ефективності замкнутих та відкритих геотермальних систем важливо враховувати ряд параметрів, які визначають доцільність вибору тієї чи іншої конфігурації при переобладнанні нафтових свердловин. Зокрема, відкриті системи є більш потужними з точки зору теплової продуктивності, але потребують суворого контролю якості підземних вод, ретельного моніторингу дебіту та температури пластових флюїдів, а також наявності водоносних горизонтів із достатньою проникністю. Крім того, експлуатація відкритих систем пов'язана з ризиком забруднення підземних вод технічними рідинами та зворотними викидами, що вимагає впровадження додаткових систем екологічного контролю.

Натомість замкнуті системи характеризуються більшою стабільністю та низьким рівнем техногенного впливу на навколишнє середовище. Їх конструкція забезпечує повну ізоляцію теплоносія, що дозволяє не лише запобігти втратам енергії, але й зменшити технічні ускладнення, пов'язані з обслуговуванням насосного обладнання. Застосування сучасних робочих рідин з низькою температурою кипіння забезпечує підвищення коефіцієнта перетворення тепла, а використання теплоізоляційних матеріалів у трубних системах дозволяє мінімізувати теплові втрати в процесі циркуляції.

У процесі проектування геотермальних

установок на базі покинутих нафтових свердловин варто застосовувати математичне моделювання для визначення оптимального гідродинамічного режиму, що дозволяє забезпечити максимально ефективне вилучення теплової енергії. Таким чином, вибір між відкритим і замкнутим контуром має базуватися на детальному техніко-екологічному аналізі умов конкретного родовища, з урахуванням його геологічної будови, температурного профілю та ступеня деградації інфраструктури свердловини.

Висновки. Проведено аналіз конструктивних особливостей нафтових свердловин та можливостей їх переобладнання під геотермальні системи без необхідності додаткового буріння, що значно знижує витрати та мінімізує ризики, пов'язані зі створенням нових свердловин. Оцінено технічну доцільність використання існуючих трубопроводів, насосного обладнання та систем герметизації нафтових свердловин у геотермальних установках, що забезпечує економічну ефективність впровадження таких технологій.

Обґрунтовано переваги різних схем вилучення теплової енергії, зокрема застосування замкнутих та відкритих контурів циркуляції теплоносія, а також визначено оптимальні теплообмінні системи для роботи в геотермальних умовах. Розроблено технічну модель впровадження U-подібних і двотрубних теплообмінників у покинуті нафтові свердловини, що дозволить в подальшій роботі значно підвищити рівень продуктивності отримання вилучення теплової енергії та забезпечити стабільну роботу геотермальних станцій.

Запропоновано методи підвищення ефективності геотермальних систем, які базуються на використанні альтернативних теплоносіїв із низькою температурою кипіння (наприклад, ізобутан, аміак), а також на вдосконаленні технологічних процесів шляхом застосування сучасних ізоляційних матеріалів, що зменшують теплові втрати.

Дослідження також дозволило сформувати науково обґрунтовану позицію щодо необхідності комплексного підходу до оцінки технічного стану покинутих нафтових свердловин перед їх перепрофілюванням у геотермальні об'єкти. Встановлено, що впровадження сучасних методів геофізичної діагностики, моделювання теплових потоків та гідродинамічного аналізу дозволяє з високою точністю визначати залишковий геотермальний потенціал свердловин, оцінювати придатність обсадних колон та прогнозувати ефективність функціонування систем теплообміну. Застосування зазначених підходів сприяє зменшенню технічних ризиків, підвищенню безпеки експлуатації геотермальних установок і забезпечує довготривалий термін їх роботи. Така стратегія дає змогу приймати обґрунтовані інженерні рішення щодо вибору типу системи циркуляції (відкритої чи замкнутої) та технологічного обладнання, що, у свою чергу, підвищує інвестиційну привабливість проєктів геотермальної енергетики в Україні.

Список літератури.

1. Alimonti C., Vitali F., Scrocca D. Reuse of oil wells in geothermal district heating networks: A sustainable opportunity for cities of the future. *Energies*, 2024. vol. 17, № 1, article 169. <https://doi.org/10.3390/en17010169>
2. Gajdzik B., Wolniak R., Nagaj R., Žuromskaitė B. The influence of the global energy crisis on energy efficiency: A comprehensive analysis. *Energies*. 2024. Vol. 17. № 4. Article 947. <https://doi.org/10.3390/en17040947>
3. Gizzi M., Taddia G., Lo Russo S. Reuse of decommissioned hydrocarbon wells in Italian oilfields by means of a closed-loop geothermal system. *Applied Sciences*, 2021. Vol. 1. № 5. Pp. 2411. <https://doi.org/10.3390/app11052411>
4. Li J., Zepon Tarpani R. R., Gallego-Schmid A., Stamford L. Life cycle assessment of repurposing abandoned onshore oil and gas wells for geothermal power generation. *Science of the Total Environment*, 2023. Vol. 873. Article 167843. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167843>
5. Makedon V., Dzeveluk A., Khaustova Y., Bieliakova O., Nazarenko I. Enterprise multi-level energy efficiency management system development. *International Journal of Energy, Environment, and Economics*, 2021. Vol. 29. № 1. Pp. 73–91. Available at: https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/20180/1/1054-853X_29_1_4.pdf (accessed 25.04.2025)
6. Makedon V., Myachin V., Plakhotnik O., Fisunen N., Mykhailenko O. Construction of a model for evaluating the efficiency of technology transfer process based on a fuzzy logic approach. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2024. Vol. 2. № 13(128). Pp. 47–57. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2024.300796>
7. Medhi N., Das M. A study on abandoned oil/gas wells as sustainable sources of geothermal energy. *International Conference on Renewable & Alternate Energy (ICRAE-2018)* (04-06 Dec. 2018, Guwahati, Assam, India), Assam, ASTU, 2018. Pp. 1–6. Available at: https://www.researchgate.net/publication/337874001_A_STUDY_ON_ABANDONED_OILGAS_WELLS_AS_SUSTAINABLE_SOURCES_OF_GEOTHERMAL_ENERGY
8. Meenakshisundaram A., Tomomewo O. S., Aimen L., Bade S. O. A comprehensive analysis of repurposing abandoned oil wells for different energy uses: Exploration, applications, and repurposing challenges. *Cleaner Engineering and Technology*, 2024. Vol. 22. Article 100797. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2024.100797>
9. Mollet P., Al Muhanna S. OPEC oil production data: The role of secondary sources. *King Abdullah Petroleum Studies and Research Center*. 2018. <https://doi.org/10.30573/KS--2018-DP40> Available at: https://www.researchgate.net/publication/328354071_OPEC_Oil_Production_Data_The_Role_of_Secondary_Sources (accessed 25.04.2025)
10. Moustafa A. M., Shehata A. S., Shehata A. I., Hanafy A. A. Reuse of abandoned oil and gas wells for power generation in Western Desert and Gulf of Suez fields of Egypt. *Energy Reports*, 2022. Vol. 8. № 9. Pp. 1349–1360. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2022.07.067>
11. Raimi D., Krupnick A. J., Shah J.-S., Thompson A. Decommissioning orphaned and abandoned oil and gas wells: New estimates and cost drivers. *Environmental Science & Technology*, 2021. Vol. 55. № 15. Pp. 10224–10230. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c02234>
12. Santos L., Dahi Taleghani A., Elsworth D. Repurposing abandoned wells for geothermal energy: Current status and future prospects. *Renewable Energy*, 2022. Vol. 194. Pp. 1288–1302. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.05.138>
13. Specific environmental risks from repurposing oil and gas wells. *Environment Agency*. 2022. Available at: https://oceanrep.geomar.de/id/eprint/57667/1/Specific_environmental_risks_from_repurposing_oil_and_gas_wells_report.pdf (accessed 25.04.2025)
14. Yatimi Y., Mendil J., Marafi M., Alalou A. Advancement in heavy oil upgrading and sustainable exploration emerging technologies. *Arabian Journal of Chemistry*, 2024. Vol. 17. № 1–4. Article 105610. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2024.105610>

Відомості про авторів / About the Authors

Армишук Юрій Миколайович (Artyshuk Yuriy) – аспірант кафедри видобування нафти і газу, Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, м. Івано-Франківськ, Україна, тел.: 380662443829, ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-9086-6973>, e-mail: tamaratkachenko1942@gmail.com

S. M. LOGVINKOV, O. M. BORYSENKO, N. P. KLOCHKO, H. M. SHABANOVA, V. M. SHUMEIKO

QUESTION OF THE ZrO_2 – TiO_2 PHASE DIAGRAM

Ceramic materials based on zirconium dioxide (ZrO_2) occupy leading positions among modern structural and functional materials due to their unique physical and chemical properties. These properties are due to the possibility of controlled stabilization of polymorphic modifications of ZrO_2 (monoclinic, tetragonal and cubic). Partially stabilized zirconia exhibits high chemical inertness, low thermal conductivity, exceptional corrosion resistance and thermal shock resistance. These properties make ZrO_2 -based ceramics promising for use in a wide range of fields, including biomedical, electronic, structural and functional ceramics, as well as abrasives, refractories and insulation materials. One of the key problems when using pure ZrO_2 is the phase transition from the tetragonal to the monoclinic modification, accompanied by a significant change in the volume of the crystal lattice, which can lead to the destruction of the material. To prevent this transition, modifiers are used that form solid solutions with tetragonal ZrO_2 , providing a metastable state due to distortions in the crystal structure. Among such modifiers, titanium dioxide (TiO_2) occupies a special place. Joint doping of ZrO_2 with TiO_2 allows achieving specific effects, especially in the field of electroceramics, where unique dielectric properties of finished materials based on these oxides are manifested, which makes the ZrO_2 – TiO_2 system an object of increased interest for researchers and engineers. The phase diagram of the ZrO_2 – TiO_2 system has been studied since the 1950s, and during this time it has undergone significant refinements. Modern research continues to improve it, but the use of a small scale to display the full diagram over the entire temperature range has led to graphical inaccuracies, which complicates its application in technological practice. In this paper, a comprehensive analysis of the phase diagrams is performed, based on the generalization of data from various studies. This made it possible to identify the most reliable and reproducible elements of the phase structure of the system. To improve the ease of interpretation and practical use, the diagram was conditionally divided into two temperature ranges: low-temperature (800 – 1600 °C) and high-temperature (1600 – 2400 °C). This division facilitates the understanding of phase equilibria and their dependence on temperature and composition, which is critically important for optimizing the synthesis of materials in this system. The obtained data on the phase structure of the ZrO_2 – TiO_2 system create the basis for the targeted synthesis of ceramic materials with a given phase composition and performance characteristics.

Keywords: zirconium dioxide, titanium dioxide, phase equilibria, modification, solid solutions, ceramics, phase diagram, synthesis of materials.

С. М. ЛОГВИНКОВ, О. М. БОРИСЕНКО, Н. П. КЛОЧКО, Г. М. ШАБАНОВА, В. М. ШУМЕЙКО

ДО ПИТАННЯ ПРО ДІАГРАМУ СТАНУ ZrO_2 – TiO_2

Керамічні матеріали на основі діоксиду цирконію (ZrO_2) займають лідируючі позиції серед сучасних конструкційних та функціональних матеріалів завдяки своїм унікальним фізико-хімічним властивостям. Ці властивості обумовлені можливістю контрольованої стабілізації поліморфних модифікацій ZrO_2 (моноклінної, тетрагональної та кубічної). Частково стабілізований діоксид цирконію демонструє високу хімічну інертність, низьку теплопровідність, виняткову корозійну стійкість та стійкість до термічних ударів. Ці якості роблять кераміку на основі ZrO_2 перспективною для застосування в широкому спектрі областей, включаючи біомедицину, електронну, конструкційну та функціональну кераміку, а також як абразивні, вогнетривкі та ізоляційні матеріали. Однією з ключових проблем при використанні чистого ZrO_2 є фазовий перехід з тетрагональної в моноклінну модифікацію, що супроводжується значною зміною об'єму кристалічних ґрат, що може призводити до руйнування матеріалу. Для запобігання цьому переходу застосовуються модифікатори, які утворюють тверді розчини з тетрагональним ZrO_2 , забезпечуючи метастабільний стан за рахунок виникнення дефектів у кристалічній структурі. Серед таких модифікаторів особливу увагу займає діоксид титану (TiO_2). Спільне допущання ZrO_2 з TiO_2 дозволяє досягти специфічних ефектів, особливо в галузі електрокераміки, де проявляються унікальні діелектричні властивості готових матеріалів на основі даних оксидів, що робить систему ZrO_2 – TiO_2 об'єктом підвищеного інтересу для дослідників та інженерів. Діаграма стану системи ZrO_2 – TiO_2 вивчалася з 50-х років, і за цей час вона зазнала значних уточнень. Сучасні дослідження продовжують удосконалювати її, проте використання дрібного масштабу для відображення повної діаграми у всьому температурному діапазоні призвело до графічної неточності, що ускладнює її застосування у технологічній практиці. У даній роботі проведено всебічний аналіз діаграм стану, заснований на узагальненні даних із різних досліджень. Це дозволило виділити найбільш достовірні та відтворювані елементи фазової будови системи. Для підвищення зручності інтерпретації та практичного використання діаграма була умовно поділена на два температурні діапазони: низькотемпературний (800 – 1600 °C) та високотемпературний (1600 – 2400 °C). Такий поділ полегшує розуміння фазових рівноваг та їх залежності від температури та складу, що критично важливо для оптимізації процесів синтезу матеріалів у даній системі. Отримані дані про фазову будову системи ZrO_2 – TiO_2 створюють основу для спрямованого синтезу керамічних матеріалів із заданим фазовим складом та експлуатаційними характеристиками.

Ключові слова: діоксид цирконію, діоксид титану, фазові рівноваги, модифікація, тверді розчини, кераміка, діаграма стану, синтез матеріалів

Introduction. Zirconium dioxide (ZrO_2) ceramics occupy an important place among modern structural and functional materials [1]. This is due to the possibility of controlled stabilization of various polymorphic modifications of ZrO_2 , which allows controlling the structure and properties. Zirconium dioxide has a number of outstanding properties, including high mechanical strength, elastic modulus, hardness, fracture toughness, corrosion and wear resistance, good tribological properties, and high-temperature ionic conductivity.

Ceramics obtained from partially stabilized ZrO_2 exhibit excellent physicochemical properties such as

chemical inertness, low thermal conductivity, high corrosion resistance and excellent thermal shock resistance [1, 2]. Due to these properties, ceramics obtained from partially stabilized ZrO_2 are considered as a promising replacement for pure ZrO_2 in the field of high-performance materials, including electronic, functional, biomedical and structural ceramics [3–5].

In addition, ZrO_2 -based ceramics have found wide application as abrasive, refractory and insulating materials [6, 7]. Before the appearance of this type of ceramics, pure ZrO_2 ceramics occupied a dominant position in the market. However, its further use has been limited due to

less stable performance characteristics. One of the main reasons for this is the significant volumetric changes during phase transitions caused by temperature fluctuations during the manufacturing process, which leads to internal stresses and the formation of destructive defects. These factors negatively affect the physical properties of pure ZrO_2 and significantly reduce its potential for use as a structural and functional material [8, 9].

When producing ceramic materials for various purposes (cutters, low-temperature dielectrics, high-temperature oxygen concentration sensors in gas mixtures, etc.), zirconium dioxide needs to be modified due to differences in the volumes of the elementary crystal lattices of its polymorphic modifications (monoclinic, tetragonal and cubic). The main danger is the modification transition of the tetragonal modification to the monoclinic one, which is accompanied by a significant (more than 6 %) expansion of the material and leads to its destruction upon cooling. Therefore, they strive to prevent the phase transition to the monoclinic modification using various additives – modifiers capable of forming solid solutions with tetragonal ZrO_2 .

At present, many oxides (CrO , MgO , Y_2O_3 , CeO_2) are known and have already become traditionally used, capable of forming solid solutions with ZrO_2 and providing a metastable state due to certain distortions in the tetragonal structure [10–15].

Zirconium dioxide – monoclinic modification (baddeleyite) according to the symmetry of the crystal lattice belongs to the space group $\text{P}2_1/\text{c}$, which changes during the phase transition (about 1140 °C) to tetragonal ($\text{P}4_2/\text{mmc}$), stable up to 2333 °C with a subsequent change to cubic ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$). At high pressures, the existence of two phases of ZrO_2 with an orthorhombic crystal lattice was established [12].

Crystallochemical regularities in ZrO_2 (hereinafter, the abbreviations t – tetragonal, m – monoclinic and c – cubic modification of ZrO_2 will be used) determine the specifics of the formation of solid solutions and the possibilities of regulating the degree of stabilization. Divalent oxides (CaO , MgO) have a relatively low solubility in t- ZrO_2 , which limits the achievable level of stabilization of solid solutions. Trivalent oxides (Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Ga_2O_3) are capable of better solid-phase solubility in t- ZrO_2 due to filling anion vacancies in the crystal structure. Tetravalent oxides (CeO_2 , GeO_2 , TiO_2) with solid-phase solubility in t- ZrO_2 provide significant concentrations due to isovalent cation substitution, and mixed complex oxides based on tri- and pentavalent elements (YTbO_4 , YNbO_4) are capable of exchange-compensatory heterovalent isomorphism and also provide high concentrations in the resulting solid solutions.

For economic reasons, biocompatibility conditions and the crystalline proximity of the parameters of the crystal lattices of t- ZrO_2 and rutile, TiO_2 is often used as a modifier. An additional advantage, especially in the manufacture of electroceramics, is the manifestation of specific effects during the combined doping of t- ZrO_2 , in particular, MgO and TiO_2 . In addition, researchers [12] have expanded the range of possible TiO_2 concentrations

in homogeneous solid solutions based on t- ZrO_2 to 25 mol. %. In this case, a significant role in the stabilization of t- ZrO_2 is given to the formation of clusters close to the composition of Zr_3TiO_8 , which play a specific role in the processes of ordering – softening of solid solutions with the formation of domains. This circumstance complements the relevance of the analysis of the ZrO_2 – TiO_2 system.

Modern data on the phase diagram of ZrO_2 – TiO_2 . The phase diagram of ZrO_2 – TiO_2 has been studied since the 1950s by many researchers and has undergone significant refinements to date. The issues of the existence of ZrTiO_4 , ZrTi_2O_6 , $\text{Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$ compounds, the temperature ranges of their thermodynamic stability, deviations of srilankite (ZrTi_2O_6) from the stoichiometric composition, etc. have been discussed for a long time. The relevance of research into materials of the ZrO_2 – TiO_2 system is due to their extensive use in various fields of technology and modern technological processes, especially with the use of ultra-high-frequency devices. Integrated information on the achievements and problems in the studies of the ZrO_2 – TiO_2 phase diagram can be obtained from the results of works [16, 17], in which the controversial compound $\text{Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$ is no longer considered due to the absence of confirmation of its synthesis by the sol-gel method since 1998.

In the study [16], the emphasis was placed on examining ZrTi_2O_6 in the form of a solid solution (the formula is $(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_4$), capable of ordering-disordering the crystal lattice. From this point of view, the experimental results of phase changes in mixtures of initial oxides in the presence of fluxing additives (CuO , mixtures of LiMoO_4 and MoO_3 in a mass ratio of 1:1.6) are considered. The starting mixtures were pressed into platinum capsules and fired for a long time (in particular, 96 hours at 800 °C) in a furnace with a controlled temperature of ± 1 °C, and then cooled to room temperature for 1 minute: experiments were carried out at 800 – 1650 °C, the majority of experiments were carried out in the range of 1000 – 1200 °C, which is most important for controlling the technological parameters of obtaining ceramic materials.

According to the results of experiments in the solid-phase solution after firing at 800 °C, the TiO_2 concentration was 64.9 mol. % (in srilankite the TiO_2 content is 66.7%), and after firing at 1060 °C, the TiO_2 concentration decreased to 60.4 wt. %, which is explained by the process of ordering-disordering of the $(\text{Zr,Ti})_2\text{O}_4$ cations. In the temperature range of 1060 – 1160 °C, a sudden change in the parameter “b” of the crystal lattice of the solid solution was noted (at 1160 °C, the TiO_2 content was 51.5 wt.%), and the closest correspondence of the composition of the solid solution to the ZrTiO_4 compound was noted after firing at 1080 °C (49.0 wt. % TiO_2). Above 1160 °C, the prevalence of disordering processes (more uniform distribution of titanium and zirconium cations in the corresponding positions of the crystal lattice) was noted, which is reflected by the formation of two steeply ascending boundaries of the crystallization fields from the ZrTiO_4 composition on the

The konnoda (about 1129 °C according to calculations [17]) is not preserved due to its lack of information, since in fact it only reflects the temperature of the onset of formation of a homogeneous solid solution of β -ZrTiO₄ ((Zr_xTi_{1-x})₂O₄) based on α -ZrTiO₄ with an

excess or deficiency of TiO₂. The boundary curves formed above this temperature highlight the region of homogeneous solid solutions of β -ZrTiO₄ and simultaneously determine the coexisting compositions based on t-ZrO₂ and TiO₂, respectively (Fig. 3a).

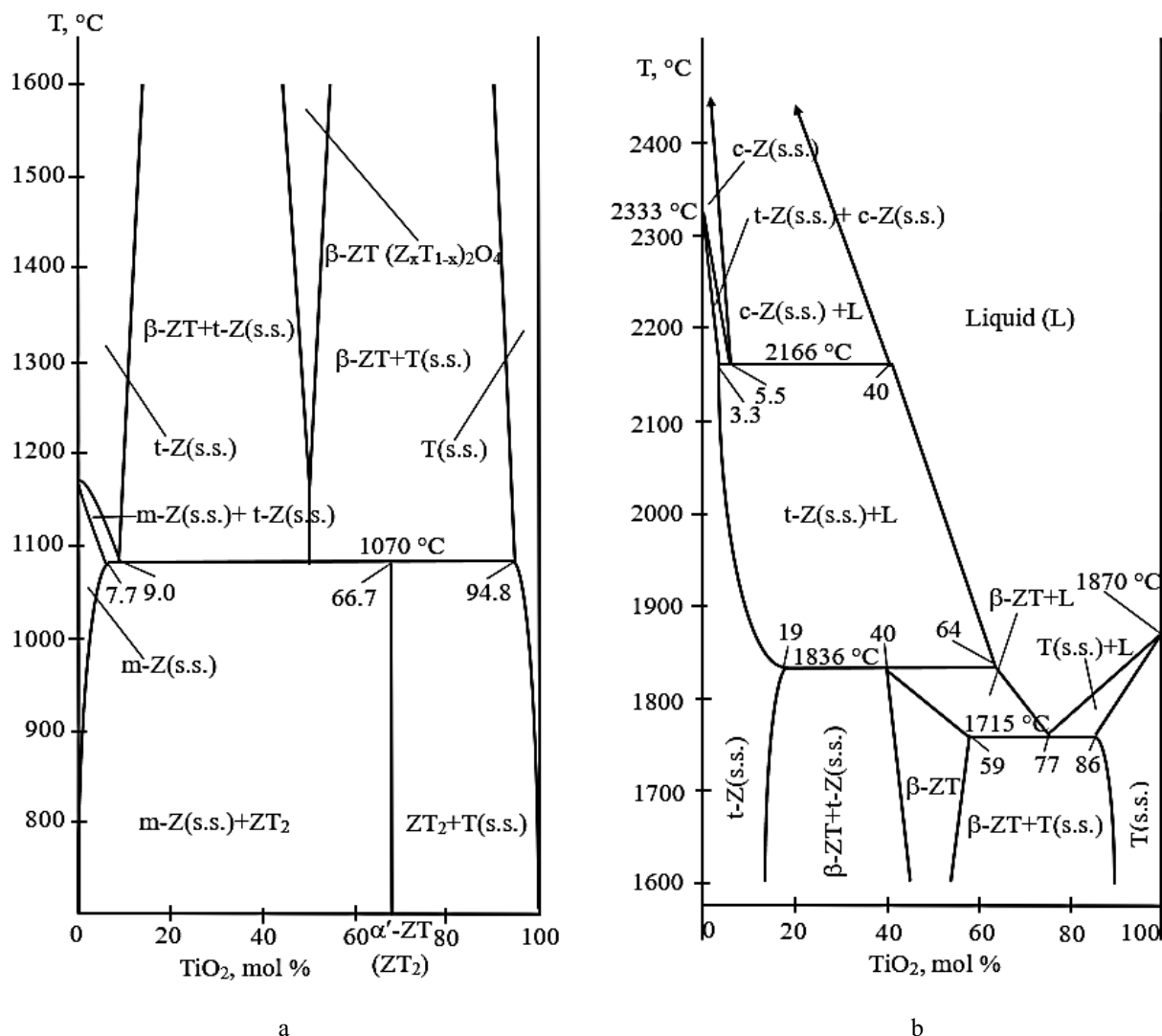


Figure 3 – Phase diagram of the ZrO₂ – TiO₂ system:

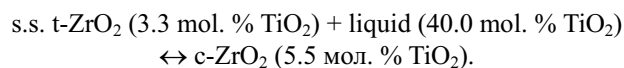
a – low-temperature region (800 – 1600 °C),

b – high-temperature region (1600 – 2400 °C)

In the high-temperature region of the ZrO₂ – TiO₂ phase diagram (Fig. 3b) at 1751 °C, a single eutectic point is noted (TiO₂ content 77 mol.%), when interaction occurs between a homogeneous solid solution of β -ZrTiO₄ (59 mol. % TiO₂) and a solid solution based on TiO₂ (86 mol. % TiO₂) with the formation of a melt.

At the eutectic temperature, β -ZrTiO₄ and the solid solution based on TiO₂ have the maximum concentration of TiO₂ in their compositions. The konnoda at 1836 °C was adopted based on the calculated results [17] and reflects the peritectic decomposition of the β -ZrTiO₄ solid solution into a solid solution of t-ZrO₂ (19 mol. % TiO₂) and a melt containing 64 mol. % TiO₂. The temperature of

2166 °C was taken as the minimum temperature for the possible formation of c-ZrO₂ according to the peritectic mechanism of interaction:



The corresponding tie line unites the above-mentioned points of the compositions at 2166 °C and this temperature determines the maximum solubility of TiO₂ with c-ZrO₂ – 5.5 mol. %. For better visual perception, the boundary lines in Fig. 3b above 2490 °C are not drawn, since in real technological practice higher

temperatures are extremely rarely used, and if necessary, they can be easily extrapolated to the melting point of zirconium dioxide without any significant loss in the accuracy of the construction. The general appearance of the phase diagram is also not difficult to visualize by combining Fig. 3a and 3b along the 1600 °C isotherm.

Conclusions. The results of the analysis of the phase diagrams of the $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ system, performed on the basis of data presented in different studies, allowed us to generalize them while preserving the most reliable and stably reproducible elements of the phase structure. For the sake of ease of interpretation and subsequent use of the phase diagram of the $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ system, the temperature range was conditionally divided into two characteristic intervals: low-temperature (800 – 1600°C) and high-temperature (1600 – 2400°C).

Thus, the obtained data on the structure of the $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ system will be used for the targeted synthesis of functional ceramic materials with specified phase composition and operational characteristics. This allows the development of materials with improved mechanical, thermal and electrical properties adapted for specific applications.

Acknowledgment. The research was conducted with grant support from the National Research Foundation of Ukraine as part of project 2025.06/0063, “Manufacturing technology of thermally stable ceramic base of bandpass filters for systems of modern radio-controlled equipment”.

References

1. Leung D.K., Chan C.J., Rühle M., Lange F.F. Metastable crystallization, phase partitioning, and grain growth of $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ materials processed from liquid precursors. *Journal of the American Ceramic Society*. 2005, Vol. 74, No. 11, pp. 2786–2792. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06844.x>
2. Kato K. Tribology of advanced ceramics and hard coatings. *Tribology of Advanced Ceramics and Hard Coatings*. 2004, Vol. 264–268, pp. 449–452. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.264-268.449>
3. Bicalho L.A., Baptista C.A.R.P., Souza R.C., Santos C., Strecker K., Barboza M.J.R., Fatigue and subcritical crack growth in ZrO_2 -bioglass ceramics. *Ceramics International*. 2013, Vol. 39, No. 3, pp. 2405–2414. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.093>
4. Ramírez-Gonzalez J., West A.R. Electrical properties of calcia-stabilised zirconia ceramics: Voltage-induced p-type conductivity and oxygen redox activity. *Open Ceramics*. 2021, Vol. 6, pp. 100117. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100117>
5. Pandey A.K., Biswas K. Influence of sintering parameters on tribological properties of ceria stabilized zirconia bio-ceramics. *Ceramics International*. 2011, Vol. 37, No. 1, pp. 257–264. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.08.041>
6. Patapy C., Gouraud F., Huger M., Guinebreière R., Ouladiaff B., Chateigner D., Chotard T. Investigation by neutron diffraction of texture induced by the cooling process of zirconia refractories. *Journal of the European Ceramic Society*. 2014, Vol. 34, No. 15, pp. 4043–4052. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.05.027>
7. Bhargava S., Doi H., Kondo R., Aoki H., Takao H., Shohei K. Effect of sandblasting on the mechanical properties of Y-TZP zirconia. *Bio-Medical Materials and Engineering*. 2012, Vol. 22, No. 6, pp. 383–398. <https://doi.org/10.3233/BME-2012-0727>
8. Li K.Q., Chen J., Peng J.H., Koppala S., Omran M., Chen G. One-step preparation of CaO-doped partially stabilized zirconia from fused Zirconia. *Ceramics International*. 2020, Vol. 46, No. 5, pp. 6484–6490. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.129>
9. Fehrenbacher L.L., Jacobson L.A. Metallographic observation of the monoclinic tetragonal phase transformation in ZrO_2 . *Journal of the American Ceramic Society*. 2010, Vol. 48, No. 3, pp. 157–161. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb16054>
10. Chen G., Ling Y., Li Q., Zheng H., Li K., Jiang Q., Gao L., Omran M., Peng J., Chen J. Stability properties and structural characteristics of CaO-partially stabilized zirconia ceramics synthesized from fused ZrO_2 by microwave sintering. *Ceramics International*. 2020, Vol. 46, No. 10, pp. 16842–16848. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.261>
11. Śnieżek E., Szczerba J., Stoch P., Prorok R., Jastrzębska I., Bodnar W., Burkel E. Structural properties of MgO-ZrO_2 ceramics obtained by conventional sintering, arc melting and field assisted sintering technique. *Materials & Design*. 2016, Vol. 99, pp. 412–420. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.03.106>
12. Troitzsch U. TiO_2 -Doped Zirconia: Crystal Structure, Monoclinic-Tetragonal Phase Transition, and the New Tetragonal Compound Zr_3TiO_8 . *Journal of the American Ceramic Society*. 2006, Vol. 89, No. 10, pp. 3201–3210. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01200.x>
13. Hevorkian E.S., Morozova O.M., Nerubatskyi V.P., Chyshkala V.O., Sofronov D.S., Moya S., Barrategi A.A., Arnaiz B., Bondarenko M.A., Vovk R.V. Composite material based on zirconium dioxide partially stabilised with cerium oxide and aluminium oxide for bioengineering applications. *Functional Materials*. 2024, Vol. 31, No. 3, pp. 351–358. <http://dx.doi.org/10.15407/fm31.03.351>
14. Hassan N.S., Jalil A.A., Khusnun N.F., Bahari M.B., Hussain I., Firmansyah M.L., Nugraha R.E., Rajendran S. Extra-modification of zirconium dioxide for potential photocatalytic applications towards environmental remediation: A critical review. *Journal of Environmental Management*. 2023, Vol. 327, pp. 116869. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116869>
15. Ahmed W., Iqbal J. Co doped ZrO_2 nanoparticles: An efficient visible light triggered photocatalyst with enhanced structural, optical and dielectric characteristics. *Ceramics International*. 2020, Vol. 46, No. 16, pp. 25833–25844. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.065>

16. Troitzsch U., Ellis D.J. The $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ phase diagram. *Journal of Materials Science*. 2005, Vol. 40, pp. 4571–4577. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-1116-7>
17. Saenko I., Ilatovskaia M., Savinykh G., Fabrichnaya O. Experimental investigation of phase relations and thermodynamic properties in the $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ system. *Journal of the American Ceramic Society*. 2018, Vol. 101, No. 1, pp. 386–399. <https://doi.org/10.1111/jace.15176>
18. Saenko I., Tsukrenko V., Ilatovskaia M., Pavlyuchkov D., Savinykh G., Fabrichnaya O. Experimental Investigation of Phase Equilibria in the $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ System. *Advanced Engineering Materials*. 2019, Vol. 21, No. 5, 1800655. <https://doi.org/10.1002/adem.201800655>
19. Vorozhtcov V.A., Pavelina M.E., Stolyarova V.L., Fedorova A., Sinelshchikova O.Y., Almjashhev V.I. Liquidus temperatures in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system: Calculation and experiment. *Ceramics International*. 2025, Vol., No. 1, pp. 320–330. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.463>

Відомості про авторів / About the Authors

Логвінков Сергій Михайлович (Logvinkov Sergey) – доктор технічних наук, професор, професор кафедри охорони праці та безпеки життєдіяльності, Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5957-2386> ; e-mail: Sergii.Logvinkov@m.hneu.edu.ua

Борисенко Оксана Миколаївна (Borysenko Oksana) – доктор технічних наук, професор, професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2746-6797> ; e-mail: oksana.borysenko@khpi.edu.ua

Клочко Наталія Петрівна (Klochko Natalja) – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри мікро- та наноелектроніки, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0852-4373> ; e-mail: klochko.np16@gmail.com

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

Шумейко Віта Миколаївна (Shumeiko Vita) – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0567-0946> ; e-mail: shum-vita@ukr.net

В. І. ДМИТРЕНКО, І. Г. ЗЕЗЕКАЛО, А. П. КРОЛЬ

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКОЛОГІЧНО-БЕЗПЕЧНИХ ЗМАЩУВАЛЬНИХ ДОБАВОК ДО БУРОВИХ РІДИН

Застосування мастильних добавок (лубрикантів) у бурових та технологічних рідинах є ключовим для успішного будівництва нафтогазових свердловин. Вони відіграють вирішальну роль у покращенні техніко-технологічних, економічних та екологічних показників всього процесу. В останні роки у секторі промивних рідин для буріння глибоких нафтогазових свердловин особливою актуальністю набули екологічно-безпечні змащувальні добавки. У роботі представлені результати експериментальних досліджень антифракційних властивостей екологічно безпечних композицій змащувальних добавок. Розроблено нову екологічно безпечну змащувальну добавку до промивальних рідин з покращеними трибологічними характеристиками, яка забезпечує безаварійну проводку стовбуру нафтогазової свердловини, в т.ч. і під час розкриття порід, що включають питні і потенційно питні горизонти підземних вод. За результатами лабораторних експериментів встановлено, найкращі показники за змащувальною здатністю, термостійкістю та стійкістю до солей мають композиції, що базуються на алкіламінінних солях суміші жирних кислот рослинних олій та талової олії. Встановлено, що композиція «Бурол-2» найбільш ефективно впливає на трибологічні характеристики промивальної рідини. Коефіцієнти тертя КТК і $K_{МТП}$ значно знижуються при концентрації змащувальної добавки 0,5% об., при цьому адгезійні властивості досягають регламентованих значень ($K_{пр} < 30$). Оптимальною добавкою до модельних промивальних рідин цього типу можна вважати – 1,0 % об. Розроблена композиція складається з екологічно безпечних компонентів на основі алкіламінінних солей суміші виділених жирних кислот рослинних олій і талової олії з добавками хімічних реагентів, що поліпшують емульгацію, протипінну дію, протидепресантні низькотемпературні характеристики. Результати досліджень, свідчать, що змащувальні властивості модельних промивних рідин мають кращі показники при їх обробці 1,0 % об. розробленою композицією «Бурол-2» порівняно з іншими змащувальними добавками, що використовуються вітчизняними буровими підприємствами.

Ключові слова: буровий розчин; коефіцієнт змащування; мастильні властивості, буріння; триботехнічні властивості; буріння.

V. I. DMYTRENKO, I. G. ZEZEKALO, A. P. KROL

RESEARCH ON ENVIRONMENTALLY SAFE LUBRICANT ADDITIVES TO DRILLING FLUIDS

The use of lubricating additives (lubricants) in drilling and processing fluids is key to the successful construction of oil and gas wells. They play a decisive role in improving the technical, technological, economic and environmental performance of the entire process. In recent years, environmentally friendly lubricating additives have become particularly relevant in the sector of drilling fluids for deep oil and gas wells. The paper presents the results of experimental studies of the anti-fraction properties of environmentally safe compositions of lubricating additives. A new environmentally safe lubricating additive for flushing fluids with improved tribological characteristics has been developed, which ensures trouble-free drilling of the oil and gas wellbore, including during the exposure of rocks containing drinking and potentially drinking groundwater horizons. According to the results of laboratory experiments, the best indicators in terms of lubricity, heat resistance and salt resistance are found in compositions based on alkylamine salts of a mixture of fatty acids of vegetable oils and tall oil. It was found that the composition "Burool-2" most effectively affects the tribological characteristics of the flushing fluid. The friction coefficients of CTC and KMTP are significantly reduced at a concentration of the lubricating additive of 0.5% vol., while the adhesive properties reach regulated values ($K_{pr} < 30$). The optimal additive to model flushing fluids of this type can be considered to be 1.0% vol. The developed composition consists of environmentally safe components based on alkylamine salts of a mixture of selected fatty acids of vegetable oils and tall oil with additives of chemical reagents that improve emulsification, anti-depressant effect, and anti-depressant low-temperature characteristics. The results of the research show that the lubricating properties of model flushing fluids have better indicators when treated with 1.0% vol. of the developed composition "Burool-2" compared to other lubricating additives used by domestic drilling enterprises.

Keywords: drilling fluid; lubrication coefficient; lubricating properties, drilling; tribotechnical properties; drilling.

Вступ. Аспекти застосування мастильних добавок – лубрикантів у бурових розчинах та технологічних рідинах займають особливе важливе місце у техніко-технологічних, економічних та екологічних показники успішності будівництва нафтогазових свердловин. Модифікація бурових промивних рідин шляхом поліпшення їх триботехнічних властивостей є досить ефективним способом підвищення довговічності обсадних труб, елементів бурильних колон [1–2].

В останні роки у секторі промивних рідин для буріння глибоких нафтогазових свердловин особливою актуальністю набули екологічно-безпечні змащувальні добавки [1–3].

У даний час при розкритті водоносних горизонтів (питних і потенційно питних) використовують в якості змащувальних добавок відходи перероблення рослинних олій – гідрофуз, кофос тощо. Але ці змащувальні добавки мають низькі технологічні властивості (недостатня гідрофобізуюча дія, висока в'язкість при низьких температурах, низька розчинність у переважній більшості промивальних

рідин). Крім того, для досягнення потрібних змащувальних властивостей на оброблення промивальної рідини необхідно витратити значну їх кількість (так, наприклад, необхідна концентрація гідрофузу може становити 10-20 % об.) [1–3]. Це робить застосування подібних змащувальних добавок недоцільним як з технологічної, так і з економічної точок зору. Тому, як правило, невідворотною альтернативою є оброблення промивальних рідин сировою нафтою в кількості 7–10 % від об'єму промивальної рідини, при цьому застосування нафти в якості змащувальної добавки до промивальних рідин має наступні негативні наслідки: забруднюються підземні водоносні горизонти; забруднюється повітря в робочій зоні і навколо бурової установки вуглеводнями внаслідок випаровування легких фракцій нафти; забруднюються ґрунти і підземні води під час збирання і зберігання забруднених нафтою відходів буріння в шламових амбарах на території бурових майданчиків, а також

під час проведення робіт з технічної рекультивції [4-5].

Крім того, не виправдано в досить значних об'ємах (від декількох десятків до сотень тонн на одну свердловину) витрачається нафта. Так, на бурових підприємствах України в середньому на 1 метр проходки витрачається до 50 кг сирової нафти. Україна забезпечує себе нафтою власного видобутку лише на 15 %. Виходячи з цього, нафта є стратегічною сировиною для України і повинна використовуватися виключно за її цільовим призначенням для нафтохімічної промисловості, в тому числі для виробництва енергоносіїв [1-6].

Враховуючи високу дефіцитність нафти для народного господарства України і її вартість, а також серйозні екологічні і санітарно-гігієнічні проблеми, що виникають при її застосуванні в якості змащувальної добавки, постає важлива задача – розробити екологічно безпечні, з покращеними технологічними властивостями змащувальні добавки до промивальних рідин на неуглеводній основі, виробництво яких можна було б налагодити з вітчизняної сировини для забезпечення потреб споруджування нафтогазових свердловин в Україні.

Аналіз існуючих розробок та застосовуваних вітчизняних і зарубіжних мастильних добавок для бурових розчинів при бурінні та завершенні свердловин. Сучасний рівень розвитку нафтовидобувної галузі висуває підвищені вимоги до мастильних добавок для бурових розчинів. Вони повинні ефективно працювати у складних гірничо-геологічних умовах, що характеризуються високими температурами й тиском, полімінеральною та корозійною агресією. До останнього часу, коли масово проводилося буріння вертикальних стволів, мастильні добавки виступали допоміжними реагентами. Як мастильні добавки використовувалися переважно товарні продукти, розроблені й вироблені промисловістю для інших цілей [1-5].

Традиційними та одними з перших мастильних добавок до бурових розчинів на водній основі були нафта, нафтопродукти та графіт [1-3]. Нафта, що міститься в емульсії, змочує поверхню доліт, бурильних труб, що знижує схильність до забивання шламом проміжків між зубцями долота, а також зменшує ймовірність прихоплення бурового інструменту, сприяючи підвищенню гідравлічної потужності, що підводиться до вибою, та зменшенню сили тертя між металевою поверхнею й глинистою кіркою [7]. Як мастильні добавки використовувалися також нафтопродукти, такі як смола поліалкілбензолів або важка піролізна смола, дизельне паливо, яке є важким залишковим продуктом прямої перегонки нафти, відходи нафтопереробних заводів у вигляді нафтових шламів, відходи контактної очистки олив при їхньому виробництві на нафтопереробних заводах [8].

Вплив графіту на підвищення мастильних властивостей бурового розчину пояснюється явищем

пластифікації третьових поверхонь із формуванням м'якшого поверхневого шару, що сприяє усуненню мікрошорсткостей, локалізації тертя й зношування, а також зниженню питомих навантажень у зоні тертя [9-12]. Як відомо, графіт має високу адсорбційну здатність, внаслідок чого адсорбовані речовини (пари води, кисень, вуглеводні, пари органічних і неорганічних речовин), проникаючи в міжплощинні простори графіту та збільшуючи відстань між площинами, знижують поверхневу енергію між ними та міцність адсорбційного шару [12]. У практиці буріння свердловин для посилення адгезії частинок технічного вуглецю до поверхні металу використовують суміші графіту з нафтою або нафтопродуктами [11]. Однак навіть при застосуванні такої технології міцність адсорбційного шару, що має фізичний зв'язок із поверхнею металу, залишається низькою, внаслідок чого він витісняється з пар тертя і не здатний витримувати високі контактні навантаження [12].

Слід зазначити, що крім згаданих недоліків, використання нафти як мастильної добавки призводить до прискорення зношування гумових деталей і вузлів тертя бурових насосів і вибійних двигунів, спотворення результатів геофізичних досліджень, нетехнологічності, токсичності, пожежної небезпеки та забруднення навколишнього середовища [1-4]. Додавання до глинистого розчину нафти навіть у кількості 10% є недостатньо ефективним, оскільки в умовах високих контактних напружень, що виникають в опорі долота, нафта не створює на сталевих поверхнях достатньо міцної хемосорбційної плівки [3-4]. Крім того, застосування нафти призводить до безповоротної втрати цінної сировини, тому питання про виключення нафти як мастильної добавки є дуже важливим.

Суміш гудронів (СГ) є побічним продуктом (відходом) масложирового виробництва і утворюється в результаті дистиляції жирних кислот і соапстоків рослинних олій (бавовняної, соняшnikової), тваринних жирів, а також їхніх сумішей. Активними змащувальними речовинами в СГ є насичені та ненасичені жирні кислоти й їхні складні ефіри. Рівень прояву протизносних і змащувальних властивостей змащувальної добавки СГ значною мірою залежить від лужності середовища і наявності в ньому катіонів кальцію та магнію [1-5, 13]. Унаслідок взаємодії СГ з цими катіонами, а також при $\text{pH} > 10,5$ ефективність її як змащувальної добавки різко погіршується. СГ добре сумісна як зі звичайними, так і з обтяженими буровими розчинами, але погано сумісна з нафтоемульсійними. При концентрації нафти в розчині понад 5% протизносні властивості СГ різко погіршуються [14].

У складі бавовняного соапстоку містяться жирні кислоти, нейтральний жир і госсіпол, продукти його перетворення, окиснення, взаємодії з білками, фосфатидми, жирними кислотами та нейтральним жиром. Під час дистиляції жирних кислот відбуваються досить складні процеси подальшого

перетворення похідних госиполу, їхньої взаємодії між собою, з ненасиченими кислотами та іншими супутніми речовинами. У результаті цих процесів одночасно з відгонкою жирних кислот утворюється госиполова смола [15]. За складом, структурою та властивостями госипол належить до поліфенолів, має властивості високоефективного антиоксиданту, універсального стабілізатора комплексної дії та чинить пластифікуючий і модифікуючий вплив на поверхню тертя [15]. Однак, незважаючи на високі змащувальні властивості, використання госиполу як змащувальної добавки ускладнене через його високу в'язкість при температурах 283 К і нижче. Розрідження шляхом введення до складу нафтопродуктів не набуло поширення через їх дефіцит [15–17].

При бурінні свердловин, починаючи з 70-х років, як змащувальні добавки для бурових розчинів використовують реагенти на основі гідрофобізуючої кремнійорганічної рідини (мононатрієві солі етилметилсінантріолу) ГКЖ-10, ГКЖ-11 [19–20].

Присутність у буровому розчині 0,6–0,8% ГКЖ-10 дає такий самий змащувальний ефект, як додавання 20% нафти. За уточненими даними А.К. Самотоя, який проводив дослідження з використанням математичної теорії планування експерименту, оптимальний вміст ГКЖ-10 у буровому розчині відповідає лише 6–8% нафти. Ним також доведена доцільність обробки бурового розчину змащувальною композицією, що складається з 6–8% нафти і 1% ГКЖ-10.

Покращення змащувальних властивостей бурових розчинів досягається введенням у буровий розчин спеціальних реагентів – поверхнево-активних речовин (ПАР). Згідно з дослідженнями П.А. Ребиндера, ПАР, адсорбуючись на твердих поверхнях, створюють орієнтовані молекулярні шари, які мають певну механічну міцність та змінюють енергетичні характеристики цих поверхонь [1–5].

Як змащувальні добавки використовують головним чином ПАР аніоноактивні – різні алкіларилсульфонати (сульфонол, сульфонатрієва сіль-СНС, КЧНР та інші), неіоногенні — поліоксиетильовані алкілфеноли (ОП-10, шкопау, превоцел тощо). Серед алкіларилсульфонатів найпоширеніші сульфоноли різних вид. Водночас дослідження показали, що в умовах високої напруженості сульфонол сприяє підвищенню швидкості зносу сталі, а застосування сульфонолу в мінералізованих водах призводить до утворення пластивчастих осадів [21].

Відомо, що більшість ПАР через дифільну природу будови молекул викликають сильне спінення промивних рідин, що різко погіршує працездатність насосів, гідравлічних забійних двигунів, але найважливіше – може спричинити аварійну ситуацію через втрату щільності бурового розчину. Іншою серйозною проблемою є схильність до висолювання низькомолекулярних аніоноактивних ПАР типу алкілсульфонатів, алкіларилсульфонатів та

високкомолекулярних ПАР типу акрилових полімерів [21].

Вимогам солестійкості відповідають неіоногенні сполуки, проте вони менш ефективні за іоногенні ПАР для покращення змащувальної дії бурових розчинів [21].

Приблизно до 1995 року, коли почалося інтенсивне буріння горизонтальних свердловин великої протяжності та бічних стовбурів, ставлення до змащувальних добавок змінилося. Ускладнення геометрії стовбура та буріння свердловин у складних гірничо-геологічних умовах посилили вимоги до змащувальних добавок, що викликало потребу у проведенні спеціальних досліджень для розробки нових, більш ефективних змащувальних добавок [1–2].

Почалося широке використання не лише товарних продуктів (як допоміжних речовин), а й спеціально розроблених реагентів основного призначення як змащувальних добавок.

Дослідження багатьох авторів дозволяють розширити уявлення про механізм змащувальної дії на межі з металевою поверхнею, визначити групи найбільш перспективних змащувальних складів, переважно хемосорбційної дії [14].

Як змащувальні добавки для бурових розчинів досліджувалися суміші синтетичних вищих спиртів з різним вмістом атомів вуглецю в молекулах [14]. Найвищими протизносними та змащувальними властивостями володіє суміш спиртів із вмістом у молекулах 10–12 атомів вуглецю.

Однак слід зазначити, що зі збільшенням вмісту атомів вуглецю у молекулах спирту його розчинність у воді погіршується, щільність бурового розчину знижується на 3% (при концентрації ТС 10 1%). Крім того, змащувальний шар, створюваний сумішшю вищих синтетичних спиртів, не витримує високих контактних навантажень [22].

Широке застосування при бурінні та завершенні свердловин полігліколеві бурові розчини, присутність у яких полігліколю з класу багатоатомних спиртів забезпечує покращення змащувальних, інгібуючих, поверхнево-активних властивостей [22–23]. Використання високомалекулярного поліетиленгліколю як флокулянту надколоїдних часток дозволило отримати недиспергуючі бурові розчини нового типу з покращеними інгібуючими та змащувальними властивостями. Ефективність застосування поліалкіленгліколів зростає з підвищенням кількості кінцевих гідроксильних груп у їхніх молекулах. Розгалужені ПАР, маючи значний запас структури, характеризуються високою технологічною смістю, що зумовлює їхнє успішне використання у різних галузях буріння [22].

Останніми роками було запропоновано низку нових змащувальних добавок на основі природної сировини [1–5, 22].

Найбільш перспективними та універсальними змащувальними добавками до бурових розчинів є хімічні сполуки на основі насичених і ненасичених

карбонових (жирних) кислот або їх мила [1–5]. Ефективність таких змащувальних добавок обумовлена утворенням на металевих поверхнях міцних в'язкопластичних хемосорбційних плівок органометалевих водонерозчинних мил, що мають високу адгезійну і когезійну здатності. Такі плівки забезпечують надійний захист металу від зношування в умовах граничного тертя та низький опір тангенційному переміщенню одна відносно одної. Менш ефективними є омилені продукти (олеат натрію, окислений петролатум, милонафт тощо), що пов'язано, на думку Ф. Бодуена, з їхньою хорошою водорозчинністю, яка сприяє швидкому змиванню плівки з поверхні тертя.

Підвищеними змащувальними властивостями володіють водні середовища з добавками високомолекулярних карбонових кислот, а також деяких речовин, активним компонентом яких є високомолекулярні карбонові кислоти та їх похідні [4–5]. Дослідження показали, що багато змащувальних добавок знижують коефіцієнт тертя у водному середовищі, деякі добавки знижують його (хоча й меншою мірою) у прісному бентонітовому буровому розчині, і тільки жирні кислоти, сульфатовані жирні кислоти та суміш тригліцеридів і спиртів знижують тертя як у прісних, так і в мінералізованих бурових розчинах. Останні добавки, крім того, ефективні й для бурових розчинів на морській воді.

Використання жирних кислот як змащувальних добавок обмежене через їх дефіцитність і високу вартість. Тому як джерело жирних кислот використовуються промислові відходи — синтетичні жирні кислоти (середні та вищі фракції СЖК) та їх кубові залишки, соапстоки, госиполові смоли, гудрони жирової промисловості, відходи гліцеринового виробництва, талове масло, що отримується при сульфатному способі виробництва целюлози тощо [5].

Оскільки ефективність змащувальних добавок на основі карбонових кислот підвищується зі збільшенням довжини вуглеводневих ланцюгів і вмісту атомів вуглецю, як основу багатьох відомих змащувальних речовин рекомендовано застосовувати синтетичні жирні кислоти або їх кубові залишки фракції C20-25 [1–5].

Окрім зазначених вище, запропонувалися змащувальні добавки до бурових розчинів на основі синтетичних жирних кислот, оброблених нижчими одноатомними спиртами або олігомерними поліетиленгліколями чи їх сумішами, кубовими залишками виробництва бутилових спиртів, поліалкіленгліколем [22].

Для покращення змащувальної здатності бурового розчину рекомендовано використовувати кубові залишки (КО), які є відходами виробництва синтетичних жирних кислот у процесі їх отримання з нафти шляхом окислення парафінових вуглеводнів.

Досвід промислового застосування в якості змащувальної добавки до бурових розчинів сирих талових масел показав, що вони характеризуються

низькими змащувальними властивостями через погану емульгованість у водних середовищах та низьку технологічність, зумовлену загустінням при температурі -5 – 10°C [2].

Роботи показали, що для отримання змащувальної добавки комплексної протизносної та стабілізуючої дії можна використовувати головну фракцію від ректифікації талового масла – легке талове масло.

Порівняльні випробування змащувальних речовин [23] показали, що при значних навантаженнях ефективність застосування імпортованих змащувальних засобів (Bit Lube - США, Madoil - Японія та ін.) у два-три рази нижча, ніж кубових залишків жирних кислот [55].

При бурінні нафтових і газових свердловин в Угорщині, колишній Чехословаччині, Польщі, Болгарії та Німеччині в якості основи або компонентів змащувальних добавок використовують талове масло, олеїн, касторове масло; вищі жирні та смоляні кислоти або їх мила; сульфатовані рослинні жири; емульговані рослинні жири та гліцериди вищих жирних кислот і їх хлорні похідні; алкілбензолсульфонати [13, 23].

Незважаючи на здаване різноманіття та велику кількість змащувальних засобів, які пропонуються до використання вітчизняними та зарубіжними виробниками, вони незначно відрізняються за своїми експлуатаційними характеристиками і є схожими за своєю природою.

У зв'язку з цим, практичне буріння все ще потребує змащувальних добавок більш високого рівня, які здатні виконувати свої функції в широкому діапазоні температур, солевих та інших агресивних факторів. Разом з тим, змащувальна добавка, перебуваючи в системі бурового розчину, не повинна бути індиферентною, а повинна сприяти поліпшенню загальних технологічних та спеціальних показників бурового розчину, тобто бути поліфункціональною за своїм характером.

Таким чином, проблема створення високоефективної змащувальної добавки нового покоління, що ґрунтується не на традиційному підході, є на сьогодні однією з актуальних у сучасній практиці буріння.

Мета роботи: розробка нової екологічно безпечної змащувальної добавки до промивальних рідин з покращеними трибологічними характеристиками, яка б забезпечувала безаварійну проводку стовбуру нафтогазової свердловини, у т.ч. і під час розкриття порід, що включають питні і потенційно питні горизонти підземних вод.

Матеріали та методи дослідження

Для проведення лабораторних досліджень з визначення змащувальних властивостей було приготовано два типи моделей промивальних рідин з наступними складом і характеристиками (табл. 1):

- **модель №1** – склад: 10% мас. бентоніту, 5% мас. KCl, 2% мас. CaSO_4 , 5% мас. лігносульфонату, 0,7% мас. КМЦ, 25% мас. BaSO_4 , вода – решта.

- модель №2 – склад: 18% мас. бентоніту, 5% NaCl, 10% мас. лігносульфонату, 0,5% мас. КМЦ, 30% мас. BaSO₄, вода – решта.

Таблиця 1

Показники моделей промивальних рідин

Показники промивальної рідини	Модель 1 бурового розчину	Модель 2 бурового розчину
питома вага (γ), г/см ³	1,34	1,36
в'язкість умовна (τ), с	11	20
статичне напруження зсуву (CHЗ), дПа	3/10	35/49
фільтрація (Ф), см ³ /30хв	7	6
товщина кірки (δ), мм	3	2
коефіцієнт тертя кірки (КТК)	> 0,5	0,46
коефіцієнт адгезії кірки (K_{np})	72	61
коефіцієнт ковзання на МТП ($K_{МТП}$)	> 0,3	>0,3

Були придбані матеріали: суміш виділених кислот ріпакової олії, гідроване касторове масло, осіркована талова олія, гідроксистеаринова кислота, поліетиленгліколь різної молекулярної маси, енпосан-К, гідрофузи різних олійноекстракційних підприємств України та інші хімреагенти для складання рецептур змащувальних добавок. Виконані лабораторні роботи з визначення характеристик, фізико-хімічних властивостей придбаних матеріалів.

У процесі лабораторних досліджень наявної сировини і матеріалів було визначено, що найкращі властивості по змащувальній здатності, термостійкості та солестійкості мають композиції на основі алкіламініх солей суміші виділених жирних кислот рослинних олій і талової олії з добавками хімічних реагентів, що поліпшують емульгацію, протипінну дію, протидепресантні низькотемпературні характеристики [59].

Після попередньої апробації було виділено три композиції, які умовно позначили – «Бурол – 1», «Бурол – 2», «Бурол – 3».

Випробувальні концентрації змащувальних добавок становили % об. до об'єму модельної

промивальної рідини – 0,5; 1,0; 1,5 [59]. Температура випробувань – 20 °С $\pm$ 2 °С і 90 °С $\pm$ 5 °С [59].

Для визначення параметрів промивальної рідини використовувалося наступне лабораторне обладнання [59]:

- питома вага – ваги важільні ВРП-1;
- в'язкість умовна – віскозиметр польовий СПВ-5;
- статичне напруження зсуву – СНС-2;
- фільтрація – ВМ-6;
- КТК – КТК-2М;
- K_{np} – ПКП-1М;
- $K_{МТП}$ – машина тертя польова МТП.

Методики виконання вимірювань, які застосовувалися під час лабораторних досліджень, викладені в РД 41-5804046-91.

Результати досліджень

Виконані дослідження з розробки ефективних рецептур змащувальних добавок та лабораторні дослідження з оцінки їх технологічних властивостей на типових моделях промивальних рідин з високими фрикційними властивостями.

При складанні дослідних рецептур змащувальних добавок керувалися такими критеріями:

- при виготовленні змащувальних добавок не повинні утворюватися сполуки більше IV класу небезпечності з невизначеними токсикологічними показниками;
- рецептури повинні бути сумісними з тими типами промивальних рідин, які на сьогодні найбільше поширені при спорудженні нафтогазових свердловин в Україні;
- під час застосування в будь-яку пору року змащувальні добавки не повинні втрачати свої властивості, а в зимовий період мають зберігати рідинний стан до температури навколишнього середовища не менше – (мінус) 10 °С;
- не викликати корозії бурильного інструменту;
- забезпечувати надійну змащувальну дію при вибійних температурах до 100 °С;
- не утворювати в циркуляційній системі бурової установки і системі накопичення відходів буріння нерозчинних поверхневих плівок.

Таблиця 2

Результати лабораторних випробувань змащувальної композиції «Бурол-2» (t випробувань – 20 °С)

Найменування параметру	Один. виміру	№ моделі промивальної рідини					
		№ 1			№ 2		
		конц. доб. «Бурол-2», % об.			конц. доб. «Бурол-2», % об.		
		0,5	1,0	1,5	0,5	1,0	1,5
γ	г/см ³	1,34	1,32	1,32	1,36	1,35	1,35
τ	сек.	11	10	9	17	16	16
CHЗ	дПа	4/14	5/13	6/11	33/49	29/43	27/38
Ф	см ³ /30хв	8	8	8	5	5	5
δ	мм	3,0	2,5	2,5	2,0	2,0	2,0
КТК	–	0,25	0,19	0,14	0,32	0,20	0,13
K_{np}	–	14	16	7	22	13	9
$K_{МТП}$	–	0,12	0,10	0,10	0,15	0,11	0,10

Таблиця 3

Результати лабораторних випробувань змащувальної композиції «Бурол-2» (t випробувань – 90 °C)

Найменування параметру	Один. виміру	№ моделі промивальної рідини					
		№ 1			№ 2		
		конц. Доб. «Бурол-2», % об.			конц. доб. «Бурол-2», % об.		
		0,5	1,0	1,5	0,5	1,0	1,5
γ	г/см ³	1,32	1,31	1,31	1,34	1,33	1,33
τ	сек.	11	11	11	24	20	18
CHЗ	дПа	11/18	13/21	12/19	31/52	33/46	24/32
Ф	см ³ /30хв	10	10	10	8	8	8
δ	мм	3,0	3,0	3,0	2,5	2,5	2,5
КТК	–	0,28	0,20	0,15	0,36	0,22	0,19
K_{np}	–	19	17	9	26	16	11
$K_{mтп}$	–	0,14	0,12	0,12	0,17	0,14	0,12

У результаті виконаних досліджень було встановлено, що композиція під умовним позначенням «Бурол-2» виявилася найбільш ефективною з точки зору її впливу на поліпшення змащувальних властивостей промивальної рідини. Нижче в таблицях 2 та 3 наведені результати лабораторних випробувань змащувальної композиції «Бурол-2».

Із результатів, наведених в таблицях 2 та 3 слідує, що змащувальна добавка «Бурол-2» в межах досліджених концентрацій ефективно впливає на трибологічні характеристики промивальної рідини. Вже при додаванні 0,5% об. значно знижуються коефіцієнти тертя КТК і $K_{mтп}$, а адгезійні властивості досягають регламентованих значень ($K_{np} < 30$).

Оптимальною добавкою до модельних промивальних рідин цього типу можна вважати – 1,0 % об. При цьому показники, що характеризують змащувальні властивості промивальної рідини, відповідають нормальним безаварійним умовам промивки свердловин.

Таблиця 4

Результати досліджень змащувальних добавок до промивальних рідин (t випробувань – 90 °C)

№ з/п	Тип змащувальної добавки	Найменування параметру		
		КТК	K_{np}	$K_{mтп}$
1.	Модель промив. рідини № 1	> 0,5	72	> 0,3
2.	Модель промив. рідини № 2	0,46	61	> 0,3
3.	№ ₁ + 7,0 % об. нафта	0,29	32	0,16
4.	№ ₂ + 7,0 % об. нафта	0,28	26	0,14
5.	№ ₁ + 5,0 % об. кофос	0,34	35	0,23
6.	№ ₂ + 5,0 % об. кофос	0,37	41	0,22
7.	№ ₁ + 2,0 % об. лабрикол	0,27	24	0,20
8.	№ ₂ + 2,0 % об. лабрикол	0,23	26	0,24
9.	№ ₁ + 2,0 % об. савенол	0,26	22	0,17
10.	№ ₂ + 2,0 % об. савенол	0,23	25	0,16
11.	№ ₁ + 1,0 % об. «Бурол-2»	0,20	17	0,12
12.	№ ₂ + 1,0 % об. «Бурол-2»	0,22	16	0,14

Температура мало впливає на результати обробки в інтервалі 20 ÷ 90 °C. Також були проведені порівняльні випробування розробленої композиції «Бурол-2» з іншими змащувальними добавками. Результати порівняльних випробувань наведені в таблиці 4.

Результати досліджень, викладених в табл. 4, свідчать, що змащувальні властивості модельних промивних рідин мають кращі показники при їх обробці 1,0 % об. розробленою композицією «Бурол-2» порівняно з іншими змащувальними добавками, що використовуються вітчизняними буровими підприємствами.

Розроблена композиція складається з екологічно безпечних компонентів на основі алкіламінічних солей суміші виділених жирних кислот рослинних олій і талової олії з добавками хімічних реагентів, що поліпшують емульгацію, протипінну дію, протидепресантні низькотемпературні характеристики.

За агрегатним станом змащувальна добавка характеризується як рідина світло-бежевого кольору із слабким ароматичним запахом, густина – 1030 кг/м³, рН – 9-10, розчинність – легко утворює суспензію з водою, не летка - парів в повітрі не утворює. Повітря робочої зони при використанні змащувальної добавки не забруднюється. Обробка промивальної рідини проводиться протягом циклу, безпосереднім введенням в промивальну рідину. Згідно з розрахунком індексу небезпеки розроблена змащувальна добавка відноситься до IV класу небезпеки (речовини малобезпечні).

Висновки

1. Визначено, що найкращі властивості по змащувальній здатності, термостійкості та солестійкості мають композиції на основі алкіламінічних солей суміші виділених жирних кислот рослинних олій і талової олії з добавками хімічних реагентів, що поліпшують емульгацію, протипінну дію, протидепресантні низькотемпературні характеристики.

2. У результаті лабораторних досліджень встановлено, що композиція «Бурол-2» найбільш

ефективно впливає на трибологічні характеристики промивальної рідини. Вже при додаванні 0,5% об. значно знижуються коефіцієнти тертя КТК і $K_{\text{МТП}}$, а адгезійні властивості досягають регламентованих значень ($K_{\text{пр}} < 30$). Оптимальною добавкою до модельних промивальних рідин цього типу можна вважати – 1,0 % об.

3. Порівняльні випробування розробленої композиції «Бурол-2» з іншими змащувальними добавками свідчать, що змащувальні властивості модельних промивальних рідин мають кращі показники при їх обробці 1,0 % об. розробленою композицією «Бурол-2» порівняно з іншими змащувальними добавками, що використовуються вітчизняними буровими підприємствами.

Список літератури

1. Дмитренко В.І., Дяченко Ю.Г. Підвищення змащувальних властивостей водноглинистих бурових розчинів під час похило-скерованого та горизонтального буріння. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Сер. Хімія, хімічна технологія та екологія*. 2024. № 1 (11). С. 44–56. <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2024.01.06>
2. Dmytrenko V., Diachenko Y. The impact assessment of plant oils on unctuousity of drilling fluids. *Technology audit and production reserves*. 2021. № 2/3(58). С. 25–30. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2021.229652>
3. Al-Hameedi A. T., Alkinani H. H., Dunn-Norman S., Al-Alwani A. M., Alshammari F. A., Hussien Albazzaz W. H., Alkhamis M. M., Alashwak F. N., Mutar A. R. Insights into the application of new eco-friendly drilling fluid additive to improve the fluid properties in water-based drilling fluid systems. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2019, vol. 183, pp. 106–424. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106424>
4. Бакулін Є.М., Драганчук О.Т., Процишин В.Т. Змащувальні добавки та їх вплив на функціональні властивості бурових рідин. *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*. 2011. № 4(41). С. 101–106.
5. Бакулін Є.М. Екологічні аспекти виробництва та застосування змащувальних добавок до бурових рідин. *Науковий вісник ІФНТУНГ*. 2013. № 1(34). С. 69–72.
6. Humood M., Ghamary M.H., Lan P., Iaccino L.L., Bao X., Polycarpou A.A. Influence of additives on the friction and wear reduction of oil-based drilling fluid. *An International Journal on the Science and Technology of Friction, Lubrication and Wear*. 2019, vol. 422–423, pp. 151–160. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.028>
7. Sönmmez A., Kök V. M., Özel R. Performance analysis of drilling fluid liquid lubricants. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2013, vol. 108, pp. 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.06.002>
8. Jiaxue Li, Yao Ma, Jie Sun, Xiaoyan Li, Wenjun Lu, Jia Bi Using aged oil to produce drilling-fluid lubricants. *Geoenergy Science and Engineering*. 2024, vol. 234, pp. 212635. <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2024.212635>
9. Zhang Y., Liu Y. Research on Applying Elastic Graphite to Drilling Fluid. *Natural Gas Industry*. 2003, vol. 23, pp. 42–44.
10. Quande Wang, Michal Slaný, Xuefan Gu, Zhipeng Miao, Weichao Du, Jie Zhang, Chen Gang Lubricity and Rheological Properties of Highly Dispersed Graphite in Clay-Water-Based Drilling Fluids. *Materials*. 2022, vol. 15(3), pp. 1083. <https://doi.org/10.3390/ma15031083>
11. Lee H., Lee H.-B.-R., Kwon S., Salmeron M., Park J.Y. Internal and External Atomic Steps in Graphite Exhibit Dramatically Different Physical and Chemical Properties. *ACS Nano*. 2015, vol. 9, № 4, pp. 3814–3819. <https://doi.org/10.1021/nn506755p>
12. Motozuka S., Sato H., Muramatsu Y., Morinaga M. Interfacial effect between graphite and iron substrate on basal plane orientation and lubricity of graphite. *Tribology International*. 2020, vol. 151, pp. 106455. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106455>

13. Bahari, A., Lewis, R. and Slatter, T. Friction and wear phenomena of vegetable oil based lubricants with additives at severe sliding wear conditions. *Tribology Transactions*. 2017, vol. 61, № 2, pp. 207–219. <https://doi.org/10.1080/10402004.2017.1290858>

14. Xiangyang Zhaoa, Daqi Lia, Heming Zhua, Jingyuan Mab and Yuxiu An Advanced developments in environmentally friendly lubricants for water-based drilling fluid: a review. *RSC Advances*. 2022, № 35, pp. 22853–22868. <https://doi.org/10.1039/D2RA03888A>

15. Kobilov N. S. Development of effective lubricants for drilling fluids. *The Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*. 2024, vol. 24, № 1–2, pp. 90–93. doi:10.29013/AJT-24-1.2-90-93

16. Kobilov N., Kamolova Z., Shukurov A., Xushnazarov S., Sulaymonov I., Xalimov A., Abdurakhmonova N. Development of New Composite Chemical Reagents and Their Implementation. *International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology*. 2021, vol. 8, № 1, pp. 16453–16457.

17. Negmatova, K. S., Negmatov, S. S., Salimsakov, Y. A., Rakhimov, H. Y., Negmatov, J. N., Isakov, S. S., Negmatova, M. I. Structure and properties of viscous gossypol resin powder. In *AIP Conference Proceedings* (2012, July, American Institute of Physics). 2012, vol. 1459, № 1, pp. 300–302.

18. Tao Xiang, Cypress, Remy Azrai Water-based mud lubricant using fatty acid polyamine salts and fatty. Patent Application Publication US, №: US 2011/0036579 A1, 2011. <https://patentimages.storage.googleapis.com/30/d5/ba/b0eeb94bd1f233/US20110036579A1.pdf>

19. Вдовиченко А. И. Экологические аспекты повышения эффективности геологоразведочного бурения. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения*. 2007. Вип. 10. С. 24–29.

20. Dina Kania, Robiah Yunus, Rozita Omar, Suraya Abdul Rashid, Badrul Mohamed Jan, Akmal Aulia Lubricity performance of non-ionic surfactants in high-solid drilling fluids: A perspective from quantum chemical calculations and filtration properties. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2021, vol. 207, pp. 109162. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109162>

21. Fu-chang You, Shu-sheng Zhou, Dian Ke, Yue Huang Effect of a Novel Lubricant Embedded with Alcohol Ether, Amide and Amine Motifs for Silicate Drilling Fluid on Bit Balling and Lubrication: an Experimental Study. *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2022, vol. 47(2), pp. 11879–11886. doi:10.1007/s13369-022-06730-8

22. Dina Kania, Robiah Yunus, Rozita Omar, Suraya Abdul Rashid, Badrul Mohamad Jan A review of biolubricants in drilling fluids: Recent research, performance, and applications. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2015, vol. 135, pp. 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.09.021>

References (transliterated)

1. Dmytrenko V.I., Diachenko Yu.H. Pidvyshchennia zmaschchuvannykh vlastyvoستي vodnohlynystykh burovykh rozchyniv pid chas pokhylo-skerovanoho ta horyzontalnoho burinnia. *Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu «KhPI»*. Ser. Khimiia, khimichna tekhnolohiia ta ekolohiia. 2024. № 1 (11). S. 44–56. <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2024.01.06>
2. Dmytrenko V., Diachenko Y. The impact assessment of plant oils on unctuousity of drilling fluids. *Technology audit and production reserves*. 2021. № 2/3(58). С. 25–30. <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2021.229652>
3. Al-Hameedi A. T., Alkinani H. H., Dunn-Norman S., Al-Alwani A. M., Alshammari F. A., Hussien Albazzaz W. H., Alkhamis M. M., Alashwak F. N., Mutar A. R. Insights into the application of new eco-friendly drilling fluid additive to improve the fluid properties in water-based drilling fluid systems. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2019, vol. 183, pp. 106–424. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106424>
4. Бакулін Є.М., Драганчук О.Т., Процишин В.Т. Змащувальні добавки та їх вплив на функціональні властивості бурових рідин. *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*. 2011. № 4(41). С. 101–106.

5. Бакулін Є.М. Екологічні аспекти виробництва та застосування змащувальних добавок до бурових рідин. *Науковий вісник ІФНТУНГ*. 2013. № 1(34). С. 69–72.
6. Humood M., Ghamary M.H., Lan P., Iaccino L.L., Bao X., Polycarpou A.A. Influence of additives on the friction and wear reduction of oil-based drilling fluid. *An International Journal on the Science and Technology of Friction, Lubrication and Wear*. 2019. vol. 422-423, pp. 151–160. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.028>.
7. Sönmez A., Kök V. M., Özel R. Performance analysis of drilling fluid liquid lubricants. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2013, vol. 108, pp 64-73. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.06.002>.
8. Jiaxue Li, Yao Ma, Jie Sun, Xiaoyan Li, Wenjun Lu, Jia Bi Using aged oil to produce drilling-fluid lubricants. *Geoenergy Science and Engineering*. 2024, vol. 234, pp. 212635. <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2024.212635>.
9. Zhang Y., Liu Y. Research on Applying Elastic Graphite to Drilling Fluid. *Natural Gas Industry*. 2003, vol. 23, pp. 42-44.
10. Quande Wang, Michal Slany, Xuefan Gu, Zhipeng Miao, Weichao Du, Jie Zhang, Chen Gang Lubricity and Rheological Properties of Highly Dispersed Graphite in Clay-Water-Based Drilling Fluids. *Materials*. 2022, vol. 15(3), pp. 1083. <https://doi.org/10.3390/ma15031083>.
11. Lee H., Lee H.-B.-R., Kwon S., Salmeron M., Park J.Y. Internal and External Atomic Steps in Graphite Exhibit Dramatically Different Physical and Chemical Properties. *ACS Nano*. 2015, vol. 9, № 4, pp. 3814–3819. <https://doi.org/10.1021/nn506755p>.
12. Motozuka S., Sato H., Muramatsu Y., Morinaga M. Interfacial effect between graphite and iron substrate on basal plane orientation and lubricity of graphite. *Tribology International*. 2020, vol. 151, pp. 106455. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106455>.
13. Bahari, A., Lewis, R. and Slatter, T. Friction and wear phenomena of vegetable oil based lubricants with additives at severe sliding wear conditions. *Tribology Transactions*. 2017, vol. 61, № 2, pp. 207–219. <https://doi.org/10.1080/10402004.2017.1290858>.
14. Xiangyang Zhaoa, Daqi Lia, Heming Zhua, Jingyuan Mab and Yuxiu An Advanced developments in environmentally friendly lubricants for water-based drilling fluid: a review. *RSC Advances*. 2022, № 35, pp. 22853–22868. <https://doi.org/10.1039/D2RA03888A>.
15. Kobilov N. S. Development of effective lubricants for drilling fluids. *The Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*. 2024, vol. 24, № 1–2, pp. 90-93. doi:[10.29013/AJT-24-1.2-90-93](https://doi.org/10.29013/AJT-24-1.2-90-93)
16. Kobilov N., Kamolova Z., Shukurov A., Xushnazarov S., Sulaymonov I., Xalimov A., Abdurakhmonova N. Development of New Composite Chemical Reagents and Their Implementation. *International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology*. 2021, vol. 8, № 1, pp. 16453–16457.
17. Negmatova, K. S., Negmatov, S. S., Salimsakov, Y. A., Rakhimov, H. Y., Negmatov, J. N., Isakov, S. S., Negmatova, M. I. Structure and properties of viscous gossypol resin powder. In *AIP Conference Proceedings* (2012, July, American Institute of Physics). 2012, vol. 1459, № 1, pp. 300–302.
18. Tao Xiang, Cypress, Remy Azrai Water-based mud lubricant using fatty acid polyamine salts and fatty. Patent Application Publication US, №: US 2011/0036579 A1, 2011. <https://patentimages.storage.googleapis.com/30/d5/ba/b0eeb94bd1f233/US20110036579A1.pdf>
19. Vdovichenko A. I. Ekologicheskie aspekti povisheniya effektivnosti geologorazvedochnogo bureniya. Porodorazrushayushchii i metaloobrabativayushchii instrument – tekhnika i tekhnologiya yego izgotovleniya i primeneniya. 2007. Vip. 10. pp. 24–29.
20. Dina Kania, Robiah Yunus, Rozita Omar, Suraya Abdul Rashid, Badrul Mohamed Jan, Akmal Aulia Lubricity performance of non-ionic surfactants in high-solid drilling fluids: A perspective from quantum chemical calculations and filtration properties. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2021, vol. 207, pp. 109162. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109162>
21. Fu-chang You, Shu-sheng Zhou, Dian Ke, Yue Huang Effect of a Novel Lubricant Embedded with Alcohol Ether, Amide and Amine Motifs for Silicate Drilling Fluid on Bit Balling and Lubrication: an Experimental Study. *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2022, vol. 47(2), pp. 11879–11886. <https://doi.org/10.1007/s13369-022-06730-8>
22. Dina Kania, Robiah Yunus, Rozita Omar, Suraya Abdul Rashid, Badrul Mohamad Jan A review of biolubricants in drilling fluids: Recent research, performance, and applications. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2015, vol. 135, pp. 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.09.021>

Відомості про авторів / About the Authors

Дмитренко Вікторія Іванівна (Dmytrenko Viktoriia) – кандидат технічних наук, доцент, в.о. завідувача кафедри нафтогазової інженерії та технологій, Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1678-2575>; e-mail: dmytr.v@gmail.com

Зезекало Іван Гаврилович (Zezekalo Ivan) – доктор технічних наук, професор, професор кафедри нафтогазової інженерії та технологій Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9962-6905>; e-mail: 2012nadra@gmail.com

Кроль Анатолій Петрович (Krol Anatolii) – аспірант кафедри нафтогазової інженерії та технологій, Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-3371-9527>; e-mail: tolikkrol111@gmail.com

О. В. САВВОВА, О. В. БАБИЧ, С. С. ФІРСОВ, М. М. ГОЖА, Т. Д. ПАНАЙОТОВА

ВИСОКОМІЦНІ СКЛОВОЛОКНА СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

В статті проаналізовано сучасний стан розробок скловолокна спеціального призначення та області застосування. Актуальність використання скловолокна для будівництва, автомобілебудування, аерокосмічної та автомобільної промисловості, вітрової енергетики, медицини пов'язана з комплексом унікальних експлуатаційних властивостей, легкості та екологічності. Визначено, що на сьогоднішній день для композитів спеціального призначення на основі скловолокна існує проблема залежності від постачання вартісного скловолокна зарубіжних виробників. На основі аналізу сучасних тенденцій на світовому ринку встановлено актуальність та необхідність одержання та використання вітчизняних високоміцних, легких, зі зниженою вартістю скловолокон та композитів на їх основі для аерокосмічної, ракетної, автомобільної промисловості, вітрової енергетики та медицини. Проаналізовано різні види перспективних високоміцних скловолокон та порівняно їх технічні характеристики. Визначені основні критерії для створення нових високоміцних наноструктурованих вітчизняних скловолокон для склопластиків при облицюванні корпусів ракетних двигунів та обґрунтовано вибір складу скла для одержання високоміцного скловолокна. Восстановлено, що проектування складів з урахуванням структурних показників (структурна міцність скломатеріалів (f_{Si}), координаційний стан алюмінію (Ψ_{Al}) та бору (Ψ_B), коефіцієнт прозорості (K_{np}), коефіцієнт кристалічності ($K_{кр}$), силікатний модуль (M_c), модуль кислотності (M_k), модуль в'язкості (M_v)) дозволить теоретично обґрунтувати вибір складів скловолокон схильних до наноструктурування в області температури розм'якшення, що сприятиме посиленню їх механічних та термічних властивостей шляхом формування самоорганізованої структури з наявністю нанокластерів, що є гомогенними зародками кристалічних фаз, які зміцнюють структуру скловолокна. Впровадження вітчизняних скловолокон з високими експлуатаційними характеристиками дозволить знизити імпортозалежність в даній галузі та сприяти підвищенню конкурентоздатності на світовому ринку.

Ключові слова: скловолокно; аноструктурування; структурні показники; проектування; авіаційна та ракетна промисловості

O. V. SAVVOVA, O. V. BABICH, S. S. FIRSOV, M. M. HOZHA, T. D. PANAYOTOVA

HIGH-STRENGTH SPECIAL-PURPOSE FIBERGLASS

The article analyzes the current state of development of special-purpose fiberglass and its application areas. The relevance of using fiberglass for construction, automotive, aerospace and automotive industries, wind energy, and medicine is associated with a complex of unique operational properties, lightness, and environmental friendliness. It is determined that today, for special-purpose composites based on fiberglass, there is a problem of dependence on the supply of high-value fiberglass from foreign manufacturers. Based on the analysis of current trends in the world market, the relevance and necessity of obtaining and using domestic high-strength, lightweight, low-cost fiberglass and composites based on them for the aerospace, rocket, and automotive industries, wind energy, and medicine are established. Various types of promising high-strength fiberglass are analyzed and their technical characteristics are compared. The main criteria for creating new high-strength nanostructured domestic glass fibers for fiberglass when facing rocket engine housings are determined and the choice of glass composition for obtaining high-strength glass fiber is justified. It is established that the design of compositions taking into account structural indicators (structural strength of glass materials (f_{Si}), coordination state of aluminum (Ψ_{Al}) and boron (Ψ_B), transparency coefficient (K_{tr}), crystallinity coefficient (K_{cr}), silicate Module (M_s), acidity modulus (M_a), viscosity modulus (M_v)) will allow theoretically justifying the choice of compositions of glass fibers prone to nanostructuring in the softening temperature region, which will contribute to the enhancement of their mechanical and thermal properties by forming a self-organized structure with the presence of nanoclusters, which are homogeneous nuclei of crystalline phases that strengthen the structure of glass fiber. The introduction of domestic fiberglass with high performance characteristics will reduce import dependence in this industry and help increase competitiveness in the global market.

Keywords: fiberglass; anostrecturing; structural parameters; design; aviation and rocket industry

Вступ. Зростаючий попит на скловолокно для будівництва, автомобілебудування, аерокосмічної та автомобільної промисловості, вітрової енергетики, медицини пов'язаний з комплексом унікальних експлуатаційних властивостей, легкості та екологічності. Дедалі більше уваги приділяється будівництву та розвитку інфраструктури в усьому світі: інтенсивне будівництво автомагістралей, доріг і розвиток промислового та житлового будівництва, що безперечно підвищує попит на використання скловолокна. А також необхідність у відновлюваних джерелах енергії, таких як енергія вітру, розширює можливості встановлення вітрових турбін використовуючи поліфункціональність скловолокна [1]. Ефективність застосування скловолокна в авіаційній техніці, автомобільній промисловості пов'язана з можливістю підвищення мобільності транспортного засобу при його застосуванні. В аерокосмічній промисловості, композити на основі скловолокна знаходять застосування в ракетах-носіях, сонячних батареях, ракетах-носіях, пасажирських літаках, бойових літаках тощо. Армовані скловолокном композити

мають багато переваг, а саме легкість, високу хімічну та вологостійкість, поглинання вібрації, простоту виготовлення, та низьку вартість виробництва [2].

Висока біологічна сумісність та нетоксичність дозволяє використовувати скловолокно при виробництві різних стоматологічних виробів, таких як зубні протези, ендодонтичні штифтові системи та ортодонтичні фіксатори [3]. Застосування скловолокон для створення мікроволоконистих пов'язок для лікування хронічних ран в умовах бойових дій дозволить зберегти життя, скоротити період реабілітації та пришвидшити одужання військового та цивільного населення [4].

Значна частка виробництва композитів на основі високоміцних волокон спрямована на створення матеріалів для локального та індивідуального бронювання техніки обладнання та захисту особового складу [5, 6].

Зважаючи на значну затребуваність матеріалів зі скловолокна зростають інвестиції в науково-дослідну діяльність та виробництво в даному напрямку, що прискорює зростання ринку скловолокна. Так,

розмір світового ринку скловолокна склав 30,90 мільярдів доларів США в 2025 році та, за прогнозами, сягне близько 54,27 мільярдів доларів США у 2034 році, що становить CAGR 6,46 % з 2025 по 2034 роки [7].

За видом скловолокна у 2024 році сегмент Е-скла (електротехнічне скловолокно), склав понад 66 % частки доходу. Зростання сегменту ринку Е-скла пояснюється його економічною ефективністю та широким використанням для загального застосування завдяки високому електроопору, економічності, високій міцності на розрив, жорсткості, хімічній стійкості. Очікується, що такі сегменти, як ECR- скло, H-скло та S-скло, прискорять ріст ринку протягом прогнозованого періоду [7]. Збільшення сегменту ринку таких скловолокна пояснюється поєднанням властивостей, таких як, стійкість до корозії, термо- та вологостійкість, високі ізоляційні характеристики, а також широким впровадженням у різних галузях промисловості, таких як аерокосмічна, автомобільна та приладобудівна галузі (рис.1) [8].

Сучасні тенденції на ринку аерокосмічного скловолокна включають:

1. розробку високотехнологічних складів скловолокна з високими міцносними властивостями зі зниженою вартістю та удосконалення композитів зі скловолокна з одночасно високою міцністю та низькою щільністю та високим рівнем екологічності;
2. впровадження автоматизації для виготовлення складних компонентів зі скловолокна для літаків з високим ступенем точності;
3. забезпечення багатофункціональності та інтегрованості структури скловолокна.



Рисунок 1 – Перспективні області застосування скловолокна

Характеристиками скловолокнистих тканин є високі механічні властивості при згинанні, міцність, питома щільність полімерних і сталевих полотен, ударостійкість, висока корозійна стійкість до хімічних та біологічних об'єктів [9].

Понад 90 % скловолокна виготовляється на основі Е-скла. Волокна спеціального призначення, які сьогодні мають комерційне значення на ринку, включають скловолокна з високою корозійною стійкістю (ECR-скло), високою міцністю (S-, R- та T-E-скло), з низькою діелектричною проникністю (D-скло), високоміцні волокна та чисті кремнеземні або кварцові волокна, які можна використовувати при дуже високих температурах [10–12].

Пріоритетні напрямки розвитку полімерних та скловолокна на сьогодні включають розробку та створення на їх основі шаруватих композитів для бронезахисту (рис. 2) [5, 13].

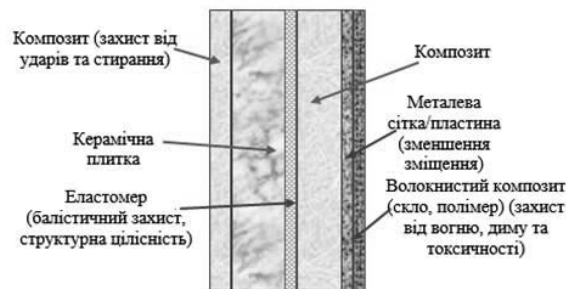


Рисунок 2 – Система бронезахисту на основі шаруватих композитів

Сьогодні відомі боросилікатні скловолокна виробництва компанії SCHOTT (Німеччина) та полімерні волокна на основі поліетилену надвисокої щільності (UHMWPE) (торгові назви Dyneema та Spectra), полібензобісоксалу (PBO), полібензобістіазолу (PBT), полібензенімідазолу (PBI), які спеціально призначені для балістичного захисту. Компанія DuPont розпочала комерціалізацію параарамідного волокна Kevlar®, як першого високоміцного ароматичного поліамідного волокна вже у 1971 році. Іншим волокном зі схожою хімічною структурою є Twaron®, яке виробляється компанією Akzo Nobel з кінця 1970-х років.

Значні відмінності між питомою міцністю та жорсткістю різних типів волокон пов'язані з їх значною різницею у значеннях щільності (г/см^3): Е-скло – 2,54-2,60; S-скло – 2,40-2,50; Кевлар 1,44-1,47; Dyneema і Spectra – 0,97; Вуглець 1,80-2,10 (рис. 3), що визначає очевидність використання UHMWPE Dyneema та Spectra для створення високоміцних та легких бронеелементів. Ефективність застосування скляних і арамідних волокон пов'язана зі значним поглинанням енергії, стійкістю до корозії, водостійкістю, термостійкістю та вогнестійкістю. Також важливим чинником є продуктивність, яка визначається витратами волокна, які класифікуються наступним чином: Е-скло (низькі); S-скло та арамідне волокно (середні); UHMWPE (термопластичний полімер) та вуглецеве волокно (високий). Також важливе значення має склад та технологія композитів на основі волокон, що також має важливе значення при оцінці вартості матеріалів [14, 15]. Інший розвиток скловолокна пов'язаний з сучасними засобами телекомунікацій, починаючи з 1970 р., коли компанія Corning inc. створила оптичні волокна з коефіцієнтом загасання < 20 дБ/км, на довжині хвилі 633 нм. Розвиток технології волоконної електроніки змінюється та вдосконалюється, включаючи модулятори, лазери, фізичні перетворювачі, приймачі. Волоконно-оптичні мережі зв'язку забезпечують нам надійний високопродуктивний зв'язок із зображеннями та онлайн-фільмами, телевізійними та комп'ютерними

мережами тощо. Волоконно-оптичні мережі є екологічними, оскільки сигнал, що поширюється всередині волокон не впливає на зміну клімату [16].

Екологічно чисті високопродуктивні скляні оптичні волокна SCHOTT встановлюють нові стандарти для освітлювальних волоконних оптоволокон з високоякісними скляними оптичними волокнами PURAVIS® [17].

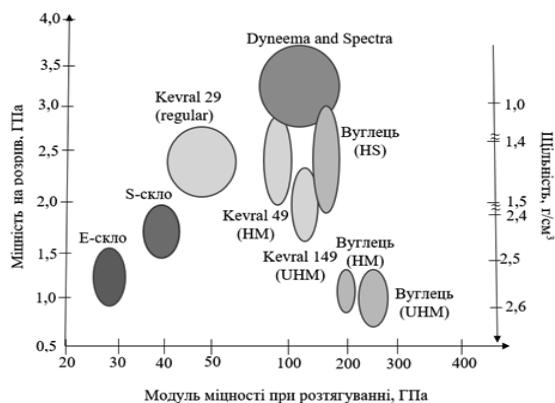


Рисунок 3 – Властивості різних видів скловолокон

Впровадження нанонауки та нанотехнології також є інструментами, які можуть вплинути на характеристики композитів на основі скловолокон. Додавання наноглини, вуглецевих нанотрубок або графену нанорозміру збільшує механічну міцність епоксидного композиту, армованого скловолоконном. Крім того, додавання наноглини також підвищує корозійну стійкість епоксидного композиту.

Економія ваги в транспортній та автомобільній промисловості є ще одним рішенням для зменшення споживання енергії, і тому композити, армовані скловолоконном, є найбільш перспективним рішенням. Композити, армовані скловолоконном, використовуються або для виготовлення лопаток вітрових турбін, або труб для водопровідних каналів, а також в автомобільній промисловості та транспорті.

Останнім часом ціна на композити з вуглецевого волокна (CF) знизилася, що робить їх більш привабливими для використання в багатьох сферах. CF є ідеальним вибором для аерокосмічної та оборонної галузей, оскільки вони забезпечують високу міцність, довговічність та стійкість. Традиційні металеві конструкції замінюються композитами з вуглецевого волокна в літаках завдяки їхній легкій та міцній конструкції. В оборонній промисловості CF також використовується в протиракетній обороні, наземній обороні та військовій морській обороні [18].

На сьогоднішній день для композитів спеціального призначення існує проблема залежності від постачання вартісного скловолоконна зарубіжних виробників. Саме розробка та застосування конкурентоздатних вітчизняних високоміцних, легких, зі зниженою вартістю скловолокон та композитів на їх основі дозволить знизити імпортозалежність в таких матеріалах для

аерокосмічної та автомобільної промисловості, віetroвої енергетики та медицини і вийти на світовий ринок.

Мета роботи. Метою роботи є аналіз перспективних високоміцних скловолокон та вибір основних критеріїв для створення нових високоміцних наноструктурованих вітчизняних скловолокон спеціального призначення

Для досягнення означеної мети були поставлені наступні завдання:

- вибір основних критеріїв при створенні нових високоміцних скловолокон для склопластиків при облицюванні корпусів ракетних двигунів;
- обґрунтування вибору складу скла для одержання високоміцного скловолоконна

Результати роботи та їх обговорення. За експлуатаційними властивостями високоміцні скловолоконна повинні мати низьку густину для зменшення ваги, високі міцнісні властивості, які включають здатність протистояти значним динамічним навантаженням за високого тиску, мати високу тріщиностійкість. Модуль пружності матеріалу має бути низьким для забезпечення гнучкості матеріалу, високу термічну стійкість при забезпеченні низького температурного коефіцієнту лінійного розширення, стійкість до хімічного та біологічного руйнування, значний електричний опір та здатність до радіопоглинання для маскування військової техніки. Високоміцне високотемпературне скловолоконно (HSHT) від MarkForged – це матеріал, спеціально розроблений для виготовлення міцних деталей для використання за високих температур (105 °C) (табл. 1) [8].

Таблиця 1 – Технічні характеристики високоміцних скловолокон

Властивості	Стандарт	HSHT	
Міцність на розрив (МПа)	Волокно: ASTM D3039	600	590
Міцності на розтягування (ГПа)	Волокно: ASTM D30309	21	21
Деформація розтягування за розриву (%)	Волокно: ASTM D3039	3,9	3,8
Міцність на вигин (МПа)	ASTM D790*	420	200
Модуль пружності за вигині (ГПа)	ASTM D790*	21	22
Деформація вигину за розриву (%)	ASTM D790*	2.2	1.1
Міцність на стискання (МПа)	ASTM D6641	192	140
Модуль стискання (ГПа)	ASTM D6641	21	21
Деформація стискання за розриву (%)	ASTM D6641	H/3	H/3
Температура прогину під навантаженням (°C)	ASTM D648 Метод B	150	105
Густина (г/см ³)	H/3	1,5	1,5

За літературними даними скловолоконна різного призначення синтезують на основі псевдопотрійної системи наведеній на рисунку 4.

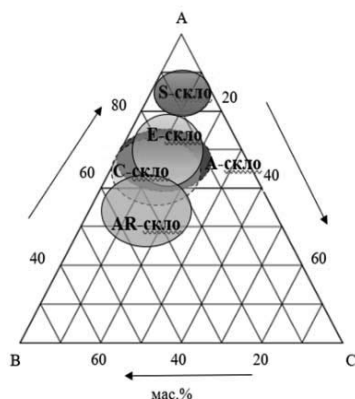
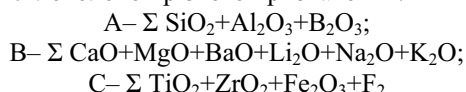


Рисунок 4 – Псевдопотрійна система складів скловолокон різного призначення:



Склад високоміцного скловолокна заснований на системі $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, яка модифікована натрію та калію оксидами для зниження в'язкості скла і бором, фосфором і ванадієм з метою наноструктурування та зниження поверхневого натягу скла. Утворення наноструктури в області температури розм'якшення при формуванні скловолокна дозволить підвищити його міцності властивості за рахунок формування нанокристалів високоміцних фаз без суттєвого впливу на технологічні властивості (в'язкість, поверхневий натяг). Забезпечення ступеня зв'язаності кремнекисневого каркасу та структурне положення алюмінію та бору в чотирикоординатному стані за киснем у структурі скла дозволить забезпечити його високу міцність.

Забезпечення відповідних значень коефіцієнтів кристалічності та прозорості ($K_{\text{кр.}} \geq 2,1$ та $K_{\text{кр.}} > 3,5$) дозволить сформувати наноструктуру скла в області низьких температур [19]. Однак дані показники повинні бути уточненими з урахуванням особливостей технології скловолокна. Важливими характеристиками структури мінеральних волокон є силікатний модуль (M_c) та модуль кислотності (M_K). Силікатний модуль визначає здатність шихти до склоутворення при цьому оптимальне значення знаходиться в межах 3,5–4,5. При збільшенні модуля кислотності від 12 до 16 і вище підвищується хімічна стійкість, механічна міцність скловолокна, а отже і його довговічність. Однак, зростання значення M_K через збільшення в шихті вмісту оксидів кремнію та алюмінію ускладнює її плавлення, підвищує в'язкість розплаву й у результаті призводить до зниження продуктивності плавильного агрегату або збільшення енергозатрат, тому крім модуля кислотності при виборі компонентів для виробництва волокон враховують модуль в'язкості щоб знизити енерговитрати на плавлення.

Проектування складів з урахуванням структурних показників (табл. 2) дозволить теоретично обґрунтувати вибір складів скловолокон схильних до наноструктурування в області температури розм'якшення, що сприятиме посиленню їх механічних та термічних властивостей шляхом формування самоорганізованої структури з наявністю нанокластерів, що є гомогенними зародками кристалічних фаз, які зміцнюють структуру скловолокна. Розробка вітчизняних складів високоміцних скловолокон дозволить забезпечити авіаційну та ракетну промисловості надійними високотехнологічними матеріалами та підвищити конкурентоздатність композиційних матеріалів на світовому ринку.

Таблиця 2 – Розрахункові формули для характеристики структури скла

Структурний показник	Розрахункова формула
Структурна міцність скломатеріалів (f_{Si})	$f_{\text{Si}} = \frac{\gamma \cdot \text{SiO}_2}{(\gamma \cdot \text{Me}_2\text{O} + \gamma \cdot \text{MeO} + 3\gamma \cdot \text{Me}_2\text{O}_3 + 2\gamma \cdot \text{MeO}_2 + 5\gamma \cdot \text{Me}_2\text{O}_5 + 2\gamma \cdot \text{SiO}_2)}$
Координаційний стан алюмінію (Ψ_{Al}) та бору (Ψ_{B})	$\Psi_{\text{Al}} = \frac{(\gamma \cdot \text{Me}_2\text{O} + \gamma \cdot \text{MeO})}{\gamma \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}; \quad \Psi_{\text{B}} = \frac{(\gamma \cdot \text{Me}_2\text{O} - \gamma \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)}{\gamma \cdot \text{B}_2\text{O}_3}$
Коефіцієнт прозорості ($K_{\text{пр.}}$)	$K_{\text{пр.}} = \frac{\sum \text{O}}{\sum \text{C}}, \text{ де } \sum \text{O} - \text{сума оксигену; } \sum \text{C} - \text{сума оксидів-склоутворювачів}$
Коефіцієнт кристалічності ($K_{\text{кр.}}$)	$K_{\text{кр.}} = \frac{\sum (r \cdot a)}{\sum (r \cdot b)},$ де r – значення напруги поля катіонів у кисневому зв'язку (за Дітцелем); a – число молей компоненту, який сприяє кристалізації; b – число молей компоненту, який сприяє склоутворенню
Силікатний модуль (M_c)	$M_c = \frac{\gamma \cdot \text{SiO}_2}{\gamma \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}$
Модуль кислотності (M_K)	$M_K = \frac{(\gamma \cdot \text{SiO}_2 + \gamma \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)}{(\gamma \cdot \text{CaO} + \gamma \cdot \text{MgO})}$

Модуль в'язкості (M_B)	$M_B = \frac{(\gamma \cdot \text{SiO}_2 + 2\gamma \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)}{(2\gamma \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + \gamma \cdot \text{FeO} + \gamma \cdot \text{CaO} + \gamma \cdot \text{MgO} + 2\gamma \cdot \text{Na}_2\text{O} + 2\gamma \cdot \text{K}_2\text{O})}$
----------------------------	--

γ – вміст оксидів у складі скла, мол. %.

Висновки. З урахуванням тенденцій на ринку аерокосмічної та ракетної галузей встановлено перспективність використання високоміцних полегшених скловолокон за рахунок поєднанням властивостей, таких як, стійкість до корозії, термо- та вологостійкість, високі ізоляційні характеристики. Встановлено, що проектування складів скловолокон з урахуванням структурних показників для прогнозування схильності до наноструктурування сприятиме зміцненню структури скловолокна, що поряд з низькою щільністю для зменшення ваги дозволить одержати вітчизняні полегшені зміцнені скловолокна для склопластиків при облицюванні корпусів ракетних двигунів. Робота виконується у рамках Державного Замовлення № 0125U001021

Список літератури

1. Patri M., Baran Samui A. Glass fibre composites for aerospace and other applications. In Woodhead Publishing in Materials. *Technical Organic and Inorganic Fibres from Natural Resources*. 2025. P. 795–834. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-15459-1.00021-8>
2. Săftoiu G.-V., Constantin C., Nicoară A.-I., Pelin G., Ficaï D., Ficaï A. Glass Fibre-Reinforced Composite Materials Used in the Aeronautical Transport Sector: A Critical Circular Economy Point of View. *Sustainability*. 2024. Vol.16. 4632. <https://doi.org/10.3390/su16114632>
3. Safwat E., Khater A., Gamal Abd-Elsatar A., Khater G.A. Glass fiber-reinforced composites in dentistry. *Bulletin of the National Research Centre*. 2021. Vol. 45. 190. <https://doi.org/10.1186/s42269-021-00650-7>
4. Савцова О. В., Бабіч О. В., Фесенко О. І., Тимошук М. І., Фірсов С.С. Перспективні напрямки розробки біоактивних скловолокон медичного застосування. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. 2024. № 2 (12). С. 81–87. <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2024.02.14>
5. Ali A., Adawiyah R., Rassiah K., Kuan Ng W., Arifin F., Othman F., Shauqi Hazin M., Faidzi M.K., Abdullah M.F., Megat Ahmad M.M.H. Ballistic impact properties of woven bamboo- woven E-glass- unsaturated polyester. *Defence Technology*. 2019. Vol. 15(3). P. 282–294. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2018.09.001>
6. Singh A., Wanhill R., Prasad N. Lightweight Ballistic Armours for Aero-Vehicle Protection. *Aerospace Materials and Material Technologies*. 2017. P. 541–557. https://doi.org/10.1007/978-981-10-2143-5_25
7. *Fiberglass Market Size, Share, and Trends 2025 to 2034*. URL: <https://www.precedenceresearch.com/fiberglass-market>
8. Rajak D.K., Wagh P.H., Linul E. Manufacturing Technologies of Carbon/Glass Fiber-Reinforced Polymer Composites and Their Properties: A Review. *Polymers*. 2021. Vol. 13 (21). 3721. <https://doi.org/10.3390/polym13213721>
9. Cameron N.M., Rapp C.F. Fiberglass. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. 2001. P. 3142–3146. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00558-1>

10. Cevahir A. Glass fibers. *Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites*. 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101871-2.00005-9>

11. E, R and D glass properties. Official company website «Vetrotex». URL: https://glassproperties.com/glasses/E_R_and_D_glass_properties.pdf

12. Prakash Srivastava J., Kumar, P. Introduction to Glass Fiber-Based Composites and Structures. Natural and Synthetic Fiber Reinforced Composites: Synthesis, Properties, and Applications. 2022 WILEY-VCH GmbH. 2022. P. 16. https://application.wiley-vch.de/books/sample/3527349308_c01.pdf

13. Ojoc G. G., Pirvu C., Sandu S., Deleanu L. Glass fibers for impact protection systems. A review. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019. Vol. 485. 012019. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/485/1/012019>

14. Gowayed Y. Types of fiber and fiber arrangement in fiber-reinforced polymer (FRP) composites. *Developments in Fiber-Reinforced Polymer (FRP) Composites for Civil - Engineering*. 2013. P. 3–17. <https://doi.org/10.1533/9780857098955.1.3>

15. Yavuz İ., Şimşir E., Şenol B. Investigation of mechanical behavior of glass fiber reinforced extruded polystyrene core material composites. *RSC Advances*. 2024. Vol. 14 (19). P. 13311–13320. <https://doi.org/10.1039/d4ra01740d>

16. Volotinen T. T., Bertil C. Development of Glass Optical Fibers 1970-2020, Providing Us the Digitalized Communication World Arvidsson. *Journal of Materials Science and Engineering*. 2023. A 13. P. 1–3. <https://doi.org/10.1039/d4ra01740d>

17. PURAVIS glass optical fibers. Official company website «PURAVIS». URL: <https://www.schott.com/en-gb/products/puravis-p1000353>

18. High-Strength, High-Temperature Fiberglass. Official company website «MarkForged». URL: <https://support.markforged.com/portal/s/article/High-Strength-High-Temperature-Fiberglass>

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

References (transliterated)

1. Patri M., Baran Samui A. Glass fibre composites for aerospace and other applications. In Woodhead Publishing in Materials. *Technical Organic and Inorganic Fibres from Natural Resources*. 2025, pp. 795–834. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-15459-1.00021-8>
2. Săftoiu G.-V., Constantin C., Nicoară A.-I., Pelin G., Ficaï D., Ficaï A. Glass Fibre-Reinforced Composite Materials Used in the Aeronautical Transport Sector: A Critical Circular Economy Point of View. *Sustainability*. 2024, Vol.16, 4632. <https://doi.org/10.3390/su16114632>
3. Safwat E., Khater A., Gamal Abd-Elsatar A., Khater G.A. Glass fiber-reinforced composites in dentistry. *Bulletin of the National Research Centre*. 2021, Vol. 45, 190. <https://doi.org/10.1186/s42269-021-00650-7>

4. Savvova O. V., Babich O. V., Fesenko O. I., Tymoshchuk M. I., Firsov S.S. Perspektyvni napriamky rozrobky bioaktyvnykh sklovolokon medychnoho zastosuvannya. [Promising directions of development of bioactive glass fibers for medical applications], *Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu «KhPI»*. Seriya: Khimii, khimichna tekhnolohiia ta ekolohiia. [Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and ecology]. 2024, № 2 (12). pp. 81–87. <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2024.02.14>
5. Ali A., Adawiyah R., Rassiah K., Kuan Ng W., Arifin F., Othman F., Shauqi Hazin M., Faidzi M.K., Abdullah M.F., Megat Ahmad M.M.H. Ballistic impact properties of woven bamboo- woven E-glass- unsaturated polyester. *Defence Technology*. 2019, Vol. 15(3), pp. 282–294. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2018.09.001>
6. Singh A., Wanhill R., Prasad N. Lightweight Ballistic Armours for Aero-Vehicle Protection. *Aerospace Materials and Material Technologies*. 2017, pp. 541–557. https://doi.org/10.1007/978-981-10-2143-5_25
7. *Fiberglass Market Size, Share, and Trends 2025 to 2034*. Available at: <https://www.precedenceresearch.com/fiberglass-market> (accessed 22.08.2025).
8. Rajak D.K., Wagh P.H., Linul E. Manufacturing Technologies of Carbon/Glass Fiber-Reinforced Polymer Composites and Their Properties: A Review. *Polymers*. 2021, Vol. 13 (21), 3721. <https://doi.org/10.3390/polym13213721MarkForged>
9. Cameron N.M., Rapp C.F.. Fiberglass. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. 2001, pp. 3142–3146. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00558-1>
10. Cevahir A. Glass fibers. *Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites*. 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101871-2.00005-9>
11. E, R and D glass properties. Official company website «Vetrotex». Available at: https://glassproperties.com/glasses/E_R_and_D_glass_properties.pdf (accessed 22.08.2025).
12. Prakash Srivastava J., Kumar, P. Introduction to Glass Fiber-Based Composites and Structures. Natural and Synthetic Fiber Reinforced Composites: Synthesis, Properties, and Applications. 2022 WILEY-VCH GmbH. 2022, pp. 16. https://application.wiley-vch.de/books/sample/3527349308_c01.pdf
13. Ojoc G. G., Pirvu C., Sandu S., Deleanu L. Glass fibers for impact protection systems. A review. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019, Vol. 485, 012019. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/485/1/012019>
14. Gowayed Y. Types of fiber and fiber arrangement in fiber-reinforced polymer (FRP) composites. *Developments in Fiber-Reinforced Polymer (FRP) Composites for Civil - Engineering*. 2013, pp. 3–17. <https://doi.org/10.1533/9780857098955.1.3>
15. Yavuz İ., Şimşir E., Şenol B. Investigation of mechanical behavior of glass fiber reinforced extruded polystyrene core material composites. *RSC Advances*. 2024, Vol. 14 (19), pp. 13311–13320. <https://doi.org/10.1039/d4ra01740d>
16. Volotinen T. T., Bertil C. Development of Glass Optical Fibers 1970-2020, *Providing Us the Digitalized Communication World Arvidsson*. *Journal of Materials Science and Engineering*. 2023, A 13, pp. 1–3. <https://doi.org/10.1039/d4ra01740d>
17. PURAVIS glass optical fibers. Official company website «PURAVIS». Available at: <https://www.schott.com/en-gb/products/puravis-p1000353> (accessed 22.08.2025).
18. High-Strength, High-Temperature Fiberglass. Official company website «MarkForged». Available at: <https://support.markforged.com/portal/s/article/High-Strength-High-Temperature-Fiberglass> (accessed 22.08.2025).
19. Savvova O.V., Tur O.H., Fesenko O.I., Babich O.V., Smyrnova Yu.O., Hordiichuk V.M. Study of the phase formation of transparent magnesium aluminosilicate glass-ceramic materials. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2024, No. 3, pp. 155–164. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2024-154-3-155-164>

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

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

Фірсов Сергій Сергійович (Firsov Serhii) – аспірант кафедри хімії та інтегрованих технологій, Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-6643-7789>, e-mail: serhii.firsov2@kname.edu.ua

Гозжа Максим Миколайович (Hozha Maksym) – аспірант кафедри хімії та інтегрованих технологій, Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-3751-5902>, e-mail: Maksym.Hozha@kname.edu.ua

Панайотова Тетяна Дмитрівна (Panayotova Tetyana) – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та інтегрованих технологій, Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3051-9474>, e-mail: Tetyana.Panayotova@kname.edu.ua

О. М. БЛИЗНЮК, А. А. ВОРОНКИН, М. Д. МИРОШНИЧЕНКО, М. Д. ФОЩІЙ

СУЧАСНІ ТРЕНДИ ВИКОРИСТАННЯ «РОЗУМНИХ» БІОЛОГІЧНО-АКТИВНИХ ГІДРОГЕЛІВ

У статті здійснено комплексний аналіз сучасних тенденцій у дослідженні та застосуванні «розумних» біологічно-активних гідроґелів — інноваційних полімерних матеріалів, здатних змінювати свої фізико-хімічні властивості у відповідь на зовнішні стимули. Такі гідроґелі є ключовими компонентами в розвитку біомедичних технологій, зокрема в адресній доставці лікарських засобів, тканинній інженерії, хіміотерапії, біосенсориків та 3D-біодруку. У роботі розглянуто класифікацію «розумних» гідроґелів за типом зв'язування (хімічне та фізичне), походженням (природне чи синтетичне), а також за типом зовнішніх подразників — фізичних (температура, світло, електричне або магнітне поле) та хімічних (рН, іонна сила, концентрація речовин). Особливу увагу приділено термочутливим гідроґелям, які демонструють фазові переходи залежно від температури, що дозволяє використовувати їх як носії для контрольованого вивільнення лікарських речовин. Описано механізми переходу між розчинним і нерозчинним станами, зокрема при досягненні нижньої критичної температури розчину (НКТР) або верхньої критичної температури розчину (ВКТР). У статті наведено приклад створення діагностично-терапевтичної системи на основі термочутливого терполімеру, який включає акриламід, N-ізопропілакриламід та N-акрилоїлоксифталімід, з іммобілізованим ферментом трипсином. Така система дозволяє локалізувати лікарську речовину у хворому органі за рахунок температурно-індукованого фазового переходу, що забезпечує не лише терапевтичний ефект, а й діагностичну функцію. Окремий розділ присвячено застосуванню «розумних» гідроґелів у 3D-біодруку. Розглянуто основні типи матеріалів, що використовуються як біочорнила: GelMa (желатин метакрилат), альгінат натрію, плуронік F-127, модифіковані форми желатину та позаклітинні матриці (dECM). Визначено їхні біосумісні, механічні та структурні властивості, що дозволяють створювати складні тканинні конструкції з високим ступенем точності та функціональності. Узагальнено перспективи використання «розумних» гідроґелів у фармацевтичній галузі, зокрема для пролонгованої доставки ліків, зменшення токсичності, підвищення ефективності терапії та створення систем з зворотним зв'язком. Підкреслено важливість подальших досліджень у напрямку розробки багатofункціональних гідроґелевих систем з високою біостабільністю, адаптивністю та можливістю масштабного виробництва.

Ключові слова: біологічно-активні, гідроґелі, «розумні», властивості, застосування, медицина, фармація, 3D-біодрук.

О. М. BLIZNYUK, A. A. VORONKIN, M. D. MIROSHNYCHENKO, M. D. FOSHCHII

CURRENT TRENDS IN THE USE OF «SMART» BIOLOGICALLY ACTIVE HYDROGELS

The article presents a comprehensive analysis of current trends in the research and application of "smart" biologically active hydrogels - innovative polymer materials capable of changing their physicochemical properties in response to external stimuli. Such hydrogels are key components in the development of biomedical technologies, in particular in targeted drug delivery, tissue engineering, chemotherapy, biosensing and 3D bioprinting. The paper considers the classification of "smart" hydrogels by type of crosslinking (chemical and physical), origin (natural or synthetic), as well as by type of external stimuli - physical (temperature, light, electric or magnetic field) and chemical (pH, ionic strength, concentration of substances). Special attention is paid to thermosensitive hydrogels, which demonstrate phase transitions depending on temperature, which allows them to be used as carriers for controlled release of medicinal substances. The mechanisms of transition between soluble and insoluble states are described, in particular when the lower critical solution temperature (LCST) or upper critical solution temperature (UCT) is reached. The article provides an example of creating a diagnostic and therapeutic system based on a thermosensitive terpolymer, which includes acrylamide, N-isopropylacrylamide and N-acryloyloxophthalimide, with immobilized enzyme trypsin. Such a system allows localizing the medicinal substance in the diseased organ due to the temperature-induced phase transition, which provides not only a therapeutic effect, but also a diagnostic function. A separate section is devoted to the use of "smart" hydrogels in 3D bioprinting. The main types of materials used as bioinks are considered: GelMa (gelatin methacrylate), sodium alginate, Pluronic F-127, modified forms of gelatin and extracellular matrices (dECM). Their biocompatible, mechanical and structural properties are determined, allowing the creation of complex tissue constructs with a high degree of accuracy and functionality. The prospects for the use of "smart" hydrogels in the pharmaceutical industry are summarized, in particular for prolonged drug delivery, reducing toxicity, increasing the effectiveness of therapy and creating feedback systems. The importance of further research in the direction of developing multifunctional hydrogel systems with high biostability, adaptability and the possibility of large-scale production is emphasized.

Key words: biologically active, hydrogels, "smart", properties, applications, medicine, pharmacy, 3D bioprinting.

Вступ. Останні десятиліття активно досліджуються та використовуються так звані «розумні» матеріали (smart or intelligent materials) - сполуки, здатні сильно реагувати на невеликі зміни довкілля заздалегідь запрограмованим чином [1]. Серед них одним із найважливіших матеріалів є «розумні» біологічно-активні гідроґелі, які використовують у медицині, фармації та біотехнології, наприклад, для одержання кровоспинних, знеболювальних та регенеративних речовин, штучних м'язів, хрящів та суглобів [2,3]. До «розумних» біологічно-активних полімерних систем відносять, зокрема, водні розчини та гідроґелі, волокна та плівки, які зворотно реагують на незначні зміни температури, рН або іонної сили середовища, освітленості, параметрів електричного та магнітного полів, концентрації певних речовин.

Сьогодні багато досліджень присвячено інноваційним «розумним» біологічно-активним гідроґелям [4–6]. Широко застосовується концепція доставки ліків з застосуванням «розумних» біологічно-активних гідроґелів, оскільки вона може виявляти переважаючі стимули та реагувати через структурні, морфологічні або функціональні зміни, що призводять до вивільнення цільових ліків контрольованим чином [5, 6]. Повідомлялося про різні типи систем «розумних» біологічно-активних гідроґелів, що реагують на подразники, хоча значна частина цих публікацій зосереджена лише на механізмах їх реакції на різні типи зовнішніх факторів [7, 8]. В той же час, системних досліджень з типології та сферах застосування «розумних» біологічно-активних гідроґелів на сьогодні немає.

Мета статті – дослідження сучасних трендів використання «розумних» біологічно-активних гідрогелів.

Матеріали та методи дослідження. Матеріалами дослідження виступали сучасна наукова та науково-промислова література з питань застосування «розумних» біологічно-активних гідрогелів. Методами дослідження виступали узагальнення, систематизація та аналіз.

Результати та їх обговорення. Для класифікації «розумних» біологічно-активних гідрогелів мляже бути використано набір критеріїв, включаючи походження (природне чи синтетичне), здатність до розкладання та механізми зшивання для. Хімічно зшиті «розумні» біологічно-активні гідрогелі утворюються по ковалентним зв'язкам між полімерними ланцюгами, що призводить до постійних зв'язків [3]. З іншого боку, фізично зшиті структури «розумних» біологічно-активних гідрогелів створюються за допомогою надмолекулярних сил (нековалентних), утворюючи швидкі та оборотні мережі, що є особливо цікавим саме з приводу зворотності властивостей [2]. «Розумні» біологічно-активні гідрогелі також можна класифікувати за типами зовнішніх подразників зміни їх структури та властивостей, які можуть бути викликані фізичними або хімічними діями. Перший тип «розумних» біологічно-активних гідрогелів включає такі фізичні фактори, як тиск, світло, температура, магнітні або електричні поля. Хімічні або біохімічні фактори дії включають іонну силу, рН та іони [7, 8]. Крім того, ці системи можуть бути розроблені для реагування на кілька подразників, перелічених вище [9].

Варто наголосити, що «розумні» біологічно-активні гідрогелі здатні сильно набухати або, навпаки, стискатися у відповідь на зміни хімічної, теплової, світлової або електричної енергії, застосовують для моделювання біологічних систем та їх функцій. «Розумні» біологічно-активні гідрогелі, контрольовані тепловою енергією, також відомі як термочутливі полімери, – це матеріали, які зазнають зворотних змін у своїх фізичних або хімічних властивостях у відповідь на коливання температури. Ці зміни зазвичай є фазовими переходами, що включають зміни розчинності, форми або об'єму, зумовлені балансом енергії в системі та властивими полімеру гідрофільними та гідрофобними характеристиками. Ключовою характеристикою є їхня здатність переходити між розчинним та нерозчинним станами за певних температур, відомих як нижня критична температура розчину (НКТР) або верхня критична температура розчину (ВКТР) [1, 2]. У водних розчинах біологічно-активні «розумні» гідрогелі НКТР зазвичай розчинні за нижчих температур завдяки сильним водневим зв'язкам з молекулами води. Зі збільшенням температури вище НКТР ці водневі зв'язки розриваються, що призводить до злипання полімерних ланцюгів, їх перетворення на нерозчинні та випадання в осад з розчину. Цей процес є оборотним; при охолодженні нижче НКТР

біологічно-активні «розумні» гідрогелі регідратуються та знову розчиняються. Протилежна поведінка спостерігається з біологічно-активними «розумними» гідрогелями ВКТР, які розчинні за вищих температур і стають нерозчинними при охолодженні нижче ВКТР.

Найбільш важливий клас біологічно-активних «розумних» гідрогелів є термочутливі полімери – це тип «розумних» полімерів, які можуть змінювати свої властивості у відповідь на зміни температури [4]. Температура, будучи легко контрольованим та вимірюваним фактором, спонукає до розширення або стиснення полімерних ланцюгів «розумних» біологічно-активних гідрогелів, що призводить до гель-золь переходу [5, 6]. Цей перехід залежить від балансу гідрофільних та гідрофобних частин полімерного ланцюга «розумних» біологічно-активних гідрогелів та енергії системи. «Розумні» біологічно-активні гідрогелі, які розчиняються при нижчій температурі, але стають нерозчинними при вищій температурі, має НКТР. «Розумні» біологічно-активні гідрогелі, які роблять протилежне, розчиняючись при вищій температурі, але стаючи нерозчинним при нижчій температурі, має ВКТР [7].

Використання «розумних» біологічно-активних гідрогелів в медицині та фармації дозволяє вирішити проблему адресної та пролонгованої доставки лікарських речовин в організм людини. Багато високоактивних лікарських речовин - деякі ферменти, цитостатики, як агенти, що зупиняють зростання і поділ клітин - токсичні по відношенню до здорових органів. Отже, необхідно локалізувати біологічно активну речовину у хворому органі. Патологічні процеси в організмі можуть бути пов'язані зі зміною температури. Зміна температури здатна ініціювати виділення лікарської речовини з «розумних» біологічно-активних гідрогелів у хворий орган. Саме термочутливі «розумні» біологічно-активні гідрогелі пропонують численні переваги, такі як відсутність токсичних органічних розчинників, доставка різних типів ліків, менше побічних ефектів, цілеспрямована доставка ліків та властивості тривалого вивільнення [10].

Загальні медичні сфери застосування «розумних» біологічно-активних гідрогелів наступні:

- доставка ліків: Термочутливі «розумні» біологічно-активні гідрогелі, які можуть утворювати гелі або мікросфери, які інкапсують ліки та вивільняють їх контрольованим чином за певних температур тіла [11];

- тканинна інженерія: Вони використовуються для створення каркасів, які можуть спрямовувати ріст клітин та регенерацію тканин [12];

- процеси розділення: Їхня здатність змінювати розчинність робить їх корисними для розділення біомолекул [13];

- «зелена» терапія та хіміотерапія: активно використовуються для цільового процесу використання антибіотиків та інсулінових препаратів [14, 15].

Як приклад успішного використання «розумних» біологічно-активних гідрогелів для локалізації лікарської речовини можна привести, зокрема, «розумний» терполімер акриламід, N-ізопропілакриламід та N-акрилоїлоксифталіміду. Терполімер – потрійний ополімер, отриманий із комономерів трьох видів, в якому біологічно активна речовина - фермент трипсин - пов'язується з терполімером за допомогою реакції між ланками N-акрилоїлоксифталіміда і аміногрупами трипсину [16]. Таким чином отримують щеплений терполімер з бічними ланцюгами трипсину. Щеплений терполімер має обмежену розчинність у воді і НКТР біля 37 °C. Терполімер розчинний у водному середовищі при значеннях температури нижче 37 °C, відповідно, при значеннях температури вище 37 °C, тобто у здорових органах і тканинах, система «розумного» біологічно-активного гідрогеля гомогенна і є розчином. У зонах запалення чи новоутворень нерідко спостерігається місцеве підвищення температури. При значеннях температури вище НКТР, наприклад, при 38 °C, тобто в зоні запалення або новоутворення, розчин «розумних» біологічно-активних гідрогелів зазнає фазового поділу. В результаті щеплений терполімер з бічними ланцюгами трипсину виділяється в осад. У цьому відбувається масоперенесення лікарської речовини з розчину в осад, тобто відбувається перетворення теплової енергії на механічну. У результаті лікарська речовина локалізується у хворому органі. Локалізація лікарської речовини у хворому органі не лише забезпечує терапевтичний ефект, а й дозволяє діагностувати патологічний процес. Отже, така система «розумних» біологічно-активних гідрогелів з НКТР є діагностично-терапевтичною композицією. Отже, можливе створення систем із зворотним зв'язком, коли патологічний процес ініціює виділення лікарської речовини. Можна провести локальне нагрівання органу-мішені та примусово локалізувати лікарську речовину у цьому органі.

Значна частина «розумних» біологічно-активних гідрогелів знаходить широке застосування у 3D-біодруці. 3D-біодрук використовується широкий спектр «розумних» біологічно-активних гідрогелевих матеріалів, які можуть бути розділені на декілька основних категорій: біочорнила, синтетичні полімери, натуральні полімери та ацелюлярні позаклітинні матриці [17]:

- біочорнила: активно використовують «розумні» біологічно-активні гідрогелі желатину GelMa, які мають відмінні біологічні та механічні властивості. Вони містять клітинні зв'язувальні частини молекул і може бути фотополімеризовані для створення стабільних 3D-структур. GelMa підходить для друку фібробластів, мезенхімальних стовбурових клітин, міобластів і хондроцитів [18];

- альгінат натрію – полісахарид, який утворює гідрогель при контакті з іонами кальцію. Він широко використовується для інкапсуляції клітин для 3D-

біодруку завдяки своїй низькій токсичності та вартості [18];

- синтетичні полімери: як такі «розумні» біологічно-активні гідрогелі використовують плуронік F-127 - синтетичний кополімер, часто використовується як підтримуючий матеріал. Він може створювати тимчасові структури, які видаляються після завершення друку, що є корисним для створення складних форм і каналів усередині конструкцій [19];

- натуральні модифіковані полімери: найчастіше використовуються модифікати желатину. Отриманий з колагену желатин є водорозчинним і біосумісним матеріалом, який підтримує клітинну адгезію і має біодеградабельні властивості. Модифіковані форми желатину, такі як тіолізований желатин, також широко використовуються в «розумні» біологічно-активні гідрогелі;

- позаклітинна матриця (dECM): позаклітинна матриця, позбавлена клітин, зберігає композицію та структуру рідкої тканини та використовується для створення біочорнил. Це дозволяє створювати біосумісні конструкції, що імітують природні тканини та органи [20].

Системи на основі «розумних» гідрогелів можуть бути використані не лише для терапії, але й для діагностики, створюючи умови для розвитку інтегрованих медичних технологій.

Висновки. «Розумні» біологічно-активні гідрогелі є перспективними матеріалами для медицини, фармації та біотехнології завдяки здатності до адаптивної реакції на зовнішні стимули. Термочутливі гідрогелі з НКТР та ВКТР дозволяють здійснювати контрольовану доставку лікарських речовин у відповідь на зміни температури, що особливо актуально для лікування запальних процесів та новоутворень. Використання таких гідрогелів у 3D-біодруці відкриває нові можливості для створення біосумісних тканинних конструкцій, що імітують природні органи.

Подальші дослідження мають бути спрямовані на розробку багатofункціональних гідрогелевих систем з високою біосумісністю, стабільністю та можливістю масштабованого виробництва.

Список літератури

1. Samal S. K., Dash M., Dubruel P., Van Vlierberghe S. Smart polymer hydrogels: properties, synthesis and applications. *Smart polymers and their applications*. 2014. P. 237–270. <https://doi.org/10.1533/9780857097026.1.237>.
2. Zheng H., Xing L., Cao Y., Che S. Coordination bonding based pH-responsive drug delivery systems. *Coordination Chemistry Reviews*. 2013. Vol. 257(11-12). P. 1933–1944. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.03.007>.
3. Lee S. C., Kwon I. K., Park K. Hydrogels for delivery of bioactive agents: a historical perspective. *Advanced*

- drug delivery reviews*. 2013. Vol. 65(1). P. 17–20. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.07.015>.
4. Hilmi B., Hamid Z.A.A., Akil H.M., Yahaya B.H. The characteristics of the smart polymer as temperature or pH-responsive hydrogel. *Procedia Chem.* 2016. Vol. 19. P. 406–409. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.031>.
 5. Galaev I.Y., Mattiasson B. Thermoreactive water-soluble polymers, nonionic surfactants, and hydrogels as reagents in biotechnology. *Enzym. Microb. Technol.* 1993. Vol. 15. P. 354–366. [https://doi.org/10.1016/0141-0229\(93\)90122-I](https://doi.org/10.1016/0141-0229(93)90122-I).
 6. Nabil A., Yoshihara E., Hironaka K., Hassan A.A., Shiha G., Ebara M. Temperature responsive smart polymer for enabling affinity enrichment of current coronavirus (SARS-CoV-2) to improve its diagnostic sensitivity. *Comput. Struct. Biotechnol. J.* 2021. Vol. 19. P. 3609–3617. <https://doi.org/10.1016/j.csbj.2021.06.016>.
 7. Singh S., Webster D.C., Singh J. Thermosensitive polymers: synthesis, characterization, and delivery of proteins. *Int. J. Pharm.*, 2007. Vol. 341. P. 68–77. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2007.03.054>.
 8. Kotsuchibashi Y. Recent advances in multi-temperature-responsive polymeric materials. *Polym. J.*, 2020. Vol. 52. P. 681–689. <https://doi.org/10.1038/s41428-020-0330-0>.
 9. Qiu Y., Park K. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. *Advanced drug delivery reviews*. 2001. Vol. 53(3), P. 321–339. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.09.024>.
 10. Qiao S., Wang H. Temperature-responsive polymers: synthesis, properties, and biomedical applications. *Nano Res.* 2018. Vol. 11. P. 5400–5423. <https://doi.org/10.1007/s12274-018-2121-x>.
 11. Mendes P.M. Stimuli-responsive surfaces for bio-applications. *Chem. Soc. Rev.* 2008. Vol. 37. P. 2512. <https://doi.org/10.1039/b714635n>.
 12. Hoogenboom R. Temperature-responsive polymers: properties, synthesis and applications. *Smart Polym. Their Appl.* 2014. P. 15–44. <https://doi.org/10.1533/9780857097026.1.15>.
 13. Na K., Lee K.H., Lee D.H., Bae Y.H. Biodegradable thermo-sensitive nanoparticles from poly(l-lactic acid)/poly(ethylene glycol) alternating multi-block copolymer for potential anti-cancer drug carrier. *Eur. J. Pharmaceut. Sci.* 2006. Vol. 27. P. 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2005.08.012>.
 14. Choi S., Baudys M., Kim S.W. Control of blood glucose by novel GLP-1 delivery using biodegradable triblock copolymer of PLGA-PEG-PLGA in type 2 diabetic rats. *Pharm. Res.* 2004. Vol. 21. P. 827–831. <https://doi.org/10.1023/B:PHAM.0000026435.27086.94>.
 15. 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*. 2021. Vol. 102(3). P. 949–956. <https://doi.org/10.1002/jsfa.11427>.
 16. Zaharia M.-M., Bucatariu F., Karayianni M., Lotos E.-D., Mihai M., Pispas S. Synthesis of Thermoresponsive Chitosan-graft-Poly(N-isopropylacrylamide) Hybrid Copolymer and Its Complexation with DNA. *Polymers*. 2024. Vol. 16. P. 1315. <https://doi.org/10.3390/polym16101315>.
 17. Decante G., Costa J.B., Silva-Correia J., Collins M.N., Reis R.L., Oliveira J.M. Engineering bioinks for 3D bioprinting. *Biofabrication*. 2021. Vol. 13(3). P. 032001. <https://doi.org/10.1088/1758-5090/abec2c>.
 18. Yang P., Ju Y., Hu Y., Xie X., Fang B., Lei L. Emerging 3D bioprinting applications in plastic surgery. *Biomater. Res.* 2023, Vol. 27(1). P. 1. <https://doi.org/10.1186/s40824-022-00338-7>.
 19. Shi Y., Xing T.L., Zhang H.B., Yin R.X., Yang S.M., Wei J., Zhang W.J. Tyrosinase-doped bioink for 3D bioprinting of living skin constructs. *Biomed. Mater.* 2018. Vol. 13(3). P. 035008. <https://doi.org/10.1088/1748-605X/aaa5b6>.
 20. Mangani S., Vetoulas M., Mineschou K., Spanopoulos K., Vivanco M.d., Piperigkou Z., Karamanos N.K. Design and Applications of Extracellular Matrix Scaffolds in Tissue Engineering and Regeneration. *Cells*. 2025 Vol. 14. P. 1076. <https://doi.org/10.3390/cells14141076>.

Відомості про авторів / About the Authors

Близнюк Ольга Миколаївна (Bliznjuk Olga) – доктор технічних наук, професор, завідувачка кафедри біотехнології, біофізики та аналітичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2595-8421>; e-mail: Olha.Blyzniuk@khpi.edu.ua

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

Мірошніченко Михайло Денисович (Miroshnychenko Mikhailo) – інженер кафедри пластичних мас і біологічно активних полімерів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-9505-5174>; e-mail: Mikhailo.Miroshnychenko@khpi.edu.ua

Фощій Марія Дмитрівна (Foshchii Mariia) – доктор філософії, старший викладач кафедри менеджменту, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1555-3110>; e-mail: Mariia.Foshchii@khpi.edu.ua

M. V. PIDDUBNYI, S. P. KRIVILEVA

STRATEGY FOR DIGITAL TRANSFORMATION OF CHEMICAL ENGINEERING IN UKRAINE DURING WAR

This article delves into the concept of Industry 4.0 as a transformative force in modern manufacturing, with particular focus on its impact on Ukraine's chemical engineering and mechanical industries. It explores the core technologies driving Industry 4.0 – including cyber-physical systems, the Internet of Things (IoT), artificial intelligence (AI), big data, and cloud computing – and emphasizes how their implementation can drive productivity, efficiency, and innovation in manufacturing processes. Special attention is given to enterprises within Ukraine's chemical engineering sector, highlighting the specific challenges they face amid the ongoing 2014–2025 war with Russia, which has severely damaged industrial capacities in the northern, eastern, and southern regions of the country.

The study identifies how the adoption of Industry 4.0 technologies is not just an opportunity but a necessity for Ukraine's industrial recovery and international competitiveness. Through a comprehensive SWOT analysis, the article evaluates internal strengths (such as skilled human capital and integration with the global IT sector), weaknesses (including limited financial resources and outdated infrastructure), opportunities (such as access to EU programs and export potential in dual-use technologies), and threats (from war-induced destruction, investor insecurity, and brain drain). Special focus is placed on how enterprises in chemical engineering machinery can benefit from technological foresight, digital transformation, and circular economy principles to rebuild and modernize in a sustainable way.

In this context, the article calls for systemic government support, strategic investments, and deeper cooperation between industrial enterprises, research institutions, and international partners. It also stresses that the country's long-term success in adopting Industry 4.0 technologies depends not only on overcoming internal barriers but also on winning the war and ensuring political stability. By leveraging its engineering potential and adopting future-oriented industrial policies, Ukraine can align its key sectors with global technological standards and position itself as a competitive player in the post-war industrial economy.

Keywords: chemical engineering, industry 4.0, digitization, technologies, modernization, SWOT analysis

M. B. ПІДДУБНИЙ, С. П. КРИВІЛЬОВА

СТРАТЕГІЯ ЦИФРОВОЇ ТРАНСФОРМАЦІЇ ХІМІЧНОЇ ІНЖЕНЕРІЇ УКРАЇНИ ПІД ЧАС ВІЙНИ

У статті розглядається концепція Індустрії 4.0 як потужний фактор трансформації сучасного виробництва, з особливим акцентом на її вплив на підприємства хімічного машинобудування та механічної галузі в Україні. Аналізуються ключові технології Індустрії 4.0 – кіберфізичні системи, Інтернет речей (IoT), штучний інтелект (AI), великі дані та хмарні обчислення – та підкреслюється, як їх впровадження сприяє підвищенню ефективності, гнучкості та інноваційності виробничих процесів. Особливу увагу приділено підприємствам хімічного машинобудування в умовах триваючої війни з Росією (2014–2025), яка призвела до руйнування цілих промислових кластерів у північних, східних та південних регіонах України.

У дослідженні зазначено, що інтеграція технологій Індустрії 4.0 – це не просто шанс, а критично важлива умова для відновлення української промисловості та підвищення її конкурентоспроможності на міжнародному рівні. Проведено SWOT-аналіз, що охоплює внутрішні сильні сторони (нааяність кваліфікованих кадрів, інтеграція з глобальним IT-сектором), слабкі сторони (нестача фінансів, застаріла інфраструктура), можливості (доступ до європейських програм, експортний потенціал у сфері двофункціональних технологій) та загрози (руйнування інфраструктури, інвестиційна непривабливість, еміграція інженерів).

Автори наголошують на необхідності державної підтримки, цільових інвестицій та активізації співпраці між промисловими підприємствами, науковими установами та міжнародними партнерами. Важливим є також впровадження принципів циркулярної економіки та технологічного форсайту. Успіх України на шляху до Індустрії 4.0 залежить не лише від внутрішніх реформ, але й від перемоги у війні, що забезпечить стабільність і довіру. У разі ефективного використання наявного потенціалу, Україна має всі шанси приєднатися до країн, що лідирують у глобальному технологічному розвитку.

Ключові слова: хімічна інженерія, індустрія 4.0, цифровізація, проектування і управління процесами, модернізація, SWOT аналіз

Introduction. Industry 4.0, or the Fourth Industrial Revolution, is fundamentally reshaping manufacturing processes and business models worldwide. Based on the widespread application of cyber-physical systems, the Internet of Things (IoT), and big data, this concept opens new approaches to automation, optimization, and integration of manufacturing. In the sector of chemical industry enterprises in Ukraine, such changes represent significant opportunities for enhancing competitiveness, but at the same time also bring serious challenges. Under modern market conditions, the implementation of Industry 4.0 technologies is critically important for the survival and development of all industrial sectors, and especially for enterprises of the chemical industry.

This article examines the impact of Industry 4.0 on enterprises of chemical engineering in Ukraine, as well as the advantages and difficulties associated with the adoption of new technologies. The use of tools such as IoT sensors, cloud platforms, and big data analytics enables enterprises to obtain accurate and timely information about equipment status and Production processes, predict possible failures, and optimize production cycles. This can significantly improve production efficiency, reduce costs, and enhance product quality. The aim of the study is to identify existing and potential

problems, threats, and opportunities associated with the formation and

development of Industry 4.0 in Ukraine for enterprises of chemical engineering under force majeure circumstances — the war with Russia (2014–2025) and the destruction of entire industrial sectors in the northern, eastern, and southern regions of the country.

The purpose is to investigate existing and potential issues, threats, and opportunities related to the formation and development of Industry 4.0 in Ukraine amidst force majeure

The importance and implementation of industry 4.0 in the global Ukrainian contexts. State programs aimed at implementing digital transformation in national economies have already been adopted by developed countries such as Germany ("Industrie 4.0," 2012), Italy ("La Fabbrica del Futuro," 2013), the United Kingdom ("High Value Manufacturing Catapult," 2014), the United States ("Industrial Internet Consortium," 2015), Japan ("Industrial Value Chain Initiative," 2015), India ("Make in India," 2015), France ("Usine du Futur," 2017), China ("Made in China," 2017), Singapore ("Singapore Manufacturing Consortium," 2017), Spain ("Industria Conectada 4.0," 2018), and many others.

Industry 4.0 enables rapid data collection, accumulation, and analysis, ensuring production processes with minimal costs. Industry 4.0 stimulates the development of new manufacturing technologies (so-called "nanotechnologies") by influencing the formation of global production systems (See Fig 1.). One of the key ideas is the creation of "smart" enterprises through the integration of robotic systems into fully automated digital production.

In Ukraine, numerous problems persist: war, inflation, corruption, political and social instability, high taxation, limited access to financing, and more. The economy must improve investment attractiveness, strengthen the macroeconomic environment, and ensure stable financial conditions. At the same time, Ukraine has strong potential: enterprises of chemical engineering can potentially replicate the success of its IT sector.

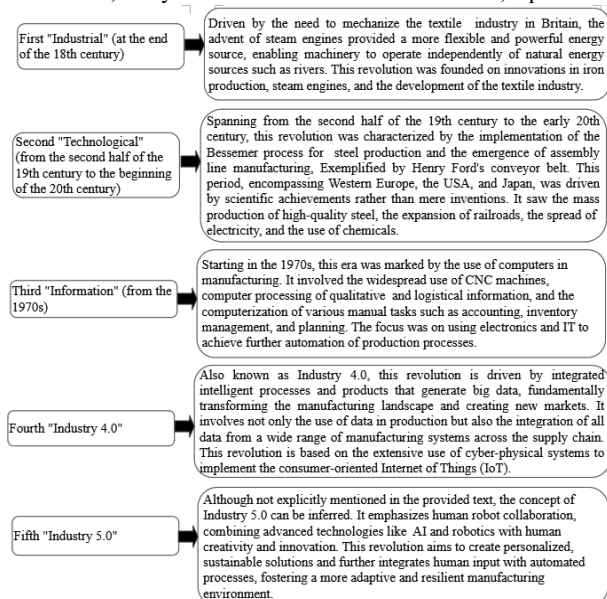
The main challenge for domestic enterprises in the transition to Industry 4.0 is the almost complete absence of priorities at the level of technical policy. Clear transformation plans, specific budgets, and investments are required. This demands state funding of the IT sector and a motivation system for specialists (especially IT experts) to work at domestic enterprises. Deeper integration with the European Union is also crucial. Reforms in legislation, taxation, education, science, and infrastructure play a key role.

Evolution of Industrial Revolutions: Components of Industry 4.0. Industry 4.0, or the Fourth Industrial Revolution, marks the era of digital transformation in production, uniting cyber-physical systems, the Internet of Things, big data, artificial intelligence, and other advanced technologies. This revolution fundamentally changes approaches to manufacturing, management, and business models, providing new levels of efficiency, productivity, and flexibility.

For businesses in Ukraine, particularly in the chemical engineering sector, the implementation of Industry 4.0 presents vast opportunities for development and enhancing competitiveness.

For Ukrainian enterprises, especially in the electrotechnical sector, the introduction of Industry 4.0 opens enormous prospects. Chemical industry enterprises play a key role in the Ukrainian economy, providing jobs, innovation, and stability. According to the Ukrainian Chamber of Commerce and Industry, such enterprises account for about 60% of employment.

However, they often lack financial resources, qualified



specialists, and modern technologies [1].

And it offers solutions to many of these issues by providing tools for automation, optimization, and increased productivity of manufacturing processes. Implementing IoT, cyber-physical systems, big data analytics, and artificial intelligence can help small and medium-sized enterprises enhance efficiency, reduce costs, and improve product quality. Moreover,

Fig. 1. General characteristics of industrial revolutions

Industry 4.0 technologies foster greater flexibility and adaptability to market changes, which is especially crucial in today's dynamic economic environment.

Using examples of successful implementations, analyzing the current market state, and proposing recommendations for Industry 4.0 is built upon a range of advanced technologies that interact to create smart factories, where machines, humans, and systems exchange information in real time. Below, we discuss the key components of Industry 4.0 and their impact on enterprises in the chemical engineering sector.

Internet of Things (IoT) is a network of physical devices connected to the Internet that can collect and exchange data. In the context of manufacturing, IoT enables the creation of smart factories where machines and equipment can be automatically monitored and optimized. Implementing IoT can significantly enhance production efficiency, reduce equipment maintenance costs, and improve product quality through continuous real-time data monitoring and analysis [2].

Big Data refers to the processing and analysis of vast amounts of data generated from various sources such as sensors, machines, and manufacturing systems. Analyzing big data enables businesses to derive valuable insights for making more informed decisions, optimizing production, and predicting potential failures. This allows small and medium-sized enterprises to automate and optimize manufacturing processes, increasing productivity and reducing human errors [3].

Cloud technologies enable storing and processing data on remote servers, providing access to information and computational resources over the Internet. Using cloud technologies allows small businesses to access powerful computing resources without significant investments in their own infrastructure, enhancing business flexibility and scalability [4].

Ukrainian SMEs in the electrical engineering sector exhibit significant potential for development owing to their high product quality and experienced personnel. However, successful adoption of Industry 4.0 hinges on overcoming challenges such as limited financial resources and a shortage of skilled professionals. Leveraging advanced technologies can yield substantial benefits by enhancing efficiency, cutting costs, improving product quality, and bolstering international competitiveness. Simultaneously, it is crucial to address potential threats linked to economic instability and cybersecurity through strategic mitigation strategies. This approach is essential for ensuring sustainable growth and resilience in the global market landscape.

1. SWOT ANALYSIS

The methodology for conducting the SWOT analysis was based on official statistical reports from industry enterprises as well as research conducted by scholars in chemical engineering. Additionally, it incorporated assessments by leading authors regarding the positive and negative aspects present in the industry during wartime. This comprehensive

approach provided a solid foundation for understanding the current state and challenges of the industry, ensuring an in-depth analysis of its strengths, weaknesses, opportunities, and threats in the context of the ongoing conflict.

Regarding the **Strengths** of Ukraine's industrial landscape is marked by a rapidly growing IT sector, well-integrated into the global IT industry. The government's awareness of Industry 4.0 challenges, alongside ongoing decentralization reforms, highlights the country's commitment to digital transformation. Ukraine boasts significant potential in key industries like chemical and mechanical engineering for building. Universities, IT professionals, and institutions under the National Academy of Sciences provide a robust scientific foundation [5]. Additionally, over 100 organizations are actively offering Engineering 4.0 solutions, underscoring the country's innovative capacity.

An example of Ukraine's strengths in this context is the burgeoning drone manufacturing sector, which demonstrates the nation's ability to leverage advanced technologies for military and civilian purposes. Ukrainian-made drones, developed in response to wartime needs, have gained recognition for their efficiency and innovation, contributing to the defense sector and showcasing Ukraine's engineering prowess on the global stage. This not only strengthens national security but also positions Ukraine as a competitive player in the global drone market. The SWOT analysis - in Table 1. Concerning the **Weaknesses**. Despite these strengths, Ukraine faces challenges in its pursuit of Industry 4.0. Government efficiency remains insufficient, with limited regulatory influence over industrial sectors. The government's capacity to engage with experts, the Academy of Sciences, universities, and IT professionals is also constrained, hampering collaborative efforts in Industry 4.0. The absence of active national, regional, and sectoral strategies further exacerbates these issues. The destruction of Industry 4.0 ecosystems due to ongoing conflict has weakened support for developers and hindered the creation of an effective export strategy.

A major weakness is the lack of a robust legal and regulatory framework to support the digital transformation of industries. This is compounded by insufficient incentives for businesses to adopt Industry 4.0 technologies, which leads to a slow uptake and hinders progress [6]. The war has also disrupted supply chains, making it difficult for industries to source the necessary materials and components for modernization efforts.

Desired results that can be obtained. Despite the bloody war and the catastrophic destruction of the economy, Ukraine has great opportunities due to the fact that, thanks to Western partners, it gained access to European Industrialization 4.0 programs in the field of electrical engineering during the war. It is still unknown how Ukrainian specialists will take advantage of these unexpected opportunities, but if they follow the "road maps", including those embedded in them, this can ensure that the state of the domestic chemical engineering industry is aligned with the world level of development of the industry.

Ukraine has significant **Opportunities** for growth, in the global and EU markets. The potential to leverage international programs for funding scientific and technological advancements is substantial. Ukrainian innovations, especially in military and dual technologies, industrial automation and robotics, have strong export potential, with the possibility of full integration into global markets. The reduced workforce has increased demand for automation and robotics in Ukrainian enterprises, driving modernization efforts. The country's labor market, rich in

highly educated engineers and youth, is well-positioned to meet the demands of Industry 4.0. Additionally, the popularity of advanced technologies among the population and the growing trust in national manufacturers provide a favorable environment for the development of Industry 4.0. Ukraine's enhanced international prestige and the potential for large-scale reconstruction after the war present further opportunities for growth and innovation. It should be noted that there are large potential customers for both the latest military technologies developed by Ukrainians in the field of chemical engineering and dual technologies, both among European countries and among the states of the Eastern region and the Arab world. Entering these markets will contribute to increasing the reputation, trust and authority of national manufacturers and the entire chemical engineering industry not only among the population of Ukraine, but also throughout the world. And this can become the foundation of the global transformation and restoration of Ukraine, its economy and the entire chemical engineering industry after the victory in the long-lasting and very bloody war of national liberation with Russia in 2014–2025.

The production of drones in Ukraine is a prime example of capitalizing on these opportunities. The high demand for drones, both domestically and internationally, opens avenues for Ukraine to establish itself as a leader in this niche market. Collaborating with global partners, securing international funding, and exporting drone technology can significantly boost Ukraine's standing in the global Industry 4.0 landscape.

Furthermore, the reconstruction efforts post-war offer a unique opportunity to rebuild with Industry 4.0 principles at the forefront. This includes modernizing infrastructure, adopting smart technologies, and ensuring that new developments are sustainable and future-proof. By positioning itself as a hub for innovation and technology, 1

Ukraine can attract foreign investment and expertise, further accelerating its industrial transformation.

However, Ukraine's path to Industry 4.0 is fraught with **Threats**. The ongoing war with Russia poses a significant risk, leading to social instability and creating unattractive conditions for investors. The country's dependency on debt and the destruction of entire industrial sectors by the enemy further exacerbate the situation.

The rapid brain drain of education engineers, compounded processing industry, risks turning Ukraine's economy into a raw material-based one. The degradation of industrial innovation ecosystems, coupled with insufficient penalties for environmental violations, threatens the sustainability of Ukraine's industrial development. The widespread violations of legislation due to the war and inadequate enforcement measures further undermine the country's progress toward Industry 4.0.

In conclusion, while Ukraine's strengths and opportunities in Industry 4.0 are considerable, the weaknesses and threats it faces are significant. The production of drones exemplifies how Ukraine can leverage its strengths and opportunities, but the challenges ahead require strategic and concerted efforts to overcome [7]. The war has undeniably complicated Ukraine's journey toward Industry 4.0, but with resilience and innovation, the country can navigate these challenges and emerge as a strong contender in the global industrial landscape.

Integration of technological foresight and circular economy. In the face of ongoing war, the development of Industry 4.0 in Ukraine faces both unique challenges and opportunities. Technological foresight plays a critical role in this context, as demonstrated by leading multinational corporations like Siemens and General Electric [8]. These entities employ foresight not only to adapt to rapid

technological changes but also to guide the broader professional community. For Ukraine, the strategic application of such foresight is essential to navigating the complexities of Industry 4.0, especially in sectors like chemical engineering, where resilience and innovation are paramount [9].

Moreover, the concept of the circular economy offers additional prospects for sustainable development within Industry 4.0. The integration of recycling innovations, as seen in European circular networks, can significantly contribute to Ukraine's industrial resilience.

Multinational electrical manufacturing companies (MNEMCs) have shown that active participation in circular ecosystems leads to enhanced resource efficiency, knowledge sharing, and collaborative innovation. For Ukraine, embracing circular economy principles within Industry 4.0 could mitigate some of the war's detrimental effects, offering a pathway to sustainable industrial growth [10–12].

Thus, by combining technological foresight with circular economy practices, Ukraine can leverage Industry 4.0 to foster industrial innovation, economic resilience, and long-term sustainability, even amid the ongoing conflict.

Table.1 – SWOT Analysis of Implementing and Developing Industry 4.0 in Ukraine during the war

Strengths	Weaknesses
Rapid growth and globalization (European integration) of the IT industry.	Low operational efficiency of the Ukrainian government (second to last in the rankings, according to WEF evaluations).
Unification of Ukrainian innovators within the framework of "Industry 4.0".	Lack of effective industrial, innovation, export, and digital transformation strategies, among other development strategies for the IT industry in Ukraine.
Initiation of reforms, particularly decentralization.	Absence of effective government support for developers and innovators in Industry 4.0.
High potential of higher education institutions and academies, which involve their representatives in "Industry 4.0".	Low involvement of key stakeholders (IT sector, higher education institutions, industrial engineering, etc.) in Industry 4.0.
Significant potential for creating innovative technologies.	Short-term focus on key customers, lacking strategic orientation.
Positive image of Ukrainian workers employed on outsourcing terms.	Underdevelopment of the national manufacturing sector.
Establishment of cooperation with leading innovative foreign companies.	Inadequate legal framework for the development of Industry 4.0 (e.g., low level of intellectual property protection).
	Weak or non-existent regional and sectoral ecosystems for Industry 4.0.
Opportunities	Threats
Collaboration with leading countries in the production sector.	The gradual transformation of our country into a source of labor through cooperation.
EU programs as sources of funding for science, development, and more.	Increasing distrust of domestic businesses towards the state.
Manufacturing cooperation (integration into supply chains) with global markets, including outsourcing, freelancing, and export in the IT sector and the field of innovative developments.	Degradation of innovative ecosystems in the domestic industry.
Large capacity of the domestic market.	Economic imbalance, turning the country into a raw material exporter (reducing the share of the processing industry).
Increased penetration and further development of innovative technologies across all sectors of domestic industry.	Lagging behind industrially developed countries in most strategic aspects of Industry 4.0.
Enhanced reputation of national producers in the eyes of Ukrainians.	Increasing distrust of the state by existing businesses.
Securing expanded funding for scientific and innovative developments within existing programs.	Unstable economic situation and high unemployment rates.
Victory in the war with Russia and subsequent national recovery.	High state budget expenditures and the country's debt dependency.

Conclusion In the field of Industry 4.0, Ukraine significantly lags behind developed countries. The situation surrounding Industry 4.0 has been analyzed in the conditions of the national liberation war of 2014-2024. As a result of the conducted SWOT analysis, strengths, weaknesses, opportunities, and threats have been identified for Ukraine in the adoption and utilization of Industry 4.0 tools during the critical situation of the 2014-2025 armed conflict with Russia. The analysis revealed insufficient effectiveness of strengths and opportunities, which do not adequately counterbalance the external threats. And this could become a destructive factor for the state, its economy and for the entire electrical engineering industry. But at the same time, despite the long bloody war and the catastrophic destruction of the economy, great opportunities opened up for Ukraine due to the fact that, thanks to Western partners during the war, it gained access to European programs on Industrialization 4.0 in the field of electrical engineering. And if the Ukrainian Government and Ukrainian specialists take advantage of these unexpectedly opened opportunities, it will ensure the alignment of the state of the domestic electrical engineering industry with the global level of industry development. But this is possible only if the Ukrainian nation can withstand and defeat Russia in this protracted and bloody war.

Thus, the activation of digital transformation, the acceleration and improvement of the efficiency of the implementation of the main tools of Industry 4.0 in the electrical engineering industry of Ukraine, which were actually stimulated, among others, by the war unleashed by Russia, will have phenomenal results under the conditions of such a long-awaited victory. As for future research prospects, they include the development of a systemic approach, promoting integration and cooperation between enterprises, academic circles and educational institutions of Ukraine under the supervision of the Government, aimed at the promotion and implementation of innovative technologies of Industry 4.0 in the electrotechnical industry, including military-oriented and dual.

Reference

1. The official site of State Statistics Service of Ukraine. URL: <http://www.ukrstat.gov.ua/> (in Ukrainian).
2. Kagermann, H., Wahlster, W., & Helbig, J. (2013). "Recommendations for implementing the strategic initiative INDUSTRIE 4.0: Securing the future of German manufacturing industry." Final report of the Industrie 4.0 Working Group.
3. Lee, J., Bagheri, B., & Kao, H. A. (2015). "A Cyber-Physical Systems architecture for Industry 4.0-based manufacturing systems." *Manufacturing Letters*, 3, 18–23.
4. Smith, J. (2018). "Challenges of Equipment Downtime in the Electrical Manufacturing Industry." *Manufacturing Today*, 25(3), 45–52.
5. Brown, A. (2017). "Reducing Maintenance Costs in the Electrical Equipment Sector." *Engineering Management Journal*, 12(2), 67–74.
6. Kushnirenko O. M., Gachovych N. G. (2020). Vplyv technologij Industriji 4.0 na strukturni transformaciji v ekonomici. [Impact of Industry 4.0 technologies on structural transformations in the economy]. *Ekonomichnyj visnyk. Serija: finansy, oblik, opodatkovannia*. 4. Pp. 64–73 (in Ukrainian).
7. Iliashenko S. M., Iliashenko N. S. (2016). Perspektyvy i zagrozy 4 promyslovoji revoluciji ta jich urachuvannya pry vybori strategij innovacijnoho zrostannya. [Prospects and threats of the fourth industrial revolution and their consideration when choosing innovative growth strategies]. *Marketyngh i menedzhment innovacij*. Pp. 11–21 (in Ukrainian)
8. T. Danko and N. Shyriaieva, 'Industry 4.0 Technology Foresight in Electrical Engineering Sector', in 2023 IEEE 4th KhPI Week on Advanced Technology (KhPIWeek), Oct. 2023, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1109/KhPIWeek61412.2023.10312870>
9. N. Krasnokutskaja and T. Danko, 'Corporate Social Responsibility and Countries' Reputation: A Study from a Global Strategic Management Perspective', in *Comparative CSR and Sustainability*, Routledge, 2022, pp. 364–379.
10. T. Danko, R. Wagner, O. Chaikova. Recycling innovation in European circular networks: the case of multinational electrical manufacturing companies - in 2023 IEEE 4th KhPI Week on Advanced Technology (KhPIWeek), Oct. 2023, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1109/KhPIWeek61412.2023.10311581>
11. 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>
12. Peterson, Luisa; Gosea, Ion Victor; Benner, Peter; Sundmacher, Kai. Digital twins in process engineering: An overview on computational and numerical methods. *Computers & Chemical Engineering*, Vol. 193 (February 2025), Article 108917. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2024.108917>

Відомості про авторів /About authors

Піддубний Микита Володимирович (Pidubnyi Mykyta) – аспірант кафедри хімічної техніки та промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-0281-0342>; e-mail: Mykyta.Pidubnyi@mit.khpi.edu.ua.

Кривільова Світлана Павлівна (Krivileva Svetlana) – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри хімічної техніки та промислової екології, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6502-9486>; e-mail: Svitlana.Kryvilova@khpi.edu.ua.

*М. М. ПОДОЛЯК, І. Г. ЗЕЗЕКАЛО***ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ ВНУТРІШНЬОПЛАСТОВОЇ КАТАЛІТИЧНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ ГЕТЕРОГЕННИМИ КАТАЛІЗАТОРАМИ ДЛЯ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ВИДОБУТКУ НАФТИ**

Розробка покладів важковидобувних запасів обумовлена наявністю у світі родовищ, що містять запаси важкої високов'язкої нафти, видобуток яких є малоефективним або зовсім неможливим при застосуванні традиційних методів. В якості перспективних методів, які дозволяють видобувати важкі, високов'язкі нафти є методи внутрішньопластового каталітичного впливу. Методи підвищення ефективності нафтовидобутку, що ґрунтуються на каталітичних процесах, передбачають формування активного реакційного середовища шляхом введення гомогенних чи гетерогенних каталізаторів. Для введення твердого каталізатора у поровий простір ефективною технологією є застосування гідравлічного розриву пласта, при якій можливе введення каталізатора у твердій формі. Застосування каталізатора дозволяє зменшувати в'язкість флюїдів, що дозволить збільшити дебіти свердловин за рахунок підвищення швидкості фільтрації у привибійній зоні. Проведені дослідження впливу твердих каталізаторів на продукцію найбільш характерних для України нафтових родовищ, що характеризуються високою густиною та в'язкістю, високим вмістом асфальтосмолопарафінистих речовин. Дослідження ефективності проводились на чотирьох типах нафти. У якості каталізаторів застосовувались природні та синтетичні речовини: цеоліти, оксиди металів, глинисті мінерали, карбонати та оксиди хрому та ін. Дослідження проводились при статичних і динамічних умовах при пластових тисках та температурах. Після впливу каталізаторів визначали зміну характеристик та властивостей нафти: густини, в'язкості, фракційного складу, тиску газоутворення, вмісту асфальтосмолопарафінистих речовин. Внаслідок досліджень найбільш ефективними виявились комбіновані каталізатори на основі цеоліту та карбонату хрому. Для застосування у видобувних свердловинах пропонується удосконалена схема гідророзриву, що дозволить застосовувати пропант сумісно із твердими каталізаторами при закачуванні у свердловину.

Ключові слова: важковидобувні запаси, вуглеводні, внутрішньопластова каталітична деструкція, каталізатор, цеоліт, карбонат хрому, пропант, гідравлічний розрив пласта, інтенсифікація видобутку.

*М. М. PODOLIAK, I. H. ZEZEKALO***CONDUCTING RESEARCH ON IN-RESERVOIR CATALYTIC DESTRUCTION OF OIL**

The development of hard-to-recover reserves is driven by the presence of global fields containing heavy, highly viscous oil, the extraction of which is inefficient or even impossible using conventional methods. Promising approaches for producing heavy, viscous oils include methods of in-reservoir catalytic stimulation. Techniques aimed at improving oil recovery that are based on catalytic processes involve creating an active reaction medium by introducing homogeneous or heterogeneous catalysts. To deliver a solid catalyst into the pore space, hydraulic fracturing is an effective technology, as it enables the placement of the catalyst in solid form. Studies were carried out to evaluate the influence of solid catalysts on crude oils typical of Ukrainian oilfields, which are characterized by high density and viscosity and a high content of asphaltene-resin-paraffin compounds. The efficiency tests were conducted on four types of crude oil. Natural and synthetic substances were used as catalysts, including zeolites, metal oxides, clay minerals, carbonates, chromium oxides, and others. Experiments were performed under static and dynamic conditions at reservoir pressures and temperatures. After catalyst treatment, changes in oil properties were determined: density, viscosity, fractional composition, gas-formation pressure, and the content of asphaltene-resin-paraffin compounds. The most effective catalysts were found to be combined formulations based on zeolite and chromium carbonate. For use in production wells, an improved hydraulic-fracturing scheme is proposed, allowing proppant to be pumped together with solid catalysts into the wellbore.

Keywords: hard-to-recover reserves, hydrocarbons, in-reservoir catalytic destruction, catalyst, zeolite, chromium carbonate, proppant, hydraulic fracturing, production enhancement.

Вступ

Залучення до розробки покладів важковидобувних запасів обумовлена наявністю у світі родовищ, які містять значні запаси важкої високов'язкої нафти та ретроградного конденсату, видобуток яких є малоефективним або зовсім неможливим при застосуванні традиційних методів. Середній коефіцієнт вилучення важковидобувних запасів на родовищах світу складає 0,46 [1, 2]. Тому, актуальним питанням постає введення в розробку важковидобувних запасів вуглеводневої сировини, а також розробку раціонального та ефективного методу її вилучення. В якості одного із перспективних методів підвищення коефіцієнту нафтогазовилучення, який дозволив би видобувати важкі високов'язкі нафти чи ретроградний конденсат, а також покращити умови їх видобування, є метод внутрішньопластового каталітичного впливу [1].

Процес внутрішньопластового каталізу це перетворення високомолекулярних складових вуглеводнів на сполуки з меншою молекулярною масою, що здійснюється безпосередньо в пласті в присутності каталітично-активної речовини [3]. Процеси перетворення важких вуглеводнів в пластових умовах та в присутності каталізатора супроводжуються зміною фракційного складу

вуглеводнів, зменшенням густини та в'язкості компонентів, за рахунок чого досягається зменшення фільтраційного опору, що в свою чергу призводить до збільшення кількості видобутої продукції [4, 5].

Аналіз літератури

Методи підвищення ефективності нафтовидобутку, що ґрунтуються на каталітичних процесах, передбачають формування в пластових умовах активного реакційного середовища шляхом введення гомогенних чи гетерогенних каталітично активних сполук, які взаємодіють із гірською породою та пластовими флюїдами [1, 6, 7]. Для застосування у пластових умовах при вилученні важковидобувних запасів високою ефективністю вирізняються тверді гетерогенні каталізатори, які після введення їх у пласт можуть бути нерухомими та не будуть вимиватися із покладів із рухом флюїдів.

Для введення твердого каталізатора у поровий простір доцільним є застосування гідравлічного розриву пласта. При проведенні технологічного процесу закачування пропанту у поровий та тріщинний простір привибійної зони свердловини можливе введення каталізатора у твердій формі. Це дозволить тривалий час зберігати реакційну здатність каталізатора у привибійній зоні свердловини та

забезпечувати каталітичну деструкцію вуглеводневої продукції що надходить у свердловину.

Проведення досліджень з підбору та аналізу твердих каталізаторів передбачає всебічне оцінювання їхнього впливу на фізико-хімічні властивості нафти й одночасне врахування можливих змін у температурному режимі, складі та поведінці важких компонентів. У процесі таких досліджень вирішальне значення має порівняння стану вихідної (сирої) нафти із вуглеводнем, що зазнав каталітичного впливу. Це дозволяє визначити, чи сприяють обрані каталізatori зниженню в'язкості та густини, зменшенню асфальтосмолопарафінових відкладень і, зрештою, підвищенню ефективності як транспортування, так і подальшої переробки нафти.

Зміна компонентного складу вуглеводнів супроводжується покращенням їх фізико-хімічних характеристик, зокрема зниженням в'язкості, густини та середньої молекулярної маси. Це, у свою чергу, підвищує фазову проникність пластових флюїдів та покращує їхню рухливість, що веде до збільшення дебіту свердловин.

Отже, метою даного дослідження є підвищення ефективності вилучення важковидобувних вуглеводнів за рахунок деструкції вуглеводневої продукції у пласті гетерогенними каталізаторами.

Об'єктом дослідження є процес каталітичного перетворення складу вуглеводневої суміші в пластових умовах.

Предмет дослідження – зміна основних фізико-хімічних властивостей вуглеводневої суміші, внаслідок зміни її фракційного складу та хімічних перетворень високомолекулярних сполук за рахунок твердих каталізаторів.

Основні задачі, які ставляться при виконанні дослідження:

1. Сформувати вибірку досліджуваної вуглеводневої сировини, яка є найбільш характерною для родовищ України, для забезпечення можливості оцінки ефективності каталізаторів.

2. Розробити ефективний склад каталітично-активної суміші на основі гетерогенних речовин для

здійснення інтенсифікації вилучення вуглеводневої сировини (збільшення коефіцієнту нафтовилучення) шляхом введення до свердловини у процесі виконання гідравлічного розриву пласта.

3. Дослідити зміну фракційного складу та фізико-хімічних властивостей вуглеводневої сировини внаслідок обробки каталітично-активною сумішшю з різним співвідношенням активних компонентів в умовах високих температур та тисків.

Методика проведення досліджень підбору каталізаторів та опис експериментального обладнання

Під час підготовки зразків нафти одне із ключових завдань – сформувати вибірку, що характеризується високою в'язкістю та густиною, високим вмістом асфальтосмолопарафінистих речовин (АСПР), аби забезпечити можливість оцінити ефективність каталізаторів за різних типів вихідної сировини. Перед початком експериментів було здійснено низку попередніх вимірювань, зокрема визначено густину, в'язкість та інші фізико-хімічні властивості нафти, які впливають на ефективність видобутку зі свердловин. Такий підхід дав змогу виявити зразки із суттєво різними характеристиками, що дозволило більш об'єктивно порівнювати результати дії різних каталізаторів.

Для коректного оцінювання ефективності каталізаторів було відібрано чотири типи нафти із родовищ Дніпрово Донецької западини: Журавлінівську (Журавлінівське родовище), Каракозівську (Карайкозівське родовище), Ярмаківську (Ярмаківське родовище) та Бобрицьку (Бобрицьке родовище), які відрізняються за густиною, в'язкістю, вмістом АСПР і фракційним складом. Критерії вибору зразків визначалися потребою охопити широкий спектр фізико-хімічних характеристик та отримати об'єктивні дані щодо зниження в'язкості, покращення розгонки та збільшення ефективності видобування важковидобувних покладів вуглеводневої сировини. Узагальнена інформація про вихідну сировину наведена у таблиці 1.

Таблиця 1. Основні фізико-хімічні характеристики досліджуваних зразків нафти

Види нафти	Густина , г/см ³	Вміст парафінів, %	Вміст асфальтосмолистих речовин, %	Температура початку кипіння, °C	Температура кінця кипіння, °C
Журавлінівська	0.797	6.2	8.1	90	350
Каракозівська	0.832	5.8	9.5	85	320
Ярмаківська	0.915	6.8	16,4	85	325
Бобрицька	0.801	8,4	14,2	90	360

Журавлінівська нафта є середньостатистичною вуглеводневою сировиною, але з підвищеним вмістом АСПР, Каракозівська характеризується великою глибиною видобування та високою часткою АСПР, що відкладаються в процесі експлуатації на вибої та

стінках свердловини, а Бобрицька має найбільшу кількість смол, та парафінів та високу температуру кінця кипіння, Ярмаківська нафта має найвищу густину, в'язкість та високий вміст води. Такий різновид зразків дозволяє всебічно перевірити дію

каталізаторів за умов, характерних для різних родовищ.

Виходячи із аналізу попередніх досліджень та літературних джерел було обрано ряд каталізаторів, які використовувались в дослідженнях внутрішньопластової деструкції досліджуваних нафт [6–12].

Попереднім проведенням лабораторних досліджень [1] у роботі зупинились на використанні каталізаторів двох головних типів: природні (цеоліти, оксиди металів, глинисті мінерали) та синтетичні (карбонати хрому, металокомплексні каталізатори).

Підбір каталізаторів здійснювався з урахуванням таких критеріїв:

1. Температурна стабільність: каталізатор має зберігати активність у межах 80–200 °С, що відповідає температурному діапазону багатьох нафтових покладів.
2. Здатність каталізатора ефективно розкласти АСПР або змінювати їхню структуру для запобігання відкладенням.
3. Покращення фракційного складу: визначається через зміну температури початку й кінця кипіння під час розгонки, а також збільшення виходу легких фракцій.
4. Зниження в'язкості: підтверджується вимірюваннями на візкозиметрах до і після каталітичної обробки. При цьому часто очікуваним є зменшення в'язкості на 10–40 %.
5. Газовиділення: аналізується за допомогою газового лічильника та хроматографа, що дозволяє простежити інтенсивність крекінгу й виділити склад летких продуктів.
6. Сумісність із пластовими флюїдами: каталізатор не повинен вимиватися або забруднювати пори, а також втрачати активність за тисків до 100 МПа.

В загальному вибір каталізаторів базувався на трьох основних критеріях. Насамперед враховувалася їхня здатність розщеплювати важкі фракції вуглеводнів та знижувати в'язкість для підвищення ефективності вилучення важковидобувних запасів. Додатково брали до уваги на стійкість каталізаторів у високотемпературному та високотисковому середовищі, що імітує пластові умови. Також бралася до уваги сумісність каталізаторів із найбільш доцільними методами доставки в пласт, а саме при застосуванні гідралічного розриву пласта (закачування у пласт разом із пропантом). Для отримання повнішої картини досліджувався як вплив окремих каталізаторів (цеоліт, сполуки хрому, нікелю, алюмінію тощо), так і їхніх комбінацій (наприклад, цеоліт + CrCO_3) з метою виявлення потенційного кращого ефекту.

Таке системне зіставлення типу нафти та каталізатора дозволило цілеспрямовано визначити, які саме композиції є перспективними для подальших

випробувань. Застосування різноманітних за складом та властивостями вуглеводнів, а також каталізаторів із різною хімічною природою, забезпечило оптимальні умови для коректної оцінки подальших процесів термічного розкладання, змін густини та фракційного складу нафти, а також зниження в'язкості продукції.

Після підготовки та детальної характеристики зразків нафти й каталізаторів дослідження переходили у фазу термічних випробувань. Їх метою було з'ясувати, якою мірою каталізатори здатні зменшувати в'язкість нафти, прискорювати розклад важких фракцій та знижувати температуру кипіння окремих фракцій за умов, наближених до пластових.

Для відтворення відповідного температурного режиму використовували реакційні бомби або фільтраційні установки високого тиску. Зразки сирової нафти змішували із попередньо відміряною кількістю каталізатора в різному співвідношенні, залежно від мети досліду, й поміщували у випробувальну камеру. Температуру в системі поступово підвищували, до 110–120 °С, одночасно фіксуючи, за якої температури починав з'являтися тиск і як змінювалися його показники впродовж усього процесу нагрівання.

Різниця в динаміці тиску вказувала на різну реакційну здатність каталізаторів. Якщо за присутності певної каталізаторної композиції тиск у реакційній бомбі починав зростати швидше та досягав вищих значень, це свідчило про активніше розкладання високомолекулярних вуглеводнів і виділення газоподібних продуктів. У багатьох випадках така інтенсивна реакційна здатність корелювала зі зниженням густини та покращенням фракційного складу нафти.

Після завершення термічного циклу зразки вилучали з реакційної камери й охолоджували до кімнатної температури. Потім оцінювали зміну густини, порівнюючи з вихідними значеннями, а також піддавали фракційній розгонці. Завдяки фракційній розгонці можна було визначити, чи змістився температурний інтервал кипіння найбільш важких фракцій. У разі успішної каталітичної обробки відмічалися нижчі температури кипіння та вищий вихід легких фракцій, що загалом підвищувало рухливість нафти при видобуванні й полегшувало її транспортування трубопроводами.

Таким чином, термічні випробування дозволяють зробити висновки не лише про ефективність каталітичної дії, а й про доцільність застосування того чи іншого каталізатора з урахуванням конкретних промислових завдань. Детальне документування показників тиску, кінцевої густини й фракційного складу сприяє формуванню цілісної картини щодо механізмів розкладання важких фракцій під впливом каталізаторів і визначенню найбільш перспективних напрямів подальших досліджень.

Після завершення термічних випробувань важливо було встановити, які саме зміни відбулися у

складі нафти. Для цього досліджували зміну густини (за допомогою ареометра) та проводили фракційну розгонку. Зниження густини вказувало на депарафінізацію та часткове руйнування асфальтено-смолистих структур. Результати фракційної розгонки давали змогу визначити температуру початку та кінця кипіння окремих фракцій. Якщо після каталітичної обробки спостерігалось зниження температур кипіння важких фракцій та збільшення виходу легких компонентів, це свідчило про ефективність процесу термічної деструкції за участю каталізатора. Такі зміни покращували властивості нафти й підвищували її рухливість.

На заключному етапі всі дані, зібрані під час попередніх експериментів (термічних випробувань, вимірювання густини та температури кипіння фракцій, оцінки парафіноутворень, динаміки тиску під час нагрівання), систематизуються з урахуванням початкових властивостей нафти. Для кожного зразка формуються результати, у яких відображаються зміни основних параметрів після взаємодії з різними каталізаторами. Зокрема, порівнюється відсоткове зниження густини, зсув температури кипіння важких фракцій, зменшення в'язкості і характер кривої тиску в процесі нагрівання.

У межах дослідження каталітичних процесів, спрямованих на покращення фізико-хімічних властивостей нафти та підвищення її рухливості, було використано комплекс спеціалізованого обладнання, що забезпечує моделювання пластових умов і детальну оцінку ефективності каталітичних методів впливу на нафтові флюїди. Особливістю обладнання є здатність забезпечити всебічний аналіз імітованих пластових умов і контролювати ключові параметри перетворень [9]. Важливим аспектом було поєднання різних приладів, зокрема фільтраційної та автоклавної (бомбової) установок, розгінної апаратури, контрольно-вимірювальних пристроїв і вузлів обліку газу, що дозволяло отримати розширені дані про вплив каталізаторів на процеси термічної та хімічної трансформації нафтопродуктів.

Фільтраційна установка [9] високого тиску й температури (НРНТ), призначена для динамічного дослідження пропускну здатності пористих середовищ і поведінки рідин при тисках до 100 МПа та температурах до 200 °C. Її ключовим компонентом є кернотримач Хаслера, який дає змогу фіксувати та рівномірно стискати зразок породи або пропанту, насичений каталізатором. Одночасно вуглеводні прокачувалися крізь каталізатор за допомогою насосів високого тиску або прецизійного насоса HPLC для контрольованої подачі з мінімальними похибками. До комплексу приладів належали датчики тиску та температури, під'єднані до системи автоматизації, яка реєструвала й регулювала умови експерименту. Нагрівання відбувалося за допомогою нагрівальних елементів, розташованих усередині теплоізоляційного

кожуха; це забезпечувало сталу температуру й захищало від тепловтрат. У такій конфігурації можна відстежувати, наскільки змінилася фільтраційна здатність породи, оцінити ступінь зменшення в'язкості нафти та інші показники, необхідні для вивчення ефективності каталізаторів.

Для статичних досліджень, коли необхідно вивчати каталітичні реакції у замкнутому об'ємі без врахування фільтраційного фактора, застосовували автоклавну установку («бомбу»). Її конструкція полягає у використанні герметичного реактора, виготовленого з корозійностійких матеріалів та розрахованого на підвищені тиски й температури. Усередині бомби суміш нафти та каталізатора нагрівали (до 110 °C чи, за потреби, до 200 °C) завдяки електричним нагрівальним елементам, вбудованим у корпус або встановленим довкола нього. Ззовні бомба додатково теплоізолюється для зменшення теплових втрат і точнішого контролю температурного режиму. Удосконалення автоклавної системи включало інтеграцію вузла обліку газу, що дає змогу під'єднати газовідвідну лінію до газового лічильника, а також подальше спрямування газу в спеціальну колбу, де відбувалось відділення залишкових крапель нафти від газової фази.

Для розділення нафти на фракції за температурою кипіння використовується розгінна установка атмосферного типу, що складалася з колби, встановленої на електроплиті або нагрівальній мантиї, конденсатора ("холодильника") і приймачів дистилату. Нагрівання здійснюється поступово, фіксуючи температуру початку та кінця кипіння кожної фракції. У такий спосіб визначали, чи зміщується інтервал кипіння нафти після каталітичної обробки, та встановлювали частку легких фракцій, які можуть утворюватися під час процесу розкладання високомолекулярних компонентів.

Для визначення густини вуглеводнів застосовували ареометри, а вимірювання в'язкості здійснювали за допомогою капілярних та ротаційних візкозиметрів.

Завдяки поєднанню фільтраційної (НРНТ) і бомбової (автоклавної) установок, розгінної установки, газового лічильника та хроматографа, а також базових приладів для визначення густини, в'язкості та плинності, можна було проводити багатофакторний аналіз роботи каталізаторів у максимально наближених до реальних пластових умовах. При статичних випробуваннях у бомбі аналізувалися процеси термічної деструкції, газовиділення й зміна фракційного складу. У динамічних дослідженнях на фільтраційній установці враховували вплив пористого середовища й контролювали, як змінюється рухливість нафти під тиском та температурою. Паралельна реєстрація обсягу й складу газів за допомогою лічильника та хроматографа дозволяла характеризувати ступінь

крекінгу, а розгінна установка давала змогу оцінити, наскільки зсунувся інтервал кипіння фракцій у бік легких компонентів.

Отримані дані про густину, в'язкість, плинність і парафінові відкладення дають повну картину того, як змінилася нафта внаслідок каталітичних реакцій. Завдяки комплексному використанню згаданого обладнання можна встановити найдієвіші каталізatori для депарафінізації й крекінгу та оптимізувати технологічні параметри їхнього застосування у внутрішньопластових умовах.

Результати досліджень

Основні дослідження спрямовані на такі каталізatori та їх суміші: карбонат хрому, оксид хрому, хлорид хрому, карбонат нікелю, оксид нікелю, хлорид нікелю та цеоліт природній. Цеоліт застосовували відповідної фракції з пропантом, каталізatori інші порошкоподібні – 100-500 мкм.

Статичні дослідження в «бомбі» PVT проводяться наступним чином. До кернотримача засипали 100 мл пропанту сумісно із каталізатором у необхідній концентрації (наприклад, додавали 8 % каталізатора наступного складу: 75 % цеоліту та 25 % карбонату хрому), після чого кернотримач заповнювали досліджуванним флюїдом, закривали та нагрівали до температури 110 °С. У камері кернотримача фіксували тиск, та за необхідності відбирали газ для досліджень. При заданій

температурі витримували 30 хвилин, після чого охолоджували та зливали продукцію для досліджень.

Динамічні дослідження проводили аналогічним чином, тільки після того як кернотримач був зібраний і нагрітий до необхідної температури, за допомогою насоса проводили прокачування досліджуваної рідини, яку аналізували після прокачування кожної порції у 100 мл рідини.

Загалом при підборі ефективного каталізатора було проведено більше 100 дослідів для трьох видів нафти.

Після проведення досліджень та аналізу фізико-хімічних параметрів рідин проводився аналіз ефективності каталізатора за чотирма основними критеріями, що вказує на ефективність його роботи:

- Зміна густини нафти, що характеризує зменшення молекулярної маси молекул суміші.
- Підвищення тиску в «бомбі» у процесі нагрівання (збільшення ефективності газоутворення).
- Зменшення температури фракційної розгонки (пряме свідчення каталітичного крекінгу).
- Зменшення в'язкості нафти, як основний критерій підвищення ефективності видобування вуглеводнів із свердловини.

Розглянемо, для прикладу, одну групу досліджень, що проводилась на нафті Журавлинівського родовища:

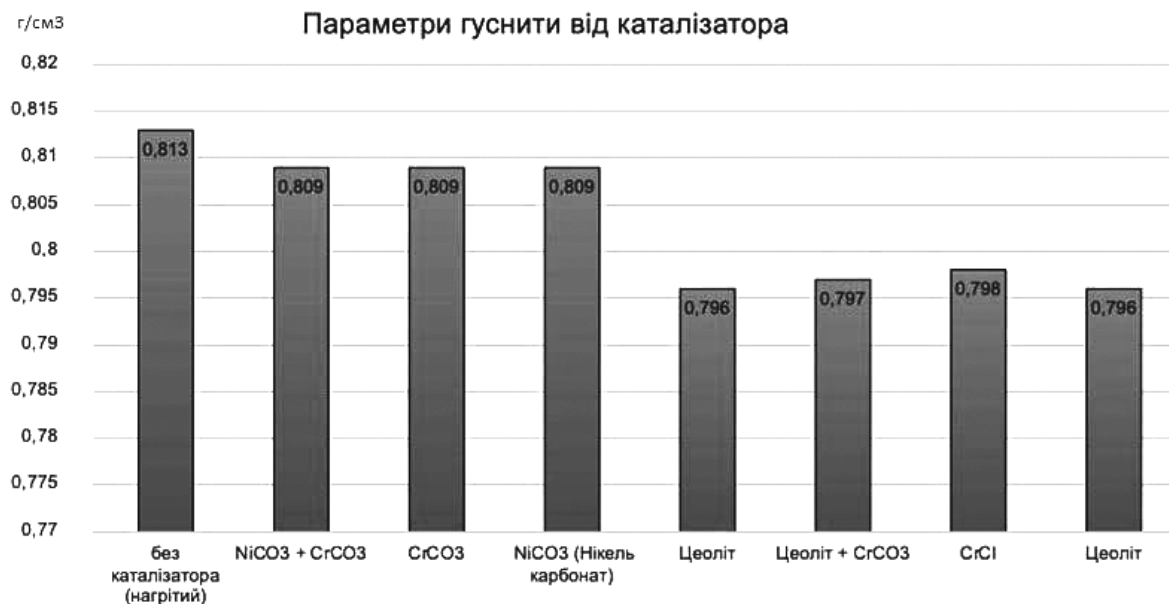


Рис 1. Параметри зміни густини від використання каталізатора Журавлинівської нафти

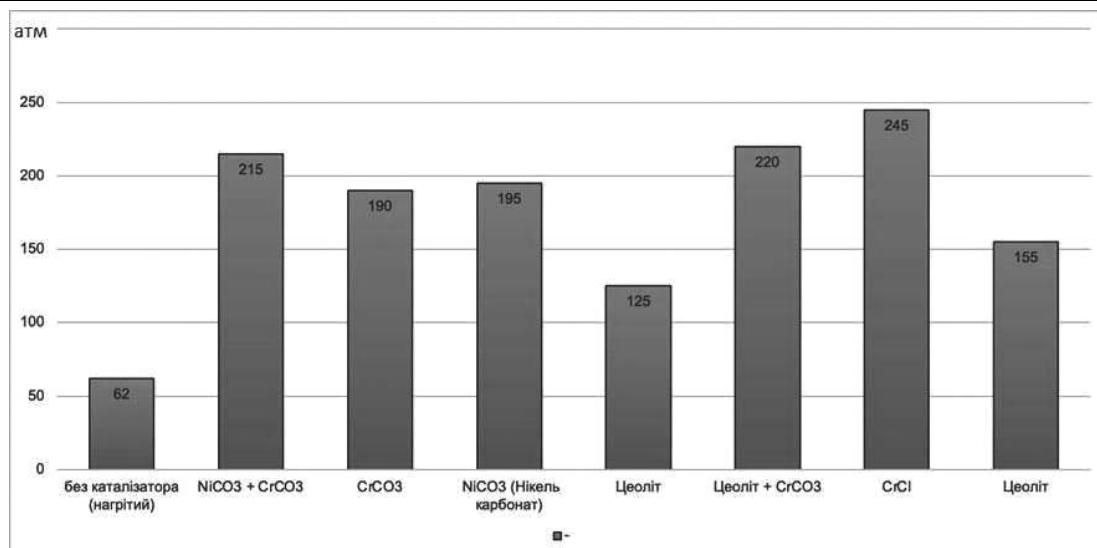


Рис. 2. Параметри тиску в кернотримачі від використання каталізатору

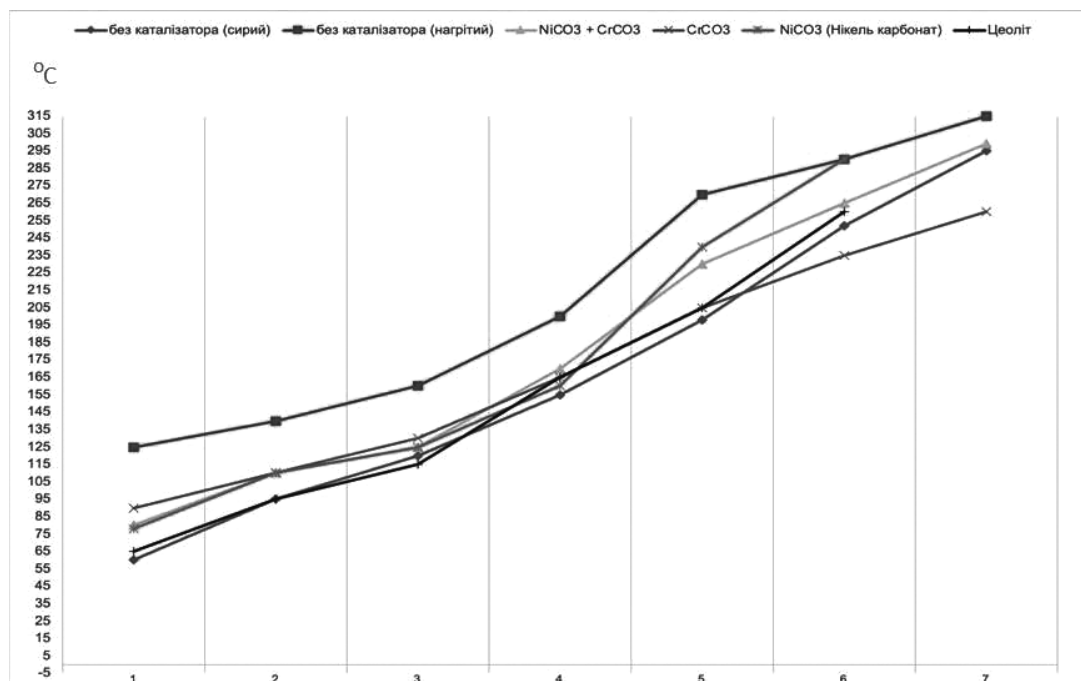


Рис. 3. Параметри розгонки від використання каталізатору одиниці виміру!

Найкращими по параметру густини як видно з графіка (рис.1), є дослід з використанням каталізатора цеоліту, наступним каталізатором, що знижує в'язкість є цеоліт + карбонат хрому. Найбільшим показником тиску, тобто утворення газової фази – при використанні каталізатору CrCl, та

суміші каталізаторів CrCO₃ + Цеоліт (рис.2). По розгонці суміш каталізаторів CrCO₃ + Цеоліт найбільше впливає на зниження температури перегонки (рис.3).

Усереднені значення результатів досліджень по чотирьох нафтах зведемо до таблиці 2.

Таблиця 2 Узагальнені результати досліджень каталізаторів з найкращими результатами в залежності від основних критеріїв.

	Густина			Тиск			Розгонка		
	до	після	Найкращий каталізатор	до	після	Найкращий каталізатор	До	після	Найкращий каталізатор
Каракойзівська нафта	0,815	0,799	Цеоліт + CrCO ₃	112	290	Цеоліт	Початок -85 Кінець -	Початок -60 Кінець -	Цеоліт + CrCO ₃

							230	195	
Журавлінівська нафта	0,813	0,796	Цеоліт	62	245	CrCl	Початок -90 Кінець - 290	Початок -68 Кінець - 235	CrCO ₃ + Цеоліт
Бобрицька нафта	0,800	0,791	Цеоліт + CrO ₃	69	292	Цеоліт + CrO ₃	Початок -91 Кінець - 262	Початок - 60 Кінець - 205	CrO ₃
Ярмаківська нафта	0,995	0,910	Цеоліт + CrO ₃	68	228	Цеоліт + CrO ₃	Початок -85 Кінець - 325	Початок - 70 Кінець - 285	Цеоліт + CrO ₃

Обговорення результатів досліджень

В залежності від обробки каталізаторами практично у всіх випадках відзначається зниження в'язкості досліджуваних нафт (табл. 3). Найбільш

ефективним каталізатором для зниження в'язкості є суміш цеоліту та карбонату хрому у всіх досліджуваних зразках.

Таблиця 3 В'язкість нафти в залежності від дії каталізатора

	В'язкість, мПа*с, (при 20 °C)		
	До обробки	Після обробки	Найкращий каталізатор
Каракойзівська нафта	5,3	2,9	Цеоліт + CrCO ₃
Журавлінівська нафта	6,1	3,5	Цеоліт + CrCO ₃
Бобрицька нафта	6,7	4,2	Цеоліт + CrCO ₃
Ярмаківська нафта	62*	14*	Цеоліт + CrCO ₃

* – дослідження при температурі 50 °C

1 Аналіз ефективності каталізаторів для Каракойзівської нафти

Каталізатори «Цеоліт + CrCO₃» та «CrCO₃» сприяють зниженню температури появи тиску, що свідчить про їх здатність прискорювати реакцію. Мінімальна густина (0,798) була зафіксована у досліді за використання каталізатора «Цеоліт». Найкращі результати за параметром густини та в'язкості отримано у тому ж досліді, де спостерігалось зменшення густини на 0,025 у порівнянні з сировою нафтою при застосуванні суміші каталізаторів «Цеоліт + CrCO₃». Найвищий тиск (290 атм.) було досягнуто у досліді із застосуванням каталізатора «Цеоліт».

Дослід з каталізатором «Цеоліт» показав найбільш ефективне зниження початкової температури кипіння на 15°C та кінцевої температури на 35°C у порівнянні з сировою нафтою.

Також лабораторні дослідження показали що використання комбінації каталізаторів «Цеоліт + CrCO₃» призводить до зменшення вмісту смол та парафінів у нафті на 35%.

Таким чином, каталізатор «Цеоліт» та комбінація «Цеоліт + CrCO₃» демонструють найкращі результати за параметрами густини, в'язкості, тиску та температури кипіння.

2 Аналіз ефективності каталізаторів для Журавлінівської нафти

Згідно з отриманими результатами, найкращі показники густини спостерігалися при використанні

каталізатора цеоліту. Дещо гірші, але все ж високі результати продемонстрував каталізатор CrCO₃, а також його суміш із цеолітом (CrCO₃ + Цеоліт), що підтверджує їхню ефективність у даних умовах.

Максимальні значення тиску були зафіксовані при застосуванні каталізатора CrCl, а також у досліді із використанням суміші CrCO₃ + Цеоліт. Щодо процесу розгонки, суміш каталізаторів CrCO₃ + Цеоліт продемонструвала найкращі результати, що свідчить про його значний вплив на покращення процесу розгонки конденсату.

Аналізуючи всі отримані дані, можна зробити висновок, що найефективнішим каталізаторним складом для Журавлінівського конденсату є комбінація цеоліту та CrCO₃. Це підтверджують показники густини та розгонки у порівнянні як з дослідом без каталізаторів, так і з іншими каталізаторами, що вказує на його високу ефективність у даних експериментальних умовах.

3 Аналіз ефективності каталізаторів для Бобрицької нафти

Аналізуючи параметри густини та тиску, можна зробити висновок, що найефективнішими каталізаторами для Бобрицької нафти є суміш цеоліту та CrCO₃. Це підтверджують також результати розгонки, що демонструють покращені характеристики процесу за їх використання. Хоча найкращим каталізатором що показав себе за результатами розгонки є CrO₃. Параметри Бобрицької нафти дещо змінюються час від часу (в залежності від

проби), тому результати є неоднозначними. Також можна відзначити що більшість каталізаторів не впливає, або мало впливає на в'язкість нафти після обробки.

Базуючись на доступних експериментальних даних, можна стверджувати, що суміш каталізаторів цеоліт та CrCO_3 демонструє найкращу ефективність для Бобрицької нафти.

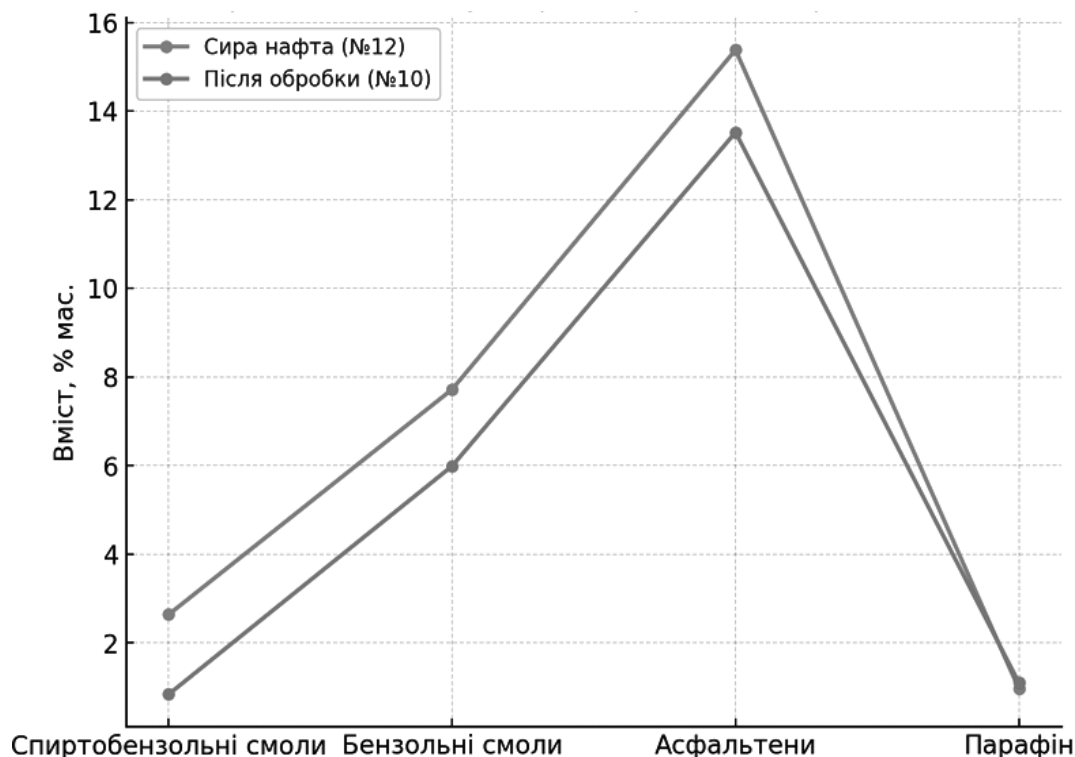


Рис. 4. Криві зміни складу нафти Ярмківського родовища

4 Аналіз ефективності каталізаторів для Ярмківської нафти

Найефективнішим каталізатором для нафти є суміш «Цеоліт + CrCO_3 », яка суттєво зменшила вміст спиртобензолних смол (у понад 3 рази) та помітно знизила концентрацію бензолних смол (на 22,4 %) і асфальтенів (на 12,1 %). Це свідчить про ефективну деструкцію високомолекулярних смолистих компонентів (рис. 4). Кількість парафінових сполук після обробки незначно збільшилися, що може бути пов'язано з частковим перерозподілом важких смолисто-асфальтенових компонентів у бік парафінових структур. Найбільш вираженим є вплив каталізатору на в'язкість, яка знизилась на 44% в порівнянні з сировою нафтою, що свідчить про значний вплив на ефективність видобування нафти.

Загалом, суміш каталізаторів проявила високу ефективність деструкції, що підтверджує її ефективність у покращенні якісних характеристик Ярмківської нафти.

Згідно стандартних досліджень нафта є нерухома при 20 °С, після проведення обробки нафта стає рухливою за стандартних умов, що важливо для її видобутку.

Висновки

1. Використання технології внутрішньо-пластової каталітичної деструкції вуглеводнів як методу інтенсифікації важковидобувних запасів нафти є перспективною технологією, оскільки дозволить значно збільшити існуючі дебіти та підключити в експлуатацію пласти, що наразі не розробляються. Застосування твердих каталізаторів дозволяє вводити їх у пласт у процесі застосування технологічних процесів з інтенсифікації, наприклад, при проектуванні та застосуванні гідравлічного розриву пласта.

2. Визначення найбільш ефективного каталізатора або комбінації каталізаторів відбувається шляхом порівняння кожного досліджуваного параметра. Наприклад, якщо для конкретного промислового родовища найбільш критичним є високий вміст АСПР, пріоритетним стає підбір найефективнішої комбінації каталізатора для зменшення кількості АСПР. Якщо ж основною задачею є підвищення виходу легких фракцій і зменшення в'язкості, вирішальним може бути комплексний показник, що враховує зсув кривої розгонки й зниження густини. Аналогічно також можна виділити критерій економічної доцільності, що враховує вартість каталізаторів і спосіб їхнього

доставлення в пласт. Отримані результати лягають в основу рекомендацій щодо промислового впровадження обраних каталізаторів.

3. Дослідження показали найбільшу ефективність використання твердих каталізаторів цеоліту та карбонату хрому як в комбінаціях так і окремо, в залежності від властивостей нафти. Крім того, вперше виявлено ефективність застосування карбонату хрому у якості каталізатора внутрішньопластової деструкції нафти. Комбінація «цеоліт + та карбонат хрому» дозволяє зменшити густину нафти, в'язкість, вміст АСПР та температуру розгонки, що загалом дозволить збільшити рухливість нафти в пласті у кілька разів.

4. Для введення у пласт твердих каталізаторів необхідно розробити технологію, що дозволить доставляти активні речовини вглиб пласта, та використовувати технології відновлення (відмивання) каталізатора за допомогою промивки розчинниками. Уперше пропонується у якості варіанту проведення обробки пласта використання удосконаленої схеми гідророзриву, що дозволить застосовувати пропант сумісно із гетерогенними каталізаторами (використання пропанту обробленого карбонатом хрому та з використанням цеоліту як домішки), які будуть закачуватись у процесі ГРП у свердловину. Це дозволить тривалий час утримувати реакційноактивний каталізатор у привибійній зоні свердловини. Для розробки технології необхідно проводити додаткові дослідження.

Список літератури

1. Зезекало І. Г., Подоляк М. М. Автоклавні дослідження каталітичної конверсії вуглеводневої сировини / Інтегровані технології та енергозбереження: Щоквартальний науково-практичний журнал. / Нац.техн. ун-т «Харків. політехн. ін-т». – Харків : НТУ «ХПІ», 2025. – No 2. – 148 с. <https://doi.org/10.20998/2078-5364.2025.2.09>
2. Zezekalo I., Lukin O., Okrepkyi R., Pedchenko L., Pedchenko M., Sulim A. Prospects for developing the hydrocarbon potential of deposits of heavy high-viscosity oil, petroleum bitumen, residual oil and falling condensate in the subsoils of Ukraine // Geotech. meh. 2024, 168, 121-138, <https://doi.org/10.15407/geotm2024.168.121>
3. Occelli M.L. Advances in fluid catalytic cracking: testing, characterization, and environmental regulations / Mario L. Occelli. – Boca Raton : CRC Press, 2010. – 408 p.
4. Sadeghbeigi R. Fluid catalytic cracking handbook / Reza Sadeghbeigi. – Oxford : Butterworth-Heinemann, 2012. – 360 p.
5. Sasykova L.R. Technology of heterolytic and homolytic oil refining processes: educational manual / L.R. Sasykova. – Almaty : Qazaq University, 2018. – 269 p. ISBN: 978-601-04-3497-4

6. Зезекало І.Г., Коваленко В.І., Ларцева І.І., Дубина О.В. Застосування внутрішньопластового каталізу для вилучення важковидобувних вуглеводнів / Технологічний аудит та резерви виробництва, 6(3(62).

7. Орловський В. М., Білецький В. С., Сіренко В. І. Нафтогазовилучення з важкодоступних і виснажених пластів. Харків: Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова, НТУ «Харківський політехнічний інститут», ТОВ НТП «Бурова техніка», Львів, Видавництво «Новий Світ – 2000», 2023. – 312 с.

8. Raseev S. Thermal and catalytic processes in petroleum refining / Serge Raseev. – Boca Raton : CRC Press, 2003. – 936 p. ISBN: 0-8247-0952-7

9. Методика та особливості досліджень фільтраційних властивостей ущільнених глибокозалегаючих гірських порід / Зімін О.Л., Зезекало І.Г. // Вісник НТУ «ХПІ» №1(11)'2024р, 17-24, <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2024.01.03>

10. Marcilly C. Acido-basic catalysis: application to refining and petrochemistry. Vol. 1 / C. Marcilly. – Michigan : Editions Technip, 2005. – 896 p.

11. Mario L. Occelli. (2010). Advances in Fluid Catalytic Cracking: Testing, Characterization, and Environmental Regulations. CRC Press: Boca Raton, p. – 408 https://doi.org/10.1142/9781860949555_0005

12. Atsuaki Arai, Iwao Ichikizaki. Syntheses of γ -Ionone Analogues. I–II. Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1961, Vol.34, No.11. 1571 – 1583. <https://doi.org/10.1246/bcsj.34.1571>

References (transliterated)

1. Zezekalo I. H., Podoliak M. M. Avtoklavni doslidzhennia katalitychnoi konversii vuhlevodnevoi syrovyny / Intehrovani tekhnolohii ta enerhozberezhennia: Shchokvartalnyi naukovopraktychnyi zhurnal. / Nats. tekhn. un-t «Kharkiv. politekhn. in-t». – Kharkiv : NTU «KhPI», 2025. – No 2. – 148 s. <https://doi.org/10.20998/2078-5364.2025.2.09>
2. Zezekalo I., Lukin O., Okrepkyi R., Pedchenko L., Pedchenko M., Sulim A. Prospects for developing the hydrocarbon potential of deposits of heavy high-viscosity oil, petroleum bitumen, residual oil and falling condensate in the subsoils of Ukraine // Geotech. meh. 2024, 168, 121-138, <https://doi.org/10.15407/geotm2024.168.121>
3. Occelli M.L. Advances in fluid catalytic cracking: testing, characterization, and environmental regulations / Mario L. Occelli. – Boca Raton : CRC Press, 2010. – 408 p.
4. Sadeghbeigi R. Fluid catalytic cracking handbook / Reza Sadeghbeigi. – Oxford : Butterworth-Heinemann, 2012. – 360 p.
5. Sasykova L.R. Technology of heterolytic and homolytic oil refining processes: educational manual /

L.R. Sassykova. – Almaty : Qazaq University, 2018. – 269 p.

6. Zezekalo I. H., Kovalenko V. I., Lartseva I. I., Dubyna O. V. Zastosuvannia vnutrishnoplastovoho katalizu dlia vyluchennia vazhkovydobuvnykh vuhlevodniv / Tekhnolohichniy audyt ta rezervy vyrobnytstva, 6(3(62)).

7. Orlovskyy V. M., Bilets'kyy V. S., Sirenko V. I. Naftohazovyluchennya z vazhkodostupnykh i vysnazhenykh plastiv. Kharkiv: Kharkivs'kyy natsional'nyy universytet mis'koho hospodarstva imeni O. M. Beketova, NTU «Kharkivs'kyy politekhnichnyy instytut», TOV NTP «Burova tekhnika», L'viv, Vydavnytstvo «Novyy Svit – 2000», 2023. – 312 s.

8. Raseev S. Thermal and catalytic processes in petroleum refining / Serge Raseev. – Boca Raton : CRC Press, 2003. – 936 p.

9. Metodyka ta osoblyvosti doslidzhen filtratsiynykh vlastyvostei ushchilnennykh hlybokozaliahaiuchykh hirs'kykh porid / Zimin O. L., Zezekalo I. H. // Visnyk NTU «KhPI» №1(11)'2024 r, 17-24, <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2024.01.03>

10. Marcilly C. Acido-basic catalysis: application to refining and petrochemistry. Vol. 1 / C. Marcilly. – Michigan : Editions Technip, 2005. – 896 p.

11. Mario L. Occelli. (2010). Advances in Fluid Catalytic Cracking: Testing, Characterization, and Environmental Regulations. CRC Press: Boca Raton, p. – 408 https://doi.org/10.1142/9781860949555_0005

12. Atsuaki Arai, Iwao Ichikizaki. Syntheses of γ -Ionone Analogues. I–II. Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1961, Vol.34, No.11. 1571 – 1583. <https://doi.org/10.1246/bcsj.34.1571>

Відомості про авторів / About the Authors

Подольак Микола Миколайович (Podoliak Mykola) – аспірант кафедри нафтогазової інженерії та технологій, Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-3846-5844>; e-mail: kolyapodolyak91@gmail.com

Зезекало Іван Гаврилович (Zezekalo Ivan) – професор кафедри нафтогазової інженерії та технологій, Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9962-6905>; e-mail: 2012.nadra@gmail.com

V. V. TARANENKOVA, P. Yu. KOREKIAN
NEW DOLOMITE HEAT-INSULATING FOAM CONCRETES

Foam concrete is a modern building material. It is characterized by the following useful properties: availability of raw materials; simple manufacturing technology; low energy consumption; the ability to regulate construction and technical properties; environmental safety of production and application. Currently, the Ukrainian market is mainly represented by foam concretes based on cement-sand mixtures. However, in Europe and Asia, much attention is paid to the development of technology for a new type of thermal insulation materials - magnesia foam concrete. The composition of such foam concrete includes a caustic product of magnesite or dolomite firing, magnesium chloride solutions for mixing the concrete mix, finely ground aggregates, as well as foaming agents, foam stabilizers and additives for regulating the properties of concrete. It should be noted that low firing costs are an indisputable advantage of using magnesia and dolomite binders. However, magnesite deposits in Ukraine are very limited, but an alternative to magnesite can be dolomite - an inexpensive and widespread mineral. Magnesium chloride solution is used to prepare magnesia binders, replacing crystalline magnesium chloride with a solution of the natural mineral bischofite will significantly reduce the cost of concrete. As a result of the research, new compositions of dolomite foam concrete were obtained based on the developed high-strength water-resistant dolomite binder. The possibility of using finely ground limestone as an aggregate for dolomite foam concrete was investigated for the first time. It was proved that natural bischofite solutions from various deposits in Ukraine can be used to obtain stable foam.

Keywords: raw materials, mineralogical composition, binder, aggregate, additives, foam concrete, properties

В. В. ТАРАНЕНКОВА, П. Ю. КОРЕКЯН
НОВІ ДОЛОМІТОВІ ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНІ ПІНОБЕТОНИ

Пінобетон є сучасним будівельним матеріалом. Він характеризується такими корисними властивостями: доступність сировини; проста технологія виготовлення; низька енергоємність; можливість регулювання будівельно-технічних властивостей; екологічна безпека виробництва та застосування. В даний час на українському ринку переважно представлені пінобетони на основі цементно-піщаних сумішей. Однак у Європі та Азії велика увага приділяється розробці технології нового виду теплоізоляційних матеріалів – магнезійному пінобетону. До складу такого пінобетону входять каустичний продукт випалу магнезиту або доломіту, розчини хлориду магнію для замішування бетонної суміші, тонкомолоті заповнювачі, а також піноутворювачі, стабілізатори піни та добавки для регулювання властивостей бетону. Слід зазначити, що низькі витрати на випал є безперечною перевагою використання магнезійних і доломітових в'язучих. Однак поклади магнезиту в Україні дуже обмежені, але альтернативою магнезиту може бути доломіт – недорогий та широко поширений мінерал. Розчин хлориду магнію використовується для приготування магнезійних в'язучих, заміна кристалічного хлориду магнію розчином природного мінералу бішофіту дозволить значно знизити собівартість бетону. В результаті проведених досліджень одержано нові склади доломітових пінобетонів на основі розробленого високоміцного водостійкого доломітового в'язучого. Вперше досліджено можливість використання тонкомолотого вапняку як заповнювача для доломітового пінобетону. Доведено, що природні розчини бішофіту різних родовищ України можуть бути використані для одержання стійкої піни.

Ключові слова: сировина, мінералогічний склад, в'язуче, заповнювач, добавки, пінобетон, властивості

Introduction. Foam concrete is an artificial stone material based on mineral binder and siliceous component with pores evenly distributed throughout the volume. The pore formation in the solution is carried out mechanically: binder paste is mixed with stable foam prepared separately. There are several technologies for the production of foam concrete. A foaming agent or prepared foam is added in the cement-sand mixture. After mixing the components the mixture is ready for forming the various building products: wall blocks, partitions, floor plates and so on.

Unlike porous aerated concrete, less energy-intensive non-autoclave technology is used for foam concrete obtaining. In addition to the simplicity of manufacturing, foam concrete has other positive properties. For example, the necessary density of the material is easily achieved by changing the amount of foaming agent. As a result, products with a density from 200 kg/m³ to 1200-1500 kg/m³ (close to values of lightweight concrete) can be obtained [1].

Thus, foam concrete is a modern building material for energy-efficient monolithic frame construction. One is characterized with following useful qualities: available raw materials; simple manufacturing technology; low energy intensity (given technology takes advantage over aerated concrete production because of one does not require considerable energy costs for autoclave treatment); possibility to adjust building and

technical properties; environmental safety of production and using.

Nowadays foam concretes based on cement-sand mixes are mainly present on the Ukrainian market of heat-insulating materials. But in Europe and Asia a great attention is paid to development of technology for a new kind of heat-insulating materials – magnesia foam concrete. Such foam concrete consists of a caustic product of magnesite or dolomite burning, magnesium chloride solutions for addition to concrete mix, finely ground aggregates, as well as foaming agents, foam stabilizers and additives for regulation of concrete properties [2].

It should be noted that relatively low expenditures for firing (unlike lime and Portland cement production) are obvious merit of using magnesite and dolomite binders. However, significant magnesite deposits are unavailable in Ukraine. But dolomite – inexpensive and wide-spread mineral – can be used as an alternative magnesite. Total reserves of dolomite deposits in Ukraine are approximately 500 millions tons [3]. It should be emphasized that Ukrainian Reserves Balance allows for dolomite deposits for metallurgy only, which are less 60 % of total Ukrainian dolomite reserves.

Magnesium chloride solution is used for mixing magnesia binders [4]. In our opinion substitution of crystalline magnesium chloride by brine of natural mineral bischofite MgCl₂·6H₂O will allow to reduce the concrete cost considerably. In Ukraine there are

perspective resources of bischofite raw ore in Chernigov (deposit “Novopodilsk”) and Poltava (deposit “Zaturinske”) regions [3].

Unfortunately, despite availability of great reserves of dolomite and bischofite as well as favorable production prospects the magnesia binders are not applied widely in Ukraine yet, and, as a consequence, mentioned above materials are not present on our market of building materials. This fact results from unavailability of domestic research developments in considered field [5].

Taking into consideration all mentioned above our study deals with the new compositions of foam concretes on the base of developed high-strength water-resistant dolomite binder. Besides, for the first time the possibility of using the finely ground limestone as an aggregate for dolomite foam concrete has been investigated.

Samples and Experimental Procedure. For obtaining caustic dolomite the natural dolomite of PLC “Dokuchaevski flux-dolomite integrated plant” (Dokuchaevsk, Ukraine) was used in our research. The plant mines largest in Europe dolomite deposit “Olenivske”. Chemical composition of dolomite being used (in wt. %): CaO – 34,40; MgO – 17,60; SiO₂ – 0,77; Al₂O₃ – 0,50; Fe₂O₃ – 0,29; ignition loss – 44,9-45,7.

For addition to caustic dolomite the natural brines of mineral bischofite of deposits “Novopodilsk” (product of PLC “Mineral”) and “Zaturinske” (by-product of gas production in Poltava region) were applied. Content of basic components in bischofites is (in wt. %): Novopodilsky - MgCl₂ – no less than 24,0; CaCl₂ – no more than 0,5; NaCl – no more than 5,0; Zaturinsky -

MgCl₂ – 29,81; Na₂SO₄ – 1,51; NaHCO₃ – 0,02; NaCl – 0,83. Total mineralization is (in gram/liter): Novopodilsky – no less than 320; Zaturinsky – 415.

As admixture improving the water-resistance of dolomite binder the dehydrated and condensed superphosphate (PLC “Sumychimprom”, Sumy, Ukraine) was used. It is known that under conditions of rehydration and hydrolysis process of condensed phosphates the products of their hydrolysis interacts with caustic dolomite forming water-insoluble compounds [6].

The following materials listed below were applied as aggregates for dolomite foam concretes:

1) Raw dolomite sand of size fraction < 0,5 mm (deposit “Olenivske”). Chemical composition of the dolomite is given above.

2) Foamed perlite sand (brand 200 according to bulk density) of size fraction 0,16-2,5 mm (PLC “Kalynivsky plant BUDPERLITE”, Kiev region, Ukraine). Chemical composition of the perlite is presented in Table 1.

3) Yevpatorian limestone of size fraction < 0,315 mm. Chemical composition of the limestone is presented in Table 2.

As a foaming agent the aqueous solution of SOFIR was used. SOFIR is a concentrated low-toxic liquid, biodegradable foaming agent being applied for obtaining the foam concretes of various brands. The consumption of one is equal to 0,9–1,2 liter per 1 m³ of foam concrete obtaining. The characteristic of the foaming agent is given in Table 3. Carboxymethyl cellulose (CMC) was applied as a foam stabilizer.

Table 1 - Chemical composition of perlite

Chemical composition, wt. %					
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO+MgO	H ₂ O	Na ₂ O+K ₂ O
70-75	2,5-9	0,2-4	0,3-6	0,3-10	3-9

Table 2 - Chemical composition of Yevpatorian limestone

Chemical composition, wt. %							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Rest	Ignition loss
2,46	0,71	0,85	52,6	0,83	0,21	0,28	42,06

Table 3 - Characteristic of the foaming agent

Index	Normative values
Density at 20 °C, kg/m ³	1000 – 1200
Indicator of concentration of hydrogen ions (pH)	7,5 – 10,0
Foam ratio: low, no more	20
Freezing temperature, °C	-3
Stability of foam, sec, no less	240
Pores are homogeneous, fine, with closed structure	

To obtain caustic binder the grinded natural dolomite was fired in an electric furnace at 700 °C for 2 h. On the base of caustic dolomite, brines of natural bischofite and thermal treated superphosphate the water-resistant dolomite binder has been obtained. Using water-resistant dolomite binder and various aggregates the samples-cubes (the dimensions of samples were 5×5×5 cm overall) were formed. Samples of foam concretes after 1 day of hardening in metal forms were taken out and after 28 days of air curing were examined in accordance with standard techniques [7-9].

Dolomite foam concretes with various aggregates. To study influence of the density of brines of natural bischofite on dolomite binder strength the samples based on the different brines were prepared [10]. The results of investigations are presented in Fig.1. From results of studies it is revealed that optimum brine density, which allows to obtain high-strength material, is 1,20 g/cm³.

Bischofite brines of different density were mixed with foaming agent SOFIR (5 wt. %). The results of investigations of brine density influence on foam stability are given in Table 4.

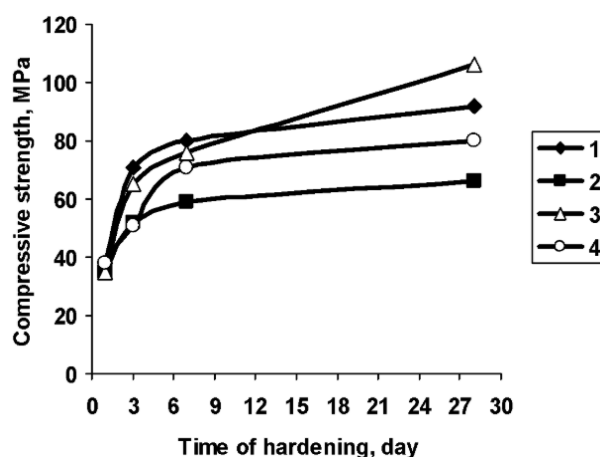


Figure 1 - Influence of density of different brines of natural mineral bischofite on the compressive strength of dolomite binder: Novopodilsky bischofite brine (density, g/cm³): 1 - 1,20; 2 - 1,24; Zaturinsky bischofite brine (density, g/cm³): 3 - 1,20; 4 - 1,24

Table 4 - Influence of brine density on foam stability

Brine	Density, g/cm ³	Foam ratio	Foam stability for 60 min	
			Liquid outflow, %	Foam sedimentation, %
Novopodilsky bischofite	1,20	5,9	23	10
	1,24	5,9	20	10
Zaturinsky bischofite	1,20	4,4	11,4	9,1
	1,24	4,0	11,3	9,1

It is determined that an increase of magnesium chloride concentration in the solution leads to obtaining a foam of more dense structure with less liquid outflow. To form a stable fine-porous foam the magnesium chloride solution with a concentration of 1,20 g/cm³ is efficient.

Further increase of concentration almost does not influence the properties of foam. The results of studies of influence of foaming agent and foam stabilizer content on foam properties are presented in Tables 5 and 6.

Table 5 - Influence of working solution composition on foam properties (Novopodilsky bischofite)

MgCl ₂ , wt.pts.	SOFIR, wt.pts.	CMC, wt.pts.	Foam ratio	Foam stability for 60 min	
				Liquid outflow, %	Foam sedimentation, %
9	1	1	2,1	15	15
9	1	0,5	4,2	20	10
9	0,5	0,5	1,5	40	30

Table 6 - Influence of working solution composition on foam properties (Zaturinsky bischofite)

MgCl ₂ , wt.pts.	SOFIR, wt.pts.	CMC, wt.pts.	Foam ratio	Foam stability for 60 min	
				Liquid outflow, %	Foam sedimentation, %
9	1	0	4,4	11,4	9,1
9	1	0,5	4,2	8,3	3,6
9	0,5	0,5	3,9	10,1	10,1

It is ascertained that foam of composition (wt. pts.) - MgCl_2 9, SOFIR 1, CMC 0,5 – is rational for dolomite foam concrete obtaining. Their appearance is shown on Figure 2 and 3.

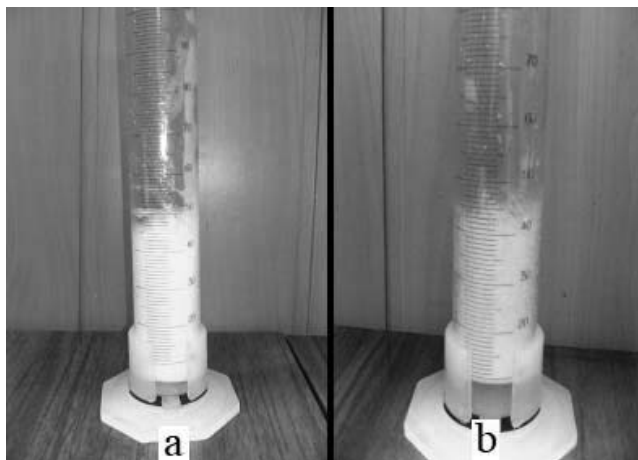


Figure 2 – Appearance of foam on Novopodilsky bischofite, wt. parts (MgCl_2 9, SOFIR 1, CMC-N 0.5):
a) initial moment, b) 60 minutes later

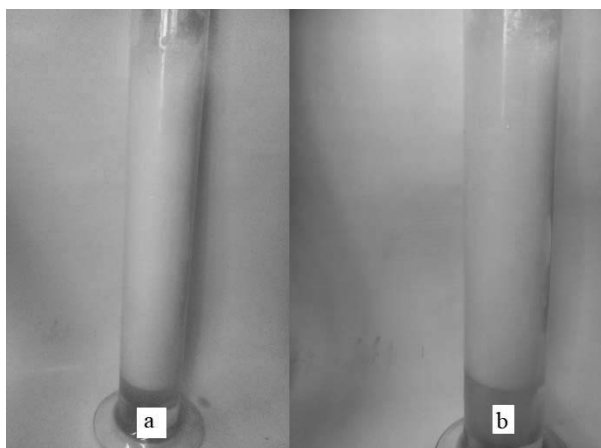


Figure 3 – Appearance of foam on Zaturinsky bischofite, wt. parts (MgCl_2 9, SOFIR 1, CMC-N 0.5):
a) initial moment, b) 60 minutes later

Using caustic dolomite, bischofite brines, various aggregates and rational foam solution a number of new compositions of dolomite foam concretes have been developed.

As a binder for obtaining dolomite cement, dolomite with the addition of 1 wt. % Na_2CO_3 was used, calcined at a temperature of 600 °C with a holding time at the maximum calcination temperature of 2 hours. Cement and aggregate are taken in a mass ratio of 3:1. Dolomite and perlite sands, Yevpatorian limestone fraction < 0.315 mm were used as aggregates in foam concrete. The aggregates were pre-irrigated with a solution of MgCl_2 in order to increase its concentration in the concrete mixture, then dried in a drying cabinet at temperature of 100 °C, until completely dry.

The concrete mixture was mixed in a laboratory metal container with a volume of 2 liters, using an industrial mixer. The bischofite solution with the addition of SOFIR and the CMC-N previously soaked for 6 hours are mixed for 2 minutes, caustic dolomite and filler are added: dolomite cement on Novopodilsky bischofite - perlite or dolomite sand; for cement on Zaturinsky bischofite - Yevpatorian limestone, and mixed for another 2 minutes. The resulting mixture was placed in metal mold - cubes measuring 50 x 50 x 50 mm. A photo of the concrete mixture in the mold is shown in Fig. 4.

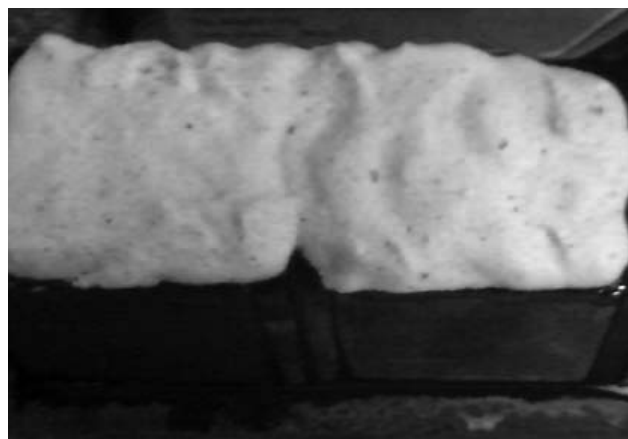


Figure 4 - Concrete mix in a mold

The samples were stored in air conditions for 1 day in the molds, and then the samples were stored in air for 28 days. The appearance of the sample on Zaturinsky bischofite and limestone aggregate is shown in Fig. 5.



Figure 5 - Appearance of the sample on Zaturinsky bischofite and limestone aggregate

The results of physical and mechanical tests of dolomite foam concretes are given in Table 7.

Table 7 - Physical and mechanical tests of dolomite foam concretes

№ Composition	Foam concrete compositions (caustic dolomite-aggregate ratio is equal 3:1)				Compressive strength after hardening, MPa		
	Caustic dolomite	Dolomite sand	Perlite sand	Yevpatorian limestone	7 days	14 days	28 days
1	+	+	–	–	1,5	3,2	5,4
2	+	–	+	–	1,0	2,7	4,2
3	+	–	–	+	1,7	3,3	5,5

According to standard techniques the water absorption, accessible porosity and average density of dolomite foam concretes samples were determined. The results of investigations are presented in Table 8. It is ascertained that foam concrete samples are characterized with (in depending on the kind of bischofite brine and aggregate): porosity 67,6 – 73,0 %; water absorption 67,8 – 75,3 %; average density 0,95 – 1,0 g/cm³. Thus,

developed foam concretes are low-density, high-porous materials.

It is revealed that foam concrete samples are characterized with a regular structure and have separated pores of the same size, which are distributed uniformly. Developed concretes can be classified as coarse-porous. Microstructure of dolomite foam concrete sample based on Zaturinsky bischofite brine and Yevpatorian limestone aggregate is shown on Figure 6.

Table 8 - Investigation of water absorption, accessible porosity and average density of dolomite foam concretes samples

Sample	m_0 - dry sample mass, g	m_1 - mass of sample saturated by water, g	m_2 - mass of sample saturated by water, weighted in water g	Water absorption, % $W = \frac{(m_1 - m_0) \cdot 100\%}{m_0}$	Average density, g/cm ³ $\rho_{av} = \frac{(m_0 \times \rho_w)}{(m_1 - m_2)}$	Accessible porosity, % $\Pi_0 = \frac{(m_1 - m_0)}{(m_1 - m_2)} \cdot 100\%$
1	74	124	50	67,8	1	67,6
2	73	128	51	75,3	0,948	71,4
3	72	126	52	75,0	0,973	73,0

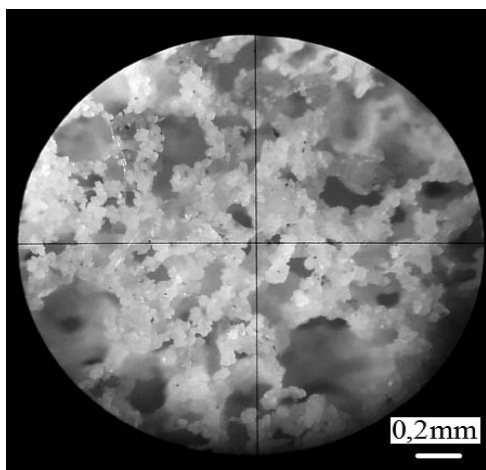


Figure 6 - Microstructure of dolomite foam concrete sample based on Zaturinsky bischofite brine and Yevpatorian limestone aggregate: ×64 magnification

Conclusions. As a result of our studies the new compositions of dolomite foam concretes on the base developed high-strength water-resistant dolomite binder have been obtained. For the first time the possibility of using the finely ground limestone as aggregate for dolomite foam concrete has been investigated. It is proved that the bischofite brines of various Ukrainian deposits can be applied for stable foam obtaining. Moreover, substitution of crystalline magnesium chloride by brine of natural mineral bischofite allows to reduce the concrete cost. Obtained foam concretes are characterized with (in depending on the kind of bischofite brine and aggregate): porosity 67,6 – 73,0 %; water absorption 67,8 – 75,3 %; average density 0,95 – 1,0 g/cm³. Developed materials take advantage over aerated concrete production because of ones do not require considerable energy costs for autoclave treatment

Thus, the obtained new building materials in their properties correspond to non-autoclaved foam concretes and can be used as heat-insulating structural materials in modern civil engineering.

Список літератури

1. Bilinski H., Matković B., Mažuranić C., Balić Žunić T. The formation of magnesium oxychloride phases in the systems MgO-
2. Ahmad F., Rawat S., Zhang Y. Magnesium Oxychloride Cement: Development, Opportunities and Challenges // *Appl. Sci.* 2024, T. 14, № 7, Ст. № 3074. <https://doi.org/10.3390/app14073074>
3. Гурський Д.С., Єсипчук К.Ю., Калінін В.І., Куліш Є.О., Чумак Д.М., Шумлянський В.О. Металічні і неметалічні корисні копалини України. Том II. Неметалічні корисні копалини / ред. Щербак М.П., Гошовський С.В. Київ – Львів: Видавництво “Центр Європи”, 2006. 552 с.
4. Walling S.A., Provis J.L. Magnesia-Based Cements: A Journey of 150 Years, and Cements for the Future? // *Chem. Rev.* 2016, T. 116, № 7, С. 4170-4204. <https://doi.org/10.3390/app14073074>
5. Altiner M., Yildirim M. Study of using dolomite as starting material resource to produce magnesium oxychloride cement // *J. Adv. Concr. Tech.* 2017, T. 15, № 6, С. 269-277. <https://doi.org/10.3390/app14073074>
6. Taranenkova V.V., Korekian P.Y. Influence of inorganic additives on the water resistance of a magnesium binder // *Питання хімії та хімічної технології*. 2025. № 1. С. 39-44. <https://doi.org/10.3390/app14073074>
7. ДСТУ 9184:2022. Вироби стінові з ніздрюватого бетону. Технічні умови. Технічний комітет стандартизації ТК 305 «Будівельні вироби і матеріали», 2023. 24 с.
8. Jiaqi Z., Panpan L., Chengyou W., Zejin D., Jinping Z., Meng M., Ruiyang P., Hongfa Y. Properties of foam concrete prepared from magnesium oxychloride cement // *Ceramics-Silikaty*. 2020, T. 64, № 2, С. 200-214. doi: 10.13168/cs.2020.0009
9. Dongdong Z., Li F., Mingjiang T., Zhiping D., Fangqin C. Preparation, properties of foamed basic magnesium sulfate cements and their foaming mechanisms with different activators // *Journal of Building Engineering*. 2022, T. 50, Ст. № 104202. doi: 10.1016/j.jobe.2022.104202
10. Qing Huang, Weixin Zheng, Jinmei Dong, Jing Wen, Chenggong Chang, Xueying Xiao. Influences of different bischofite on the properties of magnesium oxychloride cement // *Journal of Building Engineering*. 2022, T. 57, Ст. № 104923. doi: 10.1016/j.jobe.2022.104923
11. Deng Dehua. The mechanism for soluble phosphates to improve the water resistance of magnesium oxychloride cement // *Cement and Concrete Research*. 2003, T. 33, № 9, С. 1311-1317. doi: 10.1016/S0008-8846(03)00043-7
12. Гоц В.І., Павлюк В.В., Шилиук П.С. Бетони і будівельні Розчини. Київ: Основа, 2016. 568с.
1. Bilinski H., Matković B., Mažuranić C., Balić Žunić T. The formation of magnesium oxychloride phases in the systems MgO-
2. Ahmad F., Rawat S., Zhang Y. Magnesium Oxychloride Cement: Development, Opportunities and Challenges. *Appl. Sci.* 2024, vol. 14, no. 7, art. no. 3074. <https://doi.org/10.3390/app14073074>
3. Hurskyi D.S., Yesypchuk K.Iu., Kalinin V.I., Kulish Ye.O., Chumak D.M., Shumlianskiy V.O. *Metallichni i nemetalichni korysni kopalyny Ukrainy. Tom II. Nemetalichni korysni kopalyny* [Mineral deposits of Ukraine. Volume II. Industrial mineral deposits]. Kyiv – Lviv “Centre of Europe” Publishing House, 2006. 552 p.
4. Walling S.A., Provis J.L. Magnesia-Based Cements: A Journey of 150 Years, and Cements for the Future? *Chem. Rev.* 2016, vol. 116, no. 7, pp. 4170-4204. <https://doi.org/10.3390/app14073074>
5. Altiner M., Yildirim M. Study of using dolomite as starting material resource to produce magnesium oxychloride cement. *J. Adv. Concr. Tech.* 2017, vol. 15, no. 6, pp. 269-277. <https://doi.org/10.3390/app14073074>
6. Taranenkova V.V., Korekian P.Y. Influence of inorganic additives on the water resistance of a magnesium binder. *Pytannia khimii ta khimichnoi tekhnolohii*. 2025, no. 1, pp. 39-44. <https://doi.org/10.3390/app14073074>
7. DSTU 9184:2022. Vyroby stinovi z nizdriuvatoho betonu. Tekhnichni umovy [State Standard 9184:2022. Cellular concrete masonry units. Specifications] Technical Committee for Standardization TC 305 "Construction Products and Materials", 2023. 24 p.
8. Jiaqi Z., Panpan L., Chengyou W., Zejin D., Jinping Z., Meng M., Ruiyang P., Hongfa Y. Properties of foam concrete prepared from magnesium oxychloride cement. *Ceramics-Silikaty*. 2020, vol. 64, no. 2, pp. 200-214. doi: 10.13168/cs.2020.0009
9. Dongdong Z., Li F., Mingjiang T., Zhiping D., Fangqin C. Preparation, properties of foamed basic magnesium sulfate cements and their foaming mechanisms with different activators. *Journal of Building Engineering*. 2022, vol. 50, art. no. 104202. doi: 10.1016/j.jobe.2022.104202
10. Qing Huang, Weixin Zheng, Jinmei Dong, Jing Wen, Chenggong Chang, Xueying Xiao. Influences of different bischofite on the properties of magnesium oxychloride cement. *Journal of Building Engineering*. 2022, vol. 57, art. no. 104923. doi: 10.1016/j.jobe.2022.104923
11. Deng Dehua. The mechanism for soluble phosphates to improve the water resistance of magnesium oxychloride cement. *Cement and Concrete Research*. 2003, vol. 33, no. 9, pp. 1311-1317. doi: 10.1016/S0008-8846(03)00043-7
12. Hots V.I., Pavliuk V.V., Shyliuk P.S. *Betony i budivelni Rozchyny* [Concretes and mortars]. Kyiv: Osнова, 2016. 568p.

References (transliterated)

Відомості про авторів / About the Authors

Тараненкова Вікторія Віталіївна (Taranenkova Viktoriia) – доктор технічних наук, професор, професор кафедри технологій кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»; м. Харків, Україна; Тел.: +38(066)548-77-46; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4929-1593>; e-mail: vtaranenkova@gmail.com

Корекян Павло Юрійович (Korekian Pavlo) – аспірант кафедри технологій кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-3621-3862>; e-mail: pavelkorekan@gmail.com

*Т. В. ФАЛЬКО, О. В. САВВОВА, О. В. БАБІЧ***ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ЗНЕБАРВЛЮЮЧИХ АГЕНТІВ У ПРОМИСЛОВОМУ ВИРОБНИЦТВІ БЕЗБАРВНОГО ТАРНОГО СКЛА**

Проаналізовано інтенсивний попит на скляну тару, яка відрізняється високими експлуатаційними та естетико-декоративними характеристиками, демонструє тенденцію ринку до значного зростання за регіонами, видами продукції та областями застосування. Визначено основні способи та механізми освітлення та знебарвлення скляної тари, види знебарвлюючих агентів та їх вплив на кольорні характеристики скла. Сформульовано мету та завдання роботи, які визначають необхідність дослідження ефективності застосування знебарвлюючих агентів у промисловому виробництві безбарвного тарного скла. Наведено методологію визначення кольорних характеристик зразків CIELAB та CIE XYZ та програмного забезпечення для оптичної спектроскопії Chroma™. Обрано склад скла, кількість освітлюючих (сульфати, вугілля, оксид церію), знебарвлюючих агентів (селен, оксид кобальту) та у виробничих умовах отримано партію готової склотари. Дослідження кольорних характеристик скляної тари з різним вмістом знебарвлюючих агентів дозволили встановити, що насиченість кольору та кольорний тон регулюється вмістом знебарвлюючих агентів в залежності від вмісту оксиду заліза. Розроблена та впроваджена на виробництві в умовах ТОВ «Малинівський склозавод» безбарвна склотара з високими експлуатаційними властивостями відповідно до ДСТУ 10117 дозволяє суттєво підвищити конкурентоздатність вітчизняного тарного скла та сприяти стабілізації ринку в умовах сталого розвитку держави.

Ключові слова: тарне скло, знебарвлюючі агенти, властивості, промислове виробництво, прозорість

*T. V.FALKO, O. V. SAVVOVA, O. V. BABICH***RESEARCH ON THE EFFECTIVENESS OF THE APPLICATION OF DISCOLORING AGENTS IN THE INDUSTRIAL PRODUCTION OF COLORLESS CONTAINER GLASS**

The intensive demand for glass containers, which are distinguished by high operational and aesthetic and decorative characteristics, is analyzed, demonstrating a market trend towards significant growth by regions, types of products and areas of application. The main methods and mechanisms of lightening and discoloration of glass containers, types of discoloring agents and their influence on the color characteristics of glass are determined. The goal and objectives of the work are formulated, which determine the need to study the effectiveness of the use of discoloring agents in the industrial production of colorless container glass. The methodology for determining the color characteristics of CIELAB and CIE XYZ samples and the software for optical spectroscopy Chroma™ are presented. The composition of the glass and the amount of brightening (sulfates, carbon, cerium oxide) and decolorizing agents (selenium, cobalt oxide) were selected and a batch of finished glass containers was obtained under production conditions. Studies of the color characteristics of glass containers with different contents of decolorizing agents allowed us to establish that the color saturation and color tone are regulated by the content of decolorizing agents depending on the content of iron oxide. Colorless glass containers with high performance properties in accordance with SSTU 10117 developed and implemented in production under the conditions of Malynivsky Glass Plant LLC will significantly increase the competitiveness of domestic container glass and contribute to the stabilization of the market in the conditions of sustainable development of the state.

Keywords: container glass, decolorizing agents, properties, industrial production, transparency

Вступ. На сьогоднішній день інтенсивний попит на скляну тару, яка відрізняється високими експлуатаційними та естетико-декоративними характеристиками, демонструє тенденцію до значного зростання за регіонами, видами продукції та областями застосування. Незважаючи на високу вартість виробництва з точки зору часу та ресурсів та вищий рівень тепловиділення та забруднення навколишнього середовища порівняно з процесами переробки виробники склотари, підприємства ефективно впроваджують економічні та екологічні стратегії управління зворотними ланцюгами поставок у поєднанні з традиційними [1].

Виробництво та подальша переробка скляного панування, яке легшим та має менший об'єм, приносять суттєві екологічні переваги шляхом зменшення викидів CO₂, та є економічно вигідними, заощаджуючи сировину, відновлюючи енергію та роблячи ці практики впровадження у скляне виробництво засад «зеленої хімії» ефективними та сталими [2].

Поряд з цим розширюється ринок фармацевтичної та ексклюзивної харчової та алкогольної продукції, яка вимагає забезпечення високих естетико-декоративних показників без значного підвищення вартості продукції. Особливого значення набуває виробництво прозорого

екологічного пакування, яке відрізняється значним попитом у харчовій та фармацевтичних галузях.

Аналітиками Pro-Consulting було проведено дослідження ринку безбарвної склотари та встановлено, що ринок вказаної продукції на Україні наразі демонструє потенціал до росту, пов'язаний зі світовими трендами на екологічне виробництво та здоровий спосіб життя [3]. Глобальний ринок прозорої упаковки у 2024 році оцінювався в 84,2 млрд доларів США і, за оцінками, зростатиме на 6,1% у середньому з 2025 по 2034 рік, а обсяг виробництва, досягне 182,9 млн тон до 2034 року (рис. 1) [3].

Прогнозні тенденції ринку полягають у відновленні об'ємів виробництва скляної тари за рахунок збільшення споживання та виготовлення сидру; використання склобою; розширення асортименту продукції через поступову мінімізацію використання пластику та інтенсифікацію експортних поставок.

Літературний огляд. Забезпечення високої прозорості скляної тари є неодмінним атрибутом її високої конкурентної здатності на ринку. Вплив вмісту заліза в скляних пляшках з кварцового піску особливо важливий. Вміст заліза в кварцовому піску для прозорих скловиробів регламентується ДСТУ Б В.2.7-131:2007: не більше: $0,015 \div 0,02$ % для

виробництва особливо чистих видів скла, пілокварцу та виробництва скловиробів високої світлопрозорості. Також для забезпечення високої світлопроникності скла обов'язково регламентується вміст заліза у польовому шпаті та вапняку.

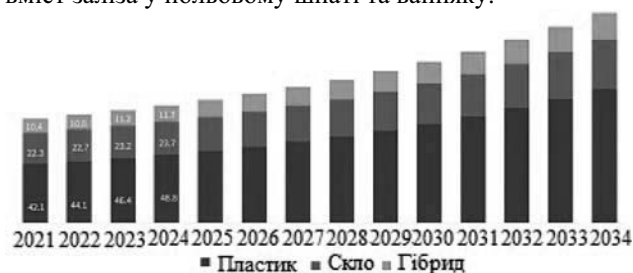
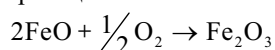


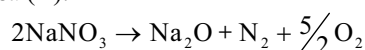
Рисунок 1 – Ріст ринку прозорого пакування (2021–2034 pp.)

Для освітлення скла традиційно застосовують кисневі, сірчані, галогенідні та композитні компоненти, які відрізняються за механізмом дії.

Хімічне знебарвлення. В скловарінні прагнуть забезпечити умови переведення у структурі скла FeO, який надає склу синій колір, в Fe₂O₃ – жовтий колір, оскільки заліза оксид (III) менш інтенсивно забарвлює скло за реакцією:



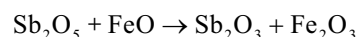
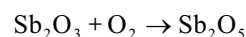
Значний вплив Fe²⁺ та Fe³⁺ створює зеленуватий відтінок у склі, інтенсивність якого залежить від концентрації заліза. З цією метою використовують хімічні знебарвлювачі, переважно натрієву селітру NaNO₃ й оксид миш'яку As₂O₃: застосовують оксид арсену 0,3–0,5 мас. % у поєднанні з селітрою, якою необхідно вводити 4–8 мас. % Na₂O. Принцип їх дії заснований на виділенні кисню, який утворюється при розкладанні знебарвлювачів і його взаємодії з оксидом заліза (II):



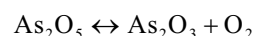
Нітрат калію діє як окиснювач для підтримки окисно-відновної рівноваги та окислювальної природи полум'я, що створює кисле середовище.



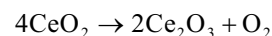
У присутності Sb₂O₃, який використовується як рафінуючий агент у склі з сильним окислювачем, наприклад, нітратом калію або натрію, Sb³⁺ окислюється до Sb⁵⁺, що сприяє умові для переведення Fe²⁺ в Fe³⁺, але швидкість охолодження між 500 – 600 °C впливає на загальну окисно-відновну реакцію, яка рухається вліво при дифузії O₂ в середовищі (окиснення) та вправо при дифузії O₂ з середовища (відновлення) [7]. Наявність у склі Sb⁵⁺, що має менший коефіцієнт дифузії порівняно з одновалентними іонами, виступає утворювачем сітки скла.



Найбільш ефективним є застосування As₂O₃. Це пов'язано з тим, що на відміну від NaNO₃ оксид миш'яку виділяє свій кисень при більш високих температурах за наступною схемою: спочатку при температурах 300 – 400 °C As₂O₃ окислюється до As₂O₅ (за рахунок кисню, утвореного при розкладанні NaNO₃), потім при високих температурах оксид миш'яку (V) дисоціює з утворенням оксиду і виділенням кисню за реакцією:



Останнім часом в якості хімічного знебарвлювача все більше використовують діоксид церію, окислююча дія якого заснована на відновленні до оксиду церію і виділенні вільного кисню за реакцією:



Оксид церію CeO₂ є значно сильнішим окиснювачем порівняно з іншими елементами Sb < As < Sn < Cu < Ce для переведення Fe²⁺ в Fe³⁺. Однак, вводити оксид церію більше 1 мас. % у скло небажано через можливу появу жовтуватих відтінків

Більшість галузей промисловості використовують разом сульфати та вуглець для кращого рафінування скла, але наявність вказаних компонентів створює відновне середовище, що призводить до появи синьо-зеленого відтінку скла. Це пояснюється тим, що координаційний стан Fe³⁺ змінюється на Fe²⁺, який має максимальне поглинання в ближньому інфрачервоному діапазоні (близько 1,1 мкм), настільки широке, що поширюється у видиму область – в області довгих довжин хвиль, що відповідає червоному кольору, і це призводить до меншого пропускання у видимій області, а тривалентний стан заліза є слабшим барвником порівняно зі станом заліза (III) [7].

У промисловості використовуються різні методи видалення відтінку зі скла, але найпоширенішим методом є використання фізичних знебарвлювачів, таких як кобальт-селен, оксид нікелю та оксид марганцю, який використовується як фізичний знебарвлювач з римського періоду [7].

Фізичне знебарвлення скла засноване на введенні до складу скла невеликих домішок барвників, які компенсують забарвлення скла. Недоліком фізичного знебарвлення є те, що загальна світлопрозорість скла декілька зменшується. Для фізичного знебарвлення застосовують сполуки рідкісноземельних елементів [5] (РЗЕ) Nd₂O та Er₂O₃, які забарвлюють стекла в рожеві та пурпурні кольори в доповнення до зелених. Оксид неодиму є ефективним фізичним знебарвлювачем, оскільки він природно інертний за високих температур, має лише ступінь окиснення +3, прагне залишатися в стані Nd³⁺ в умовах окиснення та не впливає на окисно-відновні процеси розплавленого скла. Він також не

погіршує пропускання скла у видимій області, хоча при вищій концентрації Nd_2O_3 спостерігається деяка слабка смуга поглинання на певних довжинах хвиль у видимій області. Фіолетовий колір Nd_2O_3 стабільний при високій температурі плавлення скла 1400°C , що діє як протилежний колір жовтому кольору, що надається іонами заліза (Fe^{3+}) [7].

При одночасному застосуванні Nd_2O_3 та Er_2O_3 залежно від співвідношення у знебарвлюючій суміші кольоровий відтінок скла буде змінюватися. У разі переважання в суміші оксиду ербію, кольоровий відтінок скла буде знаходитись в межах довжин хвиль $520 - 540$ нм, а коли переважатиме неодиму оксид – кольоровий відтінок зсунеться у бік довжин хвиль $560 - 570$ нм, і відтінок скла зміниться з фіолетово-червоного на червоно-фіолетовий. У склі, в якому переважає FeO , а колір має блакитно-зелений відтінок знебарвлююча суміш повинна містити більшу кількість ербію оксиду, а коли скло має жовтувато-зелений відтінок, тобто коли в ньому переважає Fe_2O_3 , тоді в суміші треба збільшити вміст неодиму оксиду.

Комбінація Co-Se використовується як знебарвлювач, однак за умов високого окислення Se спостерігається тенденція до знебарвлення в окисних умовах, тому його не застосовують разом з KNO_3 . Дія оксиду кобальту як знебарвлюючого агента обмежується його застосування для стекл з вищим вмістом заліза $\geq 0,1$ мас.%. Летка природа Se збільшує вартість виробництва, а додавання NiO знижує міцність скла на розтяг, за рахунок утворення у склі сульфідів нікелю [7].

Авторами [6] було досліджено можливість застосування Se та Co як знебарвлюючих агентів для отримання безбарвного скла з кольорового склобою, що містить високий вміст оксиду заліза. Отримані результати показали, що іони Fe , присутні у склоподібній матриці, переважно знаходяться у формі іонів Fe^{3+} . Для дослідження отриманих стекл використовувалися рентгенівська флуоресценція (XRF), електронний спіновий резонанс (ESR), УФ-видимий спектр та інфрачервоний спектроскопічний аналіз з Фур'є-трансформатором (FTIR). Результати показують, що всі зразки мають сильне поглинання ультрафіолетового переносу заряду, що складається з двох або трьох смуг в діапазоні довжин хвиль $228 - 232$, $274 - 278$ та $304 - 309$ нм.

Отже, знебарвлення скляної тари є складним фізико-хімічним процесом, який вимагає обґрунтованого підходу, зважаючи на високі вимоги щодо властивостей скляної тари та її естетико – декоративних характеристик. Особливого підходу вимагає забезпечення знебарвлення тарних стекл у виробничих умовах, де відтворюваність результатів повинна досягати надвисокого рівня, а технологія повинна бути гнучкою до змінних факторів, як то зміни сировини та вимог до кольорових відтінків.

Мета роботи. Метою роботи є дослідження ефективності застосування знебарвлюючих агентів при промисловому виробництві безбарвного тарного скла.

Для досягнення означеної мети були поставлені наступні завдання:

- встановлення різних типів знебарвлюючих агентів та фізико-хімічного механізму знебарвлення;
- вибір типів знебарвлюючих агентів для знебарвлення тарного скла;
- дослідження колориметричних характеристик скляної тари;
- оцінка ефективності застосування ефективності застосування знебарвлюючих агентів при виробництві безбарвного тарного скла в умовах діючого підприємства.

Всі пляшки виготовлені в умовах технологічного процесу виробництва склотари на підприємстві ТОВ «Малинівський склозавод». Для приготування шихти використовували наступну сировину: пісок кварцовий (ПК-030-3), вапняк, соду кальциновану, сульфат натрію, польовий шпат, доломіт, оксид церію (IV), селен, оксид кобальту. Варка стекл проводилася в регенеративно-скловарній печі HORN System «DEEP END MELTER», з попереднім нагрівом повітря та підковоподібним напрямком полум'я. Продуктивність печі складає 240 т/добу, температура варки скла $1484 - 1556^\circ\text{C}$.

Для визначення колориметричних характеристик зразків використовували спектрофотометр NS 800. При джерелі світла (C, A, D65) координати кольору в колориметричній системі CIELAB дорівнюють: L^* ; a^* ; b^* .

Кольорова шкала CIELAB – це тривимірна кольорова модель, розроблена Міжнародною комісією з освітлення (CIE) у 1976 році. Вона базується на тристимульних значеннях кольору, які є кількістю червоного, зеленого та синього світла, необхідною для отримання цього кольору.

Показник L^* представляє яскравість, або наскільки яскравим чи темним є колір. Значення коливається від 0 (чорний) до 100 (білий). Показник a^* представляє червоно-зелену вісь, де від'ємні значення представляють зелений, а позитивні – червоний. Показник b^* представляє синьо-жовту вісь, де від'ємні значення представляють синій, а позитивні – жовтий (рис. 2). Значення показників a^* та b^* коливаються від -128 до $+128$ [8, 9].

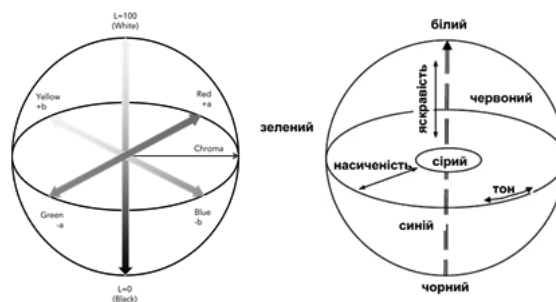


Рисунок 2 – Кольорова шкала CIELAB та HSB [10]

За діаграмою хроматичності колірного простору CIE XYZ (трикутник Максвелла) визначається

зовнішня криволінійна межа від 380 до 780 нм до 520 нм є спектральним місцем монохроматичних кольорів [11]. Прямая лінія від 380 до 780 нм є фіолетовою лінією. Точка хроматичності джерела світла – D65 (рис. 3). Показник DWL відповідає доміантній довжині хвилі, яка визначає максимальне поглинання світла зразку.

Обробка результатів досліджень здійснювалась Chroma™ – це універсальне, незалежне від пристрою програмне забезпечення для оптичної спектроскопії (пропускання, поглинання, відбиття) з інтегрованою оцінкою кольору та управлінням даними, а також спеціальними функціями.

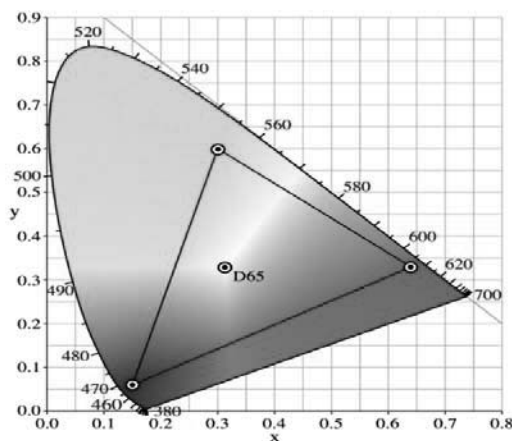


Рисунок 3 – Діаграма хроматичності кольорного простору CIE XYZ (трикутник Максвелла)

Результати роботи та їх обговорення. Для дослідження ефективності знебарвлюючих агентів було обрано скло складу (мас. %): SiO_2 – 72,4; Al_2O_3 – 2,2; $\Sigma\text{CaO} + \text{MgO}$ – 11,9; $\Sigma\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 13,5, та є близьким до меж компонентів для виробничого складу прозорих тарних стекол (мас. %): SiO_2 – $72,0 \pm 1,5$; Al_2O_3 – $2,0 \pm 0,5$; $\Sigma\text{CaO} + \text{MgO}$ – $12,5 \pm 1,5$; $\Sigma\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – $13,5 \pm 1,5$; SO_3 – не більше 0,5; Fe_2O_3 – не більше 0,015.

До складу дослідного скла було введено наступні освітлюючі та знебарвлюючі агенти на 2500 кг готового скла: вугіль – 400 г; селен – 30 г; оксид кобальту – 3,5 г; оксид церію – 250 г; сульфат натрію – 18300 г. У виробничих умовах кількість вказаних компонентів вводилась з розрахунку на 50000 кг готового скла (табл. 1).

Дослідження кольорних характеристик скляної тари з різним вмістом знебарвлюючих агентів дозволили встановити, що показник $L^* \approx 95$ знаходиться в межах допустимих значень для одержання скла з високою світлопроникною здатністю. Зміщення показників a^* до від'ємних значень компенсується Se; b^* позитивних значень компенсується Co_3O_4 . Чим вищий вміст загального заліза тим більша кількість знебарвлюючих агентів може бути використана. В цілому для ідеально білого скла координати a^* та b^* повинні наближатися до нуля, а показник L^* до 100. Однак, на практиці різні

відтінки прозорого скла, які визначаються виробниками та попиту на продукцію визначаються конкретними значеннями L^* ; a^* ; b^* та є унікальними для торгової марки. Показник DWL, визначає максимальне поглинання світла зразку на довжині 553 та 565 нм, який вказує на зміщення від області зеленого спектру до жовтого видимого спектру (рис. 4).

Таблиця 1 – Характеристики колірності, вміст знебарвлюючих компонентів та Fe_2O_3 у складі скляної тари

Характеристика колірності	Нумерація скла				
	1	2	3	4	5
L	95,73	94,57	95,29	95,55	95,18
a^*	-0,31	-0,5	-0,29	-0,25	-0,32
b^*	0,32	0,62	0,41	0,33	0,55
DWL	553,7	560,7	561,1	558,7	565,1
Вміст, г Fe_2O_3	0,0711	0,0741	0,0714	0,0560	0,0571
Вміст, г	1	2	3	4	5
Se	700	900	1000	1000	1000
Co_3O_4	90	110	120	120	120
CeO ₂	5000	5000	5000	5000	5000
C	7000	7000	7000	7000	7000
Se/ Co_3O_4	7,78	8,18	8,33	8,33	8,33



Рисунок 4 – Електромагнітний спектр

Саме забезпечення регульованих показників колірності скла дозволяє отримати на ТОВ «Малинівський склозавод» вишукану, ексклюзивну склотару на спеціального призначення.

Висновки. Проаналізовано ринок безбарвної склотари та встановлено, що ринок вказаної продукції в Україні наразі демонструє потенціал до росту, пов'язаний зі світовими трендами на екологічне виробництво та здоровий спосіб життя. Визначено механізм та домішки для фізичного, хімічного освітлення та знебарвлення скла. Наведено методологію визначення кольорних характеристик склотари. В умовах промислового виробництва ТОВ «Малинівський склозавод» встановлено вміст знебарвлюючих компонентів та їх співвідношення в залежності від вмісту Fe_2O_3 та показників за шкалами CIELAB та CIE XYZ та одержано партію склотари з високими експлуатаційними характеристиками відповідно до ДСТУ 10117. Впровадження інновацій на скляних вітчизняних виробництвах дозволить суттєво збільшити конкурентоздатність скловиробів та розширити ринок склотари із застосуванням сучасних технологій.

Список літератури

1. Borumand A., Marandi A., Nookabadi A. S., Atan Z. An oracle-based algorithm for robust planning of production routing problems in closed-loop supply chains of beverage glass bottles. *Omega*. 2024. Vol. 122. 102939. <https://doi.org/10.1016/j.omega.2023.102939>.
2. Vinci G., D'Ascenzo F., Esposito A., Musarra M. 5 - Glass Beverages Packaging: Innovation by Sustainable Production. *Trends in Beverage Packaging*. 2019. Vol. 16. P. 105–133. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816683-3.00005-0>
3. *Transparent Packaging Market - By Material, By Packaging Type, By End Use Industry - Global Forecast, 2025 – 2034*. URL: <https://www.gminsights.com/industry-analysis/transparent-packaging-market>
4. *Аналіз ринку прозорої склотару в Україні*. URL: <https://pro-consulting.ua/ua>
5. Meechoowas E., Petchareanmongko B., Jampeerung P., Tapasa K.. The Effect of Decolorizing Agent on the Optical Properties of High Iron Contents Soda-Lime Silicate Glass. *Key Engineering Materials Submitted*. 2017. Vol. 766. P. 28–33. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.766.28>
6. El-Badry Kh. M., Abo-Naf S. M., Saad E. A., Marzouk S. Y., Abd El-Fattah Marzouk M.. Efficiency of decolorizing agents in the production of colorless commercial glasses from municipal glass cullet wastes lass. *Physics and Chemistry*. 2010. Vol. 36. P. 190–198 <https://doi.org/10.1134/S1087659610020070>
7. Haider Saleem M., Ali S., Ali. S. An innovative approach towards decolorization of tint and enhancing the optical & physical properties of high iron Na₂O–CaO–SiO₂ glass by co-doping with Ce⁴⁺/Nd³⁺: An experimental and comparative study. *Optical Materials*. 2024. Vol. 157. Part 1. 116160. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.116160>
8. Cinko U.O., Becerir B. Computing characteristics of color difference formulas for regular coordinate changes in CIELAB color space. *Textile Research Journal*. 2024. Vol. 95 (11-12). P. 1387–1408. <https://doi.org/10.1177/00405175241278025>
9. Cinko O.U., Becerir B. Dependence of color difference formulae on regular changes of color coordinates in CIELAB color space. *Industria Textila*. 2019. 70(3). P. 248–254. <https://doi.org/10.35530/IT.070.03.1525>
10. Meskaldji K., Boucherkha S., Chikhi S. Color quantization and its impact on color histogram based image retrieval accuracy. *First International Conference on Networked Digital Technologies*. 2009. P. 515–517, <https://doi.org/10.1109/NDT.2009.5272135>
11. *What is Color Theory: A Guide for Artists and Designers*. URL: <https://russell-collection.com/what-is-color-theory/>
12. Гавриляк М.М. *Теорія кольору і кольороутворення*. Чернівці : Чернівецький нац. університет, 2022. 263 с.

References (transliterated)

1. Borumand A., Marandi A., Nookabadi A. S., Atan Z. An oracle-based algorithm for robust planning of production routing problems in closed-loop supply chains of beverage glass bottles. *Omega*. 2024. Vol. 122. 102939. <https://doi.org/10.1016/j.omega.2023.102939>.
2. Vinci G., D'Ascenzo F., Esposito A., Musarra M. 5 - Glass Beverages Packaging: Innovation by Sustainable Production. *Trends in Beverage Packaging*. 2019. Vol. 16. pp. 105–133. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816683-3.00005-0>
3. *Transparent Packaging Market - By Material, By Packaging Type, By End Use Industry - Global Forecast, 2025 – 2034*. Available at: <https://www.gminsights.com/industry-analysis/transparent-packaging-market> (accessed 15.09.2025).
4. *Analiz rynku prozoroi sklotary v Ukraini*. [Analysis of the market for glass windows in Ukraine]. Available at: <https://pro-consulting.ua/ua> (accessed 15.09.2025).
5. Meechoowas E., Petchareanmongko B., Jampeerung P., Tapasa K.. The Effect of Decolorizing Agent on the Optical Properties of High Iron Contents Soda-Lime Silicate Glass. *Key Engineering Materials Submitted*. 2017. Vol. 766. pp. 28–33. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.766.28>
6. El-Badry Kh. M., Abo-Naf S. M., Saad E. A., Marzouk S. Y., Abd El-Fattah Marzouk M.. Efficiency of decolorizing agents in the production of colorless commercial glasses from municipal glass cullet wastes lass. *Physics and Chemistry*. 2010. Vol. 36. pp. 190–198 <https://doi.org/10.1134/S1087659610020070>
7. Haider Saleem M., Ali S., Ali. S. An innovative approach towards decolorization of tint and enhancing the optical & physical properties of high iron Na₂O–CaO–SiO₂ glass by co-doping with Ce⁴⁺/Nd³⁺: An experimental and comparative study. *Optical Materials*. 2024. Vol. 157, Part 1, 116160. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.116160>
8. Cinko U.O., Becerir B. Computing characteristics of color difference formulas for regular coordinate changes in CIELAB color space. *Textile Research Journal*. 2024. Vol. 95 (11-12), pp. 1387–1408. <https://doi.org/10.1177/00405175241278025>
9. Cinko O.U., Becerir B. Dependence of color difference formulae on regular changes of color coordinates in CIELAB color space. *Industria Textila*. 2019, 70(3), pp. 248–254. <https://doi.org/10.35530/IT.070.03.1525>
10. Meskaldji K., Boucherkha S., Chikhi S. Color quantization and its impact on color histogram based image retrieval accuracy. *First International Conference on Networked Digital Technologies*. 2009, pp. 515–517, <https://doi.org/10.1109/NDT.2009.5272135>
11. *What is Color Theory: A Guide for Artists and Designers*. Available at: <https://russell-collection.com/what-is-color-theory/> (accessed 15.09.2025).
12. Havryliak M.M. *Teoriia koloru i koloroutvorennia* [Havryliak M.M. Color theory and color formation]. Chernivtsi, Chernivtsi National University, 2022. 263 p.

Відомості про авторів / About the Authors

Фалько Тетяна Валентинівна (Falko Tetiana) – аспірантка кафедри хімії та інтегрованих технологій, Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова, м. Харків; Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-9424-4319>; e-mail: Tetyana.Falko@kname.edu.ua

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

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

Є. О. ЛЕБЬОДКІН, Є. М. ВАРЛАМОВ, О. М. СКАКАЛЬСЬКИЙ, О. А. ПАЛАГУТА, Н. С. ЦАПКО

ПОРІВНЯННЯ МЕТОДІВ ПРОГНОЗУВАННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙ PM_{10} В КРИВОМУ РОЗІ В ЗИМОВИЙ ПЕРІОД

У статті порівнюються два підходи для прогнозування концентрації дрібнодисперсних частинок PM_{10} - класичне статистичне моделювання (множинна лінійна регресія, МЛР) та сучасний алгоритм машинного навчання Random Forest (RF). Об'єктом дослідження обрано одне з найбільших промислових міст України - Кривий Ріг, яке відоме своєю складною екологічною ситуацією. Розглянуто зимовий період 2024-2025 рр., протягом якого виконано безперервний моніторинг PM_{10} та метеорологічних показників за допомогою автоматизованої міні-станції Cairnet із сертифікованими датчиками. Проведено попередню обробку даних (очищення від аномалій, заповнення пропусків, нормалізація) та формування ознак, зокрема введено категоріальні змінні для частини доби, типу дня (вихідний/робочий) та інтенсивності викидів. Обидві моделі показали схожі добові та тижневі цикли концентрації PM_{10} : пікові значення спостерігаються у вечірній і нічний час, найнижчі - вдень, що узгоджується з очікуваннями та літературними даними. Водночас точність прогнозу суттєво різнилась: Random Forest забезпечив значно вищу детермінацію ($R^2 \approx 0,72$ проти $R^2 \approx 0,27$ у регресії) і вдвічі меншу середню абсолютну похибку. Наведено порівняння важливості факторів для обох моделей: Random Forest виділив атмосферний тиск, температуру та вологість як ключові чинники, тоді як лінійна регресія приписує найбільшу вагу впровадженим штучним змінним (індикаторам часу доби та інтенсивності викидів). Проаналізовано причини цих розбіжностей з огляду на нелінійні взаємодії та мультиколінеарність. Зроблено висновок, що для високоточного оперативного прогнозування рівня PM_{10} доцільно застосовувати Random Forest, тоді як проста лінійна модель може використовуватися для швидких попередніх оцінок та інтерпретації впливу окремих факторів.

Ключові слова: прогнозування; дрібнодисперсні частки; PM_{10} ; лінійна регресія; Random Forest; важливість змінних; якість повітря.

O. LEBODKIN, E. M. VARLAMOV, O. M. SKAKALSKYI, O. A. PALAHUTA, N. S. TSAPKO

COMPARISON OF METHODS FOR FORECASTING PM_{10} CONCENTRATIONS IN KRYVYI RIH IN THE WINTER PERIOD

The paper compares two approaches to forecasting PM_{10} particulate matter concentrations - a classical statistical model (multiple linear regression) and a modern machine learning algorithm (Random Forest). The study object is Kryvyi Rih, one of the largest industrial cities in Ukraine known for its challenging environmental situation. The winter period of 2024-2025 was considered, during which continuous monitoring of PM_{10} and meteorological parameters was carried out using an automated Cairnet mini-station with certified sensors. Data preprocessing was performed (outlier noise removal, gap filling, normalization) and feature engineering applied, including categorical variables for time of day, day type (weekend/weekday) and emissions intensity level. Both models revealed similar daily and weekly cycles in PM_{10} concentration: peak values occurred in the evening and night, lowest - during daytime, consistent with expectations and literature. However, the forecast accuracy differed significantly: Random Forest achieved much higher determination ($R^2 \approx 0.72$ vs $R^2 \approx 0.27$ for regression) and halved mean absolute error. A comparison of factor importance for both models is presented: Random Forest identified atmospheric pressure, temperature and humidity as key drivers, whereas the linear regression assigns greatest weight to introduced artificial variables (time-of-day and emissions intensity indicators). The reasons for these discrepancies are analyzed in view of nonlinear interactions and multicollinearity. It is concluded that for high-precision real-time PM_{10} forecasting, Random Forest is advisable, while a simple linear model can be used for quick preliminary assessments and interpretation of individual factor effects.

Keywords: forecasting; particulate matter; PM_{10} ; linear regression; Random Forest; feature importance; air quality.

Вступ. Пилові частинки фракції PM_{10} (аерозоль розміром до 10 мкм) є одним з найнебезпечніших забруднювачів атмосферного повітря у містах. Високі концентрації PM_{10} становлять загрозу для здоров'я населення, спричиняючи захворювання дихальної та серцево-судинної систем і підвищуючи смертність [1]. За даними Європейського агентства з довкілля, дрібнодисперсний пил залишається найбільшим екологічним ризиком для здоров'я у Європі [2]. В Україні промислові центри, зокрема місто Кривий Ріг, систематично фіксують перевищення граничних концентрацій пилу в приземному шарі атмосфери. Це обумовлює актуальність задачі прогнозування рівнів PM_{10} для своєчасного інформування населення та впровадження заходів із зниження викидів. Значний внесок у запыленість атмосфери міст вносять місцеві промислові та транспортні джерела [3]. У Кривому Розі - одному з найбільших металургійних центрів Європи - на забруднення повітря пилом впливають гірничо-збагачувальні комбінати, металургійні підприємства та

інтенсивний автотранспорт. У зимовий період ситуація ускладнюється метеорологічними умовами: часті температурні інверсії і слабкі вітри сприяють накопиченню домішок у приземному шарі. В цих умовах традиційні підходи моніторингу (стаціонарні пости контролю) потребують підсилення засобами математичного моделювання, щоб робити короткострокові прогнози концентрацій забруднювачів. Нові регуляторні вимоги також стимулюють розвиток систем прогнозування. Зокрема, нова Директива ЄС 2024/2881 встановлює суттєво жорсткіші нормативи якості повітря (граничні річні концентрації $PM_{2.5}$ та PM_{10} знижено до 10 та 20 $\mu g/m^3$ відповідно) і зобов'язує застосовувати моделювання для інформування про перевищення [4]. В Євросоюзі такі прогностичні моделі вже інтегруються у практику оцінки якості повітря. Для України актуальним є запровадження сучасних методів, зокрема машинного навчання, до задач екологічного моніторингу промислових регіонів.

Попередні дослідження Kamińska [5] у Вроцлаві (Польща) показало високу точність моделі Random Forest при прогнозуванні забруднення повітря з урахуванням дорожнього руху та метеорологічних параметрів. Rubal і Kumar [6] розробили еволюційно-адаптований підхід, який комбінує алгоритм диференційної еволюції та Random Forest для прогнозування концентрацій забруднювачів повітря. Stoimenova та співавт. [7] використали метод регресійних дерев для прогнозування рівнів PM_{10} у міських умовах. Chen та співавт. [8] проаналізували просторово-часові закономірності концентрації PM_{10} у Китаї із застосуванням підходу Random Forest до супутникових даних. Plocoste і Laventure [9] прогнозували концентрацію PM_{10} у країнах Карибського басейну за допомогою моделей машинного навчання. Zárate та Rodríguez [10] застосували Random Forest у моделі прогнозування рівнів PM_{10} у Мехіко. Abuouelezz та співавт. [11] провели порівняльний аналіз моделей машинного навчання для короткотермінового прогнозування $PM_{2.5}$ і PM_{10} в умовах ОАЕ. Adamenko і Arkhyrova [12] досліджували закономірності змін рівнів $PM_{2.5}$ і PM_{10} у атмосферному повітрі Прикарпаття. Чугай і Терземан [13] продемонстрували можливість прогнозування забруднення повітря NO_2 в Одесі з використанням моделей машинного навчання. Gupta та співавт. [14] здійснили порівняльний аналіз моделей машинного навчання для прогнозування індексу якості повітря.

Таким чином, алгоритми машинного навчання (дерева рішень, ансамблі, нейронні мережі) здатні врахувати нелінійні багатофакторні залежності і підвищити точність прогнозів забруднення повітря порівняно з традиційними статистичними моделями [15].

Мета роботи. Мета роботи полягає в підвищенні точності короткострокового прогнозування концентрацій PM_{10} у великому промисловому місті під час зимового періоду на основі даних моніторингу та сучасних методів аналізу даних. Для реалізації поставленої мети у дослідженні порівнюються два підходи до побудови прогнозних моделей: традиційний статистичний метод множинної лінійної регресії та сучасний метод машинного навчання Random Forest. Задачі дослідження передбачають збір і підготовку вихідних даних про концентрації PM_{10} та метеорологічні параметри, розробку та оптимізацію моделей обох типів, оцінювання їхньої точності та здатності відтворювати відомі закономірності, а також аналіз чинників, що найбільше впливають на рівень забруднення повітря взимку. За результатами порівняння визначений найбільш перспективний підхід до прогнозування та сформовані рекомендації щодо підвищення якості короткострокових прогнозів для подальшого впровадження у систему моніторингу атмосферного повітря.

Методика дослідження. Об'єктом дослідження обрано атмосферне повітря промислового міста Кривий Ріг у зимовий період (листопад 2024 р. - березень 2025 р.). Вимірювання концентрацій PM_{10} та пов'язаних метеорологічних параметрів здійснювалися за допомогою автономної міні-станції ENVEA Cairnet, оснащеної лазерним сенсором Cairsens і датчиками газових домішок (H_2S , NH_3 , NO_2 , O_3 , CO , SO_2). Станція встановлена приблизно на висоті 3 м над ґрунтом у Центральній-Міській районі міста, забезпечує безперервний збір даних із кроком 15 хвилин і передачу їх онлайн та відповідає вимогам міжнародних стандартів якості даних EN 15267, MCERTS і EPA. Вона вимірює масову концентрацію часток PM_{10} , $PM_{2.5}$ та PM_1 , газові домішки й метеорологічні величини (температуру, відносну вологість, атмосферний тиск, швидкість та напрям вітру); діапазон вимірювання для PM_{10} становить 0-1000 $\mu g/m^3$, межа виявлення <5 $\mu g/m^3$, дискретність 0,01 $\mu g/m^3$.

Набір даних охоплює період з 1 листопада 2024 р. до 31 березня 2025 р. та містить понад 9000 середніх (15-хвилинних) спостережень концентрацій PM_{10} . Паралельно реєструвалися температура, відносна вологість, атмосферний тиск, швидкість і напрям вітру, а також часові атрибути - година доби, день тижня, дата. В процесі обробки даних впроваджено додаткові пояснювальні ознаки: категоріальний показник «час доби» з чотирма інтервалами (ніч - 00:00-06:00, ранок - 06:00-12:00, день - 12:00-18:00, вечір - 18:00-24:00), бінарну змінну «тип дня» (0 - робочий, 1 - вихідний) та числовий індекс «інтенсивність викидів», що описує умовний рівень антропогенного навантаження (ніч = 1,00, ранок = 1,75, день = 1,55, вечір = 2,15).

Перед побудовою моделей виконано очистку й підготовку даних. Спочатку видалено грубі аномальні сплески у рядах концентрацій та метеопараметрів (менше 0,5 % записів) за допомогою меж квартильного інтервалу; пропущені значення заповнено лінійною інтерполяцією або перенесенням попереднього показника. Для забезпечення рівнозначного впливу змінних усі кількісні показники було нормалізовано до нульового середнього і одичинної стандартної девіації.

Для короткострокового прогнозування концентрацій PM_{10} застосовано два підходи: базовий статистичний метод множинної лінійної регресії (МЛР) та ансамблевий метод машинного навчання Random Forest (RF).

Лінійна регресія (1), передбачає, що залежність між концентрацією PM_{10} та набором пояснювальних змінних є лінійною:

$$PM_{10,i} = \beta_0 + \beta_1 \cdot T_i + \beta_2 \cdot H_i + \beta_3 \cdot P_i + \beta_4 \cdot W_i + \beta_5 \cdot D_{ніч,i} + \beta_6 \cdot D_{ранок,i} + \beta_7 \cdot D_{день,i} + \beta_8 \cdot D_{вечір,i} + \beta_9 \cdot D_{вихідний,i} + \beta_{10} \cdot I_i + \epsilon_i \quad (1)$$

Де $PM_{10,i}$ - концентрація PM_{10} , β_0 - β_{10} - вагові коефіцієнти метеорологічних і часових змінних, ϵ_i – випадкова похибка.

Таке припущення дозволяє інтерпретувати кожен коефіцієнт: наприклад, у нашій моделі зростання температури на 1 °C супроводжувалося зменшенням прогнозованої PM_{10} приблизно на 6,7 $\mu g/m^3$

Random Forest (2), це ансамблевий алгоритм, який поєднує багато простих моделей та усереднює їхні результати. На відміну від лінійної регресії, він здатен відображати складні й нелінійні залежності між параметрами. У нашому випадку було використано 200 таких моделей

$$f(x) = (1/B) \sum_{b=1}^B f_b(x) \quad (2)$$

де: B - кількість дерев у моделі, $f_b(x)$ - прогноз b -го дерева, $f(x)$ - узагальнений прогноз Random Forest.

Обидві моделі навчалися на одній навчальній вибірці (1 листопада 2024 р. - 15 березня 2025 р.), що охоплює приблизно 85 % даних; тестування проводилося на вибірці за останні 16 днів березня (16-31.03.2025 р.), що дозволяє оцінити здатність моделей до узагальнення. Параметри підбиралися шляхом перехресної перевірки на навчальному наборі: для МЛР використано стандартну реалізацію з бібліотеки statsmodels у Python 3; для RF застосовано Random Forest Regressor із 200 деревами, максимальною глибиною 20 та критерієм розбиття MSE (Mean Squared Error - середня квадратична похибка). Якість прогнозів оцінювали за коефіцієнтом детермінації R^2 , середньою абсолютною похибкою (MAE) та кореневою середньоквадратичною похибкою (RMSE), (наскільки в середньому наші прогнози відрізняються від реальних значень).

Результати та обговорення У цьому розділі наведено результати моделювання та аналіз їхньої достовірності. Обидва підходи підтвердили наявність вираженого добового циклу змін концентрації PM_{10} у Кривому Розі: вечірні та нічні години характеризуються підвищеним рівнем забруднення, а вдень фіксується спад до мінімуму. У середньому у нічний час (00:00-06:00) концентрація на $\approx 5 \mu g/m^3$ ($\approx 12\%$) вища за добовий рівень, тоді як вдень (12:00-18:00) вона на $\approx 10 \mu g/m^3$ ($\approx 25\%$) нижча за середнє значення. Ці закономірності зумовлюються як накопиченням пилу під час приземних інверсій та відсутності сонячного прогріву, так і зростанням антропогенного навантаження у вечірні години. На рис.1 рамкові діаграми показують медіани, квартилі та аномальні значення.

Вплив умовної інтенсивності викидів виявив тісний зв'язок із рівнем PM_{10} . Обидві моделі показують підвищення медіан концентрації зі збільшенням коефіцієнта інтенсивності від 1,00 (ніч) до 2,15 (вечір),

що відображає внесок промислових і транспортних джерел. Водночас Random Forest демонструє більш згладжену прогресію: відсутні різкі стрибки, помітно зменшений вплив поодиноких пікових точок, особливо в категорії «вечір».

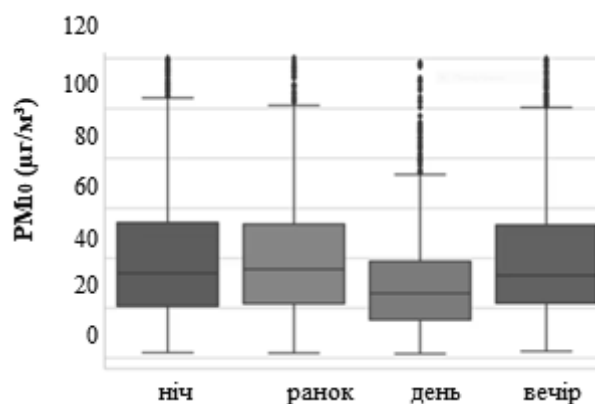


Рисунок 1 - Розподіл концентрацій PM_{10} для різних періодів доби

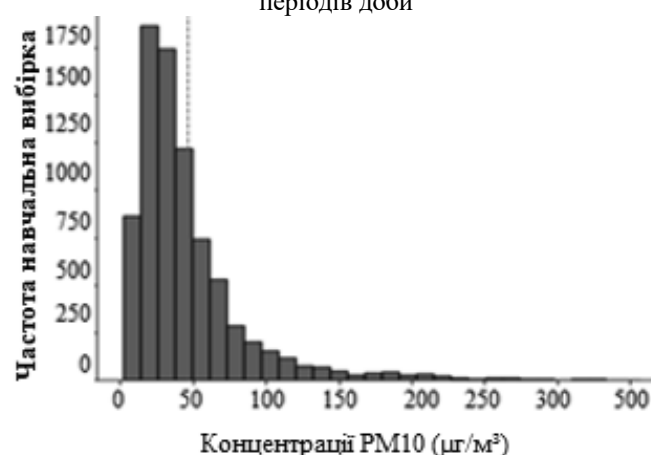


Рисунок 2 - Гістограми розподілу вимірювань концентрацій PM_{10} , навчальна вибірка (грудень-середина березня)

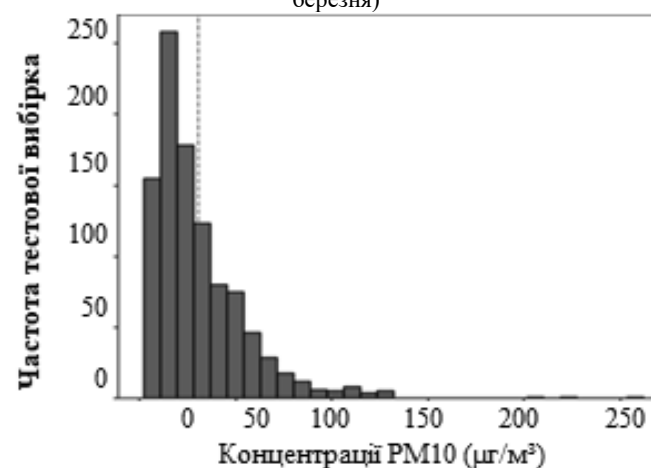


Рисунок 3 - Гістограми розподілу вимірювань концентрацій PM_{10} , тестова вибірка (кінець березня)

Множинна лінійна регресія, навпаки, переоцінює розкид для максимального рівня і породжує значні відхилення.

Статистичний розподіл виміряних концентрацій наведено на гістограмах (рис. 2, рис.3). Понад 90 % значень зосереджено в діапазоні до $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$, тоді як у «хвості» трапляються окремі піки понад $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$. У

навчальній вибірці таких аномалій більше, ніж у тестовій (кінець березня), вона характеризується сприятливішими умовами та нижчим середнім рівнем ($\sim 31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ проти $\sim 41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ у повному наборі). Загалом більшу частину часу ситуація відносно стабільна, але іноді виникають короточасні сплески через поєднання несприятливих метеорологічних умов і емісій.

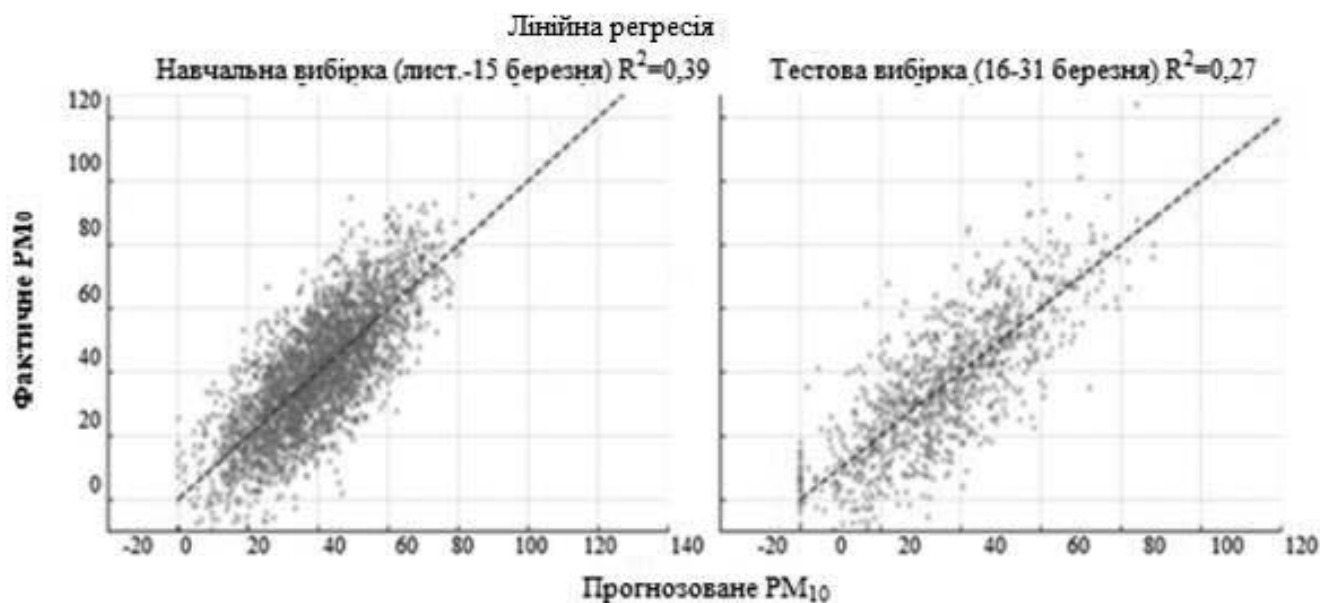


Рисунок 4 - Оцінка точності лінійної регресії

Порівняння точності моделей засвідчило перевагу Random Forest (рис. 4, рис.5). На навчальній вибірці коефіцієнт детермінації R^2 становив $\sim 0,39$ для МЛР та Random Forest, тобто зменшилася більш ніж удвічі. $\sim 0,96$ для RF; на тестовій - відповідно $\sim 0,27$ і $\sim 0,72$. Середня абсолютна похибка склала близько $18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ для регресійної моделі і лише $\sim 8,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ для Random Forest, тобто зменшилася більш ніж удвічі.

Графіки фактичних проти прогнозованих значень (рис. 4, рис.5), демонструють сильне розсіювання у випадку лінійної регресії і щільне групування точок вздовж діагоналі $y=x$ для RF (рис. 4, 5)

Аналіз залишків (помилки) показує, що у регресії вони зміщені й дисперсія зростає зі збільшенням прогнозованого рівня (гетероскедастичність): модель систематично недооцінює піки PM_{10} та переоцінює низькі концентрації. У Random Forest залишки розподілені симетрично навколо нуля, без помітної залежності від значення прогнозу, що вказує на відсутність систематичної похибки.

Рисунок 6 – показує залежність помилки прогнозу від рівня прогнозованої концентрації: для лінійної регресії (залишки зміщені і зростають при збільшенні PM_{10}); для моделі - Random Forest (залишки рівномірні, систематична складова відсутня).

Таблиця 1 узагальнює оцінки впливу незалежних факторів у побудованих моделях. Для МЛР важливість

фактора визначається модулем його коефіцієнта, тоді як у Random Forest - відносним внеском у зменшення помилки

У Random Forest найвпливовішими виявилися атмосферний тиск ($\sim 27\%$), відносна вологість ($\sim 25\%$) і температура повітря ($\sim 25\%$), які сумарно забезпечують понад 77 % загального впливу на результат. Ці результати відповідають фізичним закономірностям: антициклони з низькою температурою і високою вологістю сприяють накопиченню пилу. Швидкість вітру ($\sim 8\%$) має помірний вплив, решта змінних отримали невелику вагу (1-4 %). Натомість лінійна регресія надає високі коефіцієнти штучно введеним змінним: інтенсивності викидів, категоріям часу доби та типу дня; метеорологічним умовам відведено меншу роль, оскільки кореляція між змінними розподіляє вагу між ними. Це свідчить, що лінійна модель не здатна адекватно врахувати нелінійні взаємозв'язки та приховані кореляції.

Переваги та недоліки розглянутих методів узагальнено в табл. 2. Множинна лінійна регресія є простою та легко інтерпретованою: вона швидко обчислюється, дозволяє чітко бачити внесок кожної змінної й придатна для попередньої оцінки. Проте лінійний підхід не враховує нелінійності і взаємодію факторів, чутливий до мультиколінеарності та викидів, що призводить до низької точності. Random Forest, навпаки, забезпечує високу точність, враховує складні

залежності і стійкий до аномалій; недоліками є більша (модель - «чорний ящик»),
ресурсомісткість та менша прозорість інтерпретації

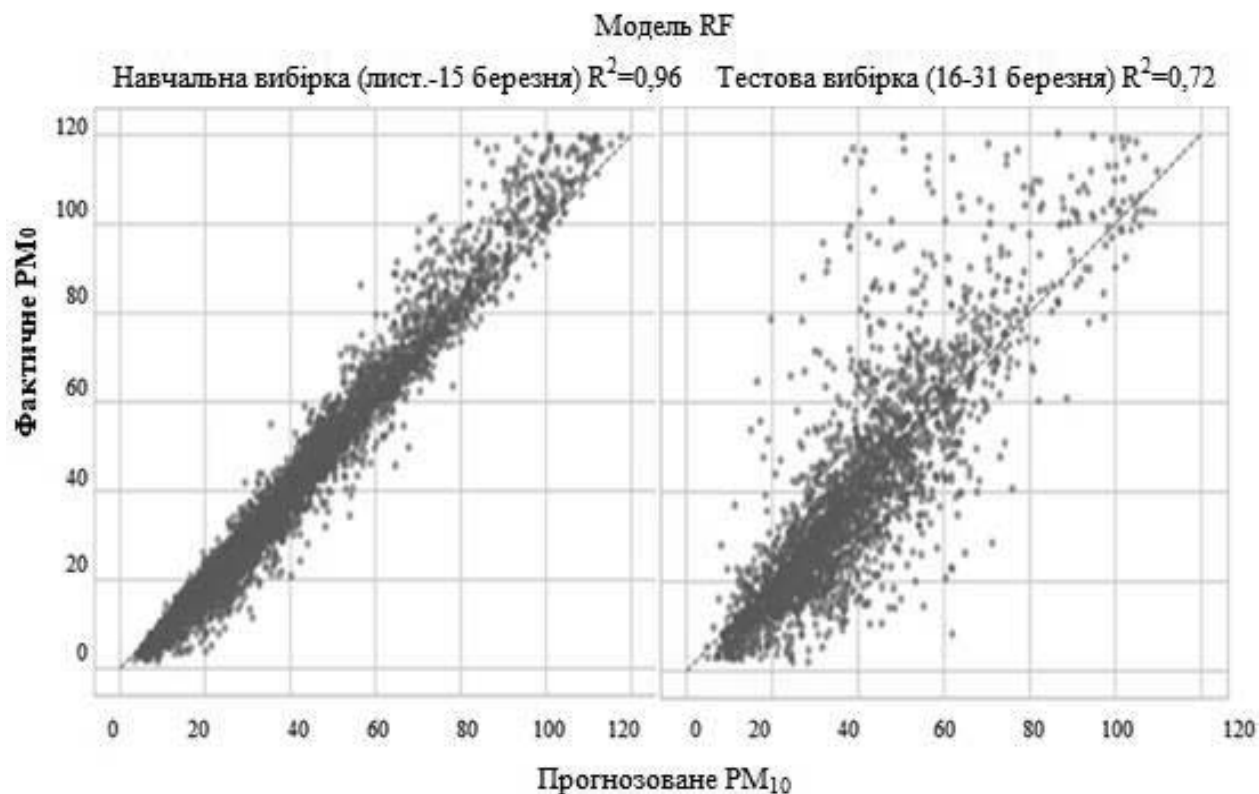


Рисунок 5 - Оцінка точності моделі Random Forest



Рисунок 6 - Залежність помилки прогнозу від рівня прогнозованої концентрації

Таблиця 1 - Порівняння оцінок впливу факторів у моделях

Незалежна змінна	Модель лінійної регресії ($\mu\text{г}/\text{м}^3$ на 1 од.)	Random Forest: відносна важливість (%)
Температура T ($^{\circ}\text{C}$)	-6.70 - зі збільшенням температури на 1°C PM_{10} зменшується приблизно на $6.7 \text{ мкг}/\text{м}^3$.	$\approx 25\%$ - одна з трьох найважливіших ознак; охолодження повітря суттєво підвищує рівень пилу.
Відносна вологість RH (%)	+0.20 - кожний відсоток вологості підвищує PM_{10} на $0.2 \text{ мкг}/\text{м}^3$; ефект слабкий.	$\approx 25\%$ - має великий вплив; висока вологість сприяє накопиченню аерозолів.
Атмосферний тиск P (мм рт. ст.)	-0.82 - підвищення тиску на 1 мм рт. ст. зменшує PM_{10} приблизно на $0.82 \text{ мкг}/\text{м}^3$.	$\approx 27\%$ - найважливіша ознака; високий тиск асоціюється з антициклонічними умовами та накопиченням частинок, тому модель активно враховує його зміну.
Напрямок вітру SW (градуси)	+0.01 - ефект практично нульовий; напрямок вітру у градусах мало впливає на PM_{10} .	$\approx 3-4\%$ - відіграє другорядну роль, але деякі сектори напрямків можуть мати локальні джерела пилу.
Швидкість вітру DW (м/с)	-15.89 - збільшення швидкості на 1 м/с зменшує PM_{10} приблизно на $16 \text{ мкг}/\text{м}^3$, що відображає ефективне очищення атмосфери вітром.	$\approx 8\%$ - четверта за впливом ознака; сильний вітер зменшує концентрації, хоча й може переносити пил з інших районів.
Тип дня (вихідний/робочий)	-6.10 - у вихідні PM_{10} нижчий на $\sim 6.1 \text{ мкг}/\text{м}^3$ порівняно з робочими днями.	$\approx 3-4\%$ - має помітний, але невеликий вплив; зниження транспортної активності у вихідні зменшує забруднення.
Інтенсивність викидів	+20.37 - збільшення умовної шкали емісій на 1 пункт підвищує PM_{10} на $20.4 \text{ мкг}/\text{м}^3$ (використовувались коефіцієнти 1.00, 1.55, 1.75, 2.15 для ночі, дня, ранку та вечора відповідно).	$\approx 1-2\%$ - має невелику відносну вагу, оскільки частково корелює з метеопараметрами.
D_ранок (06:00–12:00)	-4.31 - вранці PM_{10} у середньому на $4.3 \text{ мкг}/\text{м}^3$ нижче, ніж уночі.	$\approx 1-2\%$ - добові категорії загалом мають низьку вагу.
D_день (12:00–18:00)	-10.67 - вдень PM_{10} у середньому на $10.7 \text{ мкг}/\text{м}^3$ нижче, ніж уночі.	$\approx 1-2\%$ - невеликий внесок.
D_вечір (18:00–24:00)	+5.08 - ввечері PM_{10} на $5.1 \text{ мкг}/\text{м}^3$ вище від нічного рівня.	$\approx 1-2\%$ - внесок невеликий.

Таблиця 2 - Переваги та недоліки прогнозних моделей

Змінна	Чому різна важливість
Атмосферний тиск (P)	У Random Forest тиск входить до трійки найважливіших параметрів (>25 % сумарної важливості), бо невеликі коливання тиску у поєднанні з температурою та вологістю істотно змінюють режим розсіювання часток. Лінійна регресія дає невеликий коефіцієнт ($\beta_3 \approx -0,82$) і, відповідно, низьку відносну важливість, оскільки тиск колінеарний з іншими метеопараметрами і його лінійний ефект частково «поглинається» температурою та швидкістю вітру.
Температура (T)	Random Forest фіксує, що низька температура сприяє накопиченню пилу (≈ 25 % важливості), оскільки за низьких температур часто спостерігається висока інтенсивність викидів і слабкий вітер. У лінійній регресії температура має помітний негативний коефіцієнт ($\beta_1 \approx -6,70$), але за абсолютною величиною вона поступається викидам і швидкості вітру.
Відносна вологість (RH)	Вологість у Random Forest отримує високу важливість (понад 25 %), бо модель враховує нелінійний вплив: підвищена вологість сприяє конденсації та злипанню часток, а в поєднанні з низькою температурою може значно підвищувати PM_{10} . У регресії коефіцієнт $\beta_2 \approx 0,20$ є малим; RH слабо корелює з PM_{10} й частково залежить від температури, тому її лінійний вплив невеликий.
Швидкість вітру (DW)	Для лінійної регресії це один із найсильніших факторів: $\beta_5 \approx -15,89$, що означає, що кожен метр/секунду зменшує PM_{10} майже на $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Random Forest оцінює швидкість вітру на рівні ≈ 8 % важливості: ефект вітру може перекриватися змінами температури та тиску, і модель розподіляє його внесок між корельованими ознаками.
Напрямок вітру (SW)	У лінійній моделі коефіцієнт $\beta_4 \approx +0,01$ практично нульовий, оскільки напрямок кодували одним числом ($0-360^\circ$) і не врахували циклічність; модель не розрізняє близькі напрями (наприклад, 350° і 10°). Random Forest теж оцінює напрямок як малозначущий ($\sim 3-4$ %), але трохи вище, бо дерева рішень можуть виявляти окремі «сектори», що асоціюються з підвищеним PM_{10} .
Weekend / тип дня	Вихідні дні мають негативний вплив у регресії ($\beta_6 \approx -6,10$) і помірну важливість у Random Forest ($\sim 3-4$ %). Обидві моделі показують, що у вихідні PM_{10} нижче через менший транспорт і промислову активність, але Random Forest вважає цю змінну менш важливою, бо добові цикли вже частково враховані інтенсивністю викидів та метеопараметрами.
Інтенсивність викидів	У лінійній регресії це найвагоміший фактор ($\beta_7 \approx +20,37$), оскільки змінна відображає перехід від нічних до вечірніх пік, і модель не може захопити нелінійність добового циклу і взаємодію з погодою. У Random Forest інтенсивність викидів має лише $1-2$ % важливості: добові цикли вже враховуються температурою, вітром і тиском, тому окрема ознака додає мало інформації.
Категорії часу доби (ранок, день, вечір)	У регресії ці даммі-змінні мають помітні коефіцієнти: $\beta_8 \approx -4,31$, $\beta_9 \approx -10,67$, $\beta_{10} \approx +5,08$. Вони потрібні, щоб описати добовий цикл у лінійній формі. Random Forest відносить їх до менш важливих ($1-2$ %), оскільки добові коливання моделюються через інші показники: температура, швидкість вітру і тиск змінюються протягом доби і дають змогу деревам рішень відокремити нічні та денні умови без спеціальних даммі-змінних.

Висновки. Короткострокове прогнозування концентрацій суспендованих часток PM_{10} у великому та алгоритму Random Forest. Отримані результати дозволяють сформулювати такі висновки:

промисловому центрі (м. Кривий Ріг) виконано із застосуванням традиційної множинної лінійної регресії 1. Виявлено виражені добові та тижневі цикли зміни рівнів PM_{10} : накопичення пилу у вечірньо-нічний період

і денне зниження, а також зменшення середніх концентрацій у вихідні порівняно з буднями. Обидві моделі однаково відтворюють ці циклічні коливання, що відображено на відповідних рисунках.

2. Використання Random Forest забезпечує суттєве підвищення точності прогнозів. На відкладений тестовий вибірці цей метод показав коефіцієнт детермінації близько 0,72 проти 0,27 для лінійної регресії, а середня абсолютна похибка зменшилася більш ніж удвічі. Random Forest не має систематичного зміщення, достовірно описує низькі та високі концентрації та краще відтворює статистичний розподіл вимірювань.

3. Проведений аналіз визначив основними детермінантами рівня PM_{10} атмосферний тиск, температуру і відносну вологість, сумарний внесок яких у прогноз Random Forest перевищує 75 %. Антициклональні умови з високим тиском та морозною погодою сприяють накопиченню пилу, а циклональні процеси і вітер зменшують концентрацію. Швидкість і напрям вітру, тип дня та рівень викидів мають менший, але помітний вплив, що відображено у таблиці впливу факторів.

4. Модель множинної лінійної регресії доцільно застосовувати для швидких оцінок та інтерпретації впливу окремих змінних, але через припущення лінійності вона поступається Random Forest за точністю та стабільністю.

5. Рекомендовано впроваджувати системи прогнозування, що поєднують дані міні-станцій моніторингу з сучасними алгоритмами машинного навчання, зокрема Random Forest. Такі системи дозволять в режимі реального часу попереджати про епізоди високого забруднення та сприятимуть прийняттю управлінських рішень щодо зниження викидів. Подальші дослідження варто спрямувати на використання складніших моделей (градієнтний бустинг, нейронні мережі) та врахування додаткових чинників для підвищення точності і пояснювальної здатності прогнозів.

Список літератури

1. World Health Organization (WHO). WHO global air quality guidelines: particulate matter ($PM_{2.5}$ and PM_{10}), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. Geneva: WHO; 2021. <https://www.who.int/publications/i/item/9789240034228>
2. Директива (ЄС) 2024/2881 Європейського Парламенту та Ради від 23 жовтня 2024 року про якість атмосферного повітря та чистіше повітря для Європи (перероблена редакція). Official Journal of the EU, L 309, 20.11.2024. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32024L2881&qid=1758282016559>
3. European Environment Agency (EEA). Air Quality in Europe - 2022 Report. EEA Report No.13/2022. Copenhagen, 2022. <https://www.eea.europa.eu/en/analysis/publications/air-quality-in-europe-2022>
4. Arnika NGO. Poisonous air: Satellites of the European Space Agency testify to the most polluted areas of Ukraine. News release, 23.11.2020. [Електронний ресурс]. <https://arnika.org/en/news/poisonous-air-satellites-of-the-european-space-agency-testify-to-the-most-polluted-areas-of-ukraine>
5. Kamińska J.A. The use of random forests in modelling short-term air pollution effects based on traffic and meteorological conditions: a case study in Wrocław. Journal of Environmental Management. 2018;217:164-174. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.094>
6. Rubal S., Kumar D. Evolving differential evolution method with random forest for prediction of air pollution. Procedia Computer Science. 2018;132:824-833. <https://doi.org/10.1016/j.procs.2018.05.094>
7. Stoimenova M., et al. Regression trees modeling and forecasting of PM_{10} air pollution in urban areas. AIP Conference Proceedings. 2017;1895:030005. <http://dx.doi.org/10.1063/1.5007364>
8. Chen G., et al. Spatiotemporal patterns of PM_{10} concentrations over China during 2005-2016: a satellite-based estimation using the random forests approach. Environmental Pollution. 2018;242(A): 605-613. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.012>
9. Plocoste T., Laventure S. Forecasting PM_{10} concentrations in the Caribbean area using machine learning models. Atmosphere. 2023;14(1):134. <https://doi.org/10.3390/atmos14010134>
10. Zárate A.R., Rodríguez A.A. Application of Random Forest in a predictive model of PM_{10} particles in Mexico City. Nature Environment and Pollution Technology. 2024;23(2):711-724. [https://neptjournal.com/upload-images/\(9\)D-1554.pdf](https://neptjournal.com/upload-images/(9)D-1554.pdf)
11. Abuouelezz W., Ali N., Aung Z., Altunaiji A., Shah S.B., Gliddon D. Exploring $PM_{2.5}$ and PM_{10} ML forecasting models: a comparative study in the UAE. Scientific Reports. 2025;15:9797. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-94013-1>
12. Адаменко С. Я., Архипова Л. М. Дослідження закономірностей змін $PM_{2.5}$ та PM_{10} в атмосферному повітрі Прикарпаття. Екологічна безпека та природокористування. 2024;3(51): 47-58. <https://ekmair.ukma.edu.ua/items/3fdcf77-483d-4890-bd28-f11ff41c0a19>
13. Чугай А.В., Терзєман В.В. Прогнозування забруднення атмосферного повітря міста Одеса діоксидом азоту. Одеський держ. екологічний ун-т, 2020. Препринт, 12 с. <http://dx.doi.org/10.32782/pcsd-2022-1-12>
14. Gupta N.S., et al. Prediction of air quality index using machine learning techniques: a comparative analysis. J. Environ. Public Health. 2023;2023:4916267. <http://dx.doi.org/10.1155/2023/4916267>

15. Breiman L. Random Forests. Machine Learning. 2001;45(1): 5-32. <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1010933404324>

References (transliterated)

1. World Health Organization (WHO). WHO Global Air Quality Guidelines: Particulate Matter (PM_{2.5} and PM₁₀), Ozone, Nitrogen Dioxide, Sulfur Dioxide and Carbon Monoxide. Geneva: WHO; 2021. <https://www.who.int/publications/i/item/9789240034228>

2. Directive (EU) 2024/2881 of the European Parliament and of the Council of 23 October 2024 on ambient air quality and cleaner air for Europe (recast). Official Journal of the EU, L 309, 20.11.2024. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32024L2881&qid=1758282016559>

3. European Environment Agency (EEA). Air Quality in Europe - 2022 Report. EEA Report No.13/2022. Copenhagen, 2022. <https://www.eea.europa.eu/en/analysis/publications/air-quality-in-europe-2022>

4. Arnika NGO. Poisonous air: Satellites of the European Space Agency testify to the most polluted areas of Ukraine. News release, 23.11.2020. [Online]. <https://arnika.org/en/news/poisonous-air-satellites-of-the-european-space-agency-testify-to-the-most-polluted-areas-of-ukraine>

5. Kamińska J.A. The use of random forests in modelling short-term air pollution effects based on traffic and meteorological conditions: a case study in Wrocław. Journal of Environmental Management. 2018;217:164-174. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.094>

6. Rubal S., Kumar D. Evolving differential evolution method with random forest for prediction of air pollution. Procedia Computer Science. 2018;132:824-833. <https://doi.org/10.1016/j.procs.2018.05.094>

7. Stoimenova M., et al. Regression trees modeling and forecasting of PM₁₀ air pollution in urban areas. AIP Conference Proceedings. 2017;1895:030005. <http://dx.doi.org/10.1063/1.5007364>

8. Chen G., et al. Spatiotemporal patterns of PM₁₀ concentrations over China during 2005-2016: a satellite-based estimation using the random forests approach. Environmental Pollution. 2018;242(A):605-613. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.012>

9. Plocoste T., Laventure S. Forecasting PM₁₀ concentrations in the Caribbean area using machine learning models. Atmosphere. 2023;14(1):134. <https://doi.org/10.3390/atmos14010134>

10. Zarate A.R., Rodriguez A.A. Application of Random Forest in a predictive model of PM₁₀ particles in Mexico City. Nature Environment and Pollution Technology. 2024;23(2):711-724. [https://neptjournal.com/upload-images/\(9\)D-1554.pdf](https://neptjournal.com/upload-images/(9)D-1554.pdf)

11. Abuouelezz W., Ali N., Aung Z., Altunaiji A., Shah S.B., Gliddon D. Exploring PM_{2.5} and PM₁₀ ML forecasting models: a comparative study in the UAE. Scientific Reports. 2025;15:9797. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-94013-1>

12. Adamenko S.Ya., Arkhypova L.M. Study of patterns of PM_{2.5} and PM₁₀ changes in Prykarpattia air. Ekologichna Bezpeka ta Pryrodokorystuvannya. 2024;3(51):47-58. <https://ekmair.ukma.edu.ua/items/3fdcf77-483d-4890-bd28-f11ff41c0a19>

13. Chuhai A.V., Terzeman V.V. Forecasting air pollution of the city of Odesa by nitrogen dioxide. Odessa State Environmental University, 2020. Preprint, 12 p. <http://dx.doi.org/10.32782/pcsd-2022-1-12>

14. Gupta N.S., et al. Prediction of air quality index using machine learning techniques: a comparative analysis Journal of Environmental Public Health. 2023;2023:4916267 2001;45(1):5-32. <http://dx.doi.org/10.1155/2023/4916267>

15. Breiman L. Random Forests. Machine Learning <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1010933404324>

Відомості про автора / About the Author

Лебодкін Є. О. (Lebodkin Ievgen) – аспірант, Науково-дослідна установа «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-9188-9037>; e-mail: lebyodkin@gmail.com.

Варламов Є. М. (Varlamov Yevhenii) – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, Науково-дослідна установа «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3405-1784>; e-mail: varlamov.niiep@gmail.com

Скальський О. М. (Skakalskyi Oleksandr) – начальник управління екології, Криворізька міська рада, м. Кривий Ріг, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-9025-8438>, e-mail: cedaplus@gmail.com

Палагута О. А. (Palahuta Oksana) – кандидат технічних наук, Науково-дослідна установа «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-4641-9903>; E-mail: ksu_ksenichka@ukr.net

Цапко Н. С. (Tsapko Nataliia) – кандидат технічних наук, доцент, Науково-дослідна установа «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2480-3636>; e-mail: tsapkonatali@gmail.com

M. V. ILCHENKO, A. M. MYRONOV, L. V. SOLOVEI, I. M. RYSHCHENKO, Ye. D. PONOMARENKO

INTEGRATION OF MODERN INFORMATION TECHNOLOGIES INTO MODELLING AND ANALYSIS: COMPARATIVE STUDY OF HEAT-ENERGY DUTY IN BINARY MIXTURE EVAPORATION PROCESS

The article examines the potential of modern information technologies in chemical engineering through a comparative analysis of three software tools – the spreadsheet editor Microsoft Excel, the computer algebra system MathCAD, and the open-source process simulator DWSIM. As a demonstrative case, the evaporation of a binary ethanol-water mixture at atmospheric pressure with varying mole fraction of ethanol was selected. An identical set of calculations was implemented in each environment, including determination of boiling temperature, enthalpy of vaporization, mixture heat capacity, mass flow rate of the evaporated fraction, and the total heat duty composed of sensible and latent components. In Microsoft Excel, a calculation table with fifty rows (sets) of data was prepared, formulas for automatic updating upon parameter changes were embedded, and charts of key dependencies were constructed. MathCAD reproduced the same equations in traditional mathematical notation and enabled the plotting of equivalent relationships between the calculated variables. DWSIM was employed for modeling with the NRTL thermodynamic package and flowsheet elements representing heating to the boiling point and partial evaporation, followed by exporting iterative calculations into tabular form. The comparison revealed strong agreement of results: differences between Microsoft Excel and DWSIM did not exceed a few percent and were explained by the use of simplified correlations in the former and rigorous thermodynamic models in the latter. It was established that Microsoft Excel is convenient for rapid calculations and data visualization, MathCAD – for transparent representation of formulas, particularly in educational contexts, and DWSIM – for more detailed engineering simulations with higher accuracy. The study concludes that a combined use of these programs is most effective: tables and simplified models can serve as a basis for teaching and preliminary assessments, while professional simulators are essential for verification, refinement, and detailed analysis of results. The presented approach has substantial educational value and may serve as a methodological bridge between fundamental professional training in higher education and contemporary engineering practice.

Keywords: information technologies; chemical engineering; Microsoft Excel; MathCAD; DWSIM; process simulation; evaporation; mathematical modelling; simulation modelling; integrated educational technologies.

М. В. ІЛЬЧЕНКО, А. М. МИРОНОВ, Л. В. СОЛОВЕЙ, І. М. РИЩЕНКО, Є. Д. ПОНОМАРЕНКО

ІНТЕГРАЦІЯ СУЧАСНИХ ІНФОРМАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ У МОДЕЛЮВАННЯ ТА АНАЛІЗ: ПОРІВНЯЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОВИКОРИСТАННЯ У ПРОЦЕСІ ВИПАРЮВАННЯ БІНАРНОЇ СУМІШІ

У статті розглянуто можливості сучасних інформаційних технологій у хімічній інженерії шляхом порівняння трьох програмних інструментів – табличного редактора Microsoft Excel, системи комп'ютерної алгебри MathCAD та симулятора хіміко-технологічного обладнання з відкритим кодом DWSIM. У якості демонстраційного прикладу використано задачу випаровування бінарної суміші етанол-вода при атмосферному тиску з варіюванням мольної частки етанолу. Для кожного інструменту реалізовано однаковий набір розрахунків, що включав визначення температури кипіння, ентальпії пароутворення, теплоємності суміші, масової витрати випаруваної частини та повного теплового навантаження, яке складається з чутливої та прихованої складових. У Microsoft Excel сформовано розрахункову таблицю з п'ятдесятьма рядками (наборами) даних, закладено формули для автоматичного оновлення при зміні констант та побудовано графіки ключових залежностей. MathCAD дозволив відтворити ті самі рівняння у традиційній математичній нотації та забезпечив побудову аналогічних залежностей між розрахованими характеристиками. DWSIM використано для моделювання за допомогою термодинамічного пакета NRTL та схемних елементів, які відтворюють процеси нагрівання до точки кипіння та часткового випаровування, з подальшим зведенням ітераційних розрахунків до табличного виду. Порівняння показало високу збіжність результатів: відмінності між Microsoft Excel і DWSIM не перевищували кількох відсотків і пояснювалися використанням спрощених кореляцій у першому випадку та точних моделей у другому. Встановлено, що Microsoft Excel зручний для швидких розрахунків та візуалізації даних, MathCAD – для прозорого подання формул, особливо у навчальних цілях, а DWSIM – для більш детальних інженерних симуляцій з підвищеною точністю. Зроблено висновок про доцільність комбінованого застосування цих програм: таблиці та прості моделі можуть служити основою для навчання й надання попередніх оцінок, а професійні симулятори – для перевірки, уточнення та деталізації результатів. Представлений підхід має значну освітню цінність та може використовуватися як методологічний міст між базовим професійним навчанням при отриманні вищої освіти та сучасною інженерною практикою.

Ключові слова: інформаційні технології; хімічна інженерія; Microsoft Excel; MathCAD; DWSIM; симуляція процесів; випаровування; математичне моделювання; імітаційне моделювання; інтегровані навчальні технології.

Introduction.

Recent years computational tools that enable precise modelling, simulation, and data analysis have increasingly shaped a chemical engineering profession. Modern information technologies such as spreadsheets (e.g. Microsoft Excel), symbolic/numeric calculation software (e.g. MathCAD), and process simulators (e.g. DWSIM) allow engineers to handle larger datasets, validate mathematical models, and simulate realistic process conditions – which all contribute to improved design,

optimization and operational efficiency. Excel remains ubiquitous for rapid prototyping, what-if studies, and handling data; MathCAD provides clarity and correctness by keeping equations visible alongside calculations; DWSIM adds value by enabling rigorous thermodynamics, equilibrium, mass and energy balances, non-ideal mixtures, and more complex unit operations.

Evaporation of binary mixtures is a prototypical operation in chemical engineering: it requires estimation of boiling behavior, latent heat, sensible heat, and overall

heat duty. In many situations, decisions about process design – such as sizing evaporators, energy requirements, or optimization of feed composition – depend critically on understanding how heat duty varies with composition, temperature, latent heat, and other properties. Yet students, engineers, or researchers often work with incomplete tools or adopt simplified correlations, which may miss non-linearities or interaction effects.

The purpose of this article is to illustrate how Excel, MathCAD and DWSIM each can be used to model, analyze and compare results for the same evaporation problem, and to show what trade-offs exist: in terms of ease of implementation, transparency of formulae, handling large data, realism of thermodynamic behavior, and fidelity of results. Specifically, a demonstrative example will be constructed (with a binary mixture under varying mole fraction) and implemented in all three tools; results will then be compared.

This approach has educational value – helping students understand the full chain from physical modelling through numerical implementation and simulation – and practical value for practicing engineers: enabling them to choose tools appropriately depending on context (e.g. early design vs detailed simulation). Prior works have shown that spreadsheets are widely used in process design education and integration for optimization tasks [1] and that MathCAD can enhance understanding in reactor design via educational case studies [2] besides, DWSIM has been compared to commercial simulators and validated for various steady-state flow-sheet applications in literature, showing good agreement [3].

Literature Review.

The adoption and comparison of Excel, MathCAD, and process simulators (especially open-source ones such as DWSIM) has been steadily increasing in chemical engineering. This review surveys key studies on each tool's strengths, limitations, educational and industrial applications, and how they have been applied to problems similar to heat and energy duty estimations.

1. Excel has been used widely for problem solving, “what-if” analyses, optimization, and data fitting in chemical engineering curricula and in smaller industrial tasks. Authors of the [1] demonstrate multiple chemical engineering applications – reactor network design, mass-exchange networks, pollution prevention – using Excel's Solver for both linear and nonlinear problems. In 2019 there were a chapter “Excel for Chemical Engineering” which shows using Excel to address a variety of unit operations, material balances, data fitting, and integration of Excel in undergraduate problem sets [4]. In the [5], author provides specific cases of heat transfer and heat exchanger problems solved in Excel – replacing some chart (tabular) lookup tasks with formula-based and spreadsheet-based methods, and also examples of thermal-fluid problems using Goal Seek and other built-in tools. These works underscore Excel's accessibility, low cost, broad availability, and good for initial design or educational tasks.

Strengths identified include familiarity (students often already know Excel), immediacy of visualization (charts, pivot tables), and ability to handle moderate datasets without steep learning curves. Weaknesses include limited symbolic manipulation, more manual work for error checking, potential for formula errors, and less suitability for large or highly non-linear systems. Nevertheless, it's a valuable tool with fairly low threshold of entry, which is currently platform-independent.

2. MathCAD has been used in undergraduate and postgraduate engineering education for thermodynamics, heat transfer, reactor design, and property evaluation. Authors of the [6] discuss a MathCAD-based educational experience for non-isothermal plug flow reactors, showing how having visible formulas and symbolic manipulation helps students understand the theory and avoid treating process simulation as a black box. Author of the [7] constructed a set of MathCAD functions for thermodynamics (for steam, refrigerants, ideal gases) to avoid tedious interpolation and to facilitate transparent property computations in education settings. Similarly, his [8] shows robust capabilities for property sets and cycle analyses. Authors of the [9] more recently describe implementing residual property evaluations in MathCAD grounded in first principles for generalized thermodynamics, which shows: this software still advancing for research-level tasks.

From these sources, MathCAD's strengths are clarity (formulas shown in familiar mathematical notation), ease of units/handling, good for educational and research tasks, ability to combine symbolic and numeric computations. Limitations include lower capability for large, fully dynamic process simulation (fewer built-in unit operations compared to simulators), sometimes slower for very large datasets than pure numeric tools, and dependence on manual formulation of property correlations or functions.

3. An increasingly large body of literature has evaluated DWSIM, especially in open source vs proprietary software comparisons, to verify whether its results are close enough for engineering applications. Author of the [10] presents an evaluation of DWSIM using a plant-wide oil & gas separation plant flowsheet, including many unit operations (flash vessels, mixers, heat exchangers, pumps, etc.). The results are within about 1% deviation for many variables under steady-state conditions so the paper concludes that DWSIM is credible for professional environments for many settings. Similarly, in the [11] modelled a vapor absorption refrigeration system ($\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$) in DWSIM, and compared results to Aspen HYSYS or Honeywell UniSim Design. Educational usage demonstrates that DWSIM's results are comparable to commercial simulators under many conditions. Next, in the [12] authors compared DWSIM with Aspen HYSYS for three case studies: mixer & separator, shortcut distillation, and shell & tube heat exchanger. Deviation in key outputs was <5% in most cases; DWSIM was found easier to use & report. Also, authors of the [13] similarly shows strong agreement for heat and mass flows between Aspen Plus and DWSIM.

These studies commonly find that under steady-state, moderate complexity, and with well-chosen thermodynamic models, DWSIM gives results close to expensive licensed (commercial) tools. Weaknesses show up when high non-ideality, dynamic behaviour, transient effects, many recycle loops, or very precise property data are needed – then discrepancies widen, computational effort increases, user must carefully choose correlations and settings.

Integration, Interfaces and Pedagogical Issues.

There is literature exploring how to integrate these tools in teaching so that students benefit from both conceptual clarity and realistic simulation. Authors of the [14] investigate using MathCAD Prime plus a commercial simulator (Aspen One) in parallel in undergraduate courses, to reduce the “black box” effect – letting students derive or verify model behavior via MathCAD while understanding simulator results. The integrative approach [15] describes simulation-based exercises that use open-source process simulators plus MathCAD in chemical engineering education. Such approaches help students understand not just “what” results come out, but why (how assumptions, correlations, and models matter).

While many studies focus more on reactor networks, heat exchangers, distillation or absorption, fewer focus directly on evaporation, latent heat, energy duty variation over composition. Some works use spreadsheets or MathCAD functions for thermodynamics or property tables [7], which implicitly involve latent heat. Others, comparisons of simulators [10] and [12] include unit operations with latent heat flows (flash vessels, evaporators, etc.). The work [11] explicitly models a vapor absorption system where latent heat and heat duty are central. But there is still a gap: few studies present the same problem implemented identically in Excel, MathCAD and DWSIM and compare all three side by side, especially focusing on how heat duty depends on mixture composition.

Problem Statement.

From the reviewed literature, the following emerge:

- 1) tool overlap and trade-offs – Microsoft Excel is great for teaching, rapid prototyping, data analysis; MathCAD adds clarity and correctness; DWSIM adds realism and capacity for process-scale simulation;
- 2) accuracy and validation – for many steady-state, moderate non-ideal systems, DWSIM yields results within ~1-5% compared to commercial tools;
- 3) educational value – combining tools helps mitigate the black-box problem, improves student understanding;
- 4) lack of direct comparative studies for evaporation composition and heat duty relationships – although latent heat and boiling point variation are part of many works, an explicit study across Excel, MathCAD, and DWSIM for evaporation over full composition sweep appears rare.

Thus, this article does address a need: to provide a clean, directly comparable demonstration of how the dependence of heat duty on composition (evaporation) plays out in the three tools, with discussion of

implementation effort, sources of discrepancy, and trade-offs in practice.

Research Design.

The research question addressed in this study is how different computational environments – Microsoft Excel, MathCAD, and DWSIM – can be used to implement the same chemical engineering problem and what strengths and weaknesses emerge from each implementation. The selected case study focuses on the evaporation of an ethanol-water binary mixture at atmospheric pressure. The system was chosen for several reasons: it's widely used in chemical engineering education and industry; it involves both sensible and latent heat contributions; it allows for continuous variation of mole fraction and thus generates a dataset suitable for analysis.

The design of the research involves three steps. First, a dataset covering fifty composition points of ethanol in water was prepared, including mole fraction, mass fraction, boiling temperature, enthalpy of vaporization, mixture heat capacity, evaporated mass flow, and calculated heat duties. Second, the same dataset and formulas were implemented in three software tools – Excel, MathCAD, and DWSIM – with consistent assumptions and thermodynamic simplifications. Third, results were compared in terms of numerical values, ease of calculation, visualization, transparency of formulas, and suitability for educational and professional contexts.

I. Implementation in Microsoft Excel.

Excel was selected as the first environment because of its ubiquity and ease of use. In this implementation, the dataset was structured into a spreadsheet with columns for mole fraction of ethanol, mass fraction, boiling temperature, enthalpy of vaporization, mixture heat capacity, evaporated mass flow, sensible heat duty, latent heat duty, and total heat duty. All formulas written using native Excel functions without macros or external add-ins.

The advantages of Excel in this task include rapid handling of large tables, clear structure for tabular data, immediate recalculation when changing assumptions or constants, and straightforward visualization via built-in chart tools. By plotting the total heat duty as a function of ethanol mole fraction, Excel allows the user to quickly recognize nonlinear trends and composition regions of higher or lower energy requirements. Moreover, error tracing is simple since each formula is visible in the spreadsheet.

Limitations were also observed. Microsoft Excel lacks symbolic capabilities, so formulas are hidden in cell expressions rather than being displayed in conventional mathematical notation. This may obscure the underlying theoretical model for students. Furthermore, accuracy depends on careful manual entry of formulas; mistakes can propagate without clear warnings. Nevertheless, Excel provides an accessible baseline solution that is useful both in introductory education and for preliminary industrial assessments.

The implementation of the evaporation case study in Microsoft Excel followed a structured sequence of steps to ensure transparency and reproducibility. A spreadsheet

was created with columns corresponding to the main thermodynamic variables and calculated results. Each column was linked by formulas, so that modifying constants or assumptions would automatically update the entire dataset. This approach highlights the advantage of Excel as a flexible environment for data analysis and visualization.

The core of the Microsoft Excel model was a set of eight equations that link composition, thermodynamic properties, and heat duties of the ethanol–water system. Below, each equation is presented along with definitions of the variables involved.

1. Mass fraction of ethanol:

$$w_{eth} = \frac{x \cdot M_{eth}}{x \cdot M_{eth} + (1-x) \cdot M_w}, \quad (1)$$

where w_{eth} – mass fraction of ethanol;

x – mole fraction of ethanol;

M_{eth} , M_w – molar mass of ethanol and water, respectively (g/mol).

2. Boiling temperature of the mixture:

$$T_b = 100 - (100 - 78,37) \cdot x - 5 \cdot x \cdot (1-x), \quad (2)$$

where T_b – approximate boiling point of the ethanol–water mixture (°C);

constant values 100°C and 78,37°C represent boiling points of pure water and pure ethanol, respectively;

interaction term $5 \cdot x \cdot (1-x)$ accounts for non-ideal behavior.

3. Enthalpy of vaporization of the mixture:

$$\Delta H_{vap,mix} = w_{eth} \cdot \Delta H_{vap,eth} + (1-w_{eth}) \cdot \Delta H_{vap,w} - 50 \cdot x \cdot (1-x), \quad (3)$$

where $\Delta H_{vap,mix}$, $\Delta H_{vap,eth}$, $\Delta H_{vap,w}$ – mixture latent heat of vaporization latent heats of pure ethanol and pure water, respectively (kJ/kg·K);

last term represents empirical interaction correction.

4. Heat capacity of the liquid mixture:

$$c_{p,mix} = w_{eth} \cdot c_{p,eth} + (1-w_{eth}) \cdot c_{p,w}, \quad (4)$$

where $c_{p,mix}$, $c_{p,eth}$, $c_{p,w}$ – specific heat capacity of the mixture, pure ethanol and water, respectively (kJ/kg·K).

5. Mass flow of evaporated liquid:

$$m_{evap} = m_{feed} \cdot (0,05 + 0,4 \cdot x), \quad (5)$$

where m_{evap} and m_{feed} – evaporated mass flow and total feed mass flow, respectively (kg/h);

empirical coefficient approximates the fraction of feed undergoing evaporation.

6. Sensible heat duty:

$$Q_{sens} = m_{feed} \cdot c_{p,mix} \cdot (T_b - T_{feed}), \quad (6)$$

where Q_{sens} – sensible heat load (kJ/h);

T_{feed} – feed temperature (°C).

7. Latent heat duty:

$$Q_{lat} = m_{evap} \cdot \Delta H_{vap,mix}, \quad (7)$$

where Q_{lat} – latent heat load (kJ/h).

8. Total heat duty:

$$Q_{total} = (Q_{sens} + Q_{lat}) / 3600, \quad (8)$$

where Q_{total} – total heat load (kW);

the denominator converts energy from kJ/h to kW.

Sets of 50 data lines were used, generated by formulas (1)–(8). The baseline was the change in ethanol mole fraction from 0,02 to 0,99. Once the dataset was completed (fig. 1), built-in Excel chart functions were employed to visualize the relationships, particularly the variation of the total heat duty with ethanol mole fraction (fig. 2) and enthalpy of vaporization with boiling temperature of the mixture (fig. 3). These plots provided an immediate graphical interpretation of the non-linear dependence of energy demand on mixture composition.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	idx	x_mole_eth	w_mass_eth	T_b_C	Hvap_kJ_per_kg	cp_kJ_per_kgK	mass_evap_kg_h	Sensible_kJ_h	Latent_kJ_h	Total_Q_kW
2	1	0,020	0,050	99,469	2184,834	4,094	58,000	304854,907	126720,376	119,882
3	2	0,040	0,096	98,948	2118,475	4,013	65,920	296771,041	139649,841	121,228
4	3	0,060	0,139	98,431	2055,877	3,937	73,836	289123,644	151797,749	122,478
50	49	0,970	0,988	78,870	856,348	2,461	438,080	132555,289	375148,908	141,029
51	50	0,990	0,996	78,537	846,072	2,447	446,000	130996,289	377348,135	141,207

Fig. 1 – Spreadsheet in Excel with calculated data (shortened):

x_mole_eth – mole fraction of ethanol; w_mass_eth – mass fraction; T_b_C – boiling point; $Hvap_kJ_per_kg$ – enthalpy of vaporization; $cp_kJ_per_kgK$ – heat capacity; $mass_evap_kg_h$ – mass flow rate of evaporated liquid; $Sensible_kJ_h$, $Latent_kJ_h$, $Total_Q_kW$ – energy consumption

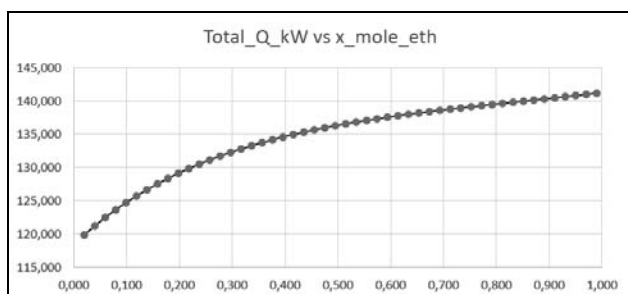


Fig. 2 – Relationships between the variations of total heat duty with ethanol mole fraction (in Excel)

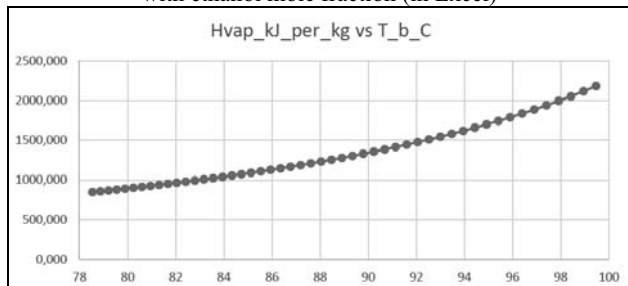


Fig. 3 – Relationships between the enthalpy of vaporization with boiling temperature of the mixture (in Excel)

II. Implementation in MathCAD.

MathCAD provides a complex symbolic-numerical environment where equations are written in conventional mathematical notation, displayed directly in the worksheet. This feature makes it particularly well suited for educational purposes: the theoretical background is not hidden inside spreadsheet cells but explicitly visible. For this reason, the evaporation case study was reproduced in MathCAD using the same dataset and assumptions as in Excel.

Same equations (1)-(8) were entered into MathCAD worksheet – fig. 4.

$M_{eth} := 46.07$	g/mol	$\Delta H_{vap,eth} := 846$	kJ/kg
$M_w := 18.015$	g/mol	$\Delta H_{vap,w} := 2257$	kJ/kg
$c_{p,eth} := 2.44$	kJ/kg·K	$m_{feed} := 1000$	kg/h
$c_{p,w} := 4.18$	kJ/kg·K	$T_{feed} := 25$	°C
$x := 0, 0.02 \dots 1$			
$w_{eth}(x) := \frac{x \cdot M_{eth}}{x \cdot M_{eth} + (1-x) \cdot M_w}$			
$T_b(x) := 100 - (100 - 78.37) \cdot x - 5 \cdot x \cdot (1-x)$			
$\Delta H_{vap,mix}(x) := w_{eth}(x) \cdot \Delta H_{vap,eth} + (1 - w_{eth}(x)) \cdot \Delta H_{vap,w} - 50 \cdot x \cdot (1-x)$			
$c_{p,mix}(x) := w_{eth}(x) \cdot c_{p,eth} + (1 - w_{eth}(x)) \cdot c_{p,w}$			
$m_{evap}(x) := m_{feed} \cdot (0.05 + 0.4 \cdot x)$			
$Q_{sens}(x) := m_{feed} \cdot c_{p,mix}(x) \cdot (T_b(x) - T_{feed})$			
$Q_{lat}(x) := m_{evap}(x) \cdot \Delta H_{vap,mix}(x)$			
$Q_{total}(x) := \frac{Q_{sens}(x) + Q_{lat}(x)}{3600}$			

Fig. 4 – Spreadsheet in MathCAD PRIME

Implementation in MathCAD PRIME emphasizes transparency: all equations are written in symbolic form, and variables are defined in sequence. This makes the workflow more intuitive for students and researchers, who can verify each step, adjust constants, or explore alternative assumptions. Moreover, MathCAD manages units automatically, reducing the risk of dimensional inconsistencies – an advantage over Excel. Graphical outputs, such as plots of Q_{total} versus mole fraction or enthalpy of vaporization versus boiling temperature of the mixture, can be generated directly within same worksheet, providing immediate visual feedback – figs. 5, 6.

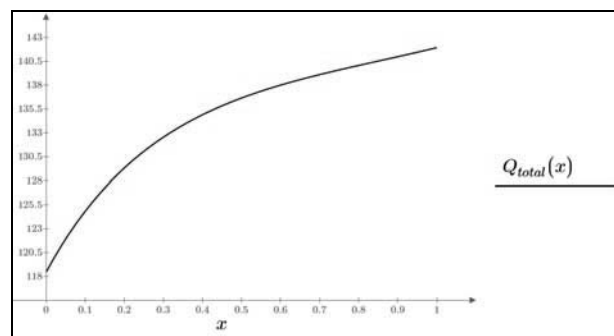


Fig. 5 – Relationships between the variations of total heat duty with ethanol mole fraction (in MathCAD)

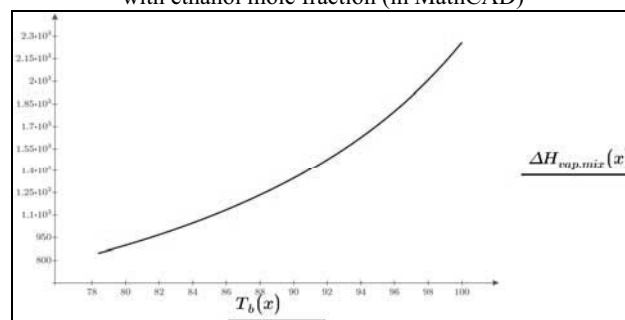


Fig. 6 – Relationships between the enthalpy of vaporization with boiling temperature of the mixture (in MathCAD)

III. Implementation in DWSIM.

DWSIM is an open-source process simulator that provides rigorous thermodynamic models, phase equilibrium calculations, and unit operation modules comparable to those of commercial software. Unlike Excel and MathCAD, which require explicit user-defined equations, DWSIM allows the engineer to represent the process flowsheet graphically, assign thermodynamic packages, and obtain results through built-in property methods. For this study, the ethanol–water evaporation problem was implemented as a steady-state simulation in DWSIM.

The simulation setup involved the following components.

1. Thermodynamic package – the Non-Random Two-Liquid (NRTL) model was selected for handling non-idealities of ethanol–water mixtures;

2. Material streams – a feed stream was defined with mass flow $m_{feed} = 1000 \text{ kg/h}$, variable mole fraction of ethanol x and feed temperature $T_{feed} = 25^\circ\text{C}$;

3. Heater unit – a heater block was introduced to raise the stream temperature from the feed value to its boiling point, corresponding to the sensible heat duty;

4. Flash separator – a flash drum operating at atmospheric pressure was connected downstream to represent partial evaporation. The vapor fraction was adjusted according to the empirical function:

$$\phi_{vap} = 0,05 + 0,4 \cdot x, \quad (9)$$

where ϕ_{vap} – fraction of feed undergoing evaporation,

x – ethanol mole fraction.

5. Energy streams – the heater and flash block automatically reported energy duties, which together represent the total heat requirement:

$$Q_{total} = Q_{heater} + Q_{flash}, \quad (10)$$

where Q_{heater} and Q_{flash} – heater and flash block heat loads, respectively (kW).

The advantage of DWSIM is that all thermodynamic properties (T_b , $\Delta H_{vap,mix}$, c_p) are calculated internally based on the chosen property package. This eliminates the need for explicit user-defined correlations, providing higher accuracy and consistency. Furthermore, sensitivity analyses were performed by varying ethanol mole fraction, allowing DWSIM to generate datasets directly comparable to those produced in Excel and MathCAD.

While DWSIM offers greater rigor, it is less transparent to beginners, since equations are not visible as in MathCAD. Nevertheless, for professional design and

research purposes, it provides reliable predictions of mixture behavior and energy requirements.

The material flow Feed with different mole fractions of ethanol passes through the Heater, where it is heated to the boiling point at a given pressure. After starting the simulation, the energy flow of this block will show Q_{heater} – the heat of heating. Next, the heated Flash enters the Flash Separator, where it is separated into two phases (evaporates), due to which the energy flow of this block will show the flow Q_{flash} – the heat of evaporation. The sum of these components according to (10) will show the total heat duty. For the scheme shown at Fig. 7, a series of simulations were carried out – 50 iterations with a change in the mass fraction of ethanol. Its results summarized in a tabular form for clarity and ease of comparison – Fig. 8.

The comparison of simulation results between Excel and DWSIM revealed an almost identical trend in the calculated heat duties. Minor deviations were observed, which can be attributed to the simplified empirical correlations embedded in the Excel spreadsheet versus the rigorous thermodynamic models applied in DWSIM. Nevertheless, the consistency across both tools confirms the robustness of the approach.

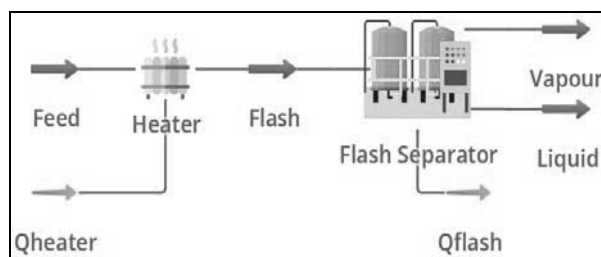


Fig. 7 – Flowsheet for demonstration example (in DWSIM)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	idx	x_mole_eth	w_mass_eth	T_b_C	Hvap_kJ_per_kg	cp_kJ_per_kgK	mass_evap_kg_h	Sensible_kJ_h	Latent_kJ_h	Total_Q_kW
2	1	0,02	0,04960137	99,4694	2184,834062	4,093693617	58	304854,9074	126720,3756	119,8820231
3	2	0,0398	0,095840758	98,9480462	2118,474529	4,01323708	65,92	296771,041	139649,8409	121,2280228
50	49	0,9702	0,988131771	78,8700142	856,3479458	2,460650718	438,08	132555,2891	375148,9081	141,0289437
51	50	0,99	0,996065688	78,5368	846,072052	2,446845704	446	130996,2891	377348,1352	141,2067845

Fig. 8 – Spreadsheet in DWSIM with calculated data (shortened):

x_{mole_eth} – mole fraction of ethanol; w_{mass_eth} – mass fraction; T_b_C – boiling point; $Hvap_kJ_per_kg$ – enthalpy of vaporization; $cp_kJ_per_kgK$ – heat capacity; $mass_evap_kg_h$ – mass flow rate of evaporated liquid; $Sensible_kJ_h$, $Latent_kJ_h$, $Total_Q_kW$ – energy consumption

Discussion of Results.

The obtained results demonstrate that the heat duty required for the heating and partial vaporization of ethanol-water mixtures exhibits a non-linear dependence on composition. Both Excel and DWSIM showed that the total energy demand decreases as the ethanol mole fraction increases, reflecting lower boiling temperature and smaller enthalpy of vaporization of ethanol compared to water. The quantitative agreement between the two platforms was remarkably strong. Differences, where present, did not exceed a few percent and followed a consistent direction, with DWSIM generally predicting

slightly lower duties due to the use of the NRTL model for phase equilibria. Overall, the high level of concordance indicates that simplified correlations can be trusted for conceptual design, while process simulators are indispensable for detailed and accurate modeling.

Conclusions.

This study confirms the practical value of integrating modern information technologies to chemical engineering workflows. Excel proved to be a transparent and flexible tool for rapid prototyping of calculations, enabling easy data manipulation and visualization. MathCAD ensured symbolic validation and reproducibility of same formulas,

while DWSIM offered a rigorous thermodynamic framework to simulate real process conditions. The strong agreement of results across all three platforms highlights their complementarity: spreadsheets are suitable for quick estimates, equation-based tools for documentation and verification, and process simulators for accurate, industry-ready calculations. The ethanol-water evaporation case demonstrated that the relative error between Excel and DWSIM outputs was negligible, reinforcing confidence in the reliability of simplified models when used with caution. Ultimately, combining these tools provides a balanced methodology that bridges conceptual understanding with professional process simulation, thereby enhancing both the educational and practical aspects of chemical engineering practice.

References

1. Ferreira E.C., Lima R., Salcedo R. Spreadsheets in Chemical Engineering Education – A Tool in Process Design and Process Integration. – International Journal of Engineering Education. – Vol. 20. – No. 6. – 2004. – pp. 928-938. <https://scispace.com/pdf/spreadsheets-in-chemical-engineering-education-a-tool-in-3rx6f4wkb3.pdf>
2. Cuadri A., Martín-Alfonso J.E., Urbano J. Using Mathcad to facilitate the design of chemical reactors involving multiple reactions. Computer Applications in Engineering Education. – Vol. 28. – 2019. – p. . <https://doi.org/10.1002/cae.22192>.
3. DWSIM – Literature: “Modeling of chemical processes using commercial and open-source software: A comparison between Aspen Plus and DWSIM”. DWSIM Wiki/studies. <https://dwsim.org/wiki/index.php?title=Literature>.
4. Mariano Martín, Luis Martín de Juan. EXCEL® for Chemical Engineering. 2nd Edition. – CRC Press, 2019. – 66 p. <https://doi.org/10.1201/9780429451010-3>.
5. Karimi Amir. Application of Excel in Solving Heat Exchanger Problems. – 2008 GSW, 2021. – #38540. <https://doi.org/10.18260/1-2-370-38540>.
6. Cuadri A., Gallego R., Martín-Alfonso M. J. et al. A Mathcad-based educational experience to address the design of nonisothermal plug flow reactors. – Computer Applications in Engineering Education. – Vol. 30, is. 4. – 2022. – pp. 1145-1160. <https://doi.org/10.1002/cae.22509>.
7. McClain S. A MathCAD Function Set for Solving Thermodynamics Problems. – ASME Annual Conference and Exposition, Conference Proceedings. – 2006. – pp. 11.65.1 – 11.65.19. <https://doi.org/10.18260/1-2--25>
8. McClain S.T. Advanced Thermodynamics Applications Using Mathcad. // Proceedings of the ASME 2009 International Mechanical Engineering Congress and Exposition. Vol. 6: Emerging Technologies: Alternative Energy Systems; Energy Systems: Analysis, Thermodynamics and Sustainability. Lake Buena Vista, Florida, USA. November 13–19, 2009. pp. 275-287. <https://doi.org/10.1115/IMECE2009-11313>.
9. Bonanni S., Melloni T., Tomba J.P. Simplifying the calculation of residual properties using numerical methods. – Education for Chemical Engineers. – Vol. 50. – 2025. – pp. 25-31. <https://doi.org/10.1016/j.ece.2024.12.001>.
10. Andreasen A. Evaluation of an Open-source Chemical Process Simulator Using a Plant-wide Oil and Gas Separation Plant Flowsheet Model as Basis. – Periodica Polytechnica Chemical Engineering. – Vol. 66. – 2022. – pp. 503-511. <https://doi.org/10.3311/PPCh.19678>.
11. Chantasiriwan S. Simulation and Optimization of Vapor Absorption Refrigeration System Using Dwsim. – Chemical Engineering Transactions. – Vol. 100. – 2023. – pp. 613-618. <https://doi.org/10.3303/CET23100103>.
12. Ullah K., Ul Haq Z., Arshad M. Comparative analysis of chemical process simulation using open-source and commercial software. 6th International conference on Sustainability in Process Industry (SPI-2022). – GIK, Pakistan. – 2022. – p. 1-9.
13. Tangsriwong K., Lapchit P., Kittijungjit T. et al. Modeling of chemical processes using commercial and open-source software: A comparison between Aspen Plus and DWSIM. – IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – Vol. 463. – #012057. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/463/1/012057>.
14. Roman C., Delgado M., García-Morales M. Using process simulators in Chemical Engineering education: Is it possible to minimize the “black box” effect? – Computer Applications in Engineering Education. – Vol. 28(5). – 2020. – pp. 1369-1385. <https://doi.org/10.1002/cae.22307>
15. Suthar K., Joshupura M.H. The Integrative Approach of Learning Chemical Engineering Thermodynamics by Using Simulation-Based Exercises. – Education for Chemical Engineers. – Vol. 45. – 2023. – pp. 122-129. <https://doi.org/10.1016/j.ece.2023.09.001>

Відомості про авторів / About the Authors

Ільченко Марія Володимирівна (Ilchenko Mariia) – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри інтегрованих технологій, процесів і апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1353-2108>; e-mail: mariia.ilchenko@khpi.edu.ua

Мионов Антон Миколайович (Myronov Anton) – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри інтегрованих технологій, процесів і апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4250-6259>; e-mail: anton.myronov@khpi.edu.ua

Соловей Людмила Валентинівна (Solovei Liudmyla) – старший викладач кафедри інтегрованих технологій, процесів і апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5308-6782>; e-mail: liudmyla.solovei@khpi.edu.ua

Рищенко Ігор Михайлович (Ryshchenko Igor) – доктор технічних наук, професор, директор Навчально-наукового інституту хімічних технологій та інженерії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9859-4510>; e-mail: igor.ryshchenko@khpi.edu.ua

Пonomarenko Євгенія Дмитрівна (Ponomarenko Yevgeniya) – доцент кафедри інтегрованих технологій, процесів і апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9878-6093>; e-mail: yevheniia.ponomarenko@khpi.edu.ua

ЗМІСТ

<i>Рябінін С. О., Захаров А. В., Майстат М. С., Лігезін С. Л.</i> Інноваційні технології створення склокомпозиційних матеріалів для сучасних бронежилетів.....	3
<i>Моїсєєв В. Ф., Манойло Є. В., Лук'яненко М. А., Василенко А. О.</i> Технологічне обладнання для зневоднення осаду з високим вмістом мінеральних речовин.....	13
<i>Миронов А. М., Ільченко М. В., Гапонова О. О., Пономаренко Є. Д., Биканов С.М.</i> Математичне та імітаційне моделювання хімічного реактора ідеального витіснення для оптимізації кількості каталізатора.....	20
<i>Артишук Ю. М.</i> Нафтові свердловини, виведені з експлуатації як джерела вторинної енергії.....	27
<i>Логвінков С. М., Борисенко О. М., Ключко Н. П., Шабанова Г. М., Шумейко В. М.</i> До питання про діаграму стану $ZrO_2 - TiO_2$	33
<i>Дмитренко В. І., Зезекало І. Г., Кріль А. П.</i> Дослідження екологічно-безпечних змащувальних добавок до бурових рідин.....	39
<i>Савцова О. В., Бабіч О. В., Фірсов С. С., Гожя М. М., Панайотова Т. Д.</i> Високоміцні скловолкна спеціального призначення.....	47
<i>Близнюк О. М., Воронкін А. А., Мірошніченко М. Д., Фоцій М. Д.</i> Сучасні тренди використання «розумних» біологічно-активних гідрогелів.....	53
<i>Піддубний М. В., Кривільова С. П.</i> Стратегія цифрової трансформації хімічної інженерії України під час війни.....	57
<i>Подольак М. М., Зезекало І. Г.</i> Проведення досліджень внутрішньопластової каталітичної деструкції гетерогенними каталізаторами для інтенсифікації видобутку нафти.....	62
<i>Тараненкова В. В., Корекаєв П. Ю.</i> Нові доломітові теплоізоляційні пінобетони.....	72
<i>Фалько Т. В., Савцова О. В., Бабіч О. В.</i> Дослідження ефективності застосування знебарвлюючих агентів у промисловому виробництві безбарвного тарного скла.....	78
<i>Лебьодкін Є. О., Варламов Є. М., Скакальський О. М., Палагута О. А., Цапко Н.С.</i> Порівняння методів прогнозування концентрацій PM_{10} в Кривому Розі в зимовий період.....	83
<i>Ільченко М. В., Миронов А. М., Соловей Л. В., Рищенко І. М., Пономаренко Є. Д.</i> Інтеграція сучасних інформаційних технологій у моделювання та аналіз: порівняльне дослідження тепловикористання у процесі випарювання бінарної суміші.....	92

CONTENT

Riabinin S. O., Zakharov A. V., Maistat M. S., Lihezin S. L. Innovative technologies for the development of glass-composite materials for modern body armors.....	3
Moiseev V. F., Manoilo E. V., Lukianenko M. A., Vasylenko A. O. Technological equipment for dewatering sludge with a high mineral content.....	13
Myronov A. M., Ilchenko M. V., Gaponova O. O., Ponomarenko Ye. D., Bykanov S. M. Mathematical and simulation modelling of an ideal plug-flow chemical reactor for catalyst loading value optimizing.....	20
Artyshuk Yu. M. Oil wells decommissioned as secondary energy sources.....	27
Logvinkov S. M., Borysenko O. M., Klochko N. P., Shabanova H. M., Shumeiko V. M. Question of the $ZrO_2 - TiO_2$ phase diagram.....	33
Dmytrenko V. I., Zezekalo I. G., Krol A. P. Research on environmentally safe lubricant additives to drilling fluids.....	39
Savvova O. V., Babich O. V., Firsov S. S., Hozha M. M., Panayotova T. D. High-strength special-purpose fiberglass.....	47
Bliznyuk O. M., Voronkin A. A., Miroshnychenko M. D., Foshchii M. D. Current trends in the use of «smart» biologically active hydrogels.....	53
Piddubnyi M. V., Krivileva S. P. Strategy for digital transformation of chemical engineering in Ukraine during war.....	57
Podoliak M. M., Zezekalo I. H. Conducting research on in-reservoir catalytic destruction of oil.....	62
Taranenkova V. V., Korekian P. Yu. New dolomite heat-insulating foam concretes.....	72
Falko T. V., Savvova O. V., Babich O. V. Research on the effectiveness of the application of discoloring agents in the industrial production of colorless container glass.....	78
Lebodkin I. O., Varlamov Ye. M., Skakalskyi O. M., Palahuta O. A., Tsapko N. S. Comparison of methods for forecasting PM_{10} concentrations in Kryvyi Rih in the winter period.....	83
Ilchenko M. V., Myronov A. M., Solovei L. V., Ryshchenko I. M., Ponomarenko Ye. D. Integration of modern information technologies into modelling and analysis: comparative study of heat-energy duty in binary mixture evaporation process.....	92

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК НАЦІОНАЛЬНОГО ПОЛІТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ».

СЕРІЯ: ХІМІЯ, ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ТА ЕКОЛОГІЯ

Збірник наукових праць

№ 2(14)'2025

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

Відповідальний секретар: Ph.D., канд. техн. наук, доц. О. О. Гапонова, НТУ «ХПІ», Україна.

Адреса редакції та видавництва: 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2, НТУ «ХПІ»
Навчально-науковий інститут хімічних технологій та інженерії (ННІ ХТІ)
Тел.. (057)707-60-96, e-mail: redaktor.cte.0821@gmail.com.

Підп. до друку 05.11.2025. Формат 60×80 1/8. Папір офсетний.
Друк офсетний. Гарнітура Times. Умов. друк. арк. 8,67. Облік.-вид. арк. 12,48
Тираж 100 прим. Зам. №68. Ціна договірна.

Надруковано: ФОП Озеров Г. В.
м. Харків, вул. Університетська, 33, кв. 9.
Свідоцтво про державну реєстрацію
№ 818604 від 02.03.2000.