

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»

MINISTRY OF EDUCATION AND  
SCIENCE OF UKRAINE

National Technical University  
«Kharkiv Polytechnic Institute»

**Вісник  
Національного технічного  
університету «ХПІ»**

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

**№ 1(15)'2026**

Збірник наукових праць

Видання засноване у 1961 р.

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

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

**№ 1(15)'2026**

Collection of Scientific papers

The edition was founded in 1961

Харків  
НТУ «ХПІ», 2026

Kharkiv  
NTU «KhPI», 2026

**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», 2026. – № 1 (15). –102 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, алюмосилікатної кераміки для оборонної промисловості, переробки нафти і газу, лакофарбових покриттів, фізико-хімічних особливостей різних хіміко-технологічних процесів, екології та ресурсозбереження.

The collection presents the results of theoretical and experimental research in the field of chemical technology and engineering, glass and enamel refractories, aluminosilicate ceramics for the defense industry, oil and gas processing, paint and varnish coatings, physicochemical features of various chemical and technological processes, 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: Е3- Хімія; G1- Хімічні технології та інженерія; 18-Фармакологія.

«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 GoogleScholar і Crossref; 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» (НТУ «ХПІ»).

**Редакційна колегія серії:**

*Відповідальний редактор:*

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

*Відповідальний секретар:*

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

*Члени редколегії:*

Геворкян Е. С. д-р техн. наук, проф. Радомський Університет ім. Казимира Пульсаского м. Радом, Польща;

Корогодська А. М., д-р техн. наук., НТУ «ХПІ», Україна;

Кривобок Р.В. д-р техн. наук, НТУ «ХПІ», Україна;

Логвінков С.М. д-р техн. наук, проф., Харківський Національний університет міського господарства (ХНУМГ) імені О.М. Бекетова Україна;

Майзеліс А.О., д-р техн. наук, НТУ «ХПІ», Україна;

Мельнік М.І., д-р техн. наук, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Україна;

Нефедов В. Г., д-р техн. наук, Український державний університет науки і технологій, Україна;

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

Савцова О.В. д-р техн. наук, проф., Харківський Національний університет міського господарства (ХНУМГ) імені О.М. Бекетова Україна;

Собульська М., доцент, К-95, Ph.D. з хімічної інженерії, Лодзький технологічний університет, Лодзь, Польща;

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

Чешко Ф.Ф. д-р техн. наук, Державне підприємство «Український Державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН), Україна;

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

Шолохова А., Ph.D. з екологічної інженерії, Каунаський технологічний університет, Каунас, Литва;

Яр-Мухамедова Гульмира Шарифовна, д-р фіз.-мат. наук, проф., Казахський Національний університет ім. аль-Фараби, Казахстан

**Founder** National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute».

**Edit orial 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:*

Gevorkyan E. S. Doctor of Technical Sciences, Professor, Casimir Pulaski University of Radom, Radom, Poland;

Korogodska A. M., Doctor of Technical Sciences, NTU "KhPI", Ukraine;

Kryvobok R.V. Doctor of Technical Sciences, NTU "KhPI", Ukraine;

Logvinkov S.M. Dr. Tech. Sciences, Prof., XNUMX named after O.M. Beketov, Ukraine;

Maizelis A.O. Doctor of Technical Sciences, NTU "KhPI", Ukraine;

Melnik M.I. Doctor of Technical Sciences, NTUU "KPI named after I. Sikorsky", Ukraine;

Nefedov V. G., Doctor of Technical Sciences, Ukrainian State University of Science and Technology, Ukraine;

Sakhnenko M. D., Doctor of Technical Sciences, Professor, NTU "KhPI", Ukraine;

Savvova O.V. Doctor of Technical Sciences, Professor, O.M. Beketov KhNUMG, Ukraine;

Sobulska M., Associate Professor, K-95, Ph.D., in Chemical Engineering, Lodz University of Technology, Lodz, Poland;

Tsygankov O. V., Doctor of Chemical Sciences, NTU "KhPI", Ukraine;

Cheshko F.F. Doctor of Technical Sciences, State Enterprise "Ukrainian State Research Coal Chemical Institute (UKHIN), Ukraine;

Shabanova G. M., Doctor of Technical Sciences, Professor, NTU "KhPI", Ukraine;

Sholokhova A., Ph.D. in Environmental Engineering, Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania;

Yar-Mukhamedova Gulmira Sharifovna, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan

Рекомендовано до друку Вченою Радою НТУ «ХПІ»

Протокол № 5 від 28 квітня 2026 р.

*В. Л. КІРНИЙ, М. П. ЮХИМЕНКО*

## МЕТОДОЛОГІЯ CFD-МОДЕЛЮВАННЯ ТА АЛГОРИТМ РОЗРАХУНКУ ГОРИЗОНТАЛЬНОЇ СЕКЦІОНОВАНОЇ СУШАРКИ КИПЛЯЧОГО ШАРУ ДЛЯ ДЕГІДРАТАЦІЇ ТЕРМОЛАБІЛЬНИХ КРИСТАЛОГІДРАТІВ (НА ПРИКЛАДІ СУЛЬФАТУ ЗАЛІЗА)

Білий пігментний діоксид титану є ключовим неорганічним пігментом у світовій промисловості. Одним з основних видів твердих відходів сульфатної схеми виробництва пігментного діоксиду титану є залізо(II) сульфат гептагідрат (залізний купорос). Робота присвячена вирішенню науково-прикладної проблеми утилізації великотоннажного відходу шляхом перероблення з отриманням товарного продукту – залізо(II) сульфат моногідрату. Об'єктом дослідження є процес термічної дегідратації термолабільного залізного купоросу у горизонтальному секціонованому апараті киплячого шару. Складність організації цього процесу обумовлена низькою температурою плавлення кристалізаційної води та схильністю дисперсного матеріалу до агломерації, що унеможливує використання класичних інженерних розрахунків на базі усереднених параметрів. Метою роботи є розробка методології чисельного моделювання (CFD) та алгоритму розрахунку параметрів режиму роботи сушарки, що дозволить прогнозувати гідродинамічну картину та кінетику тепломасообміну з урахуванням зміни фізичних властивостей твердої фази. В якості інструментарію використано програму з відкритим кодом «Multiphase Flow with Interphase eXchanges». Математична модель базується на двофазному ейлер–ейлерівському підході, де газова та тверда фази описуються системами усереднених рівнянь Нав'є–Стокса. Міжфазний обмін імпульсом визначається за кореляцією Gidaspow. Замикання рівнянь твердої фази здійснюється з використанням кінетичної теорії гранулярних газів, а газова фаза розглядається в наближенні до ламінарної течії. Запропоновано та обґрунтовано двостадійний алгоритм дослідження: попереднє чисельне параметричне сканування гідродинамічних режимів для визначення меж стійкого псевдозрідження та подальший розрахунок тепломасообміну. Для забезпечення чисельної стійкості спряженої задачі запропоновано протокол поетапної ініціалізації. Ключовою особливістю розробленого алгоритму є динамічний перерахунок густини залежно від поточного вологовмісту, що визначається кінетикою реакції дегідратації. Отримані результати моделювання дають змогу виявити зони зворотної циркуляції матеріалу, локальні зони перегріву, що дозволяє уникнути необхідності проведення великої кількості дорогих фізичних експериментів. Розроблений «цифровий двійник» апарату є основою для подальшої ідентифікації кінетичних констант сушіння кристалогідратів сульфату заліза в реальних промислових умовах.

**Ключові слова:** залізний купорос; термічна дегідратація; киплячий шар; секціонований апарат; CFD-моделювання, TFM; MFiX

*V. KIRNYI, M. YUKHYMENKO*

## CFD MODELING METHODOLOGY AND CALCULATION ALGORITHM FOR A HORIZONTAL SECTIONAL FLUIDIZED BED DRYER FOR DEHYDRATION OF THERMOLABILE CRYSTAL HYDRATES (A CASE STUDY OF FERROUS SULFATE)

Titanium dioxide is a key white inorganic pigment in the global industry. One of the major types of solid waste generated by the sulfate process for titanium dioxide production is iron(II) sulfate heptahydrate (ferrous sulfate). The paper addresses the applied scientific problem of large-scale waste utilization through its processing into a marketable product – iron(II) sulfate monohydrate. The object of the study is the process of thermal dehydration of thermolabile ferrous sulfate in a horizontal sectional fluidized bed dryer. The complexity of this process is due to the low melting temperature of the water of crystallization and the tendency of the dispersed material to agglomerate, which precludes the use of conventional engineering design methods based on averaged parameters. The aim of the work is to develop a CFD modeling methodology and an algorithm for calculating dryer operating parameters that enables prediction of the hydrodynamic behavior and heat- and mass-transfer kinetics, taking into account variations in the physical properties of the solid phase. The open-source software package Multiphase Flow with Interphase eXchanges was used as the simulation tool. The mathematical model is based on the Eulerian–Eulerian approach, in which the gas and solid phases are described by systems of volume-averaged Navier–Stokes equations. Interphase momentum exchange is determined using the Gidaspow drag correlation. Closure of the solid phase equations is achieved using the Kinetic Theory of Granular Flow, while the gas phase is assumed to be laminar. A two-stage research algorithm is proposed and substantiated: preliminary numerical parametric scanning of hydrodynamic regimes to determine the limits of stable fluidization, followed by heat- and mass-transfer calculations. To ensure numerical stability of the coupled problem, a staged initialization protocol is proposed. A key feature of the developed algorithm is the dynamic recalculation of solid density as a function of the instantaneous moisture content determined by dehydration reaction kinetics. The simulation results make it possible to identify solids back-mixing zones and local overheating regions, thereby reducing the need for extensive and costly physical experiments. The developed digital twin of the dryer provides a basis for further identification of kinetic constants of ferrous sulfate crystal hydrate drying under real industrial conditions.

**Keywords:** ferrous sulfate; thermal dehydration; fluidized bed; horizontal sectional fluidized bed dryer; CFD modeling; TFM; MFiX

**Вступ.** Світова індустрія виробництва пігментного діоксиду титану (TiO<sub>2</sub>) на сучасному етапі переживає глибинну трансформацію, зумовлену посиленням міжнародних екологічних стандартів та безальтернативними вимогами концепції циркулярної економіки. Попри технологічну конкуренцію з боку хлоридного способу, сульфатна технологія зберігає близько 45% світових виробничих потужностей завдяки можливості перероблення більш дешевої та низькоякісної сировини ільменітових концентратів. Проте суттєвим недоліком цього методу залишається утворення значних обсягів побічних продуктів. Як зазначено в дослідженні [1] на прикладі промислового кластера в Уельві (Іспанія) на кожному тонну цільового

продукту TiO<sub>2</sub> припадає до 3–4 тонни твердих відходів. Лівову частку їх становить залізний купорос – залізо(II) сульфат гептагідрат (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O). Накопичення цих техногенних відходів у відвалах створює критичне навантаження на екосистеми, спричиняючи підкислення ґрунтів та забруднення підземних вод.

Водночас сучасна кон'юнктура ринку хімічної сировини демонструє докорінну зміну концепції у сприйнятті сульфату заліза: з категорії «відходів» він переходить у статус стратегічного ресурсу. Згідно з останніми аналітичними звітами [2, 3] прогнозується зростання ринку та глобального попиту на TiO<sub>2</sub> та сульфат заліза (CAGR на рівні 4–7% до 2035 року).

Основними перевагами та драйверами зростання частки моногідратної форми на ринку є високі транспортабельність та вміст основної речовини. Тому зневоднений продукт – залізо(II) сульфат моногідрат ( $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) є безальтернативною сировиною для виробництва преміксів та комбікормів у тваринництві та добавки-відновника токсичного Cr(IV) у цементній промисловості. Таким чином, розробка енергоефективних технологій термічної дегідратації залізного купоросу ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$ ) стає однією з критичних умов рентабельності всього циклу виробництва діоксиду титану сульфатним способом.

Проте реалізація процесу глибокого зневоднення у промислових масштабах наштовхується на складну фізико-хімічну природу вихідного матеріалу. Як показано в роботі [4] та підтверджено термогравіметричними дослідженнями в роботі [5], дегідратація гептогідрату не є простим випаровуванням вологи, а являє собою багатоступеневий процес розкладання кристалогідрата. Критичною особливістю є інконгруентна точка плавлення гептогідрату, яка становить лише  $64^\circ\text{C}$ . Перевищення цього температурного порогу на стадії видалення перших молекул води призводить до розчинення кристалів у власній кристалізаційній воді, утворення в'язкої суспензії та неконтрольованої агломерації матеріалу. Це явище значно ускладнює використання високотемпературних теплоносіїв у традиційних барабанних сушарках, призводячи до налипання продукту на теплообмінні поверхні та аварійних зупинок обладнання.

Розв'язання проблеми лежить у площині організації процесу в апаратах киплячого шару, які завдяки інтенсивній турбулізації твердої фази забезпечують високі коефіцієнти тепловіддачі та ізотермічність шару. Однак для термолабільних матеріалів критичним параметром стає не лише середня температура, а й розподіл часу перебування частинок в зоні реакції. Для забезпечення стабільного видалення вологи ( $7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ) без перегріву доцільним є використання горизонтальних секціонованих апаратів, де рух матеріалу наближений до режиму ідеального витиснення (Plug Flow), а температурний режим та гідродинамічні параметри потоку (наприклад, швидкість фільтрації газу) можна регулювати індивідуально для кожної секції. Це дозволяє запобігти локальному перегріву термолабільного матеріалу, компенсувати зміну критичної швидкості псевдозрідження ( $v_{mf}$ ) внаслідок зростання густини частинок у процесі зневоднення, забезпечити оптимальну рушійну силу процесу на кожній стадії дегідратації.

Проектування таких складних гетерогенних систем традиційними інженерними методами, що базується на критеріальних рівняннях та усереднених балансах, несе неприпустимо високі ризики. Класичні методики не здатні враховувати локальні гідродинамічні аномалії – застійні зони або проскок

газу, де можливий локальний перегрів та спікання матеріалу. Крім того, в процесі дегідратації істинна густина твердої маси значно змінюється (від  $1890 \text{ кг/м}^3$  до  $2980 \text{ кг/м}^3$ ), що суттєво змінює швидкість вітання частинок і умови псевдозрідження вздовж довжини апарату.

Єдиним шляхом для створення надійного промислового апарату є застосування методів обчислювальної гідродинаміки (Computation Fluid Dynamics – CFD) для створення його «цифрового двійника». Серед існуючих підходів до моделювання багатофазних потоків найбільш перспективним для інженерних розрахунків є ейлер–ейлерівський метод (Two-Fluid Model – TFM), реалізований у спеціальному відкритому коді MFIX (Multiphase Flow with Interphase eXchanges).

На відміну від універсальних комерційних пакетів, MFIX дозволяє імплементувати складні замикаючі співвідношення кінетичної теорії гранулярних газів (KTGF) для опису реології твердої фази та безпосередньо зв'язувати кінетику хімічної реакції дегідратації зі зміною гідродинамічних властивостей частинок (густина та діаметра) у реальному часі розрахунку. Тому розробка методології такого сполученого моделювання та алгоритму розрахунку горизонтальної секціонованої сушарки є актуальною задачею.

#### **Аналіз останніх досліджень і публікацій.**

Класична теорія псевдозрідження систематизована у фундаментальній праці [6] та базується на одновимірних (1D) емпіричних моделях. У рамках цього підходу апарат розглядається як сукупність ідеальних реакторів змішування (CSTR) для емульсійної фази та поршневого витиснення (Plug Flow) для бульбашкової фази. Хоча така методика залишається стандартом для попередніх інженерних оцінок, вона оперує усередненими по об'єму параметрами порозності й температури матеріалу в киплячому шарі та не здатна описати локальні гідродинамічні аномалії для горизонтальних секціонованих апаратів, де рух твердої фази визначається складною комбінацією дифузійного перемішування та конвективного перенесення між секціями. Використання 1D моделі призводить до значних похибок у визначенні часу перебування матеріалу і, як наслідок, до неточності в прогнозуванні вологовмісту готового продукту.

Сучасний рівень розвитку обчислювальної гідродинаміки дозволяє моделювати мікроструктуру гетерогенних потоків з високою роздільною здатністю. У науковій літературі конкурують два основні підходи.

Метод дискретних елементів (CFD-DEM), де рух кожної окремої частинки описується законами Ньютона, а рух газу – рівняннями Нав'є–Стокса, забезпечує найвищу фізичну точність. Як показано в роботі [7] цей метод ідеально підходить для фундаментальних досліджень явищ сегрегації та агломерації. Проте обчислювальна складність DEM зростає експоненціально з кількістю частинок. Навіть

із засуванням сучасних технік укрупнення частинок «Coarse-Graining» моделювання промислових сушарок із завантаженням у сотні кілограмів матеріалу ( $Np > 10^8$ ) залишається за межами можливостей сучасних кластерів.

Альтернативою є ейлер–ейлерівський підхід або модель двох рідин TFM, де і газ, і дисперсний матеріал розглядаються як взаємопроникні континууми.

Для замикання системи розв'язується рівняння збереження флуктуаційної енергії твердих частинок – рівняння гранулярної температури ( $\theta$ ). Моделювання газової фази здійснювалось в наближенні ламінарної течії. Це припущення є обґрунтованим для щільних киплячих шарів, оскільки генерація флуктуації швидкості газу переважно зумовлена міжфазною взаємодією та хаотичним рухом твердих частинок, що врівнюється моделлю KTGF.

Критичним етапом дослідження є обґрунтування вибору програмного забезпечення та вибір CFD-платформи, здатної коректно вирішувати систему жорстких диференціальних рівнянь TFM. Проведено порівняльний аналіз трьох провідних кодів: комерційного Ansys Fluent та відкритих OpenFOAM і MFIX. У дослідженні [8], присвяченому прямому порівнянню Ansys Fluent та MFIX для задач моделювання фонтануючих шарів встановлено, що спеціалізовані обчислювальні модулі MFIX забезпечують кращу збіжність розрахунку локальної порозності шару в зонах інтенсивного барботажу. Водночас в роботі [9] у порівняльному дослідженні MFIX та OpenFOAM акцентовано увагу на тому, що MFIX має більш розвинені алгоритми для розв'язання задач із сильним зв'язком гідродинаміки та теплообміну, що саме і є визначальним для моделювання процесу сушіння.

Виходячи з цього, для виконання роботи обрано відкритий код MFIX, розроблений Національною лабораторією енергетичних технологій США (NETL) [10]. Його відкрита архітектура дозволяє імплементувати власні підпрограми (User defined functions), наприклад для опису нестандартної поведінки густини матеріалу при дегідратації, що неможливо у закритих комерційних кодах.

**Виділення невирішеної частини проблеми, визначення мети та задач дослідження.** Незважаючи на значний прогрес у CFD-моделюванні киплячих шарів, більшість існуючих робіт, як, наприклад, [8, 11] фокусуються на або високотемпературних процесах у вертикальних апаратах, або на гідродинаміці інертних частинок та часто спрощують процес дегідратації до елементарної хімічної реакції, швидкість якої визначається виключно температурою. Проте для кристалогідратів типу  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  такий підхід є фізично некоректний. Реальний процес переходу ( $7 \rightarrow 1$ ) лімітується не швидкістю розриву хімічних зв'язків, а комплексом макроскопічних факторів: внутрішньою дифузією води крізь шар продукту реакції, інтенсивністю теплоперенесення до поверхні частинки та локальним

парціальним тиском водяної пари в дисперсійному середовищі. В умовах горизонтального секціонованого апарату формуються складні фронти температури та вологості, які динамічно змінюють рушійну силу процесу. Для процесу дегідратації  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , що супроводжується значною трансформацією фізичних властивостей фази, підхід уніфікованими параметрами зріджуючого агента по всій площі газорозподільчої решітки є неефективним. Він не дозволяє реалізувати адаптивний профіль швидкості газу, необхідний для утримання важчих висушених частинок у зваженому шарі без надмірного винесення дрібної фракції. Методологія врахування цих ефектів через використання ефективних кінетичних параметрів у поєднанні з моделлю змінної густини у сучасній території висвітлена недостатньо, що й зумовлює мету даного дослідження.

**Метою роботи** є розробка методології з CFD-моделювання та алгоритму розрахунку горизонтальної секціонованої сушарки киплячого шару, що дозволяють прогнозувати гідродинамічну структуру потоків та керувати полем рушійної сили масообміну для отримання кондиційного моногідрату сульфату заліза. Для досягнення поставленої мети вирішувались такі задачі:

1. Обґрунтувати математичну модель багатофазного середовища, здатну коректно описувати гідродинаміку киплячого шару полідисперсних частинок термолабільного кристалогідрата та імплементувати їх у середовищі MFIX на базі ейлер–ейлерівського підходу TFM із замикаючими співвідношеннями моделі KTGF;

2. Розробити чисельний алгоритм, що враховує динамічну зміну фізичних властивостей твердої фази (густина та еквівалентного діаметра) в процесі глибокої дегідратації залізного купоросу та забезпечує автоматичну адаптацію гідродинамічних параметрів шару;

3. Дослідити ефективність аеродинамічного секціонування апарату шляхом організації багатозонного введення теплоносія з індивідуальними керуванням температурою та швидкістю в кожній зоні для забезпечення стабільного режиму сушіння без використання внутрішніх механічних перегородок. Встановити можливість керування профілем температури і швидкості газу вздовж сушарки для мінімізації зон локального перегріву та зворотній циркуляції матеріалу.

**Матеріали та методи дослідження.** Об'єктом чисельного дослідження є процес тепломасообміну в шарі полідисперсних частинок сульфату заліза при їх горизонтальному переміщенні крізь аеродинамічно секціонований простір сушильного апарату.

Враховуючи суттєву зміну фізико-хімічних властивостей матеріалу в процесі дегідратації тверда фаза в моделі представлена як двокомпонентна суміш (Solid Mixture), що складається з вихідного компонента (Reactant) ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) та цільового продукту (Product) ( $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

Дисперсна фаза залізного купоросу в моделі розглядається як сукупність сферичних частинок з еквівалентним діаметром  $d_p=500$  мкм. Це значення відповідає середньозваженому розміру згідно з експериментальним розподілом, отриманим у попередніх дослідженнях [12]. Термодинамічні властивості компонентів газової фази ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ) взяті зі стандартної бібліотеки MFIX, що базується на даних [13]. Властивості твердої фази, зокрема поліноміальні залежності теплоємності від температури ( $C_p(T)$ ) та стандартні ентальпії утворення ( $\Delta H_p^0$ ), задані на основі експериментальних даних [5] та довідника [14].

Математична модель розроблена в рамках моделі TFM. Система усереднених за критерієм Рейнольдса рівнянь Нав'є–Стокса збереження маси, імпульсу та енергії розв'язується спільно з транспортними рівняннями для компонентів суміші. Для замикання системи розв'язується рівняння збереження флуктуаційної енергії твердих частинок (рівняння гранулярної температури  $\theta$ ).

Математична модель базується на фундаментальних рівняннях збереження маси та імпульсу для багатофазних середовищ, сформульованих в роботі [15]. Чисельна реалізація виконана в пакеті MFIX, рівняння наведені у векторній формі, прийнятій в [10]. Рівняння нерозривності враховують міжфазний масообмін внаслідок випаровування вологи ( $\dot{m}_{s \rightarrow g}$ ):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_g \rho_g) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g v_g) = \dot{m}_{s \rightarrow g}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s) + \nabla \cdot (\varepsilon_s \rho_s v_s) = -\dot{m}_{s \rightarrow g}, \quad (2)$$

де  $\varepsilon$  – об'ємна частка фази,  $v$  – вектор швидкості, м/с.

Для твердої фази в рівнянні збереження імпульсу враховуються градієнт тиску, тензор напружень, гравітацію та силу міжфазного опору [10]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s v_s) + \nabla \cdot (\varepsilon_s \rho_s v_s) = -\varepsilon_s \nabla P + \nabla \tau_s + \varepsilon_s \rho_s g + K_{gs} (v_g - v_s), \quad (3)$$

де  $\tau_s$  – тензор напружень, Па,  $K_{gs}$  – коефіцієнт міжфазного обміну імпульсом, кг/(м<sup>3</sup>·с).

Рівняння енергії та транспорту компонентів описують зміни ентальпії фаз та концентрації компонентів ( $X_n$ ) з урахуванням теплового ефекту реакції дегідратації ( $\Delta H_{rxn}$ ) та конвективного теплообміну між газом та частинками ( $H_{gs}$ ) [6], [10]:

$$\varepsilon_s \rho_s C_{ps} \left( \frac{\partial T_s}{\partial t} + v_s \cdot \nabla T_s \right) = \nabla \cdot (k_s \nabla T_s) - \alpha_{gs} \left( \frac{6\varepsilon_s}{d_p} \right) (T_s - T_g) - \dot{m}_{s \rightarrow g} \Delta H_{rxn} \quad (4)$$

Для замикання системи рівнянь в середовищі MFIX обрано наступні моделі:

- міжфазний опір (Drag Model). Для розрахунку коефіцієнта міжфазного обміну імпульсом ( $K_{gs}$ ) використано напівемпіричну модель Гідаспоу (Gidaspow) [15], яка забезпечує коректний опис гідродинаміки як у щільній, так і в розрідженій частинах киплячого шару. Модель являє собою комбінацію двох складових: рівняння Ергуна (Ergun) та кореляції Вена–Ю (Wen–Yu). Для щільного шару, де об'ємна частка газу  $\varepsilon_g < 0,8$ , застосовується рівняння Ергуна, що враховує втрати тиску при фільтрації газу крізь упакований шар частинок. Для розріджених зон, де  $\varepsilon_g \geq 0,8$  (зони активного барботажу та надшаровий простір), використовується кореляція Вена–Ю, яка базується на фізиці обтікання поодиноких частинок. Такий підхід дозволяє уникнути розривності функції опору та адекватно відтворити формування та спливання газових бульбашок. Вибір цієї моделі на відмінку від Сямлала–О'Браєна (Syamlal–O'Brien) зумовлений її вищою точністю в діапазоні високих концентрацій твердої фази, що є характерним для киплячого шару;

- реологія твердої фази. В'язкість та тиск твердої фази розраховуються моделлю KTGF, яка враховує дисипацію енергії внаслідок непружних зіткнень частинок;

- міжфазний теплообмін. Інтенсивність нагріву частинок визначається коефіцієнтом міжфазної тепловіддачі ( $\alpha_{gs}$ ), який не задається константою, а розраховується динамічно в кожній комірці розрахункової сітки залежно від локальних гідродинамічних умов. Використано емпіричну кореляцію Ганна (Gunn) [16], яка верифікована для барботажних шарів у широкому діапазоні чисел Рейнольдса:

$$Nu_{gs} = \frac{\alpha_{gs} d_p}{k_g} = (7 - 10\varepsilon_g + 5\varepsilon_g^2) \cdot (1 + 0,7 Re_p^{0,2} Pr^{1/3}) + (1,33 - 2,4\varepsilon_g + 1,2\varepsilon_g^2) Re_p^{0,7} Pr^{1/3} \quad (5)$$

Такий підхід дозволяє коректно врахувати різке зростання інтенсивності теплообміну в зонах активного барботажу та його зниження в щільній фазі.

Процес глибокої дегідратації кристалогідрата  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  принципово відрізняється від випаровування вільної поверхневої вологи. Лімітуючою стадією процесу є не зовнішня дифузія пари крізь пограничний шар газу, що частіше описується коефіцієнтом масовіддачі ( $\beta$ ), а кінетика розриву хімічних зв'язків та внутрішня дифузія вологи. Тому в даній роботі використано реакційно-контрольовану модель на базі рівняння Арреніуса (Arrhenius). Це дозволяє природним чином відтворити кінетику сушіння у періоди спадаючої швидкості.

Швидкість перетворення ( $\dot{m}_{s \rightarrow g}$ ) кінетики дегідратації моделюється не як елементарна хімічна реакція, а як ефективна швидкість процесу, що лімітується теплоперенесенням та внутрішньою дифузійною і визначається як добуток кінетичної константи [17] та функції гальмування реакції вологою:

$$R = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R_{univ} T_s}\right) \cdot X_{hept} \cdot \rho_s \Psi(T, X_{H_2O}), \quad (6)$$

де  $E_a$  та  $A$  – ефективні кінетичні параметри,  $\Psi$  – функція, яка відображає термодинамічне гальмування реакції при насиченні газової фази вологою.

Враховуючи високу інтенсивність оновлення сушильного агента в режимі киплячого шару, в моделі дано припущення, що процес протікає в кінетичній області, далекій від термодинамічної рівноваги, тому використано рівняння:

$$R = A_{eff} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R_{univ} T_s}\right) \cdot X_{hept}, \quad (7)$$

де  $A_{eff}$  – коефіцієнт Арреніуса, 1/с.

Принциповою особливістю розробленої моделі є реалізація алгоритму, при якому густина твердої фази перераховується на кожному часовому кроці згідно з законом адитивності питомих об'ємів:

$$\frac{1}{\rho_s} = \frac{X_{hept}}{\rho_{hept}} + \frac{X_{mono}}{\rho_{mono}}. \quad (8)$$

Дане рівняння в цій моделі базується на припущенні про структурну усадку частинок, при якій втрата маси внаслідок дегідратації супроводжується пропорційним зменшенням об'єму твердої фази. Хоча такий підхід є певним спрощенням, оскільки не враховує можливе формування внутрішньої мікропористості, він коректно відображає домінуючий макроскопічний ефект зростання ефективної густини частинок у міру перетворення гептагідрату в моногідрат. Це дозволяє моделі автоматично змінювати локальну швидкість витання частинок, локальну порозність шару в міру дегідратації та відтворити гідродинамічні явища сегрегації висушеного матеріалу.

В рамках моделі KTGF температура ( $\theta$ ) відіграє роль, аналогічну турбулентній кінетичній енергії в однофазних потоках, описуючи флуктуаційний рух частинок. Тому додаткове використання моделей турбулентності для газової фази (типу  $k-\varepsilon$ ), що можна часто зустріти при моделюванні киплячих шарів в програмному комплексі Ansys Fluent, є надлишковим і може призводити до штучного завищення ефективної в'язкості суміші.

Параметризація кінетичної моделі виконана на наступних засадах. Енергію активації процесу дегідратації прийнято рівною  $E_a = 5,3 \cdot 10^7$  Дж/кмоль на основі узагальнення даних термогравіметричних

досліджень термічного розкладання сульфатів [5]. Тепловий ефект реакції задано як  $\Delta H_{rxn} = 5,8 \cdot 10^7$  Дж/кмоль, що враховує сумарні ентальпійні витрати на розрив хімічних зв'язків у кристалічній ґратці гептагідрату та фазовий перехід води у пароподібний стан.

Моделювання кінетики побудовано на параметрах лімітуючої стадії процесу – переходу гептагідрату в моногідрат. Згідно з даними TGA [5] ця стадія характеризується найменшою константою швидкості, що становить  $A_{TGA} \approx 4,6 \cdot 10^4$  1/с.

Чисельна реалізація розрахунку проведена в програмному коді MFIX 25.3.

Граничні умови:

- для параметра «вхід газу» (Gas Inlet) нижня границя розрахункової області розділена на 10 незалежних зон (Inlet Patches) рівної довжини. Для кожної зони задано граничну умову Mass Inflow з індивідуально визначеними значеннями температури ( $T_{g,i}$ ) та швидкості ( $v_{g,i}$ ), що дозволяє формувати ступеневий профіль та реалізувати концепцію аеродинамічного секціонування, створюючи вздовж апарату каскад віртуальних реакторів із різним потенціалом рушійної сили сушіння. В даному дослідженні заданий спадаючий профіль швидкості газу від 0,75 м/с у зоні завантаження до 0,48 м/с у зоні вивантаження. У перших секціях підвищена швидкість необхідна для турбулізації вологого матеріалу, схильного для агломерації, у хвостових секціях зниження швидкості запобігає винесенню висушеного дрібнодисперсного продукту. Температурний профіль задано ступінчастим: максимальна температура 493 К подається в три перші секції – зону найбільшої вологості для забезпечення високої рушійної сили масообміну, в наступних секціях температура поступово знижується і вирівнюється для останніх трьох секцій до значення 443 К для запобігання термічної деструкції готового продукту – моногідрату;

- для входу/виходу матеріалу задано масову витрату для імітації безперервного режиму;

- для стінок задана умова часткового ковзання (Johnson–Jackson partial slip).

Для налаштування чисельного алгоритму чисельне інтегрування рівнянь моделі виконувалося нестационарним методом (Transient run) із застосуванням алгоритму адаптивного кроку за часом. Діапазон зміни часового кроку ( $\Delta t$ ), заданого в межах від  $1 \cdot 10^{-12}$  с до  $5 \cdot 10^{-3}$  с. Алгоритм автоматично корегує величину  $\Delta t$  для забезпечення критерію стійкості Куранта–Фрідріхса–Леві (CFL condition), утримуючи локальне число Куранта на рівні  $Co < 1$ , що гарантує збіжність ітераційного процесу при розв'язанні спряженої системи рівнянь.

Просторовий крок розрахункової сітки обрано рівним  $\Delta x \times \Delta y = 5 \times 5$  мм, що становить  $10d_p$ . Такий вибір базується на рекомендаціях [19], де встановлено, що для коректного розв'язання рівнянь TFM розмір комірки має щонайменше в 3–5 разів перевищувати діаметр частинок. Це дозволяє

уникнути чисельних артефактів та забезпечити сіткову розв'язку без надмірних обчислювальних витрат.

Геометрія розрахункової області (Computational Domain) відтворює поздовжній переріз експериментального горизонтального апарату [12, 18] (рис. 1).

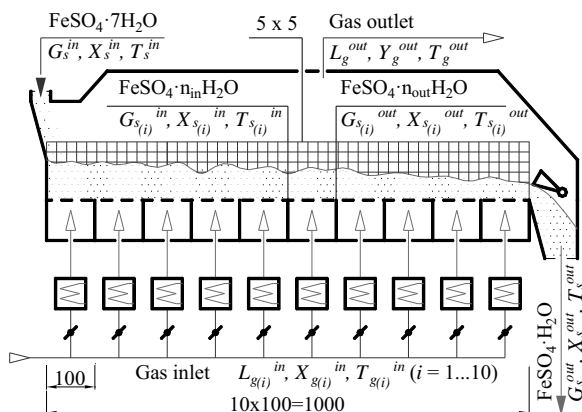


Рисунок 1 – Геометрія розрахункової області та граничні умови

**Результати та обговорення.** Для забезпечення чисельної стійкості розв'язку спряженої задачі «гідродинаміка–теплообмін–кінетика дегідратації» було розроблено та застосовано протокол поетапної ініціалізації розрахунку (Staged Simulation Protocol). Структура алгоритму, реалізованого в середовищі MFIX, наведена на рис. 2.

Моделювання процесу розділено на дві послідовні фази:

1. Фаза гідродинамічної стабілізації ( $\tau = 0 \dots \tau_{stab}$ ). На цьому етапі рівняння хімічних реакцій та масообміну не активовані. Розрахунок включає лише рівняння руху та енергії. Відбувається формування стійкої структури псевдозрідженого шару, розвиток бульбашкової фази та первинний прогрів матеріалу інертним теплоносієм. Такий підхід дозволяє стабілізувати поля швидкостей, тиску та порозності, уникнути нефізичних стрибків тиску, характерних для одночасного «холодного запуску» гідродинаміки й реакційної кінетики.

2. Фаза активної дегідратації ( $\tau > \tau_{stab}$ ). Після досягнення квазістаціонарного гідродинамічного стану активується модуль хімічної кінетики. З цього моменту зміна густини твердої фази визначається автоматично через зміну фазового складу матеріалу без використання окремих емпіричних корекцій. Система переходить у режим розрахунку цільового процесу тепломасообміну з урахуванням ендотермічного ефекту реакції.

Така послідовність забезпечує збіжність розрахунку при збереженні фізичної інтерпретованості проміжних станів.

На першому етапі результати моделювання демонструють режим стійкого бульбашкового псевдозрідження, характерного для частинок групи В

за класифікацією Гелдарта (Geldart). На рис. 3 наведено поля об'ємної частки газової фази (Void fraction). Чітко простежується зародження газових бульбашок у придонній зоні біля газорозподільника, їх коалесценція при підйомі та руйнування на вільній поверхні шару. Це свідчить про інтенсивне перемішування твердої фази та відсутність сталих застійних зон у центральній частині апарата.

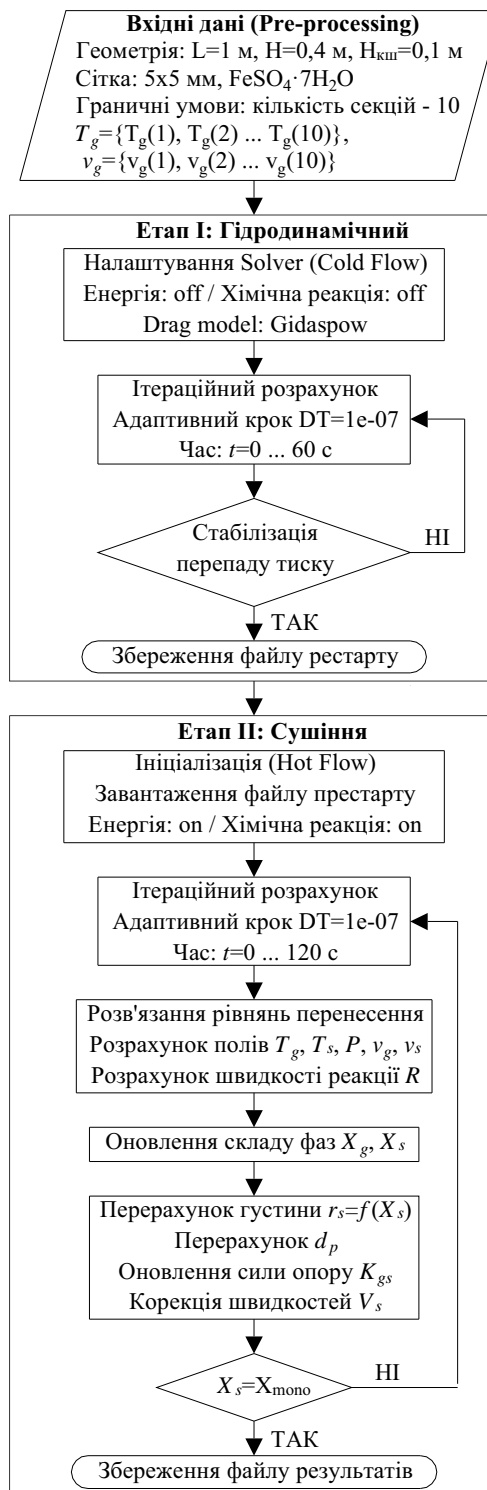


Рисунок 2 – Алгоритм розрахунку

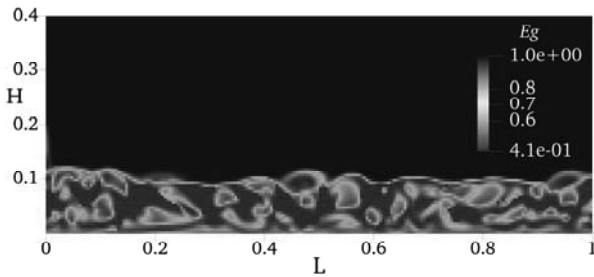


Рисунок 3 – Розподіл об'ємної частки газової фази в апараті

Оскільки апарат не містить внутрішніх механічних перегородок, гідродинамічна структура шару формується виключно за рахунок взаємодії висхідних газових потоків та горизонтального дрейфу твердої фази. Відсутність фізичних бар'єрів сприяє інтенсивному повздовжньому перемішуванню (axial mixing), що з одного боку вирівнює температурні піки, а з іншого вимагає точного налаштування швидкості газу в кожній з 10 зон подачі, щоб запобігти проскакуванню вологого матеріалу до виходу. На рис. 4, *a* представлено розподіл вертикальної складової швидкості газового потоку вздовж довжини апарату, на рис. 4, *б* – розподіл абсолютної (magnitude) швидкості газового потоку.

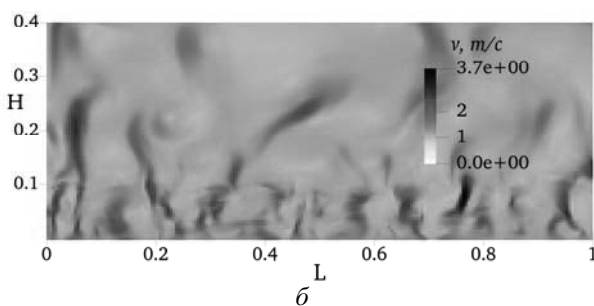
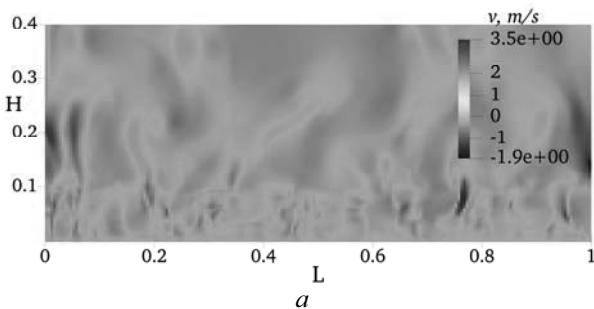


Рисунок 4 – Розподіл швидкості газового потоку:  
*a* – вертикальна складова швидкості,  
*б* – абсолютне значення швидкості

Суттєвим результатом є виявлення впливу зміни істинної густини матеріалу на структуру псевдозрідженого шару. У процесі дегідратації густина твердої фази зростає, що супроводжується поступовою перебудовою поля швидкості частинок. Спостерігається помірний ефект гравітаційної сегрегації: більш щільні частинки моногідрату мають тенденцію до накопичення у придонній зоні, тоді як

частинки з вищим вологовмістом частіше залучаються до циркулярних потоків у верхній частині шару (рис. 5). Даний ефект змінює локальні умови псевдозрідження та обґрунтовує доцільність використання адаптивного профілю швидкості теплоносія по довжині апарата.

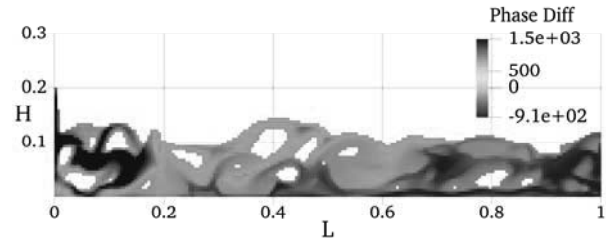


Рисунок 5 – Гравітаційна сегрегація та повздовжнє перемішування сульфатів заліза

На другому етапі (тепломасообміну та формування фронту дегідратації) картини розподілу температур та концентрації компонентів підтверджують ефективність аеродинамічного секціонування апарату, як засобу керування рушійними силами процесу сушіння.

На рис. 6 наведено розподіли температур та формування стадійного температурного профілю газової (*a*) та твердої фаз (*б*).

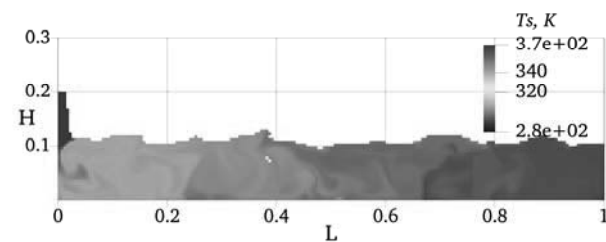
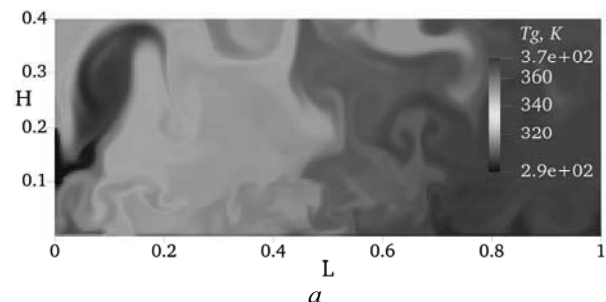


Рисунок 6 – Розподіл температури:  
*a* – газового потоку, *б* – твердої фази

Незважаючи на відсутність фізичних стінок, індивідуальне завдання температури у зонах дозволяє створити ефект «віртуального секціонування». Уздовж довжини апарату формується виражений температурний градієнт, обумовлений одночасно дією локального підведення тепла в секціях та

ендотермічного ефекту дегідратації. У перших зонах активної дегідратації газ подається з максимально допустимою температурою, яка швидко знижується внаслідок ендотермічної реакції. В останніх зонах, де реакція майже завершена, температура шару контролюється подачею менш нагрітого газу, що запобігає перегріву готового продукту перед вивантаженням. У зоні подачі вологого матеріалу спостерігається зниження температури газу що відповідає максимальній інтенсивності міжфазного теплообміну ( $\Delta T_{gs} \rightarrow \max$ ). Температура твердої фази  $T_s$  протягом активного випаровування залишається близькою до температури мокрого термометра та починає зростати лише після видалення основної частини кристалізаційної води. Це узгоджується з динамічною природою процесу та підтверджує коректність врахування теплового ефекту реакції в моделі.

Поля масової частки  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (рис. 6, б) демонструють, що навіть без перегородок вдається досягти режиму наближеного до витіснення, завдяки спрямованому руху матеріалу від завантаження до вивантаження. Однак, на відміну від секціонованих перегородками апаратів, зона реакції є більш розмитою та має широкий фронт дисперсії. Це підтверджує важливість правильного вибору довжини апарату.

Для кількісної оцінки ефективності процесу було побудовано інтегральні профілі середнього вологовмісту газової (рис. 7, а) та твердої фази (рис. 7, б) вздовж довжини апарату.

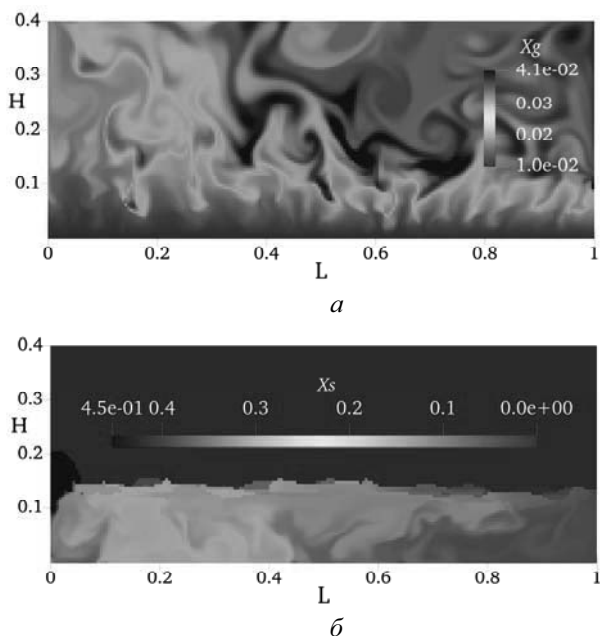


Рисунок 7 – Розподіл середнього вологовмісту: а – газового потоку, б – твердої фази

Отримані криві демонструють монотонне зменшення масової частки зв'язаної води без різких

локальних стрибків, що свідчить про відсутність зон неконтрольованого перегріву або термічного «удару» матеріалу. Додатковий аналіз вологовмісту газової фази на виході апарату у часі показав вихід системи на квазістаціонарний режим, що підтверджує досягнення динамічної рівноваги між підведенням теплоти та швидкістю дегідратації.

**Висновки.** У роботі вирішено актуальну науково-прикладну задачу розробки методології чисельного моделювання процесу глибокої дегідратації термолабільних кристалогідратів у горизонтальному шарі. Отримані результати дозволяють сформулювати наступні висновки:

1. Обґрунтування методології. Доведено що для коректного опису гідродинаміки полідисперсного сульфату заліза найбільш ефективним є використання TFM-підходу у середовищі MFIX із замикаючими співвідношеннями моделі KTGF. На відміну від спрощених інженерних методик цей підхід дозволяє врахувати локальні гідродинамічні ефекти: барботаж, зворотне переміщення, які критично впливають на рівномірність термічної обробки матеріалу.

2. Алгоритмічна новизна. Розроблено та реалізовано чисельний алгоритм, що інтегрує гідродинамічний розрахунок із кінетикою сушіння в умовах змінної густини твердої фази. Встановлено що зростання істинної густини матеріалу призводить до ефекту гравітаційної сегрегації моногідрату. Запропонований алгоритм автоматично адаптує параметри псевдозрідження, що дозволяє прогнозувати поведінку шара з високою фізичною достовірністю.

3. Ефективність аеродинамічного секціонування. Чисельно підтверджено працездатність концепції аеродинамічного секціонування без фізичних перегородок. Організація кількох послідовних незалежних зон подачі теплоносія з індивідуальним профілем швидкості та температури дозволяє сформувати каскадний режим сушіння. Це забезпечує підтримання максимальної рушійної сили процесу в зоні завантаження та «м'який» температурний режим в зоні вивантаження, гарантуючи отримання кондиційного продукту без ризику плавлення.

Практичне значення дослідження є у тому, що розроблена CFD-модель виконує функції «цифрового двійника» промислового апарату. Вона дозволяє мінімізувати обсяг дорогавартісних фізичних експериментів на етапі масштабування технології, забезпечити попередню оптимізацію витрати енергоносіїв та геометрію апарату.

Подальші дослідження будуть спрямовані на експериментальну ідентифікацію кінетичних констант для конкретних промислових зразків відходів та валідацію моделі на лабораторному стенді

## Список літератури / References

1. A review of the commercial uses of sulphate minerals from the titanium dioxide pigment industry: the case of Huelva (Spain) / M. J. Gázquez et al. *Minerals*. 2021. Vol. 11, no. 6. P. 575. URL: <https://doi.org/10.3390/min11060575>.
2. Titanium dioxide market size to reach USD 41.81 billion by 2034. *Towards Chemical and Materials - Chemical and Materials Research & Consulting*. URL: <https://www.towardschemandmaterials.com/insight/s/titanium-dioxide-market?utm> (дата звернення: 12.02.2026).
3. Ferrous Sulfate Market Size, Share & 2030 Growth Trends Report. *Mordor Intelligence*. URL: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/ferrous-sulfate-market> (дата звернення: 12.02.2026).
4. Wang T., Debelak K. A., Roth J. A. Dehydration of iron(II) sulfate heptahydrate. *Thermochimica Acta*. 2007. Vol. 462, no. 1-2. P. 89–93. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.07.001>.
5. Rego A. S. C. Kinetic study on thermal decomposition of sulfates: TGA experiments and modelling : PhD Thesis. Rio de Janeiro, 2022. 145 p.
6. Kunii D., Levenspiel O. Fluidization Engineering, Second Edition (Chemical Engineering Series). Butterworth-Heinemann, 1991. 491 p.
7. de Munck M. J. A., Peters E. A. J. F., Kuipers J. A. M. CFD-DEM fluidized bed drying study using a coarse-graining technique. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2023. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c02960>.
8. Marchelli F., Di Felice R. A Comparison of Ansys Fluent and MFIX in Performing CFD-DEM Simulations of a Spouted Bed. *Fluids*. 2021. Vol. 6, no. 11. P. 382. URL: <https://doi.org/10.3390/fluids6110382>.
9. A CFD comparative study of bubbling fluidized bed behavior with thermal effects using the open-source platforms mfix and openfoam / A. Reyes-Urrutia et al. *Fluids*. 2021. Vol. 7, no. 1. P. 1. URL: <https://doi.org/10.3390/fluids7010001>.
10. MFIX Software Suite. *NETL Multiphase Flow Science*. URL: <https://mfix.netl.doe.gov> (дата звернення: 12.02.2026).
11. CFD-DEM simulation of heat transfer and reaction characteristics of pyrolysis process of MSW heated by high-temperature flue gas / M. Wang et al. *Processes*. 2024. Vol. 12, no. 2. P. 390. URL: <https://doi.org/10.3390/pr12020390>.
12. Kirnyi V., Yukhymenko M. Physical and chemical properties of iron(II) sulfate heptahydrate as factors for selecting the drying process mode in a fluidized bed apparatus. *Technology audit and production reserves*. 2025. Vol. 4, no. 3(84). P. 18–25. URL: <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2025.335323>.
13. Burcat A., Ruscic B., Chemistry. Third millennium ideal gas and condensed phase thermochemical database for combustion (with update from active thermochemical tables). Office of Scientific and Technical Information (OSTI), 2005. URL: <https://doi.org/10.2172/925269>.
14. Lide D. R., Lide D. R. CRC Handbook of chemistry and physics, 85th edition. 8th ed. CRC, 2004. 2656 p.
15. Gidaspow D. Multiphase flow and fluidization: Continuum and kinetic theory descriptions. Boston: Academic Press, 1994. 467 p.
16. Gunn D. J. Transfer of heat or mass to particles in fixed and fluidised beds. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 1978. Vol. 21, no. 4. P. 467–476. URL: [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(78\)90080-7](https://doi.org/10.1016/0017-9310(78)90080-7).
17. Levenspiel O. Chemical reaction engineering. 3rd ed. Wiley, 1998. 688 p.
18. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03186>. Kirnyi V., Yukhymenko M. Development of an experimental stand with a system for controlling and regulating the parameters of the drying process of thermolabile dispersed materials in a horizontal fluidized bed apparatus (in Ukrainian). *Herald of Khmelnytskyi National University. Technical Sciences*. No. 359(6.1). P. 221–229. URL: <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2025-359-31>.
19. Limitations on fluid grid sizing for using volume-averaged fluid equations in discrete element models of fluidized beds / C. M. Boyce et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015. Vol. 54, no. 43. P. 10684–10697.

## Відомості про авторів / About the Authors

**Кірни́й Вячеслав Леоні́дович (Kirnyi Viacheslav)** – аспірант кафедри хімічної інженерії, Сумський державний університет, м. Суми, Україна, тел.: +38(093)296-18-08, ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-2168-3882>, e-mail: [v.kirnyi@pohnp.sumdu.edu.ua](mailto:v.kirnyi@pohnp.sumdu.edu.ua)

**Юхименко Микола Петрович (Yukhymenko Mykola)** – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри хімічної інженерії, Сумський державний університет, м. Суми, Україна, тел.: +38(066)835-54-93, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1405-1269>, e-mail: [m.yukhymenko@pohnp.sumdu.edu.ua](mailto:m.yukhymenko@pohnp.sumdu.edu.ua)

Дата надходження статті: 23.02.26 р.

Дата прийняття до друку: 20.03.26 р.

R. V. KRYVOBOK, O. S. RIABININ, O. M. LAPUZINA

### ADVANCED 3D PRINTING TECHNOLOGIES OF ALUMINOSILICATE CERAMICS FOR THE AEROSPACE AND DEFENSE INDUSTRIES

This article provides a comprehensive analysis of the current state and development prospects of additive manufacturing (AM) of aluminosilicate ceramics, specifically mullite and corundum, and their composites. It examines the fundamental limitations of traditional forming methods, such as high tooling costs (up to 80 % of the budget), significant raw material losses, and geometric determinism, which hinder the creation of complex internal cavities and lattice structures. Key methods for 3D printing of aluminosilicate ceramics are analyzed: in-line injection molding (DIW), vat photopolymerization (SLA/DLP/LCM), and powder technologies (Binder Jetting, SLS). Particular attention is paid to the rheological characteristics of pastes, the optical properties of suspensions, and the mechanisms of liquid-phase sintering, which are critical for minimizing porosity and ensuring the structural integrity of products. The influence of nanomodifiers and the use of secondary industrial raw materials in improving the physical and mechanical properties of products is studied. The role of mullitization and matrix reinforcement with acicular crystals in increasing fracture toughness was analyzed. The results confirm that the transition to hybrid additive manufacturing enables the creation of monolithic components for the aerospace industry (turbine blades, injectors), defense (ceramic armor with complex curvature), and energy. The transition to additive strategies ensures a material utilization ratio close to 1:1, guaranteeing exceptional thermal stability and resource efficiency under critical operating conditions.

**Keywords:** aluminosilicate ceramics; mullite; corundum; 3D printing of ceramics; additive manufacturing; paste rheology; microstructures.

Р. В. КРИВОБОК, О. С. РЯБІНІН, О. М. ЛАПУЗІНА

### ПРОГРЕСИВНІ ТЕХНОЛОГІЇ 3Д-ДРУКУ АЛЮМОСИЛІКАТНОЇ КЕРАМІКИ ДЛЯ АЕРОКОСМІЧНОЇ ТА ОБОРОННОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

У статті проведено комплексний аналіз сучасного стану та перспектив розвитку адитивного виробництва (АВ) алюмосилікатної кераміки, зокрема муліту та корунду, та їх композитів. Розглянуто фундаментальні обмеження традиційних методів формування, такі як висока вартість оснастки (до 80% бюджету), значні втрати сировини та «геометричний детермінізм», що стримує створення складних внутрішніх порожнин та решітчастих структур. Проаналізовано ключові методи 3Д-друку алюмосилікатної кераміки: екструзійний друк (DIW), фотополімеризацію у ванні (SLA/DLP/LCM) та порошкові технології (Binder Jetting, SLS). Особливу увагу приділено реологічним характеристикам паст, оптичним властивостям суспензій та механізмам рідкофазного спікання, які є критичними для мінімізації пористості та забезпечення структурної цілісності виробів для мінімізації пористості. Досліджено вплив наномодифікаторів та використання вторинної промислової сировини у підвищенні фізико-механічних характеристик виробів. Проаналізовано роль мулітизації та армування матриці голчастими кристалами у підвищенні в'язкості руйнування. Результати аналізу підтверджують, що перехід до гібридних адитивних технологій дозволяє створювати монолітні вузли для авіакосмічної галузі (лопатки турбін, форсунки), оборонного сектору (керамічна броня складної кривизни) та енергетики. Перехід до адитивних стратегій забезпечує показник використання матеріалу, близьким до 1:1, гарантуючи виняткову термічну стабільність та ресурсну ефективність у критичних умовах експлуатації.

**Ключові слова:** алюмосилікатна кераміка; муліт; корунд; 3Д-друк кераміки; адитивне виробництво; реологія паст; мікроструктура.

**Introduction.** Modern technological breakthroughs in strategically important industries are based on the use of aluminosilicate ceramics, the key components of which are corundum ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) and mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). The uniqueness of these materials lies in their ability to withstand critical temperatures (over 1800 °C), resistance to aggressive chemical environments, and an optimal balance of high strength and low weight.

In modern industry, these materials act as functionally critical elements, the integration of which is a prerequisite for the operation of high-tech components: in the aerospace industry, aluminosilicate materials are indispensable for the manufacture of heat shields, turbine blades, and combustion chambers, where metals reach their thermal endurance limits; in the defense industry, aluminum oxide is the only alternative for the production of ceramic armor (the share of the aerospace and defense sectors in the structure of global income from 3D printing, which in 2015 exceeded \$4.9 billion, was about 16 %), where 3D printing allows the creation of personalized armor while maintaining high ballistic resistance (the ability to effectively absorb impact energy) [1,2]; in energy and ecology, aluminosilicates serve as the basis for the latest solid oxide fuel cells and highly efficient

filtration membranes. In particular, 3D-printed biocarriers have a branched mesoporous structure and an ultra-high specific surface area up to 711 m<sup>2</sup>/g – enabling precise control of porosity, maximizing the surface area for chemical reactions and active growth of bacterial biofilms during the purification of aggressive wastewater [3,4]; in microelectronics, aluminosilicate ceramics are gradually replacing silicon in high-temperature electronics (sensors operating at > 800 °C) due to their low coefficient of thermal expansion and excellent dielectric properties [5,6].

Traditional technologies for forming products from aluminosilicate ceramics (injection molding, slip casting, sol-gel casting, semi-dry (dry) pressing, plastic extrusion) have shaped the development of the refractory and insulation industries for decades, remaining the basic production methods.

However, at the present stage, especially in the aerospace and microsystems industries, these technologies reveal fundamental limitations that hinder scientific and technological progress [7–10].

Traditional methods do not allow for the implementation of the «free design» concept due to the need to manufacture expensive tooling (molds or dies),

the cost of which can account for up to 60-80 % of the production preparation budget. This makes small-scale production or prototyping economically impractical [1] and also creates geometric determinism: the part must have a shape that can be removed from the mold without failure [10]. For example, the production of internal cavities with variable cross-sections or lattice structures to reduce the weight of aircraft parts is technologically impossible due to the impossibility of removing the punch or mold after pressing (the use of AM made it possible to reduce the weight of a highly loaded bracket for the aerospace industry by 18 % without losing its functionality) [1, 11]. In addition, traditional methods do not allow the creation of parts with negative angles, internal cooling channels of complex configurations, or cellular structures with controlled architecture, which is critical for modern heat exchangers and engine injectors [1, 12].

Traditional machining of ceramic blanks (CNC milling, grinding) in both the green and baked states has a number of critical drawbacks. First, it inevitably introduces surface microcracks and stress concentrators, which become failure points under high thermal loads, significantly limiting the reliability of precision parts (unlike modern methods achieving a resolution of 3  $\mu\text{m}$ , traditional machining does not provide adequate control over cracks and structural defects) [13]. Second, uneven compaction during single-sided pressing creates a density gradient, leading to geometry distortion during long firing cycles [14, 15].

From an economic perspective, classical methods are extremely expensive: material utilization rates range from 10:1 to 20:1. This means that over 90 % of expensive raw materials are wasted, and in the manufacture of complex aerospace components, losses during machining amount to 80 % [11, 16, 17]. In contrast, additive manufacturing brings the Buy-to-Fly ratio (the ratio of raw material mass to product mass) closer to 1:1, dramatically reducing costs.

In addition, technological additives (plasticizers) introduced to improve the pressing of aluminosilicates often negatively affect refractoriness due to the formation of low-melting phases during sintering (if there are too many plasticizers, shrinkage (up to 40 %) occurs during sintering, which leads to deformation) [18, 19]. In combination with energy-intensive drying and firing cycles in large-scale furnaces, traditional approaches are inferior to additive technologies, which allow for localized heat treatment and comply with the principles of sustainable development [20, 21].

The transition to additive manufacturing (3D printing) enables the concept of «complexity for free». Instead of producing individual parts and then assembling them, additive manufacturing (AM) enables the printing of monolithic assemblies with integrated functions, radically increasing the reliability of systems in space or energy applications. Table 1 compares the characteristics of traditional and additive manufacturing methods for aluminosilicate ceramics.

Table 1 – Comparative characteristics of traditional and additive manufacturing methods

Comparison criterion	Traditional methods	Additive technologies
Use of raw materials	High losses (up to 70-80 %)	Minimal
Energy consumption	High (long sintering)	Possibility of reactive sintering (REAP)
Geometry	Simple, symmetrical	Complex, internal channels
Isotropy	High (properties are stable)	Low (pronounced anisotropy)
Speed of change	Slow (changing forms)	Instantaneous (changing the CAD model)
Economy	Mass production only	Prototypes/Series
The main challenge	Cost of molds	Rheology of pastes

The purpose of this review is to systematize modern technological approaches to aluminosilicate ceramics based on an analysis of the latest advances (2021–2026). The focus is on comparing 3D printing methods, rheology, and paste compositions, and analyzing the relationship between printing parameters and the microstructure, density, and functional characteristics of the finished product after sintering.

**Analysis of research and publications.** The development of additive manufacturing of ceramics has evolved from simple laboratory experiments to the creation of high-tech components for the aerospace industry. Analysis of sources [22–24] allows us to identify three key stages: the first stage (1980–1995) – concept formation – the first attempts to adapt stereolithography (SLA) to ceramics, the emergence of the first patents for SLA. In 1993, the foundation of Binder Jetting (BJ) was laid at MIT, opening the way to creating complex shapes without casting molds; the second stage – technological improvement (1996–2010). Development of selective laser sintering (SLS) methods for technical ceramics, but low product density and thermal stress remained the main barriers [25]; the advent of direct ink writing (DIW) methods, which made it possible to work with viscous clay masses [26]; the third stage – the era of functional ceramics (2011–present) – the transition from visual prototypes to functional products, the introduction of artificial intelligence (AI) for real-time defect monitoring [27], the creation of transparent ceramics [28] and microsensors for extreme temperatures [5, 6].

According to ISO/ASTM 52900:2021 [29], AM is defined as a process of joining materials to create objects from 3D model data, usually layer by layer. In the context of technical ceramics [6, 22], this classification distinguishes seven main categories, depending on the method of layer formation and the type of raw materials

used: 1) Bath Photopolymerization (Stereolithography (SLA), Digital Light Processing (DLP), Liquid Crystal Display)); 2) Powder bed deposition (Selective Laser Sintering (SLS), Selective Laser Melting (SLM), Electron Beam Melting (EBM), Direct metal laser sintering (DMLS)); 3) Flow deposition (Continuous Flow (CS), Drop on Demand (DOD)); 4) Binder jet deposition (Binder Jet (BJ)); 5) Material Extrusion (Fused Filament Fabrication (FFF), Fused Deposition Modeling (FDM), Direct Ink Writing (DIW)); 6) Directed Energy Deposition (Laser Beam Metal Deposition (LBMD), Electron Beam Free-Form Fabrication (EBF3)); 7) Sheet Lamination (Laminated Object Manufacturing (LOM), Ultrasonic Additive Manufacturing (UAM)) [6].

The classification of additive technologies discussed above shows the versatility of 3D printing methods. However, the production of aluminosilicate ceramics (mullite, corundum) is one of the most complex areas due to the need for high-precision control of porosity and minimization of thermal stresses. Due to the high melting point and brittleness of these materials, modern research focuses on three main areas: Direct Ink Writing (DIW / FDM) – used for large-sized refractories and building elements [18, 30], the method is based on the extrusion of clay masses and aluminosilicate pastes; Vat Photopolymerization (SLA / DLP) – used to obtain high-precision parts of armor protection and microelectronics [2, 6], the suspension consists of finely dispersed powder of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  or mullite, distributed in a photopolymer resin; Binder Jetting (BJ) and SLS – the technology of jet application of a binding agent allows the creation of large-sized parts with complex topology, which are then impregnated with melts or suspensions to achieve functional density [3, 4, 12, 25].

Thus, the choice of a specific AM method for aluminosilicates is determined by the balance between the required precision, mechanical strength, and the functional purpose of the product.

**Extrusion Printing (FDM/DIW).** Direct Ink Writing (DIW) technology, also known as Robocasting, is currently one of the most flexible methods for producing aluminosilicate refractories and structural ceramics. Unlike powder or photopolymer methods, DIW is based on the layer-by-layer extrusion of a highly viscous paste through a precision nozzle, which places strict demands on the hydrodynamic and rheological properties of the working material.

A fundamental condition for a successful DIW process is the ability of the paste to behave as a liquid under pressure and as a solid after exiting the nozzle. According to studies of slurry hydrodynamics, the flow of paste in the confined space of a nozzle depends on the shear rate gradient (as the shear rate increases, the viscosity decreases by 2–3 orders of magnitude (e.g., from 1000 Pa·s to 1–10 Pa·s), which allows the paste to pass freely through the nozzle) [31, 32].

The key parameter of this method is the yield point. In [33, 34] it is justified that the paste should have sufficient viscoelasticity to easily pass through the nozzle at relatively low pressures and instantly restore structural

rigidity (thixotropic recovery) to withstand the weight of the layers applied from above without deforming the lower part of the product (maintaining the yield point within 100–1000 Pa ensures instant structural stability of the paste after exiting the nozzle, allowing to achieve part accuracy up to 0.1 mm without deforming its base).

To achieve the required rheological profile in aluminosilicate systems, specific modifiers are used. In the study [35] it was shown that the combination of polyethylene glycol (PEG) and hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) allows for precise adjustment of the yield point. PEG acts as a plasticizer and temporary binder, while HPMC forms a spatial network that prevents sedimentation of heavy corundum or chamotte particles, ensuring the stability of the geometry of the «green» body (the introduction of additives ensured the stability of pastes with a high solids content (up to 90 wt. %) and the preservation of their properties at extreme sintering temperatures of 1500 – 1600 °C).

In the source [36], formulations based on natural kaolin and technical alumina are considered in detail. It was found that the use of deflocculants (e.g., sodium silicate) allows to increase the solid phase content to 50–56 vol. %, while maintaining the fluidity of the paste. The use of biogenic nano-silica obtained from rice husk (RHA) deserves special attention [37]. Due to the amorphous state and ultra-high specific surface area of biogenic  $\text{SiO}_2$ , the reactivity of the system increases significantly. This allows to complete the synthesis of mullite at a temperature of 1400 °C, which is 200 °C lower than when using traditional quartz sand, while ensuring high stability of the geometry of the printed layers.

The most radical step in the development of DIW is the transition from organic bonding to chemical consolidation. A method for printing with alkali-activated pastes (geopolymers) based on waste chamotte and AZS ceramics is presented in the study [38]. The use of a solution of sodium hydroxide and silicate activates the surface of the waste particles, creating an aluminosilicate gel directly during or immediately after printing, which allows for the production of products with a compressive strength of up to 180 MPa at a firing temperature of 800 °C, which is significantly lower than traditional modes (1400 – 1600 °C). Furthermore, the addition of PMMA spheres as sacrificial templates allows for the creation of hierarchically cellular refractory structures.

Thus, the success of extrusion printing of aluminosilicates is determined not so much by the mechanical characteristics of the printer, but by the rheological design of the paste. The transition to the use of alkaline activation and biogenic nanoadditives opens the way to the creation of energy-efficient technologies for the production of highly loaded refractories using secondary industrial raw materials.

**Stereolithography (SLA/DLP).** Vat Photopolymerization technologies, which include stereolithography (SLA) and digital light processing (DLP), are currently the most advanced methods of additive manufacturing of ceramics in terms of resolution and surface quality of the

product. The process is based on the selective curing of a photosensitive resin (monomer) filled with ceramic particles under the influence of a UV radiation source.

The method is based on the interaction of electromagnetic radiation with dielectric media [6, 26]. Unlike printing with pure polymers, the introduction of a ceramic filler radically alters the path of light through the suspension. The main technological barrier is the phenomenon of light scattering at the phase boundary between the ceramic particle and the polymer matrix (the criticality of the light scattering problem is explained by the high content of the hard phase (40–80 % by weight) in the composition of composite pastes for 3D printing) [39].

According to studies presented in the study [40], scattering critically affects two key parameters: the depth of cure – due to intense scattering of photons by ceramic particles, the beam energy quickly fades, which limits the thickness of the layer that can be polymerized in one exposure cycle, and the expansion of the polymerization zone – scattered light causes undesirable curing of the resin outside the given contour, which leads to a loss of geometric accuracy and «swimming» of small holes.

The authors [40] mathematically substantiated that the scattering intensity is proportional to the square of the difference in refractive indices ( $n$ ) of the particles and the resin. For aluminosilicates ( $n \approx 1.6$ – $1.7$ ) and typical photopolymers ( $n \approx 1.48$ ), this difference is significant, which requires careful selection of compositions to minimize optical distortions.

The role of nano-modifiers and surface quality. An innovative approach in DLP technology is the use of nano-sized additives. In [41] it was found that the introduction of nano-silica ( $\text{SiO}_2$ ) into ceramic slurries can significantly improve the surface quality of printed parts. Nanoparticles act as optical stabilizers, leveling the distribution of light energy and reducing roughness. This allows overcoming the problem of anisotropy of mechanical properties typical for 3D printing, making the structure of the product more homogeneous (when reducing the particle size from  $35 \mu\text{m}$  to  $5 \mu\text{m}$ , the ratio of vertical strength to horizontal strength increased from 0.48 to 0.86; the ratio of strength in different directions at temperature reaches 0.88).

Requirements for suspension compositions and shrinkage parameters. To obtain functional ceramics after sintering, the slurry should have a high solids content (typically 45–60 vol. %), which ensures minimal porosity of the finished product [42]. However, a high particle concentration critically increases the viscosity of the slurry, which makes it difficult to apply new layers.

According to [43], the critical aspect is the control of linear shrinkage, which is about 12 %, and volumetric shrinkage, which occurs during pyrolysis of the bond. The discrepancy between these parameters affects the formation of porosity and can reduce the mechanical strength, which for mullite ceramics according to Weibull analysis is 94.96 MPa with an average yield of ceramic mass of 76 %.

Newer systems: LCM and CLIP. The development of photopolymerization methods has led to the emergence

of LCM (Lithography-based Ceramic Manufacturing) and CLIP (Continuous Liquid Interface Production) technologies. Patent research [44] describes specialized photosensitive systems with a high content of ceramic precursor (from 25 % to 70 % by weight), which allow printing at high speed. The use of a mixture of nano- and micrometric powders ensures the production of dense structures that, after heat treatment, have an extremely low residual carbon content (less than 0.01 %), which guarantees the purity and strength of the oxide ceramics.

CLIP technology [45] provides a stable growth of the object at a speed of more than 0.5 mm/min. Due to precise control of polymerization (in particular, through the introduction of absorption modifiers at a concentration of 0.01–1 %), it is possible to obtain ceramic parts with a relative density of 98 % and higher. Such indicators make the mechanical characteristics of the products comparable to traditional isostatic pressing, which is critical for aluminosilicate components for aerospace purposes.

Thus, the development of SLA / DLP methods for ceramics is shifting from simple optimization of exposure time to deep control of the optical properties of suspensions using nanotechnology and the use of high-speed continuous molding methods. This allows to eliminate the fundamental limitations associated with light scattering and obtain ceramic products with submicron accuracy.

**Powder methods (Binder Jetting, LCM).** Powder additive manufacturing technologies, in particular binder jetting (BJ) and selective laser sintering (SLS), occupy a special place in the production of large-sized and complex ceramic products. Unlike extrusion or photopolymerization methods, these approaches are based on the formation of layers in a dry powder bed, which requires a deep understanding of the mechanisms of consolidation and microstructural evolution.

The fundamental basis for powder methods is the theory of solid-phase and liquid-phase sintering [46]. The process of transforming a powder bed into a monolithic body is accompanied by diffusion mass transfer, which for mullite systems becomes most active at temperatures of 1300–1700 °C. According to the source [47], the use of polydisperse mixtures (with an optimal ratio of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  phases as 72:28) allows to achieve high packing density of the «green» body. This minimizes shrinkage and allows to maintain a low coefficient of thermal expansion ( $4.5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ), which ensures dimensional stability and the absence of microcracks in the final product.

In the Binder Jetting method, the object is formed by selective injection of a liquid binder into a powder substrate [48, 49]. The main scientific problem of this method is the high residual porosity (up to 40–50 %), caused by capillary effects during the interaction of the drop with the powder.

The study [50] presents an effective mechanism for overcoming this problem for aluminum oxide. The authors prove that the introduction of specific additives, such as  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgO}$  and  $\text{SiO}_2$ , allows initiating liquid-phase sintering. During heating, these components form a

low-temperature eutectic melt, which, under the action of capillary forces, fills the intergranular pores and pulls the main  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles together. This allows increasing the relative density of the products to 83.3 %, which is a high indicator for pressureless sintering in the BJ technology.

**Selective Laser Sintering (SLS) and Hybrid Strengthening.** SLS technology is based on localized melting or sintering of powder under the action of a laser beam. This method is challenging for ceramics due to their low thermal conductivity and high brittleness, which often leads to thermal cracking.

A hybrid approach, described in [51], for the fabrication of high-performance silica ceramic cores is of significant scientific interest.

The introduction of boron carbide ( $\text{B}_4\text{C}$ ) into the  $\text{SiO}_2$ -based powder mixture improves laser energy absorption and controls phase transformations. To compensate for the porosity characteristic of the SLS process, vacuum infiltration (VI) with a  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  sol is used. This «sol-gel» step fills micro-cavities and provides additional chemical bonding of the particles.

Results [51] demonstrate a striking increase in mechanical properties: room-temperature flexural strength increases from 3.39 MPa (after SLS) to 27.35 MPa (after infiltration and firing), making these products suitable for casting hollow aircraft blades.

Powder-based AM ceramic methods are evolving toward hybridization. The primary focus is shifting from the printing parameters themselves to post-processing and the introduction of reactive additives. The use of liquid-phase sintering in Binder Jetting and vacuum infiltration in SLS eliminates the high porosity characteristic of these methods, providing mechanical strength sufficient for industrial use of aluminosilicates under challenging thermal conditions.

**Ceramic 3D Printing Composites.** The efficiency of additive manufacturing of ceramics is determined not only by equipment parameters but also by the chemical and mineralogical composition of the starting materials. The aluminosilicate group of materials, based on the  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  system, is most in demand for the creation of refractories, structural elements, and functional ceramics due to its ability to form a mullite phase ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), which ensures high thermal and mechanical stability.

According to the classification of production cycles [52], the preparation of raw materials for 3D printing requires precise control of the solid phase content at 45–55 % vol. and precise dosing of  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  oxides. Structure formation is based on phase transformations occurring at high temperatures. As indicated in [53], the mullitization process is a key stage of consolidation: the interaction between corundum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and silica ( $\text{SiO}_2$ ) leads to the formation of acicular mullite crystals that reinforce the matrix, increasing fracture toughness and creep resistance.

**Specialized warehouses for armor ceramics and aviation.** Complex composite systems are being developed for extreme operating conditions:

– mullite-zirconium composites – a system based on a mixture of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) is critical for the production of armor ceramics. Reactive sintering occurs during printing and firing, resulting in the formation of a mullite matrix with uniformly distributed zirconium dioxide inclusions. This creates a transformational strengthening effect, necessary for absorbing high-velocity impact energy. Due to the lower specific gravity of mullite ( $3.2 \text{ g/cm}^3$  versus  $3.95 \text{ g/cm}^3$  for corundum), the overall density of armor panels can be reduced to  $3.74\text{--}3.76 \text{ g/cm}^3$  without losing protective properties. The resulting ceramics can withstand hits from projectiles even with ultra-strong tungsten carbide cores, and its bending strength can reach 350 MPa;

– silica cores with added carbides [51] – laser sintering (SLS) composites use a mixture of fused silica with 0.5–1.5 % boron carbide ( $\text{B}_4\text{C}$ ). Boron carbide plays a dual role: it acts as a laser radiation absorber and as a growth control agent for cristobalite grains, preventing excessive core brittleness.

*Industrial waste management.* Greening 3D printing is being achieved through the development of composites based on recycled materials. Reference [38] demonstrates the successful use of waste fireclay (CH) and aluminosilicate (AZS) ceramics

The «ink» is based on ground refractory waste activated with alkaline sodium silicate solutions. The introduction of sacrificial templates in the form of PMMA spheres measuring 20–60  $\mu\text{m}$  directly into the paste allows for the production of parts with controlled porosity, combining lightweight properties with high thermal conductivity ( $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Thus, an analysis of compositional solutions demonstrates a shift from the use of standard single-component powders to the design of complex multiphase systems. The use of reactive additives (zircon, carbides) and the shift to biogenic and recycled raw materials not only improves the printability of the pastes but also enables the creation of materials with new functional properties (increased fracture toughness, controlled porosity), which is critical for modern additive manufacturing.

**Conclusions.** Analysis of current trends in aluminosilicate ceramics reveals a fundamental technological shift from traditional forming methods to additive manufacturing, driven by the need to overcome geometric determinism and critical economic costs. Traditional approaches, despite their fundamental role, are ineffective when creating precision components with complex internal channels or lattice structures due to the high cost of tooling (accounting for 60–80 % of the budget) and significant waste of expensive raw materials, leading to a high Buy-to-Fly ratio. The transition to the concept of «complexity for free» through the introduction of 3D printing not only enables the integration of complex functions into monolithic parts but also radically changes the approach to materials design, bringing the raw material utilization ratio closer to the ideal 1:1 ratio.

At the current stage of technology maturity, precise rheological and phase design of the initial systems plays a

crucial role. Technological breakthroughs in extrusion (DIW) and photopolymerization (DLP) methods have made it possible to achieve solids content in pastes at the level of 4.5–60 vol. % (up to 90 wt. %), which is critical for minimizing linear shrinkage, which is approximately 12–15 %. Successful implementation of this process is based on in-depth control of the viscoelastic parameters of the pastes and minimization of optical scattering in photopolymer systems. The use of nanomodifiers, such as biogenic nanosilica, not only improves structural homogeneity, increasing the strength isotropy coefficient from 0.48 to 0.88, but also ensures greener production by reducing the mullite synthesis temperature by 200 °C (to 1400 °C) while maintaining high performance characteristics.

Hybridization of consolidation methods is particularly important, particularly vacuum infiltration and alkaline activation, which provides a several-fold increase in flexural strength: from 3.39 MPa to 27.35 MPa for porous structures and up to 350 MPa for dense composites. The introduction of mullite-zirconium systems enables the realization of transformational strengthening, which is key to the creation of lightweight armor ceramics with reduced density (3.74–3.76 g/cm<sup>3</sup>) and the ability to absorb the impact energy of high-velocity projectiles.

Thus, the synergy of high-precision equipment and innovative chemical and mineralogical warehouse design transforms ceramic production into a process for the programmed creation of intelligent materials. This opens new horizons for energy-efficient and high-tech production in strategic industries, enabling the production of functional ceramics capable of operating under extreme thermal and mechanical conditions with maximum resource efficiency.

#### References (transliterated)

1. Karkun M., Dharmalingam S. 3D Printing Technology in Aerospace Industry – A Review. *International Journal of Aviation, Aeronautics, and Aerospace*. 2022. Vol. 9 (2). <https://doi.org/10.15394/ijaaa.2022.1708>
2. Zhang D., Liang Z., Chen X., Pang C., Guo X., Xu X. Alumina Ceramics for Armor Protection via 3D Printing Using Different Monomers. *Materials*. 2024. Vol. 17 (11). <https://doi.org/10.3390/ma17112506>
3. Ruiz-Morales J. C., Tarancón A., Canales-Vázquez J., Méndez-Ramos J., Hernández-Afonso L., Acosta-Mora P., Marín Rueda J. R., Fernández-González R. Three dimensional printing of components and functional devices for energy and environmental applications. *The Royal Society of Chemistry. Energy & Environmental Science*. 2017. Vol. 10. P. 846–859. <https://doi.org/10.1039/C6EE03526D>
4. Economou E.A., Koltsakidis S., Dalla I., Tsongas K., Romanos G.E., Tzetzis D., Falaras P., Theodorakopoulos G., Middelkoop V., Sfetsas T. Novel 3D-Printed Biocarriers from Aluminosilicate Materials. *Materials*. 2023. Vol. 16 (13). <https://doi.org/10.3390/ma16134826>
5. E. N. Rogenski. The Investigation of AM Ceramics for the Production of a 3D Printed High Temperature Thermocouple. Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Engineering in the Chemical Engineering Program. YOUNGSTOWN STATE UNIVERSITY. 2021. URL: <https://digital.maag.yosu.edu/xmlui/bitstream/handle/1989/17161/b22847376.pdf?sequence=1>
6. Fallah Nia E., Kouki A. Ceramics for Microelectromechanical Systems Applications: A Review. *Micromachines (Basel)*. 2024. Vol. 15 (10). <https://doi.org/10.3390/mi15101244>
7. Behera M. P., Dougherty T., Singamneni S. Conventional and Additive Manufacturing with Metal Matrix Composites: A Perspective. *Procedia Manufacturing*. 2019. Vol. 30. P. 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.02.023>
8. Park J. Y., Kim H. Y., Kim J. H., Kim J. H., Kim W. C. Comparison of prosthetic models produced by traditional and additive manufacturing methods. *The Journal of Advanced Prosthodontics*. 2015. Vol. 7 (4). P. 294–302. <https://doi.org/10.4047/jap.2015.7.4.294>
9. Nosov R.O., Ruban V.M. Perspektyvy vykorystannia adytyvnoho vyrobnytstva dlia vyhotovlennia skladnoprofilnykh vyrobiv. *Materialy XIII Vseukrainskoi naukovo-tekhnichnoi konferentsii z mizhnarodnoiu uchastiu*. «Protsey mekhanichnoi obrobky, verstaty ta instrument», 11–13 lystopada 2025. Zhytomyr: Zhytomyrska politekhnika, 2025. P. 84–87. <https://conf.ztu.edu.ua/wp-content/uploads/2025/12/povnyj-tekst.pdf>
10. Celik E. Additive Manufacturing: Science and Technology. USA: 2<sup>nd</sup> edition. 2025. 153 p. [Additive Manufacturing: Science and Technology - Emrah Celik - Google книги](https://www.google.com/books?id=Uj8pEAAAQAAJ)
11. Radhika C., Shanmugam R., Ramoni M., Gnanavel BK. A review on additive manufacturing for aerospace application. *Materials Research Express*. Vol. 11 (2). 15 pp. DOI: [10.1088/2053-1591/ad21ad](https://doi.org/10.1088/2053-1591/ad21ad)
12. Diachenko A., Hutsul K., Dontsova T. Prospects for using 3D printing to form ceramic membranes: a brief review. *Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News*. 2024. Vol. 38 (1). P. 14–26. <https://doi.org/10.20535/2218-930012024315361>
13. Hassanin H., Essa K., Elshaer A., Imbaby M., El-Mongy H.H., El-Sayed T.A. Micro-fabrication of ceramics: Additive manufacturing and conventional technologies. *Journal of Advanced Ceramics*. 2021. Vol. 10 (1). P. 1–27. <https://doi.org/10.1007/s40145-020-0422-5>
14. Polishchuk A.O. Udoskonalennia obladnannia tryvymirnogo druku dlia vyhotovlennia detalei ta vyrobiv lehkoi promyslovosti : dysertatsiia. Khmelnytskyi: «Khmelnytskyi natsionalnyi universytet», 2024. 262 p. <https://elar.khmnu.edu.ua/items/4af9cc12-14b3-4be5-8f73-330f33f69a13>
15. Praveena B. A., Lokesh N., Buradi A., Santhosh N., Praveena B. L., Vignesh R. A comprehensive review of emerging additive manufacturing (3D printing

- technology): Methods, materials, applications, challenges, trends and future potential. *Materialstoday: Proceedings*. 2022. Vol. 52 (3). P. 1309–1313. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.059>
16. Miao W.-J., Wang S.-Q., Wang Z.-H., Wu F.-B., Zhang Y.-Z., Ouyang J.-H., Wang Y.-M., Zou Y.-C. Additive Manufacturing of Advanced Structural Ceramics for Tribological Applications: Principles, Techniques, Microstructure and Properties. *Lubricants*. 2025. Vol. 13 (3). P. 1–38. <https://doi.org/10.3390/lubricants13030112>
17. Palamarchuk I. Vyhotovlennia konstruktsiinykh elementiv transmissiinykh mekhanizmiv avtomobiliv z nemetalevykh materialiv : kvalifikatsiina robota. Khmelnytskyi: «Khmelnytskyi natsionalnyi universytet», 2025. 68 p. <https://elar.khmnu.edu.ua/items/2f03111b-bbb4-469b-ad91-9d9dd3353f19>
18. Deckers J., Vleugels J., Kruth J.-P. Additive Manufacturing of Ceramics: A Review. *Journal of Ceramic Science and Technology*. 2014. Vol. 5 (4). P. 245–260. [https://www.ceramic-science.com/articles/all-articles.html?article\\_id=100351&doi=10.4416/JCST2014-00032](https://www.ceramic-science.com/articles/all-articles.html?article_id=100351&doi=10.4416/JCST2014-00032)
19. Liu R., Hou A., Dhakal P., Gao C., Qiu J., Wang S. Energy-efficient rapid additive manufacturing of complex geometry ceramics. *Journal of Cleaner Production*. 2024. Vol. 452. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.142122>
20. Jiménez M., Romero L., Domínguez I. A., Espinosa M., Domínguez M. Additive Manufacturing Technologies: An Overview about 3D Printing Methods and Future Prospects. *Complexity*. 2019. Vol. 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/9656938>
21. Hossain Md. I., Khan Md. S., Khan I. K., Hossain K. R., He Y., Wang X. Technology of additive manufacturing: a comprehensive review. *Kufa Journal of Engineering*. 2024. Vol. 15 (1). P. 108–146. <https://doi.org/10.30572/2018/kje/150108>
22. Wong K. V., Hernandez A. A Review of Additive Manufacturing. *International Scholarly Research Notices*. 2012. Vol. 2012. <https://doi.org/10.5402/2012/208760>
23. Bose S., Akdogan E.K., Balla V. K., Ciliveri S., Colombo P., Franchin G., Ku N., Kushram P., Niu F., Pelz J., Rosenberger A., Safari A., Seeley Z., Trice R. W., Vargas-Gonzalez L., Youngblood J. P., Bandyopadhyay A. 3D printing of ceramics: Advantages, challenges, applications, and perspectives. *The American Ceramic Society*. 2024. Vol. 107 (12). P. 7879–7920. <https://doi.org/10.1111/jace.20043>
24. Camargo I. L., Fortulan C. A., Colorado H. A. A review on the ceramic additive manufacturing technologies and availability of equipment and materials. *Cerâmica*. 2022. Vol. 68. P. 329–347. <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132022683873331>
25. Shanthar R., Chen K., Abeykoon C. Powder-Based Additive Manufacturing: A Critical Review of Materials, Methods, Opportunities, and Challenges. *Advanced Engineering Materials*. 2023. Vol. 25 (19). <https://doi.org/10.1002/adem.202300375>
26. Romanczuk-Ruszek E., Sztorch B., Pakuła D., Gabriel E., Nowak K., Przekop R.E. 3D Printing Ceramics – Materials for Direct Extrusion Process. *Ceramics*. 2023. Vol. 6 (1). P. 364–385. <https://doi.org/10.3390/ceramics6010022>
27. Islam M.B., Sumona H.J., Haque M.J., Mahmood A.A. A progressive overview of the mainstream additive manufacturing of ceramic components for industrial advancement. *Materials Open Research*. 2024. <https://doi.org/10.12688/materialsopenres.17669.1>
28. Volfi A., Esposito L., Biasini V., Piancastelli A., Hostaša J. Industrial potential of additive manufacturing of transparent ceramics: A review. *Open Ceramics*. 2024. Vol. 20. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2024.100682>
29. ISO/ASTM Standard 52900:2021. Standard Terminology for Additive manufacturing – General principles – Fundamentals and vocabulary. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA; 2021. <https://www.iso.org/standard/74514.html>
30. Kovalchuk Y., Dudnyk V., Hrechaniuk V., Yamenko O. Adytyvni tekhnologii v budivnytstvi: 3D druk budivel, rozrobka materialiv. Marketynhovi stratehii, pidpriemnytstvo i torhivlia: suchasnyi stan, napriamky rozvytku : tezy dopovidei VI Mizhnarodnoi naukovo-praktychnoi internet-konferentsii z nahody 95-richchia KNUBA, 10 kvitnia 2025 roku / Kyiv. nats. un-t bud-va i arkhit. ; vidp. red. P. V. Zakharchenko. - Kyiv : KNUBA, 2025. – S. 647 - 650. <https://repository.knuba.edu.ua/handle/123456789/17886>
31. Yang F., Zhao S., Chen G., Li K., Fei Z., Mummery P., Yang Z. High-strength, multifunctional and 3D printable mullite-based porous ceramics with a controllable shell-pore structure. *Advanced Powder Materials*. 2024. Vol. 3 (1). <https://doi.org/10.1016/j.apmate.2023.100153>
32. Hossain S. S., Son H.-J., Park S., Bae C.-J. Extrusion-based 3D printing alumina-silica inks: Adjusting rheology and sinterability incorporating waste derived nanoparticles. *Journal of the European Ceramic Society*. 2023. Vol. 43. P. 4865–4876. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.03.068>
33. Cramer C. L., Lara-Curzio E., Elliott A. M., Aguirre T. G., Yoon B., Fricke B. A., Rao V., Jain P., Nawaz K. Material selection and manufacturing for high-temperature heat exchangers: Review of state-of-the-art development, opportunities, and challenges. *International Journal of Ceramic Engineering & Science*. 2024. Vol. 6 (5). <https://doi.org/10.1002/ces2.10230>
34. Popławski A. Investigation of the Mechanical Properties of a Ceramic Material Fabricated Using Additive Manufacturing Technology. *Materials*. 2025. Vol. 18 (22). <https://doi.org/10.3390/ma18225165>
35. Sharafiev Sh., Kazmina O., Gubanov A., Kutugin V. Properties of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> refractories based on silica glass binder suspension and investigation of their printability using the Direct Ink Writing method. *Ceramics International*. 2024. Vol. 50 (22). P. 45497–45507. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.08.388>

36. Ordoñez E., Gallego J. M., Colorado H. A. 3D printing via the direct ink writing technique of ceramic pastes from typical formulations used in traditional ceramics industry. *Applied Clay Science*. 2019. Vol. 182. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105285>
37. Hossain S. S., Baek I.-W., Son H.-J., Park S., Bae C.-J. 3D printing of porous low-temperature in-situ mullite ceramic using waste rice husk ash-derived silica. *Journal of the European Ceramic Society*. 2022. Vol. 42 (5). P. 2408–2419. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.01.001>
38. Coppola B., Tardivat C., Richaud S., Tulliani J.-M., Montanaro L., Palmero P. 3D printing of dense and porous alkali-activated refractory wastes via Direct Ink Writing (DIW). *Journal of the European Ceramic Society*. 2021. Vol. 41 (6). P. 3798–3808. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.019>
39. Gao Y., Lalevée J., Simon-Masseron A. An Overview on 3D Printing of Structured Porous Materials and Their Applications. *Advanced Materials Technologies*. 2023. Vol. 8 (17). <https://doi.org/10.1002/admt.202300377>
40. Zhu M., Deng C., Zhang Z., Yang D., Zhang H., Wang L., Lu X. Stereolithography 3D printing ceramics for ultrahigh strength aluminum matrix composites. *Journal of Manufacturing Processes*. 2025. Vol. 139. P. 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2025.02.037>
41. Fan J., Xu X., Niu S., Zhou Y., Li X., Guo Y., Luo Y. Anisotropy management on microstructure and mechanical property in 3D printing of silica-based ceramic cores. *Journal of the European Ceramic Society*. 2022. Vol. 42 (10). P. 4388–4395. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.03.059>
42. Trinh C. K., Kim J., Wilkerson R. P., Lee K.-S. Physicochemical properties of digital light processing 3D-Printed alumina and mullite ceramics. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2026.01.050>
43. Tsai J.-T., Thomas J., Chuang A. C., Du W., Singh D. Additive manufacturing of mullite ceramic by digital light processing. *Ceramics International*. Vol. 51 (16). P. 22220–22230. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.02.383>
44. Patent № US12486203B2. Composition and method for making parts consisting of oxide ceramics or hybrid parts by a stereolithographic technique. Publ. 02.12.2025. <https://patents.google.com/patent/US12486203B2/en>
45. Patent № US12528743B2. Continuous additive manufacturing method for making ceramic articles, and ceramic articles. Publ. 20.01.2026. <https://patents.google.com/patent/US12528743B2/en>
46. Gnanasagaran C. L., Ramachandran K., Kumar V. H., Ramachandran V., Rangarajan M. Influence of infill patterns on mechanical properties of 3D printed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics via fused filament fabrication. *Ceramics International*. 2024. Vol. 50 (10). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.02.269>
47. Roy R., Das D., Rout P. K. A Review of Advanced Mullite Ceramics. *Engineered Science*. 2022. Vol. 18. P. 20–30. <https://dx.doi.org/10.30919/es8d582>
48. Patent № US11718567B2. Manufacturing, ceramic manufactured object and manufacturing method thereof. Publ. 08.08.2023. <https://patents.google.com/patent/US11718567B2/en>
49. Patent № US 2018/0311892 A1. Color printing and three – dimensional (3D) printing. Publ. 01.11.2018. <https://patents.google.com/patent/US20180311892A1/en>
50. Yu T., Zhao Z., Li J. Effect of sintering temperature and sintering additives on the properties of alumina ceramics fabricated by binder jetting. *Ceramics International*. 2023. Vol. 49 (6). P. 9948–9955. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.172>
51. Zheng W., Wu J.-M., Chen S., Yu K.-B., Zhang J., Liu H., Wen S.-F., Yan C.-Z., Shi Y.-S. Preparation of high-performance silica-based ceramic cores with B<sub>4</sub>C addition using selective laser sintering and SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol infiltration. *Ceramics International*. 2023. Vol. 49 (4). P. 6620–6629. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884222037282>
52. Wang W.-C., Dewi M. S., Lin W.-T., Hebda M. Additive manufacturing with geopolymer foams: A critical review of current progress. *Materials Science-Poland*. 2025. Vol. 43 (1). P. 115–132. <https://doi.org/10.2478/msp-2025-0013>
53. Siddhartha S., Siddhartha R. Advanced Applications and Processing Techniques for Porous Ceramics. *Advanced Smart and Multifunctional Materials*. 2025. Vol. 2. <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/bk-2025-1514.ch001>

### Відомості про авторів / About the Authors

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

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

**Лапузіна Олена Миколаївна (Lapuzina Olena)** – кандидат педагогічних наук, доцент, професор кафедри педагогіки та психології управління соціальними системами «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8764-0251> ; e-mail: [elapuzina@gmail.com](mailto:elapuzina@gmail.com)

Дата надходження статті: 04.03.26 р.

Дата прийняття до друку: 10.04.26 р.

*М. Д. САХНЕНКО, Ю. А. ЖЕЛАВСЬКА, І. Ю. ЄРМОЛЕНКО, С. І. РУДНЕВА, О. П. ПОСПЕЛОВ*

### ВАРІАТИВНІСТЬ ВПЛИВУ ІОННИХ ФОРМ СПЛАВОТВІРНИХ КОМПОНЕНТІВ НА СКЛАД ПОКРИТТІВ КОБАЛЬТ-ВАНАДІЙ

Досліджено вплив іонних форм сплавотвірних компонентів в розчині на склад покриттів кобальт-ванадій. Покриття осаджувались з цитратного електроліту, який містить 0,2 моль/дм<sup>3</sup> ванадію (в перерахунку на метал) у формі оксиду ванадію (V) або ванадил (IV) сульфату. Процес проводили за допомогою стаціонарного або імпульсного режимів електролізу з густиною струму 6–12 А/дм<sup>2</sup> та 2–10 А/дм<sup>2</sup> відповідно. Використання ванадил сульфату VOSO<sub>4</sub> дозволило отримати електроліт з більш високим вмістом іонів оксованадію (IV) [VO(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup> ніж при застосуванні оксиду ванадію V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Це досягнуто завдяки високій розчинності ванадил сульфату у воді та полегшеному утворенню ванадієм комплексів з іонами цитрату. Такий електроліт легший в приготуванні, так як дозволяє уникнути багатостадійності при отриманні цитратного комплексу оксованадію (IV) внаслідок зміни ступеня окиснення ванадію в сполуках, та стабільніший під час роботи. Електроосаджені покриття з електроліту, що містить ванадил сульфат мають більш однорідну та мікрокристалічну структуру в порівнянні з покриттями, отриманими з електроліту з оксидом ванадію. Використання ванадил сульфату також дозволяє отримувати покриття з більш високим вмістом ванадію в порівнянні з вмістом ванадію у покриттях, отриманих з електроліту, що містить оксид ванадію при реалізації обох режимів електролізу. Застосування імпульсного режиму електролізу призводить до осадженню покриттів з більшим вмістом ванадію в порівнянні з вмістом ванадію у покриттях, осаджених за допомогою стаціонарного режиму електролізу. Цей факт вказує на додаткове хімічне відновлення в період паузи ванадію з ванадил-аніонів, адсорбованими атомами водню, які утворилися в електрохімічному процесі протягом періоду імпульсу. Доведено, що використання ванадил сульфату сумісно з імпульсним режимом електролізу дозволяє отримувати покриття кобальт-ванадій з найбільшим вмістом ванадію (> 2.5 мас.%). Ванадил сульфат можна рекомендувати для приготування електролітів для нанесення ванадійвмісних покриттів з прогнозованими функціональними властивостями.

**Ключові слова:** іонні форми, оксид ванадію, ванадил сульфат, покриття Co-V, режим електролізу, морфологія поверхні

*M. D. SAKHNENKO, Yu. A. ZHELAVSKA, I. Yu. YERMOLENKO, S. I. RUDNYEVA, O. P. POSPELOV*

### IONIC FORMS OF ALLOY-FORMING COMPONENTS VARIABLE IMPACT ON THE COBALT-VANDIUM COATING COMPOSITION

The influence of the ionic forms of alloying components in solution on the composition of cobalt–vanadium coatings was investigated. The coatings were electrodeposited from a citrate electrolyte containing 0.2 mol dm<sup>-3</sup> vanadium (calculated as metal) in the form of either vanadium(V) oxide or vanadyl (IV) sulfate. The electrodeposition process was performed under stationary and pulsed electrolysis modes at current densities of 6–12 A dm<sup>-2</sup> and 2–10 A dm<sup>-2</sup>, respectively. The use of vanadyl sulfate (VOSO<sub>4</sub>) resulted in an electrolyte containing a higher concentration of oxovanadium (IV) ions, [VO(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup>, compared with electrolytes prepared using vanadium oxide (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). This is attributed to the higher solubility of vanadyl sulfate in water and the facilitated formation of vanadium–citrate complexes. In addition, such an electrolyte is easier to prepare, as it eliminates the multistep formation of oxovanadium (IV) citrate complexes associated with changes in the oxidation state of vanadium in the precursor compounds. The resulting electrolyte also demonstrates improved operational stability. Coatings electrodeposited from electrolytes containing vanadyl sulfate exhibit a more uniform and microcrystalline structure than those obtained from electrolytes containing vanadium oxide. Furthermore, the use of vanadyl sulfate enables the deposition of coatings with a higher vanadium content compared with coatings produced from vanadium oxide–based electrolytes under both electrolysis modes. The application of pulsed electrolysis leads to coatings with a higher vanadium content than those obtained under stationary electrolysis conditions. This observation suggests that additional chemical reduction of vanadium occurs during the pause period due to the interaction of vanadyl anions with adsorbed hydrogen atoms generated during the electrochemical process in the pulse period. It was demonstrated that the combined use of vanadyl sulfate and pulsed electrolysis enables the deposition of cobalt–vanadium coatings with the highest vanadium content (>2.5 mass.%). Therefore, vanadyl sulfate can be recommended as a precursor for the preparation of electrolytes intended for the electrodeposition of vanadium-containing coatings with predictable functional properties.

**Keywords:** ionic forms, vanadium oxide, vanadyl sulfate, Co-V coating, electrolysis mode, surface morphology

**Вступ.** Для сплавів металів підгрупи групи заліза з ванадієм, молібденом та вольфрамом можна передбачити низку функціональних властивостей, таких як каталітична активність у реакції виділення водню [1], підвищена мікротвердість та корозійна стійкість [2]. Осадження таких покриттів може здійснюватися в стаціонарному або імпульсному режимах електролізу з використанням електролітів, що містять складні або прості іони [3-5].

Особливістю хімії ванадію (V) є те, що його стан у водних розчинах залежить від рН середовища, концентрації та потенціалу в системі [6].

У кислих розчинах ванадій (V) існує у формі моноядерного оксо-катиона, в нейтральному та слабкокислом середовищі – як моноядерний оксо-

аніон. Подальше збільшення концентрації ванадію призводить до утворення поліядерних аніонних частинок з максимальним ступенем конденсації, що дорівнює 10 [7].

Так при осадженні в стаціонарному режимі покриття нікель-ванадій з сульфатного електроліту нікелювання, що містить 0,1–0,3 г/дм<sup>3</sup> ванадію (в перерахунку на метал) у вигляді ванадат-іона, який синтезовано з використанням оксиду ванадію V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, вміст ванадію у покритті становить 0,3–0,45 мас. % [8]. При збільшенні вмісту ванадію в електроліті, покриття не осаджуються внаслідок того, що в слабкокислих неорганічних розчинах при концентрації ванадію більше ніж 0,01 моль/дм<sup>3</sup> утворюються

поліванадат-іони, які перешкоджають електроосадженню покриття.

Органічні кислоти відновлюють п'ятивалентний ванадій до тривалентного та чотиривалентного ванадію з утворенням ванадил-іонів [9].

Для вивчення спектральних властивостей були синтезовані ванадилні комплекси винної, молочної, яблучної та лимонної кислот [10].

Електроосадження сплавів підгрупи заліза (Fe, Co, Ni) – ванадій може бути виконано з водних розчинів цитрату та тартрату, які містять ванадій у формі ванадату амонію  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ . Присутність  $\text{NH}_4$ -іону призводить до збільшення вмісту ванадію у сплавах Fe-V, Ni-V та Co-V [5], але робить використання таких розчинів екологічно небезпечним.

Викладене вище, склало підґрунтя для проведення дослідження впливу іонних форм сплавотвірних компонентів розчину, на склад покриттів кобальт-ванадій, що осаджуються з цитратного електроліту при різних режимах електролізу.

**Мета роботи.** Дослідити вплив іонних форм сплавотвірних компонентів на склад покриттів кобальт-ванадій, що осаджуються з цитратного електроліту в стаціонарному або імпульсному режимах електролізу. Для досягнення поставленої мети необхідно визначити вміст ванадію у покриттях, отриманих з електроліту, який містить ванадій у формі оксиду ванадію (V) або ванадил (IV) сульфату.

**Експериментальна частина.** Покриття сплавом кобальт-ванадій наносили в цитратному електроліті, що містив, моль/дм<sup>3</sup>: 0,4  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 0,1  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  та 0,2 моль/дм<sup>3</sup> ванадію (в перерахунок на метал) у формі  $\text{V}_2\text{O}_5$  або  $\text{VOSO}_4$ . Електроосадження проводили при температурі 35–40 °C та pH = 2,8–3,5 з використанням кобальтового анода в гальваностатичному режимі з густиною струму 6–12 А/дм<sup>2</sup> та однополярним імпульсним струмом з амплітудою 2–10 А/дм<sup>2</sup>, тривалість імпульсу та паузи становила  $5 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-2}$  с. Товщина покриттів становила 9–12 мкм. Перед електроосадженням поверхню сталевих електродів площею 2 см<sup>2</sup> полірували та знежирювали.

Хімічний склад покриттів визначали за результатами енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії з використанням мікроаналізатора Oxford INCA Energy 350, інтегрованого в систему скануючого електронного мікроскопа (SEM).

Електроліз у гальваностатичному режимі проводили з використанням стабілізованого джерела постійного струму B5-47, в імпульсному режимі – з використанням імпульсного потенціостата ПІ-50-1.1 з програматором PR-8.

**Результати експерименту та їх обговорення.** Різноманітність іонних форм ванадію в розчинах призводить до утворення великої кількості сполук з іншими металами, де співвідношення метали-ванадій значно варіюється. Крім того, іони ванадію відомі своєю здатністю утворювати комплексні сполуки з неорганічними та органічними лігандами [7, 9].

Високий заряд та малий радіус іона  $\text{V}^{4+}$  унеможливають його присутність у водних розчинах, тому сполуки ванадію (IV) являють собою оксосолі. У водних розчинах солей ванадію (IV) присутній єдиний тип катіонів – іони оксованадію (IV), або ванадилу  $\text{VO}^{2+}$ , як правило, у вигляді аквакомплексів  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ,  $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ . В іоні ванадилу присутній подвійний зв'язок  $\text{V}=\text{O}$  (0,155 – 0,168 нм), який значно коротший за одинарний зв'язок (–0,23 нм). У кристалогідратах солей ванадилу, як правило, присутні ізольовані іони ванадилу, що мають форму октаедра або квадратної піраміди з одним укороченим зв'язком  $\text{V}=\text{O}$ . В слабкислому, нейтральному та лужному середовищах солі ванадилу можуть бути окислені до оксиду ванадію (V) або ванадатів (V), що і використано у даному дослідженні. Зокрема, водний розчин  $\text{VOSO}_4$  внаслідок гідролізу має кислу реакцію, проте ступінь гідролізу незначна та може бути пригнічена надлишком іонів  $\text{H}^+$ . Для ванадію (IV) характерно утворення комплексних сполук з кисневодонорними лігандами, такими як кислотні залишки органічних кислот.

Додавання оксиду ванадію (V) до розчину цитрату натрію призводить до утворення жовтого розчину, що містить іони ванадату, до складу якого входить п'ятивалентний ванадій. З часом колір змінюється на зелений, а потім на темно-синій, що може свідчити про відновлення сполук ванадію (V) до ванадію (III) з утворенням комплексних іонів ванадію (III)  $[\text{V}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{3-}$ . Цей розчин з комплексним іоном ванадію (III) окислюється повітрям з утворенням комплексів цитратів оксованадію (IV)  $[\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{4-}$  [4].

Для приготування цитратного електроліту замість оксиду ванадію (V)  $\text{V}_2\text{O}_5$  [11] було використано ванадил сульфат  $\text{VOSO}_4$ , що дозволило отримати електроліт з високим вмістом іонів ванадію. Це досягнуто завдяки високій розчинності ванадил сульфату у воді та полегшеному утворенню ванадієм комплексів з іонами цитрату. Цитратні комплекси оксованадію (IV)  $[\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{4-}$  утворюються одразу після додавання ванадил сульфату до розчину цитрату натрію. Обробка отриманого розчину сульфатом кобальту призводить до отримання електроліту, що містить як кобальтові, так і цитратні комплекси оксованадію (IV). Цей електроліт легший в приготуванні та стабільніший під час роботи.

Отримані електроосаджені покриття з такого електроліту задовільної якості: світло-сірі, шорсткі, мають більш однорідну та мікрокристалічну структуру в порівнянні з покриттями, отриманими з електроліту з оксидом ванадію (рис. 1,2).

Використання ванадил сульфату також дозволяє отримувати покриття з більш високим вмістом ванадію в порівнянні з вмістом ванадію у покриттях, отриманих з електроліту, що містить оксид ванадію [11] (рис. 3, 4).

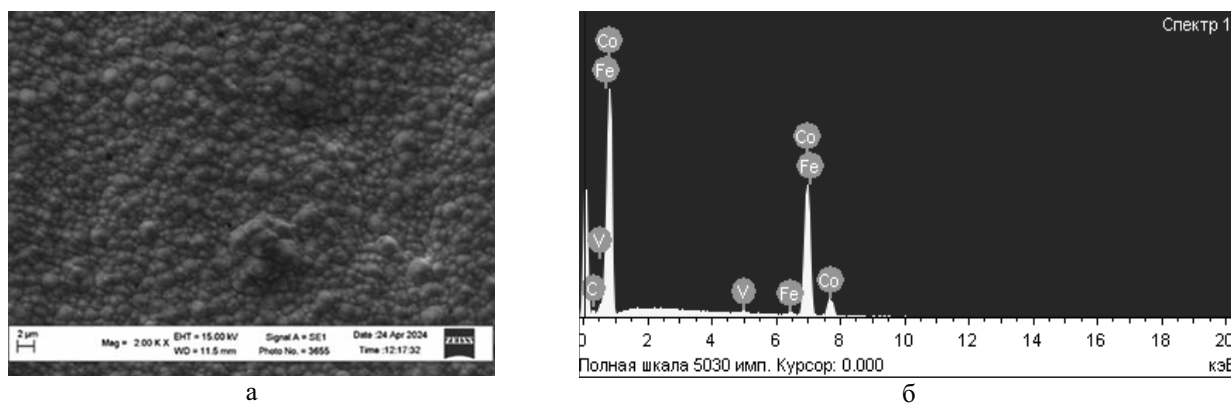


Рисунок 1 – Морфологія поверхні покриття Co-V (а) та рентгенівський спектр (б) для електроліту, що містить  $V_2O_5$

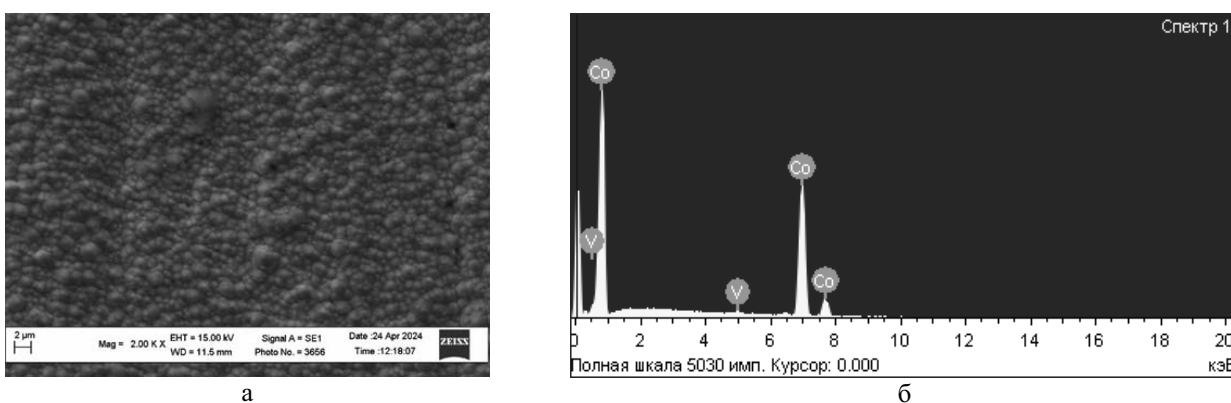


Рисунок 2 – Морфологія поверхні покриття Co-V (а) та рентгенівський спектр (б) для електроліту, що містить  $VOSO_4$

При реалізації стаціонарного режиму електролізу максимальний вміст ванадію в кобальт-ванадієвих покриттях був досягнутий при густині струму 10

$A/dm^2$  для обох електролітів: 0,17 та 1,0 мас.% для електролітів, що містять  $V_2O_5$  або  $VOSO_4$  відповідно (рис. 3).

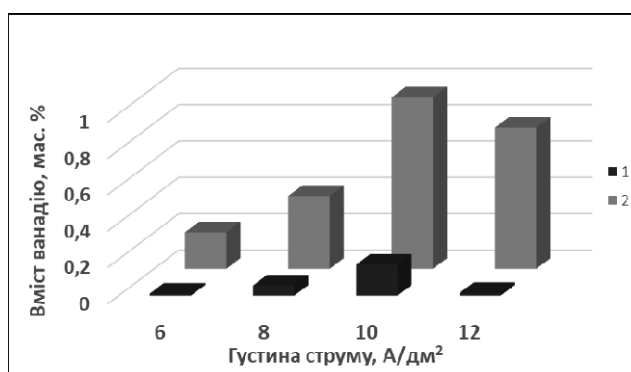


Рисунок 3 – Залежність вмісту ванадію у покритті Co-V від густині струму (стаціонарний режим) для електроліту, що містить: 1 –  $V_2O_5$ ; 2 –  $VOSO_4$

Отримані залежності вмісту ванадію у сплаві кобальт-ванадій від амплітуди уніполярного імпульсного струму та співвідношення тривалості

імпульсу і паузи відображені в формі 2D-графіків на рис. 4.

Як видно з 2D-графіку максимальний вміст ванадію у сплаві 1,45–1,5 мас.% спостерігається при

густинах струму 6–7 А/дм<sup>2</sup> (рис.4, а) та 2,3–2,6 мас.% електролітів з V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> та VOSO<sub>4</sub> відповідно. при густинах струму 8–10 А/дм<sup>2</sup> (рис.4, б) для

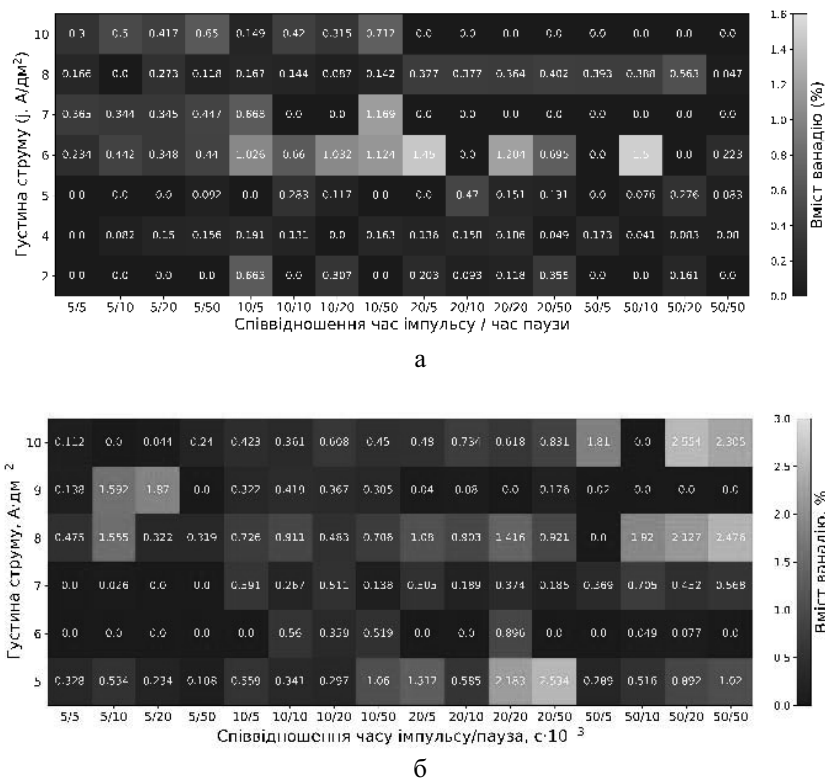


Рисунок 4 – Залежність вмісту ванадію у покритті Co-V від густини струму (імпульсний режим) для електроліту, що містить: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (а) та VOSO<sub>4</sub> (б)

Застосування імпульсного режиму електролізу дозволяє отримувати покриття з більшим вмістом ванадію в порівнянні з вмістом ванадію у покриттях, отриманих за допомогою стаціонарного режиму електролізу [12]. Цей факт вказує на додаткове хімічне відновлення в період паузи ванадію з ванадил-аніонів, адсорбованими атомами водню, які утворилися в електрохімічному процесі протягом періоду імпульсу [4].

Враховуючи швидкості електрохімічних ( $k_s$ ) та хімічних ( $k_f$ ) реакцій, іонний добуток води ( $k_w$ ), утворення адсорбованих атомів ( $\text{O}_{\text{ads}}$ ) або атомів кристалічної решітки ( $\text{O}_{\text{cr}}$ ), перебіг часткових реакцій **a** та **b** під час осадження кобальт-ванадієвого покриття з отриманого електроліту можна представити схемою (рис. 5):

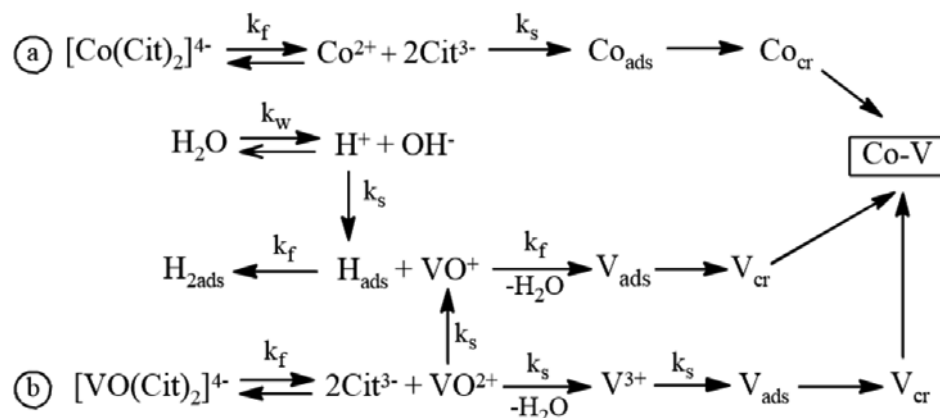


Рисунок 5 – Схема перебігу парціальних реакцій під час осадження кобальт-ванадієвого покриття

Важливо зазначити, що протягом періоду імпульсу відбувається електрохімічне відновлення іонів кобальту, водню та оксованадію (IV)  $VO^{2+}$ . Іони  $VO^{2+}$  можуть бути відновлені до тривалентного ванадію у формі катіона  $V^{3+}$  або оксокатіону  $VO^+$ . Протягом періоду паузи  $VO^+$  додатково хімічно відновлюється адсорбованими атомами водню, які утворилися в електрохімічному процесі протягом попереднього періоду імпульсу [4].

Таким чином, використання ванадил сульфату дозволяє отримувати покриття з вмістом ванадію в рази більше ніж при використанні оксиду ванадію при реалізації як стаціонарного так і імпульсного режимів електролізу (табл. 1). Ванадил сульфат можна рекомендувати для приготування електролітів для нанесення ванадійвмісних покриттів.

Таблиця 1 – Вміст ванадію у покриттях кобальт-ванадій

Сполука	Вміст ванадію, мас.%	
	Стаціонарний режим	Імпульсний режим
$V_2O_5$	0,1–0,17	0,7–1,5
$VOSO_4$	0,2–1,0	1,3–2.6

### Список літератури

1. Вєдь М. В. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей: монографія / М. В. Вєдь, М. Д. Сахненко – Харків: НТУ «ХПІ», 2010. – 272 с. <https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/1443>
2. Nenastina T.O., Sakhnenko M.D., Proskurina V.O., Buhaievskiy S.O. Technological parameters of galvanic processes of formation of cobalt-based metal oxide composites // Journal of Chemistry and Technologies, 2023, 31(2), 224-230. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i2.275741>
3. Gamburg Yu. D, Zangari G. Theory and practice of metal electrodeposition. – New York: Springer, 2011. – 378 p. <https://doi:10.1007/978-1-4419-9669-5>
4. Sakhnenko M.D., Zhelavska Yu.A., Ziubanov S.I. Horokhivska N.V., S.I. Rudneva S.I. Cobalt-vanadium coating deposition via programmed electrolysis mode // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2024. – Vol. 3. –P. 165–170. <https://doi:10.32434/0321-4095-2024-154-3-165-170>
5. Bongyoung Y., Schwartz M., Nobe K. Aqueous electrodeposition of iron group–vanadium binary alloys // Electrochimica Acta. – 2005. – Vol. 50 (22). – P. 4335-4343. <https://doi:10.1016/j.electacta.2005.01.047>
6. Livage J. Synthesis of polyoxovanadates via “chimie douce” // Coordination Chemistry Reviews. – 1998. – Vol. 178–180, P. 2. – P. 999-1018. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00105-2](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00105-2)
7. Lica, V. Study of the Structure and Mechanism of Formation through Self-Assembly of Mesostructured

Kрім того, застосування імпульсного режиму електролізу, де короткі імпульси з високою густиною струму чергуються з паузами, що дозволяє іонам металу відновлюватися, але не встигати утворювати дендрити, також полегшує осадження елементів (як ванадій), що важко осаджуються.

Імпульси сприяють формуванню дрібнокристалічних, щільних та однорідних покриттів, знижуючи пористість та внутрішні напруження, покращується якість поверхні, адгезія до підкладки, а також мікротвердість та зносостійкість покриттів, що особливо важливо для сплавів, де ванадій часто є зміцнюючим елементом.

**Висновки.** Досліджено вплив іонних форм сплавотвірних компонентів в розчині на склад покриттів кобальт-ванадій.

Електроліт, що містить ванадил сульфат, легший при приготуванні та стабільніший при експлуатації, дозволяє отримувати покриття кобальт-ванадій з більшим вмістом ванадію ніж електроліт з оксидом ванадію при аналогічних умовах електролізу.

Доведено, що використання ванадил сульфату сумісно з імпульсним режимом електролізу дозволяє осаджувати покриття кобальт-ванадій з найбільшим вмістом ванадію (> 2.5 мас.%).

Vanadium Oxide / V. Lica, J. M. Hook // Chem. Mater. – 1997. – Vol. 9, Iss. 12. – P. 2731–2744. <https://doi.org/10.1021/cm960641m>

8. Bairachniy B., Zhelavska Yu., Smirnova O., Pilipenko A., Finohenov O. Study of electrocatalytic activity of the vanadium-containing materials for the hydrogen evolution reaction. Materials Today: Proceedings .Vol. 50, Part 4, 2022, Pages 448-451 0,5 2022. <https://doi:10.1016/j.matpr.2021.11.289>

9. Колеснік К.В., Мисов О.П., Калашніков С.Г. Рівноважні процеси утворення поліванадатів. Рівновага у системі  $V_2O_5-H_2O-H_2C_2O_4$ . // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2013. – № 4. – С. 119-123. <https://udhtu.edu.ua/public/userfiles/file/VHHT/2013/5/Kolesnik.pdf>

10. Ling Y., Wa-Ting J., Zhao-Hui Zh. Synthesis, spectral and structural characterization of vanadium lactate, malate and citrate with large counter cation // Journal of Molecular Structure. – 2020. – Vol. 1207. – 127805. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127805>

11. Sakhnenko M.D., Zhelavska Yu.A., Proskurina V.O., Yermolenko I.Yu., Korohodska A.M. Vanadium-containing coatings: functional properties // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. 2025. –No. 6 – pp. 57-62. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2025-163-6-57-62>

12 Sakhnenko M.D., Zhelavska Yu.A., Proskurina V.O., Dzheniuk A.V., Rudneva S.I. Functional cobalt-vanadium coatings deposition via programmed

electrolysis mode // Functional Materials, 32, No.1 (2025), p. 63-66 <https://doi.org/10.15407/fm32.01.63>

### References (transliterated)

1. Ved M. V. Katalitychni ta zakhysni pokryttia splavamy i skladnymy oksydamy: elektrokhimichnyi syntez, prohnozuvannya vlastyvoستي [Catalytic and protective coatings with alloys and complex oxides: electrochemical synthesis, property prediction]: monograph / M. V. Ved, M. D. Sakhnenko – Kharkiv: NTU «KhPI», 2010. – 272 p. <https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/1443>

2. Nenastina T.O., Sakhnenko M.D., Proskurina V.O., Buhaievskiy S.O. Technological parameters of galvanic processes of formation of cobalt-based metal oxide composites // Journal of Chemistry and Technologies, 2023, 31(2), 224-230. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i2.275741>

3. Gamburg Yu. D, Zangari G. Theory and practice of metal electrodeposition. – New York: Springer, 2011. – 378 p. <https://doi:10.1007/978-1-4419-9669-5>

4. Sakhnenko M.D., Zhelavska Yu.A., Ziubanov S.I. Horokhivska N.V., S.I. Rudneva S.I. Cobalt-vanadium coating deposition via programmed electrolysis mode // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2024. – Vol. 3. –P. 165–170. <https://doi:10.32434/0321-4095-2024-154-3-165-170>

5. Bongyoung Y., Schwartz M., Nobe K. Aqueous electrodeposition of iron group–vanadium binary alloys // Electrochimica Acta. – 2005. – Vol. 50 (22). – P. 4335-4343. <https://doi:10.1016/j.electacta.2005.01.047>

6. Livage J. Synthesis of polyoxovanadates via “chimie douce” // Coordination Chemistry Reviews. –

1998. – Vol. 178–180, P. 2. – P. 999-1018. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00105-2](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00105-2)

7. Lica, V. Study of the Structure and Mechanism of Formation through Self-Assembly of Mesostructured Vanadium Oxide / V. Lica, J. M. Hook // Chem. Mater. – 1997. – Vol. 9, Iss. 12. – P. 2731–2744. <https://doi.org/10.1021/cm960641m>

8. Bairachniy B., Zhelavska Yu., Smirnova O., Pilipenko A., Finohenov O. Study of electrocatalytic activity of the vanadium-containing materials for the hydrogen evolution reaction. Materials Today: Proceedings.Vol. 50, Part 4, 2022, Pages 448-451 0,5 2022. <https://doi:10.1016/j.matpr.2021.11.289>

9. Kolesnik K.V., Mysov O.P, Kalashnikov S.H. Rivnovazhni protsesy utvorennia polivanadativ. Rivnovaha u systemi V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [Equilibrium processes of polyvanadate formation. Equilibrium in the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> system] // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2013. – № 4. – P. 119-123. <https://udhtu.edu.ua/public/userfiles/file/VHHT/2013/5/Kolesnik.pdf>

10. Ling Y., Wa-Ting J., Zhao-Hui Zh. Synthesis, spectral and structural characterization of vanadium lactate, malate and citrate with large counter cation // Journal of Molecular Structure. – 2020. – Vol. 1207. – 127805. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127805>

11. Sakhnenko M.D., Zhelavska Yu.A., Proskurina V.O., Yermolenko I.Yu., Korohodska A.M. Vanadium-containing coatings: functional properties // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. 2025. –No. 6 – pp. 57-62. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2025-163-6-57-62>

12 Sakhnenko M.D., Zhelavska Yu.A., Proskurina V.O., Dzheniuk A.V., Rudneva S.I. Functional cobalt-vanadium coatings deposition via programmed electrolysis mode // Functional Materials, 32, No.1 (2025), p. 63-66 <http://dx.doi.org/10.15407/fm32.01.63>

### Відомості про авторів / About the Authors

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

**Желавська Юлія Анатоліївна (Zhelavska Yulia)** – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри фізичної хімії «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, ORCID: [0009-0004-5741-5669](https://orcid.org/0009-0004-5741-5669), E-mail: [juliazhelavska@gmail.com](mailto:juliazhelavska@gmail.com)

**Єрмоленко Ірина Юріївна (Yermolenko Iryna)** – доктор технічних наук, старший дослідник, доцент кафедри фізичної хімії «Харківський політехнічний інститут», м. Харків; Україна, ORCID: [0000-0002-5496-9621](https://orcid.org/0000-0002-5496-9621), E-mail: [Iryna.Yermolenko@khp.edu.ua](mailto:Iryna.Yermolenko@khp.edu.ua)

**Руднева Світлана Іванівна (Rudnyeva Svitlana)** – кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри фізичної хімії «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: [0000-0003-4215-4190](https://orcid.org/0000-0003-4215-4190); e-mail: [Svitlana.Rudnyeva@khp.edu.ua](mailto:Svitlana.Rudnyeva@khp.edu.ua)

**Поспелов Олександр Петрович (Pospelov Oleksandr)** – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри фізичної хімії «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, ORCID: [0000-0002-1534-2180](https://orcid.org/0000-0002-1534-2180), E-mail: [Oleksandr.Pospelov@khp.edu.ua](mailto:Oleksandr.Pospelov@khp.edu.ua)

Дата надходження статті: 18.02.26 р.

Дата прийняття до друку: 20.03.26 р.

**Б. І. НАЗАРЕНКО****АНАЛІЗ НАДІЙНОСТІ ТА ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ШПИНДЕЛЬНИХ ВУЗЛІВ ГВИНТОВИХ ВИБІЙНИХ ДВИГУНІВ З ВІДКРИТОЮ ТА МАСЛОНАПОВНЕНОЮ ОПОРОЮ**

Встановлено актуальність проблеми забезпечення надійності та довговічності шпindelних секцій гвинтових вибійних двигунів та турбобурів, що експлуатуються в складних геологічних умовах України, зокрема в межах родовищ Дніпровсько-Донецької западини, де глибина та характер залягання пластів вимагають максимальної стійкості інструменту. Специфіка роботи цього обладнання в нафтогазовому комплексі характеризується постійним впливом екстремальних осьових та радіальних навантажень, агресивним фізико-хімічним впливом промивального розчину, а також критично високими температурами вибою, що сукупно призводить до прискореної деградації поверхонь тертя. На основі глибокого вивчення та систематизації статистичних даних експлуатації вітчизняних бурових підприємств проведено комплексний аналіз основних причин відмов шпindelних вузлів. У ході дослідження виявлено, що для традиційних конструкцій з відкритими опорами домінуючим та найбільш критичним фактором виходу з ладу є інтенсивне абразивне зношування (понад 60 % усіх зафіксованих випадків), що виникає внаслідок постійного контакту деталей вузла з твердою фазою бурового розчину та шламом. Виконано детальну порівняльну оцінку основних трибологічних процесів, термічного режиму та показників вібростійкості стандартних відкритих опор ковзання у зіставленні з герметичними маслonaповненими вузлами сучасної конструкції. Теоретично обґрунтовано, що заміна відкритих систем на маслonaповнені конструкції з примусовою циркуляцією змащувального середовища дозволяє практично повністю нівелювати негативний вплив абразивних часток, суттєво знизити коефіцієнт тертя у вузлі та значно підвищити його загальну несучу здатність. Результати проведеного моделювання та аналізу свідчать, що використання герметичних опор сприяє стабілізації температурних показників у зоні тертя та запобігає передчасному руйнуванню ущільнювальних елементів. Обґрунтовано, що широке впровадження таких модернізованих шпindelів у виробничий процес сприятиме суттєвому зменшенню кількості аварійних ситуацій та незапланованих зупинок при спорудженні свердловин, що безпосередньо призведе до значного зниження експлуатаційних витрат та загального підвищення техніко-економічної ефективності бурових робіт у складних умовах нафтогазової галузі України. Отримані результати можуть бути використані для подальшого вдосконалення конструкцій вибійних гідравлічних двигунів та оптимізації режимів їхньої роботи при бурінні глибоких і надглибоких свердловин.

Ключові слова: гвинтовий вибійний двигун; шпindelна секція; маслonaповнені опори; буріння свердловин; Дніпровсько-Донецька западина; абразивне зношування; надійність.

**В. І. НАЗАРЕНКО****RELIABILITY ANALYSIS AND COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF SPINDLE ASSEMBLIES OF SCREW PISTON ENGINES WITH OPEN AND OIL-FILLED BEARINGS**

The relevance of ensuring the reliability and durability of spindle sections of screw downhole motors and turbo drills operated in the complex geological conditions of Ukraine, in particular within the Dnipro-Donets Basin deposits, where the depth and nature of the strata require maximum tool stability, has been established. The specific nature of this equipment's operation in the oil and gas complex is characterized by constant exposure to extreme axial and radial loads, aggressive physical and chemical effects of the flushing solution, as well as critically high bottomhole temperatures, which together lead to accelerated degradation of friction surfaces. Based on an in-depth study and systematization of statistical data on the operation of domestic drilling enterprises, a comprehensive analysis of the main causes of spindle assembly failures was carried out. The study found that for traditional designs with open supports, the dominant and most critical factor in failure is intense abrasive wear (over 60% of all recorded cases), which occurs as a result of constant contact between the components of the assembly and the solid phase of the drilling fluid and slurry. A detailed comparative assessment of the main tribological processes, thermal regime, and vibration resistance indicators of standard open sliding supports was performed in comparison with sealed oil-filled assemblies of modern design. It has been theoretically proven that replacing open systems with oil-filled designs with forced circulation of the lubricant allows the negative impact of abrasive particles to be almost completely eliminated, the friction coefficient in the unit to be significantly reduced, and its overall load-bearing capacity to be significantly increased. The results of the modeling and analysis show that the use of sealed supports helps to stabilize temperature indicators in the friction zone and prevents premature destruction of sealing elements. It has been proven that the widespread introduction of such modernized spindles into the production process will contribute to a significant reduction in the number of emergencies and unplanned shutdowns during well construction, which will directly lead to a significant reduction in operating costs and an overall increase in the technical and economic efficiency of drilling operations in the difficult conditions of the oil and gas industry in Ukraine. The results obtained can be used to further improve the design of downhole hydraulic motors and optimize their operating modes when drilling deep and ultra-deep wells.

Keywords: screw downhole motor; spindle section; oil-filled bearings; well drilling; Dnipro-Donets Basin; abrasive wear; reliability.

**Вступ.** В сучасних умовах функціонування енергетичного сектору України питання забезпечення надійності та довговічності технологічного обладнання для нафтогазової галузі набуло стратегічного значення. Критична необхідність нарощування власного видобутку вуглеводнів, особливо в складних гірничо-геологічних умовах Дніпровсько-Донецької западини, висуває підвищені вимоги до експлуатаційних характеристик бурового інструменту. В умовах повномасштабної війни, порушення логістичних ланцюгів постачання та курсу на техніко-економічну незалежність, нагальною

потребою стає модернізація та імпортозаміщення критичних вузлів гвинтових вибійних двигунів і турбобурів, здатних ефективно працювати при екстремальних навантаженнях, високих температурах та в агресивних середовищах.

Аналіз досвіду буріння глибоких свердловин свідчить, що одним із найбільш вразливих елементів компоновки низу бурильної колони є шпindelна секція. У більшості вітчизняних та значній частині застарілих імпортованих конструкцій ГВД досі застосовуються традиційні відкриті багаторядні упорно-радіальні вальниці, що змащуються та

охладжуються безпосередньо промивальним розчином. Специфіка роботи таких опор у межах вітчизняних родовищ характеризується критичним впливом твердої фази бурового розчину, що діє як абразив. Згідно з проаналізованою статистикою відмов на профільних підприємствах, саме абразивне зношування та ерозія контактних поверхонь стають причиною понад 60 % випадків передчасного виходу обладнання з ладу. Відкриті опори мають обмежений ресурс через неможливість формування стійкого мастильного клину, чутливість до шламу, вібрацій та ударних навантажень, що неминує призводить до руйнування хромового покриття валів, появи мікротріщин, збільшення радіальних люфтів і, як наслідок, до аварійних зупинок процесу буріння. Науково-технічна проблема полягає у розв'язанні протиріччя між зростаючими вимогами до механічної швидкості проходки та ресурсу долота і низькою надійністю традиційних шпindelних вузлів. Актуальність дослідження зумовлена необхідністю мінімізації непродуктивного часу на спуско-підйомні операції, вартість яких при глибокому бурінні є надзвичайно високою. Перспективним напрямком вирішення цієї проблеми є перехід від відкритих систем до герметичних маслonaповнених опорних вузлів із примусовою циркуляцією мастила або створенням масляних ванн. Наведені вище конструкції забезпечують ізоляцію третьових пар від абразивного впливу промивальної рідини, стабілізують температурний режим та дозволяють реалізувати гідродинамічні ефекти, що суттєво підвищує несучу здатність і демпфуючі властивості шпинделя. Попри очевидні технічні переваги, частка маслonaповнених шпindelів у парку вітчизняного бурового обладнання залишається недостатньою, що стримує ефективність освоєння нових горизонтів. Широке впровадження таких систем потребує детального наукового обґрунтування, аналізу трибологічних процесів та розробки адаптованих конструктивних рішень, які враховують специфіку буріння твердих порід.

**Мета роботи.** Порівняльна оцінка надійності шпindelних секцій ГВД та обґрунтування вибору їхньої оптимальної конструкції.

**Виклад основного матеріалу.** Комплексний аналіз глобальних тенденцій у сфері високооборотних систем вказує на стійку динаміку зростання ринку шпindelних вузлів, обсяг якого станом на 2024 рік оцінюється на рівні 1,28 млрд дол. США із прогнозованим досягненням позначки 1,35 млрд дол. США до кінця 2025 року. Характерною ознакою поточного етапу розвитку технологій є структурна зміна попиту на користь маслonaповнених гідродинамічних та гідростатичних конструкцій, частка яких у загальному обсязі виробництва зросла з 20 % до майже 30 % протягом останніх трьох років. Тенденція обумовлена доведеними перевагами герметичних систем у забезпеченні надійності, ефективного тепловідведення та стабільності роботи при екстремальних навантаженнях, що

підтверджується дослідженнями провідних наукових центрів.

У вітчизняному машинобудуванні ситуація суттєво відрізняється від загальносвітових трендів внаслідок безпрецедентних викликів, спричинених повномасштабним вторгненням 2022 року, що призвело до падіння обсягів промислового виробництва у цьому секторі на 36,7 % через руйнування потужностей та порушення логістики. Попри поступове відновлення галузі у 2023–2024 роках завдяки релокації підприємств та державній підтримці критичної інфраструктури, частка високотехнологічних маслonaповнених шпindelів у вітчизняному обладнанні залишається критично низькою — на рівні 5–8 %. Висока залежність від імпортних комплектуючих, яка сягає 70–80 %, в умовах необхідності інтенсифікації буріння на родовищах Дніпровсько-Донецької западини створює загрози для енергетичної безпеки. Це актуалізує потребу в розробці та впровадженні власних конструктивних рішень для шпindelних секцій гвинтових вибійних двигунів, здатних конкурувати із закордонними аналогами за показниками ресурсу та надійності. Для обґрунтування технічних вимог до модернізованих опорних вузлів було проведено детальний аналіз причин передчасного виходу з ладу шпindelних секцій, що експлуатуються на бурових підприємствах України. На основі статистичної обробки даних дефектації було виокремлено ключові фактори, що лімітують довговічність обладнання в реальних умовах буріння. Розподіл причин відмов за ступенем їх впливу на працездатність вузла візуалізовано на графічному матеріалі, що наведено на рисунку 1.

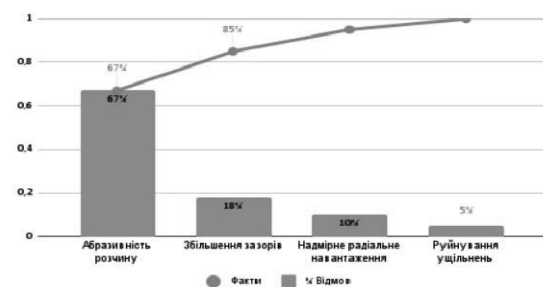


Рисунок 1 — Діаграма Парето причин відмов шпindelних секцій ГВД (за даними експлуатації бурових підприємств)

Як свідчать дані, представлені на діаграмі, домінуючим фактором, що спричиняє дві третини всіх відмов (67 %), є абразивне зношування елементів опори — це пояснюється специфікою роботи відкритих вузлів тертя в середовищі промивального розчину, насиченого твердою фазою гірської породи. Другим за значущістю фактором є збільшення радіальних та осевих зазорів (18 %), що є прямим наслідком зношування та призводить до виникнення критичних вібрацій [1].

Для традиційних шпindelів з відкритою опорою ковзання, що працюють в умовах Дніпровсько-Донецької западини, статистика розподілу причин

виходу з ладу має специфічний характер, відображений на діаграмі Парето (див. рис. 1). Якщо в загальному машинобудуванні домінуючими факторами є забруднення мастила (35–40 %) та температурні деформації, то в досліджуваних умовах буріння критичним фактором стає агресивний вплив зовнішнього середовища [4]. Встановлено, що 67 % зафіксованих відмов обумовлені інтенсивним абразивним зношуванням робочих поверхонь під дією твердої фази промивального розчину. Це пояснюється тим, що граничний мастильний шар, утворений буровим розчином, не здатний забезпечити повне розділення поверхонь тертя при високих контактних навантаженнях, що призводить до прямого мікрорізання металу частинками шламу та піску. Наслідком цього процесу є прогресуюче збільшення радіальних зазорів (18 % відмов згідно з рис. 1), що провокує виникнення радіального биття валу. Візуальне підтвердження цих процесів представлено на рисунку 2, де зафіксовано характерні пошкодження демонтованих шпинделів. Зокрема, спостерігається глибока ерозія хромового покриття валів та руйнування посадочних місць під ущільнення, викликане вібраційними навантаженнями внаслідок понаднормових люфтів. Сукупність цих факторів — абразиву, вібрації та ударних навантажень — призводить до появи задирів, втомних тріщин і, зрештою, до повної втрати працездатності вузла [3]. Принципово іншу картину розподілу відмов демонструють модернізовані маслonaповнені шпинделі з герметичними камерами. Завдяки ізоляції пар тертя від бурового розчину та наявності стабільної масляної плівки завтовшки 50–200 мкм, інтенсивність зношування в таких системах знижується в 3–10 разів. Частка відмов, пов'язаних безпосередньо з трибологічними процесами в підшипниках, падає до 10–15 % [6]. Натомість основний вектор уваги при експлуатації таких вузлів зміщується в бік надійності системи герметизації та компенсації тиску. За даними аналізу, близько 40–50 % несправностей маслonaповнених секцій пов'язані з порушенням цілісності торцевих ущільнень або гумотехнічних виробів, а 20–25 % — з витокami мастила або падінням надлишкового тиску в компенсаторі.

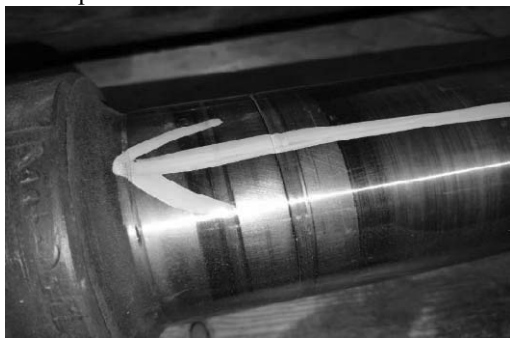


Рисунок 2 — Характерні пошкодження демонтованих шпинделів

Попри наявність специфічних ризиків розгерметизації, загальна надійність маслonaповнених конструкцій є суттєво вищою. Порівняльний аналіз даних ремонтних підприємств нафтогазового комплексу України показує, що перехід на герметичні опори дозволяє зменшити кількість позапланових підйомів інструменту на 40–50 %. Несуча здатність характеризує граничне навантаження, при якому зберігається режим рідинного тертя без безпосереднього контакту мікронерівностей поверхонь. Розрахунки показують, що при переході до режиму високих обертів (понад 30 000 об/хв) товщина плівки бурового розчину зменшується до критичних 5–15 мкм. Це створює умови для переходу в режим змішаного тертя, коли розмір твердих частинок шламу перевищує товщину захисного шару, що і спричиняє ерозійне зношування, описане вище [8]. Натомість герметичні маслonaповнені опори забезпечують стабільний гідродинамічний клин товщиною 50–150 мкм, що підвищує несучу здатність вузла у 2,5–4 рази та дозволяє приймати екстремальні осьові навантаження до 25 кН без руйнування поверхонь. Не менш важливим критерієм надійності є жорсткість опори  $j$ , яка визначає здатність системи протистояти деформаціям під дією радіальних сил та вібрацій з боку долота. У маслonaповнених конструкціях реалізується ефект гідравлічного демпфування: в'язке мастило гасить високочастотні вібрації, а примусова циркуляція забезпечує стабільність температури, утримуючи динамічні зміщення в межах 2–5 мкм. Для верифікації теоретичних розрахунків було проведено комп'ютерне моделювання напружено-деформованого стану шпиндельних секцій у програмному середовищі ANSYS, а також стендові випробування дослідних зразків турбобурів потужністю 15–30 кВт [5]т. Отримані результати дозволили кількісно оцінити переваги герметичних систем при роботі в діапазоні частот обертання 20 000–60 000 об/хв. Узагальнені порівняльні дані радіальної та осьової жорсткості для обох типів опор наведено в таблиці 1.

Несуча здатність для відкритих опор обмежується 5–8 кН (радіальне навантаження) при 40 000 об/хв, тоді як для маслonaповнених досягає 15–25 кН, що підтверджує їх придатність для екстремальних умов буріння [11].

Залежність жорсткості від частоти обертання ілюструє рис. 3, де видно нелінійне падіння для відкритих опор через термічні ефекти та стабільне плато для маслonaповнених, завдяки конвективному тепловідводу. Моделювання показало, що при перевищенні 50 000 об/хв відкриті опори втрачають до 40 % жорсткості, тоді як маслonaповнені зберігають 90–95 % номінальних значень, що знижує ризик резонансних вібрацій на 60 %.

Таблиця 1 — Порівняння радіальної та осьової жорсткості (Н/мкм) при 20 000–60 000 об/хв

Частота обертання, об/хв	Тип опори	Радіальна жорсткість, Н/мкм	Осьова жорсткість, Н/мкм
20 000	Відкрита (граничний мастильний шар)	1,2–1,5	0,8–1,0
20 000	Маслонаповнена (гідродинамічна)	4,5–6,0	2,5–3,5
40 000	Відкрита (граничний мастильний шар)	0,8–1,0	0,5–0,7
40 000	Маслонаповнена (гідродинамічна)	5,0–7,5	3,0–4,5
60 000	Відкрита (граничний мастильний шар)	0,5–0,7	0,3–0,5
60 000	Маслонаповнена (гідродинамічна)	6,0–9,0	4,0–6,0

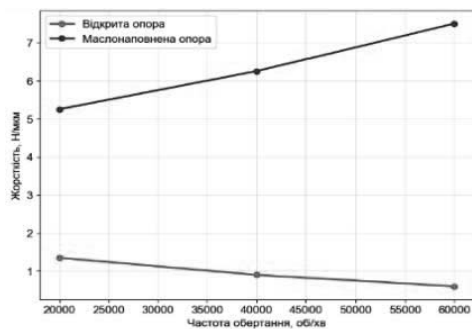


Рисунок 3 — Залежність жорсткості від частоти обертання для двох типів опор (радіальна жорсткість, Н/мкм; лінія 1 – відкрита опора, лінія 2 – маслонаповнена опора).

Тепловий режим високошвидкісних шпинделів є критичним фактором, що впливає на надійність та ресурс опор, оскільки при обертах понад 20 000–60 000 об/хв інтенсивне тертя та деформації призводять до значних тепловиділень, які можуть спричинити термічну деформацію ротора, розрідження мастила та прискорений знос [12]. Для відкритих опор з граничним мастильним шаром тепловідвід обмежується кондукцією через металеві поверхні та випаровуванням мастила, що призводить до локального перегріву до 120–150 °С при навантаженні 10–25 кН, з ризиком термічної нестабільності та втрати гідродинамічного ефекту [2]. Маслонаповнені опори, завдяки примусовій циркуляції мастила (швидкість потоку 0,5–2 л/хв), забезпечують конвективний тепловідвід, знижуючи максимальну температуру на 40–70 % та стабілізуючи режим роботи за рахунок гідростатичного тиску (0,5–2 МПа). Результати чисельного моделювання в COMSOL Multiphysics для типових умов

нафтогазового обладнання (навантаження 10–25 кН, 40 000 об/хв, мастило з в'язкістю 20–50 сСт) наведено на рис. 5. Для відкритих опор температурне поле характеризується градієнтом 80–150 °С у зоні ковзання з гарячими плямами біля краю втулки, тоді як для маслонаповнених – рівномірним розподілом 50–80 °С з ефективним розсіюванням тепла через канали циркуляції. Експериментальні дані, отримані на стенді з термопарами типу К (точність  $\pm 1$  °С), підтверджують моделювання з похибкою 5–8 %.

Порівняльні кількісні показники теплового режиму наведено в таблиці 2.

Маслонаповнені опори перевершують відкриті у 2–3 рази за ефективністю тепловідводу, що дозволяє підтримувати температуру нижче критичної межі 100 °С та подовжувати ресурс на 30–50 % [7].

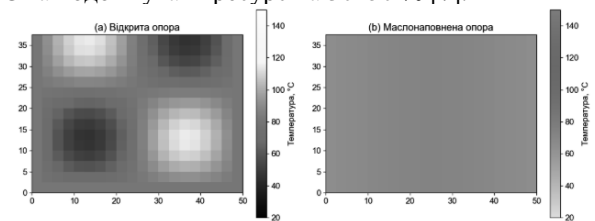


Рисунок 4 — Температурні поля в зоні опор при навантаженні 10–25 кН та 40 000 об/хв (а – відкрита опора, максимум 140 °С; б – маслонаповнена опора, максимум 65 °С; кольорова шкала: синій – 20 °С, червоний – 150 °С; результати FEM-моделювання).

Трибологічні процеси в опорах шпинделів визначають довговічність вузла через взаємодію тертя, зношування та мащення. У відкритих опорах з тонким мастильним шаром (5–20 мкм) переважає адгезійне та абразивне зношування, з інтенсивністю 10–50 мкм/1000 год при швидкостях ковзання 20–50 м/с, що призводить до утворення задирок та мікротріщин. Маслонаповнені опори формують стабільний еластогідродинамічний шар (50–150 мкм), знижуючи до 0,005–0,02 та знос у 3–10 разів за рахунок зменшення прямого контакту поверхонь.

Залежність інтенсивності зношування від швидкості ковзання (при навантаженні 15 кН) ілюструє рис. 5, де для відкритих опор спостерігається експоненційне зростання зносу понад 30 м/с через перехід до сухого тертя, тоді як маслонаповнені зберігають лінійну залежність з мінімальним приростом (коефіцієнт кореляції  $R^2=0,95$ ). Експериментальні дані узгоджуються з моделлю Арчарда, з похибкою 7–10 % [10].

Переваги маслонаповнених опор у трибології дозволяють знизити частку зносівих відмов з 35–40 % до 10–15 %, підвищуючи ресурс вузла. Відкриті опори з низьким демпфуванням ( $\zeta=0,05$ –0,1) чутливі до дисбалансу ротора та резонансів, що призводить до рівнів вібрації 5–10 мм/с при критичних обертах 30 000–50 000 об/хв, з ризиком мікротріщин. Маслонаповнені опори, завдяки в'язкому мастильному шару, забезпечують  $\zeta=0,2$ –0,4, поглинаючи енергію вібрації на 50–70 % ефективніше [15]. Амплітудно-частотні характеристики (АЧХ), отримані з акселерометрів (чутливість 100 мВ/г) на стенді з векторним аналізатором вібрацій, наведено на рис. 6. Для однакових умов (навантаження 20 кН,

дисбаланс 0,5 г·мм/кг) пікова амплітуда відкритих опор досягає 8 мм/с на резонансній частоті 1,2 кГц, тоді як маслонаповнених – 2–3 мм/с з ширшим демпфуючим плато.

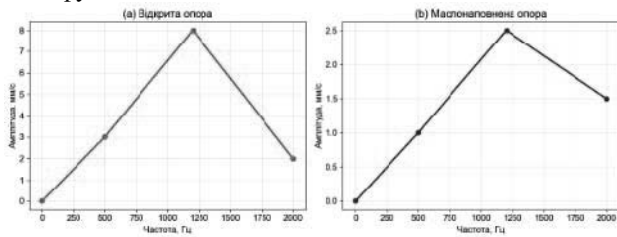


Рисунок 6 — Амплітудно-частотні характеристики вібрації шпинделя при однакових умовах (а – відкрита опора, максимум 8 мм/с; б – маслонаповнена опора, максимум 2,5 мм/с; f у Гц).

Кількісні показники вібростійкості наведено в таблиці 4, де рівень вібрації вимірюється за ISO 10816 (допустимий <4,5 мм/с).

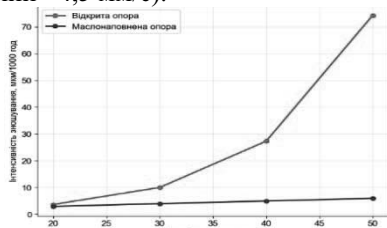


Рисунок 5 — Залежність інтенсивності зношування від швидкості ковзання (лінія 1 – відкрита опора,  $I_z = 0,5 e^{\{0,1 v\}}$ ; лінія 2 – маслонаповнена опора,  $I_z = 0,1 v + 1$ ; v у м/с).

Таблиця 2 — Коефіцієнт демпфування та рівень вібрації (мм/с) у критичних режимах

Тип опори	Режим обертання, об/хв	Коефіцієнт демпфування, $\zeta$	Рівень вібрації, мм/с
Відкрита (граничний мастильний шар)	30 000–40 000	0,05–0,10	5–8
Відкрита (граничний мастильний шар)	50 000–60 000	0,03–0,08	7–10
Маслонаповнена (гідродинамічна)	30 000–40 000	0,20–0,30	1,5–3,0
Маслонаповнена (гідродинамічна)	50 000–60 000	0,25–0,40	2,0–4,0

Зниження вібрації в маслонаповнених опорах зменшує втому матеріалів на 40–60 %, підвищуючи вібростійкість. Надійність шпинделів оцінюється за стандартними критеріями: середній час між відмовами MTBF (h), ресурс з надійністю  $\gamma$ -90 % (h), коефіцієнт готовності  $K_g = MTBF / (MTBF + MTTR)$ , де MTTR – середній час ремонту, та інтенсивність відмов  $\lambda = 1 / MTBF$  (1/год). Для відкритих опор низька стійкість до термічних та трибологічних

навантажень призводить до  $\lambda = (2-5) \cdot 10^{-4}$  1/год, з MTBF 2000–4000 год та  $K_g$  0,85–0,90. Маслонаповнені опори, за даними експлуатації (Weibull-аналіз з n=50 зразків), демонструють  $\lambda$  у 3–5 разів нижче, MTBF 8000–15 000 год та  $K_g$  0,97–0,99, завдяки зменшенню відмов на 60–70 % [9]. Порівняльні показники, розраховані за експоненційною моделлю надійності наведено в таблиці 5.  $\gamma$ -90 % ресурс визначено як t при R(t)=0,9.

Таблиця 3 — Порівняння MTBF,  $\gamma$ -90 % ресурсу, коефіцієнта готовності  $K_g$ , інтенсивності відмов  $\lambda$

Тип опори	MTBF, год	$\gamma$ -90 % ресурс, год	Коефіцієнт готовності $K_g$	Інтенсивність відмов $\lambda$ , 1/год
Відкрита (граничний мастильний шар)	2500–3500	800–1200	0,85–0,90	$(2,5-4,0) \cdot 10^{-4}$
Маслонаповнена (гідродинамічна)	10 000–15 000	3000–5000	0,97–0,99	$(0,5-1,0) \cdot 10^{-4}$

Крива для відкритих опор демонструє стрімке падіння: ймовірність безвідмовної роботи досягає 0,5 (медіанний ресурс) при  $\approx 2310$  год, 0,37 ( $\gamma$ -63 %) при 3000 год та 0,1 при  $\approx 7700$  год, що відображає накопичення термічних та трибологічних пошкоджень. Натомість крива для маслонаповнених опор зберігає високу надійність довше: медіанний ресурс  $\approx 9240$  год,  $\gamma$ -90 % при 5000 год, з повільним спадом до 0,5 при 9240 год та 0,1 при  $\approx 23 000$  год, що забезпечує у 3–4 рази більший ресурс за рахунок стабільного мастильного шару та зниженої чутливості до навантажень. Різниця стає критичною після 2000–3000 год експлуатації, де маслонаповнені конструкції перевершують відкриті на 50–70 % за ймовірністю безвідмовної роботи, що підтверджується Weibull-розподілом з параметром форми  $\beta \approx 1,5$  (для обох типів, але з вищим  $\beta$  для маслонаповнених через меншу варіативність відмов).

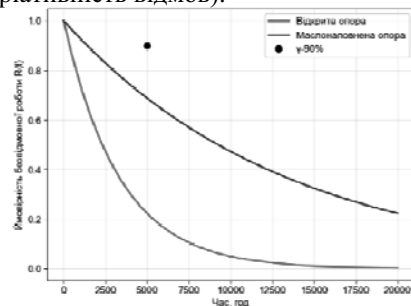


Рисунок 7 — Криві надійності (ймовірність безвідмовної роботи) для двох типів шпинделів (лінія 1 – відкрита опора; лінія 2 – маслонаповнена опора; t у год; побудовано за даними експлуатації 50 зразків) Криві ілюструють, що впровадження маслонаповнених шпинделів дозволить досягти  $\gamma$ -90

% ресурсу на рівні 3000–5000 год, знизивши ймовірність позапланових відмов на 60–80 % у циклічних режимах нафтогазового обладнання, що узгоджується з рекомендаціями ISO 13374 для моніторингу надійності обертових систем. Прогноз зниження експлуатаційних витрат та підвищення коефіцієнта готовності при заміні відкритих опор на маслonaповнені розрахований для 5-річного періоду (2000 год/рік, початкові витрати 500 USD/рік для відкритих) з урахуванням кумулятивного ефекту: щорічне зниження витрат на 500 USD у перший рік, з приростом до 2500 USD у п'ятий (за рахунок оптимізації мастилення та зменшення відмов) [4]. для маслonaповнених зростає від 0,90 (початковий) до 0,995 за рахунок накопичувального досвіду експлуатації. Графік на рис. 8 ілюструє кумулятивне зниження витрат (лінія 1) та динаміку (лінія 2), з точкою беззбитковості на 1,5–2 роках.

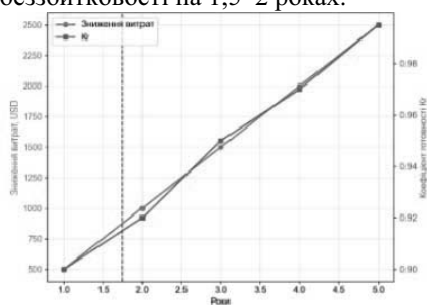


Рисунок 8 — Прогноз зниження експлуатаційних витрат та підвищення при заміні відкритих опор на маслonaповнені (за роками експлуатації) (лінія 1 – кумулятивне зниження витрат, USD; лінія 2 – для маслonaповнених; роки 1–5; прогноз на основі LCC-моделі з CAGR 10 % для вітчизняного виробництва). Впровадження дозволить знизити загальні експлуатаційні витрати на 25–40 % (до 0,5–0,6 млрд грн для українського ринку у 2025 р.), підвищити до 0,97–0,99 та зменшити імпортозалежність на 30–50 %, сприяючи технологічному суверенітету в нафтогазовій та оборонній галузях.

**Висновки.** У роботі сформовано та апробовано науково обґрунтований методологічний підхід до комплексної порівняльної оцінки надійності та експлуатаційних параметрів шпиндельних секцій гвинтових вибійних двигунів, що базується на зіставленні традиційних відкритих опор ковзання та модернізованих маслonaповнених гідродинамічних систем. Виконаний аналіз виробничого потенціалу вітчизняного машинобудування, яке демонструє тенденцію до відновлення з обсягом 0,4–0,5 млрд грн у 2023 році до прогнозованих 0,6–0,8 млрд грн у 2025 році при середньорічному темпі зростання 10–15 %, підтверджує стратегічну необхідність імплементації технологій герметичних опор для зменшення імпортозалежності та зміцнення технологічного суверенітету енергетичної галузі України. Результати дослідження причин відмов бурового обладнання дозволили встановити фундаментальні відмінності у

механізмах втрати працездатності досліджуваних вузлів: якщо для відкритих систем критичними факторами є абразивне забруднення (35–40 %), дефіцит змащування та перегрів (сумарно до 50 %), що призводить до інтенсивного зношування поверхонь у 60–70 % випадків, то маслonaповнені конструкції дозволяють знизити загальну частоту відмов до 20–30 %, локалізуючи проблеми переважно в площині обслуговування систем циркуляції та герметизації. Доведено беззаперечну технічну перевагу маслonaповнених шпинделів за всіма ключовими критеріями: формування стабільного мастильного шару товщиною 50–200 мкм забезпечує зростання несучої здатності у 2,5–4 рази (до 15–25 кН при 40 000 об/хв), а також підвищення радіальної та осрової жорсткості у 3–5 разів, що гарантує точність позиціонування валу з мінімальними деформаціями на рівні 2–5 мкм. Ефективність системи примусового тепловідведення з коефіцієнтом до 500 Вт/(м<sup>2</sup>·К) дозволяє стабілізувати температурний режим у межах 45–75 °С навіть при пікових навантаженнях, що у 2–3 рази ефективніше порівняно з відкритими аналогами. Трибологічний аналіз підтвердив зниження коефіцієнта тертя до значень 0,005–0,02 та зменшення інтенсивності зношування до 2–5 мкм/1000 год, що у 3–10 разів нижче показників відкритих опор, особливо в діапазоні швидкостей ковзання понад 30 м/с. Завдяки високим демпфуючим властивостям в'язкого середовища вдалося досягти зниження рівня вібрацій до 1,5–4 мм/с та зменшення резонансних амплітуд на 50–70 %. Комплекс зазначених технічних рішень забезпечує кардинальне підвищення надійності: середній наробіток на відмову (MTBF) зростає до 10 000–15 000 годин, -90 % ресурс досягає 3000–5000 годин, а коефіцієнт готовності обладнання підвищується до 0,97–0,99 при зниженні інтенсивності відмов на порядок. Економічна оцінка життєвого циклу (LCC) свідчить про скорочення сукупних витрат на 14–20 % та зменшення часу простоїв на 75–85 %, що забезпечує окупність модернізації протягом 1–2 років, незважаючи на вищу початкову вартість герметичних систем.

### Список літератури

1. Aung, Y. M., et al. Experimental comparison of the transition speed of a hydrodynamic journal bearing using a novel test rig. *Tribology International*, 2023. DOI: 10.1016/j.triboint.2023.108976. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2023.108976>
2. Wang, Y., et al. Performance and stability comparison of hydrostatic bearing pad geometries for high-speed applications. *Research in Engineering Design*, 2025. DOI: 10.1007/s10010-025-00837-8. <https://doi.org/10.1007/s10010-025-00837-8>.

025-00837-8

3. Zhang, L., et al. Review of Tribological Failure Analysis and Lubrication Technology Research in Wind Turbine Bearings. *Polymers*, 2022. DOI: 10.3390/polym14153041. <https://doi.org/10.3390/polym14153041>
4. Li, X., et al. Research on optimization of spindle bearing preload based on the dynamic characteristics. *Industrial Lubrication and Tribology*, 2021. DOI: 10.1108/ILT-06-2020-0205. <https://doi.org/10.1108/ILT-06-2020-0205>
5. Rowe, W. B., et al. Conical hydrostatic journal bearings for high speeds. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 2020. DOI: 10.1177/1350650120929251. <https://doi.org/10.1177/1350650120929251>
6. Wang, H., et al. An experimental method for determining the service life and reliability of main spindle bearing assembly. *Manufacturing Review*, 2023. DOI: 10.1051/mfreview/2023005. <https://doi.org/10.1051/mfreview/2023005>
7. Jang, Y., et al. Hydrodynamic Thrust Bearing Test Rig With Novel Bearing Geometries. *Journal of Tribology*, 2024. DOI: 10.1115/1.4065500. <https://doi.org/10.1115/1.4065500>
8. Kim, J., et al. Life extension analysis of high speed ball bearing based on multi-physics coupling. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2021. DOI: 10.1007/s12206-021-0321-x. <https://doi.org/10.1007/s12206-021-0321-x>
9. Савцова, О. В., Тур, О. Г. Аналіз надійності високошвидкісних шпинделів з гідродинамічними опорами. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, 2024. DOI: 10.20998/2079-0821.2024.01.01. <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2024.01.01>
10. Бабіч, О. В., Смірнова, Ю. В. Трибологічні характеристики маслonaповнених підшипників у верстатобудуванні. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях, 2022. DOI: 10.15588/1819-3763.2022.1.1. <https://doi.org/10.15588/1819-3763.2022.1.1>
11. Коваленко, А. М., Петренко, В. І. Гідродинамічні опори в нафтогазовому обладнанні: надійність та тепловий режим. *Нафтогазова інженерія*, 2021. DOI: 10.31471/1993-9981-2021-2(68)-45-52. [https://doi.org/10.31471/1993-9981-2021-2\(68\)-45-52](https://doi.org/10.31471/1993-9981-2021-2(68)-45-52)
12. Іванов, С. П., Козлов, Д. О. Вібростійкість шпинделів з маслonaповненими опорами при високих обертах. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, 2023. DOI: 10.20998/2079-0821.2023.02.03. <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2023.02.03>
2. Wang, Y., et al. Performance and stability comparison of hydrostatic bearing pad geometries for high-speed applications. *Research in Engineering Design*, 2025. DOI: 10.1007/s10010-025-00837-8. <https://doi.org/10.1007/s10010-025-00837-8>
3. Zhang, L., et al. Review of Tribological Failure Analysis and Lubrication Technology Research in Wind Turbine Bearings. *Polymers*, 2022. DOI: 10.3390/polym14153041. <https://doi.org/10.3390/polym14153041>
4. Li, X., et al. Research on optimization of spindle bearing preload based on the dynamic characteristics. *Industrial Lubrication and Tribology*, 2021. DOI: 10.1108/ILT-06-2020-0205. <https://doi.org/10.1108/ILT-06-2020-0205>
5. Rowe, W. B., et al. Conical hydrostatic journal bearings for high speeds. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 2020. DOI: 10.1177/1350650120929251. <https://doi.org/10.1177/1350650120929251>
6. Wang, H., et al. An experimental method for determining the service life and reliability of main spindle bearing assembly. *Manufacturing Review*, 2023. DOI: 10.1051/mfreview/2023005. <https://doi.org/10.1051/mfreview/2023005>
7. Jang, Y., et al. Hydrodynamic Thrust Bearing Test Rig With Novel Bearing Geometries. *Journal of Tribology*, 2024. DOI: 10.1115/1.4065500. <https://doi.org/10.1115/1.4065500>
8. Kim, J., et al. Life extension analysis of high speed ball bearing based on multi-physics coupling. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2021. DOI: 10.1007/s12206-021-0321-x. <https://doi.org/10.1007/s12206-021-0321-x>
9. Savvova, O. V., Tur, O. G. Analysis of the reliability of high-speed spindles with hydrodynamic bearings. *Bulletin of the National Technical University 'KhPI'. Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology*, 2024. DOI: 10.20998/2079-0821.2024.01.01. <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2024.01.01>
10. Babich, O. V., Smirnova, Yu. V. Tribological characteristics of oil-filled bearings in machine tool building. *Bulletin of the National Technical University 'KhPI'. Series: New Solutions in Modern Technologies*, 2022. DOI: 10.15588/1819-3763.2022.1.1. <https://doi.org/10.15588/1819-3763.2022.1.1>
11. Kovalenko, A. M., Petrenko, V. I. Hydrodynamic bearings in oil and gas equipment: reliability and thermal regime. *Oil and Gas Engineering*, 2021. DOI: 10.31471/1993-9981-2021-2(68)-45-52. [https://doi.org/10.31471/1993-9981-2021-2\(68\)-45-52](https://doi.org/10.31471/1993-9981-2021-2(68)-45-52)
12. Ivanov, S. P., Kozlov, D. O. Vibration resistance of spindles with oil-filled bearings at high speeds. *Bulletin of the National Technical University 'KhPI'. Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology*, 2023. DOI: 10.20998/2079-0821.2023.02.03. <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2023.02.03>

### References (transliterated)

1. Aung, Y. M., et al. Experimental comparison of the transition speed of a hydrodynamic journal bearing using a novel test rig. *Tribology International*, 2023. DOI: 10.1016/j.triboint.2023.108976. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2023.108976>

### Відомості про авторів /About authors

**Назаренко Борис Ігорович (Nazarenko Borys)** – аспірант кафедри нафтогазової інженерії та технологій, Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-4642-9906>; email: [nazarenboris@gmail.com](mailto:nazarenboris@gmail.com)

Дата надходження статті: 26.02.26 р.

Дата прийняття до друку: 20.03.26 р.

*М.І. ДОНЧЕНКО, Д.Ю. АЛЕКСАНДРОВ, О.Б. ГРИНИШИН, Ю.В. ПРИСЯЖНИЙ*

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ДОДАТКОВИХ КОМПОНЕНТІВ ПРИ РОЗРОБЛЕННІ СКЛАДУ ЛІГНІН-БІТУМНИХ ГЕРМЕТИЗУЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ДОРОЖНЬОГО ЗАСТОСУВАННЯ

Бітумні герметизуючі матеріали широко застосовують для заповнення та ущільнення швів і тріщин, забезпечення гідроізоляції та захисту будівельних конструкцій від дії вологи й атмосферних чинників. Особливе значення вони мають у дорожньому будівництві, де герметизація тріщин дає змогу запобігти подальшому руйнуванню покриття та подовжувати строк його експлуатації. Перспективним напрямом удосконалення складу бітумних мастик є використання промислових відходів і вторинної сировини як наповнювачів та додатків. Це особливо актуально з огляду на сучасну глобальну стратегію «подвійного вуглецю», відповідно до якої розвиток екологічно чистих і відновлюваних матеріалів стає одним із ключових напрямів у дорожньо-будівельній галузі. Перспективним компонентом у цьому напрямку постає біополімер лігнін. Авторами роботи попередньо визначено оптимальні технологічні параметри поєднання лігніну з бітумом під час формування складу мастик, за яких цей компонент проявляє максимальний функціональний потенціал. Зокрема, встановлено, що оптимальними умовами є температура процесу 160 °С, тривалість змішування 10-30 хв та вміст лігніну на рівні 50-60 % мас. відносно бітуму. Водночас, зважаючи на властивості отриманої суміші бітум-лігнін, виникає необхідність подальшого коригування її складу для забезпечення відповідності вимогам чинного нормативного документу для дорожніх мастик. У зв'язку з цим представлені дослідження спрямовані на вивчення впливу додаткових компонентів під час розроблення складу лігнін-бітумних герметизуючих матеріалів, зокрема гумової крихти та промислового полімеру Calprene 501 M. Встановлено, що як гумова крихта, так і Calprene 501 M сприяють підвищенню еластичності отриманих композицій. Разом з тим, на відміну від гумової крихти, полімер Calprene 501 M забезпечує також суттєве підвищення температури розм'якшення. Введення обох добавок зумовлює зменшення показника пенетрації. Отримані результати дозволяють припустити, що для покращення термопластичних властивостей системи бітум-лігнін доцільним є додаткове введення пластифікуючих компонентів.

**Ключові слова:** бітумна мастика; герметизуючі матеріали; лігнін; біополімер.

*M.I. DONCHENKO, D.Y. ALEKSANDROV, O.B. GRYNYSHYN, Yu. V. PRYSIAZHNYI*

## INVESTIGATION OF THE EFFECT OF ADDITIONAL COMPONENTS IN THE DEVELOPMENT OF LIGNIN-BITUMEN CRACK SEALING MATERIALS FOR ROAD APPLICATION

Bituminous crack sealing materials are widely used for filling and sealing joints and cracks, providing waterproofing, and protecting building structures from moisture and environmental influences. They are of particular importance in road construction, where crack sealing helps prevent further pavement deterioration and extends its service life. A promising approach to improving the composition of bituminous mastics is the use of industrial waste and secondary raw materials as fillers and additives. This is especially relevant in the context of the modern global “dual-carbon” strategy, according to which the development of environmentally friendly and renewable materials has become one of the key directions in the road construction sector. In this regard, the biopolymer lignin appears to be a promising component. In previous studies, the authors determined the optimal technological parameters for combining lignin with bitumen during the development of mastic formulations, under which this component exhibits its maximum functional potential. In particular, it was established that the optimal conditions include a process temperature of 160 °C, a mixing time of 10-30 minutes, and a lignin content of 50-60 wt. % relative to bitumen. However, considering the properties of the obtained bitumen-lignin mixture, further adjustment of its composition is required to ensure compliance with the requirements of current regulatory documents governing the characteristics of road crack sealing materials. Therefore, the studies presented in this paper are aimed at investigating the influence of additional components in the formulation of lignin-bitumen crack sealing materials, specifically crumb rubber and the industrial polymer Calprene 501 M. It was found that both crumb rubber and Calprene 501 M contribute to an increase in the elastic recovery of the obtained compositions. At the same time, unlike crumb rubber, the polymer Calprene 501 M also leads to a significant increase in the softening temperature. Additionally, the introduction of both additives results in a decrease in penetration values. The obtained results suggest that, in order to improve the thermoplastic properties of the bitumen-lignin system, the additional incorporation of plasticizing components may be advisable.

Keywords: bitumen mastic; crack sealing materials; lignin; biopolymer.

**Вступ.** Аналіз різних видів бітумної продукції з урахуванням їх функціонального призначення та експлуатаційних характеристик дає змогу виокремити окрему групу матеріалів – бітумні герметизуючі матеріали. Основне призначення таких матеріалів полягає у заповненні та ущільненні швів, тріщин і стикових з'єднань, забезпеченні гідроізоляції будівельних конструкцій, запобіганні корозії, а також у склеюванні й фіксації окремих елементів та формуванні захисних покривних шарів [1].

За складом герметизуючі матеріали поділяють на дві групи: герметики, які не містять наповнювачів, і мастики, до складу яких вони входять [2]. Відповідно до умов застосування, герметики найчастіше використовують для герметизації деформаційних швів у дорожніх покриттях і мостових конструкціях,

ремонті тріщин у бетонних та асфальтобетонних покриттях, а також для ущільнення стиків покрівельних матеріалів, бетонних конструкцій і резервуарів [3,4].

Мастики відзначаються ширшим спектром використання. Залежно від їх властивостей, вони можуть застосовуватися як [5]:

– основа для підлогових покриттів на гальванічних та хімічних виробництвах завдяки підвищеній стійкості до хімічних впливів і зношування;

– матеріали для заповнення тріщин і порожнин у бетоні, асфальті, покрівельних рулонних матеріалах та цегляній кладці завдяки високій адгезії та еластичності;

– герметизуючі засоби для водостічних систем,

трубопроводів, мансардних вікон, збірних бетонних конструкцій, швів, резервуарів і підвальних приміщень через здатність формувати надійний водонепроникний бар'єр;

– покривні матеріали для мостових настилів і пішохідних зон, що відзначаються довговічністю та стійкістю до атмосферних впливів, ультрафіолетового випромінювання і температурних змін;

– компоненти дорожніх покриттів, які сприяють зменшенню вібрацій, шуму та пом'якшенню ударних навантажень.

З огляду на різноманітність сфер застосування, герметизуючі матеріали відіграють важливу роль у захисті будівельних конструкцій від впливу води, вологи та атмосферних факторів. Їх використання як під час будівництва нових об'єктів, так і при ремонті існуючих споруд сприяє підвищенню надійності конструкцій та подовженню строку їх експлуатації.

Одним із об'єктів, довговічність якого значною мірою залежить від застосування герметизуючих матеріалів, є дорожнє покриття. Серед різноманітних пошкоджень саме утворення тріщин є одним із перших проявів втрати його цілісності [6]. Основними причинами появи таких дефектів є інтенсивні транспортні навантаження та вплив навколишнього середовища. Встановлено, що навіть поодинокі тріщини можуть призводити до зменшення несучої здатності основи та проникнення вологи у нижні шари дорожньої конструкції, що поступово спричиняє руйнування дорожнього покриття. У випадку утворення розгалуженої сітки тріщин та відсутності своєчасного ремонту відбувається розвиток вторинних дефектів, таких як ями та вибоїни [7].

Практика дорожнього будівництва підтверджує, що герметизація тріщин є одним із найбільш результативних способів запобігання подальшому руйнуванню дорожнього покриття, оскільки вона обмежує проникнення води та сповільнює розвиток пошкоджень [8,9].

Для виконання таких робіт широко використовують бітумні герметизуючі матеріали, серед яких особливу роль відіграють мастики. Їх популярність зумовлена поєднанням адгезійних, еластичних і захисних властивостей. Експлуатаційні характеристики мастик залежать не лише від властивостей бітуму як в'язучого компонента, а й від типу та кількості введених наповнювачів і добавок. Змінюючи їх склад та кількість, можна отримувати матеріали з необхідними фізико-механічними показниками, що дає змогу оптимізувати технологію виробництва та підвищити ефективність застосування таких продуктів.

Традиційно як наповнювачі використовують дрібнодисперсні порошкоподібні матеріали, отримані шляхом подрібнення мінеральної сировини різного

походження, або гумову крихту. До найпоширеніших порошкоподібних наповнювачів належать: каолін, тальк, тальк-магнезит і вапняковий порошок [10].

У контексті сучасної тенденції раціонального використання промислових відходів та некондиційної продукції як вторинної сировини, перспективним компонентом для мастик є лігнін. Цей природний біополімер уже тривалий час застосовується у дорожньому будівництві за кордоном, тоді як в Україні він залишається практично невикористаним і накопичується у вигляді відходів поблизу підприємств, що його виробляють [11]. У зв'язку з цим дослідження можливості введення лігніну до складу мастик для герметизації тріщин у дорожньому покритті є актуальним і перспективним напрямом досліджень.

Слід зауважити, що за результатами попередніх досліджень авторами вже визначено оптимальні технологічні параметри поєднання лігніну з бітумом під час розроблення складу мастик, за яких цей компонент проявляє максимальний функціональний потенціал. До таких умов належать: температура процесу 160 °С, тривалість змішування 10-30 хв та вміст лігніну на рівні 50-60 % мас. на бітум. Водночас, з огляду на властивості отриманої суміші бітум-лігнін, виникає необхідність подальшого коригування складу для забезпечення відповідності вимогам чинного нормативного документу, що регламентує характеристики бітумних мастик дорожнього застосування [2].

**Мета роботи.** Дослідити вплив додаткових компонентів (гумової крихти та SBS-полімеру Calprene 501 M) на властивості суміші бітум-лігнін з метою створення лігнін-бітумних матеріалів для дорожнього застосування, які б відповідали необхідним вимогам чинного нормативного документу.

**Виклад основного матеріалу.** Як основний компонент для формування структури майбутньої мастики використовували окиснений дорожній бітум марки БНД 70/100, відібраний на ПАТ «Укртатнафта» (м. Кременчук, Україна) з відповідними характеристиками, що наведені в табл. 1.

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

Показник	Значення
Глибина проникності голки (пенетрація), 0,1 мм	77
Температура розм'якшення, °С	48,5
Дуктильність, см	86
Еластичність, %	15
Адгезія до щебеню, бали	3,5

Зразок гідролізного лігніну відбирали безпосередньо у зоні його складування (Запорізька

обл., Україна). Відібраний матеріал містив значну кількість сторонніх домішок, зокрема залишки непереробленої рослинної сировини та неорганічні компоненти, такі як гашене вапно  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  і гіпсовий шлам. Присутність  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  пов'язана з його використанням як нейтралізатора сірчаної кислоти на стадії переробки гідролізату рослинної сировини, тоді як гіпсовий шлам утворився як побічний продукт цього процесу нейтралізації. Таким чином, обидва компоненти потрапляли до складу лігніну під час його осадження та подальшого промивання. Зважаючи на це, перед використанням у дослідженнях зразок лігніну піддавали попередньому очищенню для підвищення ступеня його чистоти.

Очищення здійснювали шляхом механічного видалення великих часток рослинних залишків і неорганічних включень. Після цього лігнін подрібнювали та висушували до повітряно-сухого стану та проводили класифікацію на ситах із різним розміром отворів. Для досліджень використовували фракцію з розміром частинок  $\leq 0,1$  мм. Характеристики отриманої фракції лігніну ( $\leq 0,1$  мм) визначені згідно методики [12] наведено в табл. 2.

Таблиця 2 – Якісно-кількісний аналіз лігніну

Показник	Значення
Вміст вологи ( $W^a$ ), % мас.	2,63
Зольність ( $A^d$ ), % мас.	27,45
Вихід летких речовин ( $V^d$ ), % мас.	49,74
Вміст загальної сірки ( $S_t^d$ ), % мас.	0,71
Вміст вуглецю ( $C^d$ ), % мас.	42,36
Вміст водню ( $H^d$ ), % мас.	4,26
Вміст азоту ( $N^d$ ), % мас.	0,61
Вміст кисню ( $O_d^d$ ), % мас.	24,61

Гумову крихту з розміром частинок  $\leq 0,5$  мм отримували шляхом подрібнення використаних автомобільних шин. Після цього матеріал просіювали за допомогою сит із різним розміром отворів. Для подальших досліджень відбирали фракцію з розміром частинок  $\leq 0,1$  мм.

Також для досліджень використовували промисловий модифікатор дорожніх бітумів Calprene 501 M, що є лінійним SBS-полімером (styrene-butadiene-styrene). Полімер виробляється компанією Dynasol Group та має вигляд білих гранул, що отримуються методом полімеризації з розчину.

Для оцінювання адгезії бітуму до поверхні мінерального матеріалу використовували гранітний щебінь із природного каменю відповідних фракцій, відібраний на ТОВ «Новоград-Волинський каменедробильний завод».

Приготування бітумних сумішей здійснювали за допомогою змішувача Daihan Scientific HT-50 DX. Методика була наступною: зразок бітуму зважували з точністю до 0,01 г та поміщали у металеву ємність, яку встановлювали в електронагрівальний пристрій із терморегулятором. В'язуче нагрівали до заданої

температури за безперервного перемішування зі швидкістю 600-800 об/хв, після чого вводили необхідну кількість добавок (лігнін, гумову крихту та/або Calprene 501 M). Подальше змішування проводили за сталої температури протягом визначеного часу.

Для вихідного бітуму та бітумних сумішей з наповнювачами визначали основні експлуатаційні показники відповідно до стандартизованих методик [13-17].

У табл. 3 наведено умови та способи введення зазначених добавок у бітум. Вибір відповідних параметрів ґрунтувався на аналізі літературних джерел і практичних рекомендацій [10,18].

Таблиця 3 – Умови і спосіб введення додатків до бітуму

Показник	Значення для	
	гумової крихти	Calprene 501 M
Температура перемішування, °C ( $\pm 5^\circ\text{C}$ )	180	170
Тривалість перемішування, хв	120	120
Кількість лігніну на бітум, % мас.	50	50
Кількість добавки на бітум, % мас.	5	3
Спосіб додавання	Змішували необхідну кількість додатку (ГК чи Calprene 501 M) з вказаною кількістю лігніну. При досягненні температури процесу отриману суміш (лігнін-ГК чи лігнін-Calprene 501 M) поступово вводили в бітум, після чого проводили їх змішування з бітумом за визначених умов.	

**Обговорення результатів.** Отримані результати досліджень щодо впливу гумової крихти і Calprene 501 M на фізико-механічні властивості суміші бітум-лігнін наведені в табл. 4 і 5.

Слід зауважити, що значення для суміші бітум-лігнін, наведені у вказаних таблицях відображають характеристики суміші, одержаної за оптимальних умов (кількість лігніну на бітум 50 % мас., температура процесу 160 °C, тривалість перемішування 10 хв.).

Як можна спостерігати із наведених в табл. 4 результатів, завдяки додаванню до суміші бітум-лігнін гумової крихти вдається дещо підвищити значення температури розм'якшення та еластичності. Без змін залишається адгезія до щебеню. Водночас можна спостерігати незначне зниження дуктильності та стрімке зниження пенетрації отриманої суміші.

Таблиця 4 – Вплив гумової крихти на характеристики суміші бітум-лігнін

Показник	Значення для суміші бітум-лігнін	Значення для суміші бітум-лігнін-ГК	Вимоги до мастик згідно [2]
Глибина проникності голки, ·0,1 мм	59	46	40-90
Температура розм'якшення, °С	65,6	70,8	≥ 95
Дуктильність, см	9	8	≥ 20
Еластичність, %	9,1	35,7	≥ 65
Адгезія до щебеню, бали	5,0	5,0	5,0

Виходячи із вказаних закономірностей можна вважати, що гумова крихта є ефективним додатком, який позитивно впливає на еластичність суміші, однак цього недостатньо з огляду на вимоги до герметизуючого матеріалу згідно [2]. Тому, очевидно, потрібно додатково досліджувати умови введення та кількість гумової крихти для досягнення нормативних значень всіх показників отриманої суміші згідно вказаного нормативного документу.

Таблиця 5 – Вплив Calprene 501 М на характеристики суміші бітум-лігнін

Показник	Значення для суміші бітум-лігнін	Значення для суміші бітум-лігнін-Calprene 501 М	Вимоги до мастик згідно [2]
Глибина проникності голки, ·0,1 мм	59	38	40-90
Температура розм'якшення, °С	65,6	95,9	≥ 95
Дуктильність, см	9	7	≥ 20
Еластичність, %	9,1	76,0	≥ 65
Адгезія до щебеню, бали	5,0	5,0	5,0

Аналіз даних табл. 5 показав, що введення до складу суміші бітум-лігнін як додаткового компоненту Calprene 501 М, найбільш позитивно впливає на температуру розм'якшення та еластичність отриманої суміші. Обидва показники (їх значення 95,9 °С та 76,0 % відповідно) повністю відповідають вимогам стандарту. Водночас, як і при додаванні гумової крихти, додавання Calprene 501 М негативно вплинуло на глибину проникнення голки, яка знизилась до 38·0,1 мм та дуктильність, яка залишилась на низькому рівні.

Слід зазначити, що як для зразка суміші, модифікованої Calprene 501 М, так і для зразка, модифікованого гумовою крихтою, на сталому рівні

залишається адгезія до щебеню, яка для всіх зразків становить 5 балів.

З огляду на наведені результати можна зробити висновок, що введення Calprene 501 М до суміші бітум-лігнін забезпечує отримання зразків із кращими експлуатаційними характеристиками порівняно з матеріалами, модифікованими гумовою крихтою. Разом із тим доцільним є проведення додаткових досліджень щодо впливу кількості Calprene 501 М у суміші бітум-лігнін з метою оптимізації його вмісту та зниження собівартості готового продукту. Крім того, зважаючи на те, що як гумова крихта, так і Calprene 501 М зумовлюють зменшення показника penetрації отриманих композицій, варто розглянути можливість введення додаткових компонентів, зокрема пластифікаторів або восків, для забезпечення відповідності мастик вимогам чинного нормативного документу [2].

Виходячи із вищевказаного, можна вважати, що додавання до суміші бітум-лігнін Calprene 501 М сприяє отриманню зразків суміші з кращими властивостями у порівнянні зі зразками, одержаними при введенні гумової крихти. Водночас необхідно додатково вивчити вплив дозування Calprene 501 М в суміші бітум-лігнін для того, щоб максимально здешевити вартість кінцевого продукту. Також, оскільки і гумова крихта, і Calprene 501 М негативно впливають на penetрацію отриманих сумішей, доцільно вивчити можливість введення додаткових компонентів, наприклад пластифікаторів чи восків, для забезпечення всіх вимог нормативного документу для мастик [2].

**Висновки.** Досліджувалась можливість застосування лігніну як наповнювача у складі бітумних мастик, призначених для використання в дорожній галузі. У дослідженнях використовувалась сировина вітчизняного походження, зокрема гідролізний лігнін та дорожній бітум, одержаний шляхом окиснення нафтових залишків.

З метою зменшення негативного впливу лігніну на еластичні властивості бітумного в'язучого запропоновано, разом із лігніном, вводити до складу суміші додаткові модифікуючі компоненти. Зокрема, гумову крихту та промисловий полімер Calprene 501 М. Встановлено, що як гумова крихта, так і Calprene 501 М сприяють підвищенню показника еластичності. Водночас, на відміну від гумової крихти, Calprene 501 М забезпечує також істотне зростання температури розм'якшення. Разом із цим, обидві добавки зумовлюють зменшення значення penetрації отриманих сумішей.

Висунуто припущення, що для покращення термопластичних властивостей системи бітум-лігнін доцільним є додаткове введення до її складу пластифікуючих добавок.

## Список літератури

1. Min W., Lu P., Liu S., Wang H. A Review of Crack Sealing Technologies for Asphalt Pavement: Materials, Failure Mechanisms, and Detection Methods. *Coatings*, 2025. 15(7), 1-33. <https://doi.org/10.3390/coatings15070836>
2. DSTU B.V. 2.7-136:2016. Materialy dlia hermetyzatsii shviv i trishchyn v pokryttiakh dorozhnoho odiahu avtomobilnykh dorih. Zahalni tekhnichni vymohy (DSTU B.V. 2.7-136:2016, IDT), 2017. ДСТУ Б В.2.7-136:2016 Матеріали для герметизації швів і тріщин в покриттях дорожнього одягу автомобільних доріг. Загальні технічні вимоги
3. Stepien J., Iwański M. M., Remišová E., Decký M., Briliak D. The comparative studies of the properties of joint sealants produced by manufacturers and in laboratory conditions with the use of highly modified bitumen. *Structure and Environment*, 2023. 15 (4), 227-243. [sae-2023-020.pdf](https://doi.org/10.3389/stru.2023.1020.pdf)
4. Bitumen sealants Sferaizol [Electronic resource]. – Access mode: <https://sferaizol.com/product-category/hermetyky-bitumni/>
5. Bitumen mastic KIA PETRO [Electronic resource]. – Access mode: <https://kiapetro.com/en/product-category/bitumen/bitumen-mastic/>
6. Jie J., Kui X., Yanbin S., Ling G., Jinzhu Z. Investigation of cracking behavior in asphalt pavement using digital image processing technology. *Front. Built Environ.*, 2025. 11, 1-11. <https://doi.org/10.3389/fbuil.2025.1580379>
7. Gong Y., Wu S., Zhang Y., Pang Y., Ma Y. Investigation of the High-Temperature and Rheological Properties for Asphalt Sealant Modified by SBS and Rubber Crumb. *Polymers*, 2022. 14, 1-17. <https://doi.org/10.3390/polym14132558>
8. Munch J., Arepalli U.M., Barman M. Decision Trees for Selecting Asphalt Pavement Crack Sealing Method. *Transp. Res. Rec.* 2020. 2675 (1), 172-183. <https://doi.org/10.1177/0361198120960135>
9. Yildirim Y. Field performance comparison of asphalt crack-filling materials: Hot pour versus cold pour. *J. Civ. Eng.*, 2007. 34(4), 505-512. <https://doi.org/10.1139/106-143>
10. Gnatenko R., Tsyrukunova K., Zhdanyuk V. Technological sides of crack sealing in asphalt pavements *Transportation Research Procedia*, 2016. 14, 804-810. <https://doi.org/10.1016/j.trpro.2016.05.028>
11. Luo Y., Ge G., Yang Y., Ban X., Wang X., Zhang Z., Bai B. A Review on the Preparation, Properties, and Mechanism of Lignin-Modified Asphalt and Mixtures. *Sustainability*, 2026. 18, 1-40. <https://doi.org/10.3390/su18031536>
12. DSTU 17247:2010. Vuhillia. Elementnyi analiz. (ISO 17247:2010, IDT), 2012. ДСТУ ISO 17247:2010 Вугілля. Елементний аналіз (ISO 17247:2006, IDT)
13. DSTU EN 1427:2018. Bitum ta bitumni viazhuchi. Vyznachennia temperatury rozmiakshenosti za metodom kicia i kuli (EN 1427:2015, IDT), 2018. ДСТУ EN 1427:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення температури розм'якшеності за методом кільця і кулі (EN 1427:2015, IDT)
14. DSTU EN 1426:2018. Bitum ta bitumni viazhuchi. Vyznachennia glybyny pronynkosti golky (penetracii) (EN 1426:2015, IDT), 2018. ДСТУ EN 1426:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Визначення глибини проникності голки (пенетрації) (EN 1426:2015, IDT)
15. DSTU 8825:2019. Bitum ta bitumni viazhuchi. Vyznachennia roztiashnosti, 2019. ДСТУ 8825:2019 Бітум та бітумні в'язучі. Метод визначення розтяжності
16. DSTU EN 13398:2018. Bitum ta bitumni viazhuchi. Metod vyznachennia elastychnosti (EN 13398:2017, IDT), 2018. ДСТУ EN 13398:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Метод визначення еластичності (EN 13398:2017, IDT)
17. DSTU EN 8787:2018. Bitum ta bitumni viazhuchi. Metod vyznachennia zchepliuvanosti z shchebenem (EN 8787:2018, IDT), 2018. ДСТУ 8787:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Метод визначення зчеплюваності зі щебенем
18. Zakerzadeh M., Shahbodagh B., Ng J., Khalili N. The use of waste tyre rubber in Stone Mastic Asphalt mixtures: A critical review. *Constr. Build. Mater.*, 2024. 418, 1-21. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.135420>

## Подяка

Дана робота виконана в рамках реалізації Проєкту «Одержання лігнін-бітумних мастик різнотипного застосування для герметизації тріщин в асфальтобетонному покритті» (грант № 2025.05/0017) від Національного фонду досліджень України (Конкурс на одержання грантів Президента України для підтримки наукових досліджень і розробок молодих вчених-докторів філософії/кандидатів наук (до 35 років включно).

## Відомості про авторів / About authors

**Донченко Мирослава Ігорівна (Donchenko Myroslava)** – доктор філософії, Національний університет «Львівська політехніка», асистент кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, м. Львів, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4961-1702>; e-mail: [myroslava.i.donchenko@lpnu.ua](mailto:myroslava.i.donchenko@lpnu.ua).

**Александров Дмитро Юрійович (Dmytro Aleksandrov)** – аспірант, Національний університет «Львівська політехніка», аспірант кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, м. Львів, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-3026-5707>; e-mail: [dmytro.y.aleksandrov@lpnu.ua](mailto:dmytro.y.aleksandrov@lpnu.ua).

**Гринишин Олег Боданович (Grynshyn Oleg)** – доктор технічних наук, Національний університет «Львівська політехніка», професор кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, м. Львів, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4103-3784>; e-mail: [ogrynshyn@ukr.net](mailto:ogrynshyn@ukr.net)

**Присяжний Юрій Володимирович (Prysiazhnyi Yuriy)** – доктор технічних наук, Національний університет «Львівська політехніка», доцент кафедри хімічної технології переробки нафти та газу, м. Львів, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1881-7900>; e-mail: [yurii.v.prysiashnyi@lpnu.ua](mailto:yurii.v.prysiashnyi@lpnu.ua).

Дата надходження статті: 01.03.26 р.

Дата прийняття до друку: 10.04.26 р.

*С. Л. ЖАРОВ, О. В. КВАСОВ, Д. К. КУЗИН, В. В. МАРЧЕНКО, С. А. НАБОКА*

### ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ РЕГЕНЕРОВАНОГО АЦЕТОНОВОГО РОЗЧИННИКА ДЛЯ ДОПОМІЖНИХ ЛАКОФАРБОВИХ ПОКРИТТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ПРОЦЕСУ ECO PLUS 122

У статті оцінюється активність регенерованого ацетону, синтезованого в установці термодистиляції ECO PLUS 122, і перевіряється, чи є відновлений розчинник фізико-хімічно безпечним і чи може він бути функціонально корисним для нанесення покриттів і плівок, чи ні. П'ять рівнів забруднення (ACN0-ACN4) визначалися за вмістом вологи, кислотним числом, кольоровим показником, густиною, нелетким залишком і поведінкою при випаровуванні. Аналіз термопрофілю проводився для опису поведінки кипіння при відновленні розчинника, а ступінь регенерації та утворення залишків вимірювався для всіх категорій забруднень. Фізико-хімічні вимірювання регенерованих фракцій (RACN0-RACN4) були використані для оцінки відновлення чистоти розчинника, а випробування покриття-плівки були проведені для вимірювання швидкості випаровування, індексу однорідності плівки і блиску при 600. Результати показали, що ацетон добре відновлюється з виходом регенерації від 94,8% (ACN0) до 85,1% (ACN4). Регенеровані фракції мають низький вміст вологи (0,03-0,12%), низьке кислотне число (0,02-0,06 мг КОН/г), низький кольоровий показник і низький вміст нелетких залишків (0,002-0,016%). Випробування плівки покриття показали, що регенерований ацетон функціонально придатний для використання в допоміжних лакофарбових операціях: однорідність і блиск знаходяться в прийнятних межах, а поведінка при випаровуванні подібна до поведінки звичайного промислового ацетону. В цілому, експеримент показує, що ацетон, отриманий за допомогою процесу ECO PLUS 122, може бути повторно використаний у діяльності, пов'язаній з нанесенням покриттів, без шкоди для розчинника і без значного збільшення утворення відходів і використання сировини на лакофарбових підприємствах.

**Ключові слова:** регенерація ацетону; ECO PLUS 122; регенерація розчинника; фізико-хімічні властивості; характеристики покриття-плівка; допоміжні розчинники.

*S. L. ZHAROV, O. V. KVASOV, D. K. KUZIN, V. V. MARCHENKO, S. A. NABOKA*

### EFFICIENCY STUDY OF REGENERATED ACETONE SOLVENT FOR AUXILIARY PAINT APPLICATIONS USING THE ECO PLUS 122 PROCESS

The paper evaluates the activity of regenerated acetone synthesized in the ECO PLUS 122 thermal distillation unit and verifies whether the regenerated solvent is physicochemically safe and can be functionally useful for coating and film application or not. Five contamination levels (ACN0-ACN4) were determined by moisture content, acid number, color value, density, non-volatile residue and evaporation behavior. Thermal profile analysis was performed to describe the boiling behavior of the solvent recovery, and the degree of regeneration and residue formation was measured for all contamination categories. Physicochemical measurements of the regenerated fractions (RACN0-RACN4) were used to evaluate the recovery of solvent purity, and coating-film tests were performed to measure evaporation rate, film uniformity index and gloss at 600. The results showed that acetone is well recovered with a recovery yield of 94.8% (ACN0) to 85.1% (ACN4). The recovered fractions have low moisture content (0.03-0.12%), low acid number (0.02-0.06 mg KOH/g), low color index and low non-volatile residue content (0.002-0.016%). Coating film tests showed that the recovered acetone is functionally suitable for use in auxiliary paint operations: uniformity and gloss are within acceptable limits, and the evaporation behavior is similar to that of conventional industrial acetone. Overall, the experiment shows that acetone obtained using the ECO PLUS 122 process can be reused in coating activities without harming the solvent and without significantly increasing waste generation and raw material use in paint plants.

**Keywords:** acetone regeneration; ECO PLUS 122; solvent recovery; physicochemical properties; coating film characteristics; auxiliary solvents.

**Всуп.** Ацетон є високолетким органічним розчинником, широко застосовуваним у лакофарбовій промисловості, переробці полімерів і підготовці поверхонь завдяки високій розчинній здатності, сумісності зі смолами та швидкому випаровуванню. Низька температура кипіння робить його ефективним для корекції в'язкості та очищення обладнання, однак це призводить до утворення значних обсягів відпрацьованого розчинника та зростання витрат на утилізацію небезпечних відходів.

Під час багаторазових промивань ацетон накопичує вологу, смолисті фрагменти, пігменти та полімеризовані залишки, що швидко погіршує його фізико-хімічні властивості і унеможливує подальше використання без регенерації. У зв'язку з цим технології відновлення розчинників, зокрема термодистиляційні системи, набувають дедалі більшого поширення як ефективний інструмент зниження витрат і екологічного навантаження.

Завдяки низькій температурі кипіння та обмеженому утворенню висококиплячих домішок ацетон є одним з найбільш придатних розчинників для регенерації у замкненому циклі.

Попередні дослідження показують, що дистиляційна регенерація здатна суттєво знизити вміст вологи та нелетких залишків, однак ефективність процесу значною мірою залежить від режимів роботи обладнання. Водночас у літературі часто обмежуються аналізом окремих фізико-хімічних показників, без комплексної оцінки впливу регенерованого ацетону на формування покриттів-плівок. Саме нестабільне випаровування або підвищений вміст залишків можуть спричинити дефекти покриттів і зниження блиску.

З огляду на відсутність інтегрованих підходів до оцінки регенерованого ацетону, дане дослідження спрямоване на комплексний аналіз ацетону, відновленого в установці термодистиляції ECO PLUS

122. Робота охоплює визначення фізико-хімічних характеристик, виходу регенерації, теплової поведінки процесу та функціональної придатності ацетону у формуванні покриттів-плівок, що дозволяє обґрунтувати можливість його повторного промислового використання з мінімізацією відходів і виробничих витрат.

**Огляд літературних джерел.** Регенерація розчинників є важливою складовою сучасних стратегій сталого розвитку промисловості, зокрема у процесах очищення, промивання та допоміжного нанесення покриттів. Дослідження показують, що обсяги відпрацьованих розчинників, утворених під час обслуговування обладнання, часто перевищують кількість, використану у виробничих рецептурах, що зумовлює необхідність їх рекуперації для зниження витрат і екологічного навантаження [11]. У цьому контексті відновлення ацетону стало стратегічним завданням для циклічних виробничих систем.

Найпоширенішим методом регенерації залишається термічна дистиляція, яка відзначається простотою експлуатації та передбачуваною термодинамічною поведінкою. Встановлено, що стабільність температури теплоносія та ефективність конденсатора є ключовими чинниками чистоти дистиляту, особливо для низькокиплячих розчинників [12, 13]. Завдяки низькій температурі кипіння, високому тиску пари та обмеженому утворенню висококиплячих домішок ацетон є одним із найбільш придатних розчинників для регенерації у замкненому циклі [14].

У процесі промислового використання ацетон накопичує воду, смолисті частинки, полімерні та пігментні залишки, що порушує його летючість, підвищує утворення нелетких фракцій і негативно впливає на формування покриття-плівки [15]. Тому ефективність регенерації зазвичай оцінюють за фізико-хімічними показниками, такими як вологість, кислотне число, кольоровий показник, густина та вміст нелетких залишків, які є індикаторами ступеня забруднення і придатності до повторного використання [16, 17].

Водночас встановлено, що лабораторні показники чистоти не завжди повністю відображають поведінку регенованих розчинників у процесі формування покриттів. Незначні відхилення у летючості або вмісті залишків можуть спричинити дефекти плівки, зокрема смуги, каламутність і зниження блиску [18]. У зв'язку з цим сучасні підходи до оцінки ефективності регенерації поєднують фізико-хімічні вимірювання з функціональними випробуваннями.

Важливим діагностичним інструментом також є аналіз термопрофілю, який дозволяє оцінити ефективність фазового розділення та стабільність процесу регенерації [19]. Проте більшість наявних досліджень розглядають окремі аспекти регенерації без інтеграції теплових, фізико-хімічних і функціональних характеристик, що обмежує

можливість їх практичного застосування в промислових умовах [20].

З огляду на це, актуальним є багатопараметричний підхід до оцінки регенованого ацетону. Саме така концепція покладена в основу даного дослідження, у якому ацетон регенерують за допомогою промислової термодистиляційної установки ECO PLUS 122 та оцінюють його якість за термічними, фізико-хімічними і функціональними показниками.

**Постановка проблеми.** Незважаючи на наявність численних досліджень з регенерації промислових розчинників, роботи, присвячені регенерації ацетону, залишаються фрагментарними та переважно зосередженими на окремих параметрах, таких як зневоднення, вихід або термодинамічна поведінка дистиляції. Відсутність інтегрованого підходу ускладнює оцінку можливості використання регенованого ацетону замість свіжого розчинника в процесах нанесення покриттів, особливо за змінних промислових умов забруднення.

Суттєвим недоліком літератури є також обмежений зв'язок між фізико-хімічними показниками чистоти та функціональними характеристиками покриття-плівки. Хоча стандартні індикатори широко застосовуються, їхній вплив на випаровування, однорідність плівки та якість поверхні досліджений недостатньо. Крім того, аналіз термопрофілю дистиляції, важливий для оцінки стабільності процесу регенерації високолетких розчинників, залишається малодослідженим.

У зв'язку з цим у роботі розглядається необхідність комплексної багатопараметричної оцінки, яка поєднує теплову поведінку, ефективність регенерації, фізико-хімічні властивості та продуктивність покриття-плівки ацетону, регенованого в промисловій установці ECO PLUS 122. Метою дослідження є оцінка стабільності процесу регенерації, виходу та утворення залишків, визначення фізико-хімічних характеристик регенованого ацетону та підтвердження його функціональної придатності для допоміжних операцій нанесення покриттів.

### Методологія

Методологічну основу цього дослідження було розроблено для забезпечення відтворюваної і технічно узгодженої процедури оцінки поведінки регенерації промислово забрудненого ацетону та його придатності для використання як допоміжного розчинника в лакофарбовій промисловості. Підхід включає класифікацію сировини, контрольовану термічну регенерацію з використанням установки ECO PLUS 122, фізико-хімічну характеристику регенованого розчинника та порівняльну оцінку характеристик покриття. Всі етапи були розроблені таким чином, щоб відображати реальні промислові умови експлуатації, зберігаючи при цьому аналітичну послідовність, необхідну для інтерпретації факторного відгуку.

### Загальний робочий процес досліджень

На (рис. 1) представлено повний робочий процес дослідження, прийнятий у цьому дослідженні, що охоплює всі етапи від отримання забрудненого ацетону до остаточної порівняльної оцінки продуктивності покриття-плівки.

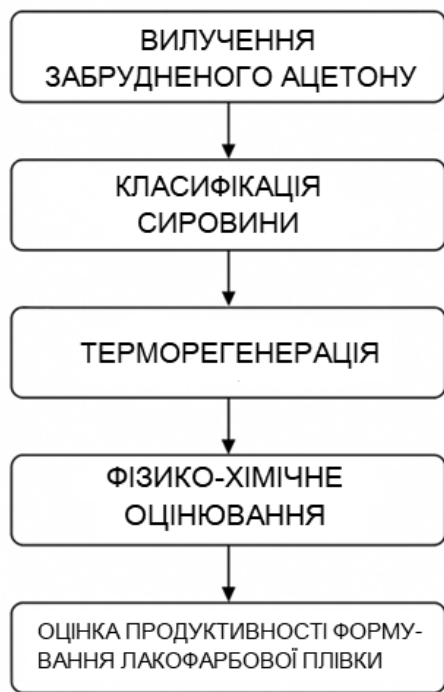


Рис.1- Блок-схема робочого процесу дослідження

Блок-схема на рисунку 1 ілюструє замкнутий аналітичний цикл, що починається зі збору промислових відходів ацетону з допоміжних лакофарбових виробництв, за яким слідує підготовка сировини та класифікація за рівнями забруднення, термічна регенерація на установці ECO PLUS 122, фізико-хімічна оцінка регенованих фракцій та тестування продуктивності в системі алкід-грунтовка. Така послідовна структура забезпечує методологічну спадкоємність і запобігає процедурному дублюванню, оскільки кожен етап безпосередньо спирається на результати попереднього. Така структура також відображає типову промислову практику, де якість розчинника слід розглядати не як ізольовану властивість, а як частину ширшого циклу забруднення, рекуперації та повторного використання.

#### Підготовка сировини і профіль забруднення

Забруднений ацетон було зібрано з виробничих ліній, де розчинник багаторазово використовується для промивання обладнання, регулювання в'язкості, допоміжного розведення та очищення поверхонь. Тривале використання в таких умовах призводить до накопичення фрагментів смоли, дрібнодисперсних пігментів, вологи та продуктів розпаду, які в сукупності підвищують кислотність, темніють колір, збільшують нелеткий залишок і змінюють властивості

випаровування розчинника. Перед регенерацією зібраний матеріал зберігали протягом 12 годин у герметичних посудинах, щоб забезпечити гравітаційне осідання грубих частинок. Потім прояснену надсадову рідину обережно зливали і пропускали через фільтрацію під низьким тиском з використанням 25-мікронної сітки, видаляючи макрочастинки без зміни профілю розчинених забруднювачів.

Не було додано жодних осушувачів, стабілізаторів або хімічних модифікаторів, оскільки метою було оцінити ефективність регенерації в умовах реалістичної промислової деградації. Для стандартизації оцінки поведінки регенерації забруднений розчинник було класифіковано за п'ятьма рівнями забруднення (ACN0-ACN4).

У (таб.1) наведено кількісні показники, що використовуються для цієї класифікації.

Табл. 1 Кількісні показники для класифікації забрудненого ацетону на рівні ACN0-ACN4

Параметр	ACN0 (Низький)	ACN1 (Помірний)	ACN2 (Середній)	ACN3 (Високій)	ACN4 (дуже Високій)
Волога, %	0,05-0,10	0,10-0,20	0,20-0,35	0,35-0,50	>0,50
Кислотне число, мг КОН/г	0,02-0,04	0,04-0,06	0,06-0,09	0,09-0,12	>0,12
Індекс кольору, Pt-Co	<10	10-25	25-50	50-100	>100
Густина при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	0,787-0,789	0,789-0,791	0,791-0,794	0,794-0,797	>0,797
Нелеткий залишок, %	<0,005	0,005-0,015	0,015-0,030	0,030-0,060	>0,060
Характер випаровування (відносно)	0,95-1,00	0,90-0,95	0,80-0,90	0,70-0,80	<0,70

Показники, представлені в таблиці 1, відображають прогресуюче погіршення стану ацетону під час багаторазового промислового використання. Збільшення ступеня забруднення від ACN0 до ACN4 характеризується систематичним зростанням вмісту вологи, кислотного числа, нелеткого залишку та інтенсивності кольору, що супроводжується поступовими змінами густини та помітним пригніченням швидкості випаровування. Зростання кислотності та нелеткого залишку вказує на накопичення продуктів гідролізу та розчинених компонентів покриття, тоді як посилення кольору свідчить про деградацію хромофорних фрагментів. Ці скоординовані зміни підтверджують, що класифікація на ACN0-ACN4 достовірно відображає реальні механізми деградації розчинників у виробництві фарб. У всіх наступних розділах регенований ацетон, отриманий з цих класів сировини, позначається RACN0-RACN4.

### Експериментальна установка та порядок роботи

Регенерацію проводили за допомогою термодистиляційної установки ECO PLUS 122, схематична конфігурація якої представлена на (рис.2).

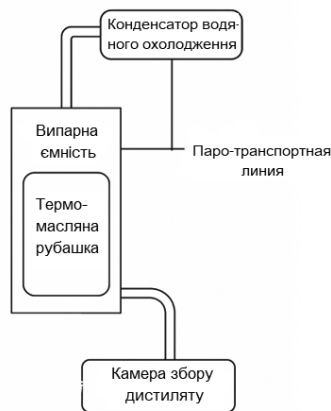


Рис. 2- Схематичне зображення системи теплової регенерації

ECO PLUS 122 Як показано (на рис.2), система складається з випарної ємності з нержавіючої сталі, оснащеної термомаляною рубашкою, лінії передачі пари з контрольованою геометрією, спроектованої для мінімізації захоплення, конденсатора з водяним охолодженням і герметичної камери збору дистиляту. Для ацетону, який має низьку температуру кипіння і високу летючість, робочі параметри були підібрані таким чином, щоб забезпечити стабільне випаровування без надмірних стрибків тиску і втрат розчинника, в той же час утримуючи висококиплячі смолисті і тверді частинки забруднень у випарній ємності. Конструкція паротранспортної лінії і використання замкнутого масляно-теплого контуру забезпечують рівномірний розподіл тепла і запобігають локальному перегріву, який в іншому випадку міг би сприяти захопленню домішок.

Для доповнення схеми, (рис.2);(рис. 3) представлено установку ECO PLUS 122 в її реальній промисловій робочій конфігурації.



Рис. 3- Промислова конфігурація регенераційної установки

ECO PLUS 122, що використовується для регенерації ацетону

На рис. 3 показана повномасштабна система регенерації ECO PLUS 122, встановлена у виробничих

умовах. Модуль випарника встановлений на жорсткій сталевій рамі, а безпосередньо під ним розташований контейнер ІВС для збору регенованого дистиляту. Навколо розташовані допоміжні бочки для зберігання та підйомно-транспортне обладнання, яке зазвичай використовується під час операцій завантаження та розвантаження розчинників. Хоча конденсатор і внутрішні нагрівальні компоненти закриті у верхньому корпусі системи, загальна схема чітко відображає реальні робочі умови, в яких виконувалися всі цикли регенерації ацетону в цьому дослідженні. Таким чином, фотографія демонструє практичну промислову установку, підтверджуючи, що експерименти з регенерації проводилися на промисловому обладнанні, а не в лабораторних умовах.

Робочі параметри, що застосовуються під час регенерації ацетону, наведені в таб.2.

Табл. 2 Робочі параметри процесу регенерації ацетону на установці ECO PLUS 122

Параметр	Значення	Характеристика
Робочий об'єм випарної ємності	150 л	Номінальний робочий об'єм випарної ємності з нержавіючої сталі, що використовувалася в усіх циклах регенерації.
Температура нагрівального масла	80-110 °C	Діапазон температур нагрівального масла, необхідний для ініціювання та підтримки стабільного випаровування ацетону за промислового рівня забруднення
Температура випаровування	56-60 °C	Стаціонарний діапазон температур кипіння парів ацетону на основній стадії дистиляції.
Температура конденсату	8-15 °C	Діапазон температур охолоджувальної води, що забезпечує повну конденсацію парів ацетону та запобігає втратам розчинника
Тривалість циклу	160 хв.	Загальна тривалість послідовності «нагрівання— випаровування— конденсація» для однієї партії регенерації.
Середній об'єм регенерату	≈14 л	Типовий об'єм дистиляту ацетону, зібраного за цикл після відокремлення нелетких залишків.
Режим циркуляції термо-масла	Замкнений контур	Режим роботи, що забезпечує рівномірну теплопередачу та запобігає локальному перегріву випарної ємності

Як показано (табл.2), вибране робоче вікно забезпечує стабільне кипіння ацетону та ефективне утримання нелетких залишків у випарнику. Температуру нагрівального масла підтримували в діапазоні, який забезпечує достатній тепловий вхід для ініціювання та підтримки випаровування ацетону, в той час як плато температури пари вказувало на встановлення стаціонарного режиму кипіння. Температуру конденсатора підтримували достатньо низькою, щоб гарантувати ефективну конденсацію парів ацетону і запобігти їхньому витoku в навколишнє середовище. Тривалість циклу і об'єм партії були постійними для всіх рівнів забруднення, що гарантувало, що коливання виходу і маси залишку можна пояснити безпосередньо різницею в домішковому навантаженні, а не змінами в умовах експлуатації.

Процедура регенерації проходила за стандартною схемою нагрівання-випаровування-конденсація. Забруднений ацетон завантажували у випарну ємність, після чого активували термомаляний контур до досягнення характерного плато профілю «пара-температура». Під час стабільної частини циклу пари ацетону проходили через лінію передачі, конденсувалися в блоці водяного охолодження і збиралися у вигляді регенованого дистилату в герметичній камері. Жодних хімічних добавок не використовували. Після завершення кожного циклу реєстрували масу дистилату, масу залишку і показники термостабільності для подальших розрахунків виходу регенерації та ефективності очищення.

#### Розрахунок виходу регенерації, ефективності очищення та відносної різниці продуктивності

Вихід регенерації розраховували за допомогою виразу:

$$Y = \frac{m_{red}}{m_{feed}} \times 100 \quad (1)$$

де  $m_{red}$  маса регенованого ацетону, отриманого в кінці циклу та  $m_{feed}$  початкова маса забрудненої сировини, завантаженої у випарник.

Ця формула дозволяє безпосередньо порівнювати ефективність регенерації для різних рівнів забруднення і відображає частку регенованого летючого розчинника відносно загального обсягу переробленого матеріалу.

Ефективність очищення за кожним фізико-хімічним параметром оцінювали відповідно до:

$$E = \frac{P_{feed} - P_{red}}{P_{feed}} \times 100\% \quad (2)$$

де  $P_{feed}$  і  $P_{red}$  позначають значення показників, пов'язаних з домішками, таких як вологість, кислотне число, кольоровий показник або нелеткий залишок у забрудненій сировині та регенованому розчиннику, відповідно. Метрика забезпечує нормалізовану міру

покращення і дозволяє інтерпретувати різні параметри на послідовній основі.

Відносну різницю в продуктивності між покриттями, виготовленими на основі регенованого та стандартного ацетону, оцінювали за допомогою:

$$\Delta = \frac{K_{reg} - K_{std}}{K_{std}} \times 100 \quad (3)$$

де  $K_{reg}$  і  $K_{std}$  представляють значення показників ефективності покриття-плівка (індекс однорідності плівки, швидкість випаровування і блиск при 60°), отримані з регенованим і стандартним ацетоном, відповідно. Разом ці три вирази утворюють єдиний аналітичний блок для інтерпретації ефективності регенерації, видалення домішок і функціональної придатності.

#### Характеристика регенованого ацетону

Регеновані ацетонові фракції RACN0-RACN4 були охарактеризовані за допомогою набору фізико-хімічних показників, які визначають їхню придатність для застосування у допоміжних лакофарбових матеріалах. Оцінювані параметри включали вміст вологи, кислотне число, нелеткий залишок, кольорний індекс і густину при 20 °C, а також поведінку при випаровуванні в контрольованих умовах. Вологість і кислотність дають уявлення про процеси гідролітичної деструкції та їх пригнічення шляхом регенерації; нелеткий залишок вказує на ступінь видалення розчинених твердих речовин і фрагментів деструкції; індекс кольору відображає усунення хромофорних домішок; а густина і властивості випаровування характеризують профіль летючості, що має відношення до формування плівки.

Оцінка цих показників як для вхідної сировини (класифікованої як ACN0-ACN4 відповідно до рівня забруднення), так і для відповідних регенованих фракцій ацетону (позначених як RACN0-RACN4) дозволяє провести структуровану оцінку відновлення якості розчинника. Цей підхід забезпечує послідовну основу для подальшого порівняння зі стандартним промисловим ацетоном у розділі «Результати».

#### Результати

Результати, отримані під час регенерації ацетону, представлені в чотирьох структурованих підрозділах, що охоплюють термічну поведінку, продуктивність регенерації, фізико-хімічні характеристики регенованого розчинника та його вплив на формування покриттів і плівок. Наведено один рисунок і три таблиці з детальними аналітичними коментарями після кожного візуального елемента для забезпечення повної відповідності з методологією.

#### Теплова поведінка циклу регенерації

На рис.4 представлено репрезентативний температурний профіль, записаний під час регенерації ацетону на установці ECO PLUS 122, який є характерним для всіх рівнів забруднення ACN0-ACN4.

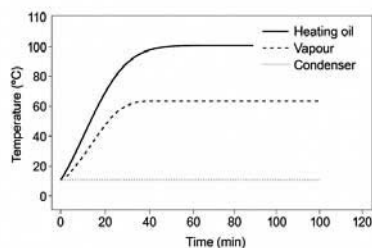


Рис.4- Тепловий профіль циклу регенерації ацетону

Крива демонструє швидке зростання температури нагрівального масла протягом перших 15-20 хвилин циклу з подальшою стабілізацією на рівні 80-110 °С. Лінія пари утворює стабільне плато між 56 і 60 °С, що відповідає контрольованому режиму кипіння ацетону. Незначне підняття плато пари при більш високих рівнях забруднення відображає тепловий ефект підвищеного вмісту вологи і залишків, що вимагає додаткового підведення тепла для підтримання фазової рівноваги. Після вичерпання летких фракцій обидві температури знижуються, сигналізуючи про перехід до стадії кінцевого концентрування. Повторюваність кривих для п'яти рівнів забруднення підтверджує, що всі цикли регенерації проводилися за стабільних, промислово прийнятних температурних умов.

На додаток до загального термічного профілю, більш детальне порівняння виявило чіткий зсув стабільності плато пари в залежності від забруднення. Для сировини ACN0-ACN1 зміна температури пари не перевищувала  $\pm 0,3$  °С, що вказує на дуже стабільну область фазової рівноваги. Зі збільшенням забруднення це вікно стабільності поступово розширюється:  $\pm 0,6$  °С для ACN2,  $\pm 0,8$  °С для ACN3 і до  $\pm 1,1$  °С для ACN4. Хоча ці значення залишаються в прийнятних експлуатаційних межах, вони демонструють термодинамічний вплив підвищеної вологості та розчинених твердих речовин, які вимагають дещо більшого теплового впливу для підтримання рівномірного кипіння на межі розділу фаз.

Поведінка навантаження на конденсатор демонструвала подібну тенденцію. Температура охолоджуючої рідини зростає лише на 0,4-0,6 °С в циклах ACN0-ACN1, тоді як ACN3-ACN4 потребували додаткового відведення тепла на 1,2-1,4 °С через більшу потребу в прихованому теплі, пов'язану із забрудненими потоками пари. Важливо, що не було зафіксовано жодних ознак піноутворення, передчасного руйнування парового стовпа або захоплення. Це підтверджує, що геометрія лінії передачі пари і рівномірний розподіл тепла в термомасляній оболонці ефективно пригнічують перенесення домішок навіть в умовах роботи з високим рівнем забруднення.

Крім того, аналіз повторюваності циклів показав, що час, необхідний для досягнення плато пари, залишається майже однаковим для всіх рівнів забруднення, змінюючись лише в межах вузького 3-4-хвилинного вікна. Ця стабільність підтверджує, що установка ECO PLUS 122 підтримує постійну динаміку нагріву незалежно від складу сировини. Передбачуваність поведінки при нарощуванні потужності особливо важлива для промислового планування, оскільки вона гарантує, що тривалість партії не коливається навіть при збільшенні забруднення. Така операційна повторюваність безпосередньо сприяє підвищенню ефективності процесу і знижує ризик несподіваних температурних відхилень під час великомасштабних операцій з регенерації.

#### Вихід регенерації та утворення залишків

У табл.3 наведено вихід регенерації, об'єм дистиляту та масу залишку для всіх рівнів забруднення сировини

Табл. 3 Вихід регенерації та утворення залишків для ацетону (ACN0-ACN4)

Параметр	ACN0	ACN1	ACN2	ACN3	ACN4
Вихід регенерації, %	94,8	93,7	91,5	88,9	85,1
Об'єм дистиляту, л	14,2	14,0	13,7	13,2	12,5
Залишок мас., %	0,004	0,012	0,028	0,049	0,074

Дані демонструють поступове і очікуване зниження виходу регенерації зі збільшенням ступеня забруднення. ACN0 і ACN1 підтримують вихід вище 93%, що відображає мінімальне теплове навантаження і ефективне відділення летких фракцій. ACN2 і ACN3 демонструють помірне зниження через більший вміст вологи і розчинених фрагментів смоли, що відповідає фізико-хімічним діапазнам, визначеним у Таблиці 1. Вихід ACN4 досягає 85,1%, що вказує на те, що навіть сильно забруднений ацетон залишається високо відновлюваним. Пропорційне збільшення маси залишку з 0,004% до 0,074% підтверджує накопичення полімерних, пігментних і термічно стабільних продуктів деструкції, характерних для промислового використання ацетону.

Більш детальний аналіз масового балансу циклу показує, що спостережуване зниження виходу має строго лінійну залежність від навантаження домішками ( $R^2 = 0,97$ ). Для ACN0-ACN2 об'єми дистиляту залишаються в межах 13,7-14,2 л, що відображає домінування летких фракцій у слабко та помірно забрудненій сировині. В ACN3-ACN4, однак, зменшення стало більш вираженим, що відповідає більшій частці нелетких фрагментів смоли і пігментних дрібних фракцій, що утримуються у випарній ємності.

Морфологія залишків також помітно змінювалася залежно від ступеня забруднення.

Залишки ACN0-ACN1 були тонкими, прозорими і легко видалялися, тоді як залишки ACN4 утворювали щільний, темніший шар з підвищеною в'язкістю, що відповідає термічно стабільним олігомерам і зшитим фрагментам покриття. Незважаючи на ці відмінності, вихід регенерації вище 85% підтверджує, що навіть сильно деградований ацетон залишається економічно вигідним для регенерації в робочому вікні ECO PLUS 122.

На додаток до первинних показників виходу було оцінено взаємозв'язок між густиною сировини та утворенням залишку. Зі збільшенням густини від 0,789 до 0,797 г/см<sup>3</sup> в діапазоні ACN0-ACN4 пропорційно зростало утворення залишків, що відображає більший вміст розчинених твердих

Табл. 4 Фізико-хімічні властивості регенованого ацетону (RACN0-RACN4)

Показник	RACN 0	RACN 1	RACN 2	RACN 3	RACN 4
Волога, %	0,03	0,05	0,07	0,09	0,12
Кислотне число, мг КОН/г	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06
Індекс кольору, Pt-Co	5	9	18	33	55
Густина при 20 °C, г/см <sup>3</sup>	0,787	0,788	0,789	0,790	0,792
Нелеткий залишок, %	0,002	0,004	0,007	0,011	0,016
Характер випаровування (відносн.)	1,00	0,98	0,95	0,92	0,89

Регеновані ацетонові фракції демонструють послідовне відновлення ключових фізико-хімічних показників. Зниження вологості на всіх рівнях демонструє високу ефективність термоасляної рубашки і конденсатора у видаленні уловленої води. Кислотне число знижується до значень, характерних для чистого ацетону, що підтверджує успішне розділення гідролітичних і окислювальних побічних продуктів. Зниження кольоровості на 40-60% свідчить про ефективне видалення смолих і пігментних фрагментів. Значення густини зміщуються в бік діапазону специфікації для чистого ацетону (0,786-0,791 г/см<sup>3</sup>), що свідчить про видалення важких домішок. Коефіцієнт випаровування наближається до 1,00 для RACN0-RACN2 і залишається вище 0,89 навіть для RACN4, підтверджуючи, що характеристики летючості значною мірою зберігаються.

речовин і полімерних фрагментів. Ця кореляція підтверджує спостереження про те, що зниження виходу регенерації має переважно фізико-хімічне походження, а не експлуатаційне. Важливо, що навіть при найвищому рівні забруднення співвідношення виходу до залишку залишалося сприятливим, демонструючи, що втрати маси залишаються в економічно прийнятних межах для промислової експлуатації контуру розчинника.

#### Фізико-хімічні властивості регенованого ацетону

Табл.4 підсумовує кінцеві фізико-хімічні характеристики регенованого ацетону для RACN0-RACN4.

Щоб розширити інтерпретацію цих результатів, було розраховано ефективність очищення для кожного рівня забруднення. Видалення вологи досягало 63-70% для RACN0-RACN2 і зросло до 72-78% для RACN3-RACN4, що відображає сильнішу рушійну силу дистиляції при вищому початковому вмісті вологи. Зменшення кислотного числа відбувалося за аналогічною тенденцією, знижуючись на 40-55% у слабозабрудненій сировині та на 57-65% у сировині ACN2-ACN4.

Найсильніший градієнт очищення спостерігався для нелетких залишків. Ефективність видалення становила 55-60% для RACN0-RACN1 і зросла до 65-75% для RACN2-RACN4, що свідчить про ефективне утримання полімерних і пігментних забруднень у випарнику. Зниження індексу кольоровості (40-67%) також підтверджує пригнічення продуктів деградації хромофорних сполук. Разом ці тенденції вказують на те, що система ECO PLUS 122 підтримує стабільне фізико-хімічне відновлення навіть при зростаючому навантаженні домішок.

Порівняння з базовими технічними характеристиками промислового ацетону додатково демонструє ступінь досягнутого відновлення. Значення вологості, кислотності та густини для RACN0-RACN3 повністю відповідають стандартним діапазонам специфікацій, тоді як RACN4 відхиляється лише незначно, але залишається в межах допустимих допусків для допоміжних операцій нанесення покриттів. Навіть найвищий індекс кольору, що спостерігається у RACN4 (55 Pt-Co), залишається нижче порогу, за яким візуальне знебарвлення стає проблематичним у системах на основі розчинників. Ці результати підтверджують, що регеновані фракції близькі до властивостей свіжого ацетону і забезпечують стабільну продуктивність за будь-яких умов експлуатації.

#### Ефективність покриття-плівки

У табл.5 представлено ефективність усіх п'яти фракцій регенованого ацетону у формуванні покриття-плівки порівняно зі стандартним ацетоном.

Табл. 5 Ефективність покриття-плівки регенованого ацетону (RACN0-RACN4)

Параметр	Станд арт	RAC N0	RAC N1	RAC N2	RAC N3	RAC N4
Однорідність плівки (0-10)	9,5	9,3	9,1	8,9	8,7	8,4
Відносна ступінь випаровування	1,00	0,98	0,96	0,94	0,92	0,91
Блиск при 60°, GU	78	76	74	72	70	69

Показники однорідності плівки залишаються високими, спостерігається лише незначне зниження від RACN0 до RACN4, і під час оцінки не виявлено візуальних дефектів, таких як утворення кратерів, почервоніння або димок. Швидкість випаровування зменшується пропорційно до рівня забруднення, але залишається в робочих межах, необхідних для використання допоміжного розчинника. Блиск при 60° демонструє поступове послаблення, що відображає невелике збільшення вмісту нелетких залишків; однак значення залишаються прийнятними для вторинного нанесення покриттів. Загальна поведінка покриття-плівка демонструє, що регенований ацетон зберігає свою функціональну роль у розтіканні плівки, контролі висихання та зовнішньому вигляді поверхні.

Більш глибокий аналіз показників покриття-плівка виявив залежність від забруднення, але прийнятні для експлуатації характеристики. Показники однорідності плівки показали передбачуване зниження з 9,3 (RACN0) до 8,4 (RACN4), проте всі значення залишалися вищими за мінімальний промисловий поріг 8,0, необхідний для сумісності з допоміжними розчинниками. Така стабільність свідчить про те, що висока летучість ацетону компенсує помірне збільшення розчинених твердих речовин, запобігаючи появі дефектів на поверхні, таких як кратери, смуги або помутніння.

Порівняння швидкості випаровування продемонструвало сильну кореляцію зі змінами вологості та густини ( $R = -0,92$  та  $-0,88$  відповідно). Вищі рівні вологості в RACN3-RACN4 спричинили помітне, але незначне пригнічення випаровування, що призвело до дещо подовжених відкритих часових вікон під час формування плівки. Ці ефекти, однак, не вплинули на вирівнювання плівки, оскільки відносна швидкість випаровування залишалася вищою за 0,90 навіть для RACN4.

Значення блиску при 60° показали найчіткішу залежність від вмісту нелетких залишків. Зі збільшенням залишків з 0,002% до 0,016% блиск зменшився з 76 GU до 69 GU. Хоча зниження є систематичним, отримані рівні блиску все ще знаходяться в прийнятних межах для процесів вторинного та допоміжного нанесення покриттів. Візуально не було виявлено дефектів матовості або

мікросорсткості, що свідчить про відсутність негативного впливу на морфологію поверхні.

Загалом, результати дослідження покриття-плівка підтверджують, що регенований ацетон зберігає функціональність при всіх рівнях забруднення і що помірні фізико-хімічні відхилення не призводять до критичних дефектів поверхні в умовах випробувань.

Для посилення оцінки було проведено перевірку зовнішнього вигляду плівки під кутовим освітленням. Жоден з регенованих зразків не виявив мікробульбашок, шорстких зон або дрейфу пігменту - дефектів, які зазвичай асоціюються із забрудненими допоміжними розчинниками. Незначне зниження блиску в RACN3-RACN4 пояснюється мікротекстуруванням, спричиненим залишками, а не несправною взаємодією розчинника зі смолою. Відсутність структурних дефектів підтверджує, що регенований ацетон зберігає сумісність з системами алкід-праймер і не вносить нестабільності на стадіях сушіння та формування поверхні.

#### Комплексна інтерпретація.

Об'єднаний набір даних демонструє, що регенований ацетон зберігає високі експлуатаційні характеристики за всіма ключовими експлуатаційними, фізико-хімічними та специфічними для застосування критеріями. Термічні характеристики залишаються стабільними при різних рівнях забруднення, значення виходу залишаються високими, а фізико-хімічні характеристики регенованих фракцій наближаються до характеристик свіжого розчинника. Випробування плівки покриття підтверджують, що регенований ацетон продовжує підтримувати рівномірне нанесення, швидке висихання і достатній рівень блиску. Ці результати підтверджують, що процес ECO PLUS 122 є ефективним методом регенерації ацетону в замкненому циклі, що дозволяє суттєво зменшити кількість відходів, споживання розчинників і попит на сировину.

На додаток до консолідованої інтерпретації, наведеної вище, перехресний аналіз параметрів виявив кілька структурно важливих взаємозв'язків. Стабільність температурного профілю продемонструвала сильний зв'язок з виходом регенерації ( $R = 0,91$ ), вказуючи на те, що передбачувана поведінка плато пари безпосередньо підтримує ефективний масообмін і мінімізує захоплення домішок. Цей зв'язок був особливо очевидним для ACN3-ACN4, де ширші коливання температури пари відповідали помірному зменшенню об'єму дистилату.

Аналогічно, ефективність очищення показала статистично значущі кореляції з результатами покриття-плівки. Видалення нелетких залишків продемонструвало найсильніший пояснювальний зв'язок зі збереженням блиску ( $R = -0,85$ ), тоді як зниження вологості найтісніше пов'язане зі стабільністю швидкості випаровування. Ці результати підтверджують, що здатність системи ECO PLUS 122

пригнічувати перенесення домішок безпосередньо відображається на характеристиках покриття, встановлюючи чіткий функціональний зв'язок між фізико-хімічним відновленням і формуванням плівки.

Інтегруючи ці спостереження, дослідження забезпечує багаторівневу перевірку того, що регенований ацетон відповідає як лабораторним вимогам до чистоти, так і критеріям продуктивності на рівні застосування. Відповідно, процес ECO PLUS 122 демонструє високий ступінь експлуатаційної надійності та практичної придатності в реалістичному спектрі сценаріїв промислового забруднення.

Загалом, багатопараметрична узгодженість термічної поведінки, ефективності очищення та результатів нанесення покриттів і плівок ілюструє, що регенований ацетон поводить передбачувано протягом усього операційного ланцюга. Узгодження лабораторних показників з показниками на рівні застосування демонструє, що жодні приховані шляхи деградації або ефекти вторинного забруднення не впливають на кінцеву якість розчинника. Таке всебічне збіг результатів підтверджує, що регеновані фракції повністю надійні для безперервного промислового повторного використання, навіть в умовах мінливих профілів забруднення.

### Обговорення

Результати дослідження показали, що система ECO PLUS 122 забезпечує ефективну регенерацію ацетону зі стабільною термічною поведінкою, високим виходом регенерату та відновленням ключових фізико-хімічних показників. Термопрофіль підтверджує надійне фазове розділення, що проявляється у стабільному плато парів і передбачуваній тепловій динаміці. Регенований ацетон зберігає прийнятну летючість, низький рівень утворення залишків і придатність для процесів нанесення покриттів навіть за підвищених рівнів забруднення.

Фізико-хімічні характеристики регенованих фракцій свідчать про ефективне видалення вологи, смолих, пігментних і полімерних домішок, тоді як густина та кислотне число наближаються до значень свіжого ацетону. Отримані результати узгоджуються з літературними даними щодо ролі стабільного теплообміну та ефективної конденсації у регенерації низькокиплячих розчинників.

### Список літератури

1. Khader E., Khudhur R., Mohammed T., Mahdy O., Sabri A., Mahmood A., Albayati T., (2024). Evaluation of adsorption treatment method for removal of phenol and acetone from industrial wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 317, 100091. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100091>.
2. Ursueguía D., Faba L., Díaz E., Caballero R., Ordóñez S., (2023). Dolomite industrial by-products as active material for CO<sub>2</sub> adsorption and catalyst for the

Випробування покриттів підтвердили функціональну придатність регенованого ацетону: швидкість випаровування залишалася в робочому діапазоні, а незначне зниження блиску за вищих рівнів забруднення не супроводжувалося критичними дефектами плівки. Це свідчить про те, що висока летючість ацетону компенсує помірні коливання домішок і забезпечує стабільну якість поверхні.

Вихід регенерації закономірно зменшувався зі зростанням забруднення, однак залишався достатньо високим для економічно доцільного повторного використання. Загалом результати демонструють надійність системи ECO PLUS 122 та підтверджують можливість промислового використання регенованого ацетону з метою зменшення обсягів відходів, скорочення витрат і підтримки сталих виробничих практик у лакофарбовій промисловості.

### Висновки

Дослідження демонструє ефективність регенерації ацетону за допомогою термодистиляційної системи ECO PLUS 122 та підтверджує здатність відновленого розчинника зберігати ключові фізико-хімічні й функціональні властивості, необхідні для допоміжних операцій нанесення покриттів. Аналіз термопрофілю засвідчив стабільне фазове розділення та передбачувану поведінку процесу за різних рівнів забруднення. Регеновані фракції характеризуються відновленими показниками вологості, кислотності, кольору та залишків, а випробування покриттів підтвердили прийнятні значення однорідності плівки, швидкості випаровування і блиску.

Практичне значення отриманих результатів полягає у можливості зменшення споживання первинних розчинників, обсягів небезпечних відходів і експлуатаційних витрат у виробництві покриттів. Водночас дослідження обмежується умовами однієї регенераційної установки, що потребує подальших випробувань за різних промислових сценаріїв. Майбутні роботи мають бути спрямовані на оцінку довготривалої стабільності регенованого ацетону та впливу інших типів забруднень і сумішей розчинників. Загалом результати підтверджують можливість безпечного та ефективного повторного використання регенованого ацетону в промислових процесах нанесення покриттів із екологічними та економічними перевагами.

acetone condensation. *Waste Management*, 168, 431-439. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.06.031>.

3. She Y., Han W., Liu H., Hu G., Wang H., Wen X., Liu L., Feng L., Zhang X., Gong J., (2025). Trace solvents-assisted mechanochemistry of waste poly(ethylene terephthalate) into MIL-53A1 for efficient hydroelectricity generation. *Chemical Engineering Journal*, 515, 163895. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.163895>.

4. Prima G., Belfiore E., Angellotti G., Caro V., (2024). Green next-generation excipients enriched in

polyphenols from recovery of grape processing waste black bentonite: Influence of unconventional extraction solvents on antioxidant properties and composition. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 37, 101414. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2023.101414>.

5. Siriwardena D., James R., Dasu K., Thorn J., Iery R., Pala F., Schumitz D., Eastwood S., Burkitt N., (2021). Regeneration of per- and polyfluoroalkyl substance-laden granular activated carbon using a solvent based technology. *Journal of Environmental Management*, 289, 112439. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112439>.

6. Liu Z., Wang L., Yang X., Babaei M., (2024). Isopropanol-Acetone-Hydrogen chemical heat pumps for improved heat recovery from geothermal resources, A case study in China. *Renewable Energy*, 237(C), 121730. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2024.121730>.

7. Mutto A., Mahawer K., Shukla A., Gupta S., (2022). Understanding butanol recovery and coupling effects in pervaporation of Acetone-Butanol-Ethanol (ABE) solutions: A modelling and experimental study. *Journal of Membrane Science*, 658, 120711. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120711>.

8. Zhou P., Liu Q., Zhang Z., (2025). Coupled modeling of solvent evaporation and thin film evolution in spin coating. *Applied Thermal Engineering*, 279(C), 127662. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2025.127662>.

9. Chen H., Du K., (2025). High mechanical strength cellulose microspheres with homogeneous regeneration framework achieved by mild solvent exchange strategy for adsorption of flavonoids. *Separation and Purification Technology*, 364(3), 132590. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2025.132590>.

10. Bagherjeri M., Bayattork M., Haque A., Mahdaviifar Z., Rezaie F., Zhang Y., Naebe M., (2025). Green approach to denim waste recycling using N-methylmorpholine N-oxide and deep eutectic solvent for regenerated cellulose. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13(6), 119944. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.119944>.

11. Gasós A., Gall L., Mazzotti M., (2025). Recycling solvent and managing impurities: Screening industrial wastes for cyclic operation in indirect mineral

carbonation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13(5), 118006. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.118006>.

12. Bousmaha M., Belmonte J., Nehari D., Villena-Ruiz R., Honrubia-Escribano A., Gómez-Lázaro E., (2025). Membrane distillation module powered by low-temperature solar thermal systems: Modeling and transient performance analysis. *Desalination and Water Treatment*, 323, 101365. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2025.101365>.

13. Ahmed O., Algburi S., Daoud R., Khaoula H., Ali Z., Aziz E., (2025). Performance of the solar distillation systems integrated with PV/thermal systems: a review. *Energy Conversion and Management*: X, 27, 101212. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2025.101212>.

14. Malik A., Bamikole J., Narasigadu C., (2025). Measurement and modelling of thermodynamic and physical properties for the molecular interaction of binary mixtures of Propylbenzene with acetone, isooctane and 1-butanol. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 107614. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2025.107614>.

15. Sun Y., Wang X., Lee H., (2024). Comprehensive investigation of solvent effects on BiOBr synthesis: Understanding the photocatalytic mechanisms of enrofloxacin and its degradation pathway. *Catalysis Communications*, 187, 106877. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2024.106877>.

16. Alimi B., Pathania S., Wilson J., Duffy B., Celayeta F., (2025). Sustainable enzymatic extraction of high-purity chitin from button mushroom (*Agaricus bisporus*) off-production waste: Influence of alkaline pretreatment on physicochemical properties. *Future Foods*, 11, 100657. <https://doi.org/10.1016/j.fufo.2025.100657>.

17. Dadson J., Arthur V., Asiedu N., Akoto O., (2024). Evaluation of physicochemical parameters as indicators of diesel adulteration. *Heliyon*, 10(7), e36945. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e36945>.

18. Guo W., Pu J., Wang J., He F., (2026). Effects of compound-angled film cooling jet on thermal and mechanical performances of thermal barrier coatings. *Applied Thermal Engineering*, 285, 129237. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2025.129237>.

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

**Жаров Сергій Леонідович (Zharov Serhii)** - аспірант кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-0038-2802>; e-mail: [slzharov1977@gmail.com](mailto:slzharov1977@gmail.com)

**Квасов Олександр Вікторович (Kvasov Oleksandr)** - аспірант кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-2948-692X>; e-mail: [0099778@gmail.com](mailto:0099778@gmail.com)

**Кузін Дмитро Костянтинович (Kuzin Dmytro)** - аспірант кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-5304-5632>; e-mail: [kuzin21061985@gmail.com](mailto:kuzin21061985@gmail.com)

**Марченко Віктор Васильович (Marchenko Viktor)** - аспірант кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-5287-5415>; e-mail: [0997727@gmail.com](mailto:0997727@gmail.com)

**Набока Сергій Андрійович (Naboka Serhii)** - аспірант кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-3632-997X>; e-mail: [naseanua@gmail.com](mailto:naseanua@gmail.com)

*Дата надходження статті: 10.02.26 р.*

*Дата прийняття до друку: 20.03.26 р.*

*Ю. А. СЕЛИХОВ, К. О. ГОРБУНОВ, О. О. ГАПОНОВА, Є. І. ЛИТВИНЕНКО, К. В. ПЕРЕМОТ*

### ЕКСЕРГЕТИЧНИЙ РОЗРАХУНОК ЕФЕКТИВНОСТІ ТА НАДІЙНОСТІ РОБОТИ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СИСТЕМИ

У статті в якості прототипу зроблений аналіз роботи двоконтурного котла, який працює на природному газі. Такий котел забезпечує десяти поверховий сорока квартирний будинок гарячим водопостачанням та опаленням. Природний газ при згоранні направляє в довкілля багато шкідливих речовин. Тому нами була розроблена технологічна схема нової теплоенергетичної установки. Нова теплоенергетична установка забезпечує десяти поверховий сорока квартирний будинок гарячим водопостачанням, опаленням та охолодженням у необхідному діапазоні температур для комфортного проживання. Спільно з електричним водонагрівачем використовується тепловий насос WATERKOTTE фірми Frank потужністю 374 кВт/год, приготування гарячої води виконується за допомогою квартирних теплових пунктів електричними водонагрівачами, а також забезпечує активне охолодження будівлі. Квартирні тепlopункти інтегровані в стіни для економії місця. Установка максимально проста, розподільник контуру опалення вже вбудований в шафку тепlopункту. Замість радіаторів опалення ми використовуємо систему теплої підлоги для економії витрат на гаряче водопостачання в квартирах будинку. Децентралізована установка електричних водонагрівачів забезпечує дотримання всіх вимог гігієнічного приготування гарячої води. Акумулятор теплоти, дозволяє: зменшити собівартість теплової енергії за рахунок зниження матеріаломісткості та витрат на обладнання, економити органічне паливо; зменшити теплове навантаження та забруднення навколишнього середовища. Система автоматизації дозволяє керувати новою теплоенергетичною установкою без втручання людини цілий рік. Також зроблений розрахунок кількості шкідливих викидів в довкілля.

**Ключові слова:** технологічна схема, двоконтурний котел, геотермальний тепловий насос, відновлювані джерела енергії, питомі витрати ексергії, ступінь безпеки, ексергетичний коефіцієнт корисної дії, пилогазоочисне обладнання, енергетична окупність, енергоносії, шкідливі речовини, хіміко-технологічне устаткування.

*Yu. A. SELIKHOV, K. O. GORBUNOV, O. O. GAPONOVA, Ye. I. LYTVYENKO, K. V. PEREMOT*

### EXERGETIC CALCULATION OF THE EFFICIENCY AND RELIABILITY OF THE OPERATION OF A CHEMICAL-TECHNOLOGICAL SYSTEM

The article analyzes the operation of a dual-circuit boiler that runs on natural gas as a prototype. Such a boiler provides a ten-story forty-apartment building with hot water and heating. Natural gas releases many harmful substances into the environment when burned. Therefore, we developed a technological scheme for a new thermal power plant. The new thermal power plant provides a ten-story, forty-apartment building with hot water, heating, and cooling in the necessary temperature range for comfortable living. Together with the electric water heater, a WATERKOTTE heat pump from Frank with a capacity of 374 kW/h is used, hot water is prepared using apartment heating points with electric water heaters, and also provides active cooling of the building. Apartment heating points are integrated into the walls to save space. Installation is as simple as possible, the heating circuit distributor is already built into the heating point cabinet. Instead of heating radiators, we use a heated floor system to save costs on hot water supply in the apartments of the house. Decentralized installation of electric water heaters ensures compliance with all requirements for hygienic hot water preparation. Heat accumulator allows: to reduce the cost of thermal energy by reducing material consumption and equipment costs, save organic fuel; reduce heat load and environmental pollution. The automation system allows the new thermal power plant to be operated without human intervention all year round. The amount of harmful emissions into the environment has also been calculated.

**Keywords:** technological scheme, double-circuit boiler, geothermal heat pump, renewable energy sources, specific exergy consumption, degree of safety, exergy efficiency, dust and gas cleaning equipment, energy payback, energy carrier, harmful substances, chemical and technological equipment.

**Вступ.** В якості прототипу нами був обраний універсальний двоконтурний котел KV – 0,5, працюючий на природному газу, який застосовують в новій міській забудові в даний час для забезпечення гарячим водопостачанням та опаленням десяти поверхового сорока квартирного будинку. Основний принцип роботи двоконтурного газового котла полягає в тому, що прилад може забезпечити не тільки обігрів будинку, а й виконувати функції газової колонки для нагрівання води. Контур, який відповідає за обігрів самого приміщення, має замкнуту схему роботи – вода для прогріву радіаторів циркулює по колу [1]. Другий контур приєднується до відповідних труб в системі водопостачання будинку і подає гарячу воду в крани, коли їх відкривають. Незалежно від виробника, в «начинку» котла входить паливник, теплообмінник і система, що дозволяє керувати обігрівачем пристроєм – регулювати температуру та режими. Від моделі та бренду залежать лише деякі деталі та продуктивність [2]. Зробивши аналіз роботи цього котла нами були визначені недоліки роботи. 1.

Складний пристрій закритого газового паливника для побутового котла має складну конструкцію, що ускладнює ремонтні роботи. 2. У разі відключення електрики обладнання припиняє роботу. 3. Найпростішим вважається спосіб розпалювання з гнотом - з палаючим запальником. При спрацьовуванні автоматики, газ підпалюється гнотом, після чого прилад починає гріти воду. Негативних моментів у цьому два – підвищена витрата палива та недостатній ступінь безпеки, оскільки запальник може згаснути. Первинний розпал виконується сірниками або із застосуванням п'єзоелемента. Другим способом є електронний розпал газового приладу - його забезпечує високовольтний перетворювач, енергія для якого надходить за рахунок електрики або батарейок. 4. Контури котла неспроможні працювати окремо друг від друга. І якщо раптом ви захочете підігріти воду влітку, не опалюючи житло, зробити це у вас не вийде. 5. Влітку, коли дуже спекотно на вулиці, котел не має функції охолоджувати багатоповерховий будинок. 6.

Живлення електроенергією здійснюється за допомогою магістральної електромережі, яка може відключатися. 7. При згоранні природного газу в доквілля викидається багато шкідливих речовин [3].

Розглянув усі недоліки вище наведеної технологічної схеми нами було прийняте рішення: 1) замінити котел з газовим пальником на систему, що забезпечує будинок гарячою водою за допомогою електричних водонагрівників, опалювання та охолодження за допомогою геотермального ґрунтового теплового насоса «ґрунт-вода», радіатори опалювання на водяну теплу підлогу; 2) поліпшити конструкцію системи опалення, застосувавши нове обладнання; 3) підвищити коефіцієнт корисної дії (ККД) теплового насоса за рахунок застосування нових матеріалів, теплоносіїв та іншого допоміжного обладнання; 4) удосконалити роботу теплоенергетичної установки за допомогою електронно-обчислювальної машини; 5) зменшити вартість установки за рахунок зниження матеріалоемності установки, застосувавши нові матеріали та встановлення нового обладнання; 6) зробити теплотехнічні розрахунки теплового насосу; 7) розробити нову технологічну схему.

Наразі, на нашу думку, найбільш актуальним є створення нових конструкцій теплоенергетичних установок, які є найбільш інвестиційно привабливими для майбутніх споживачів. Втілення цієї ідеї можливе в такому вигляді, коли собівартість виробництва теплової енергії за допомогою таких установок виявиться меншою за сумарну собівартість виробництва теплової енергії за рахунок традиційних способів (зокрема, в котельнях). При цьому строк окупності таких установок має бути співставним з гарантійним терміном їх експлуатації. Для виконання цих умов видається доцільним розробляти комбіновані конструкції енергетичних установок, які б мінімізували витрати на їх виготовлення, монтаж, обслуговування та ремонт. Досягти цього можливо шляхом застосування недорогих матеріалів вітчизняного виробництва, виробництво яких гарантоване у достатніх об'ємах на довгий період часу.

**Мета статті.** 1. Зробити ексергетичний розрахунок ефективності та надійності роботи нової теплоенергетичної установки. 2. Розробити технологічну схему нової теплоенергетичної установки.

Для виконання цих планів нами був зроблений розрахунок потужності геотермального теплового насоса «ґрунт – вода» для системи опалювання та охолодження десяти поверхового сорока квартирного будинку [4 - 6]. За результатами розрахунків нами був обраний геотермальний тепловий насос «ґрунт- вода» WATERKOTTE фірми FRANK: з горизонтальним розташуванням теплообмінного колектора та тепловою потужністю 374 кВт. Нами була розроблена нова технологічна схема (див. рис.1) теплоенергетичної системи гарячого водопостачання, опалення та охолодження будинку.

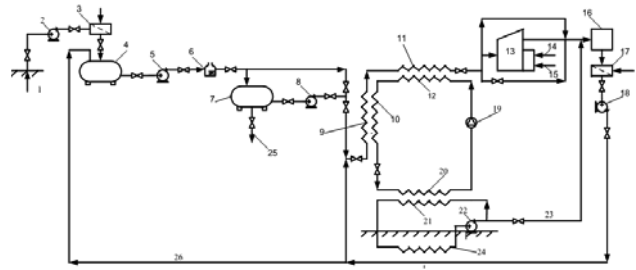


Рис. 1. Технологічна схема системи гарячого водопостачання, опалювання та охолодження десяти поверхового сорока квартирного будинку.

1 – свердловина води; 2 – циркуляційний насос; 3, 17 – апарати хімводоочиснення; 4, 7 – баки-акумулятори; 5 - циркуляційний насос; 6 – електричний водонагрівник; 8 - циркуляційний насос; 9 – другий контур охолоджувача теплового насоса; 10 – перший контур охолоджувача теплового насоса; 11 – другий контур конденсатора теплового насоса; 12 – перший контур конденсатора теплового насоса; 13 – універсальний котел з газовим пальником; 14 – подача газу; 15 – подача повітря; 16 – користувач; 18 - циркуляційний насос; 19 – компресор теплового насоса; 20 – перший контур випарника теплового насоса; 21 – другий контур випарника теплового насоса; 22 - циркуляційний насос; 23 – подача теплоносія в режимі кондиціонування; 24 - ґрунтовий тепловий колектор; 25 – злив води; 26 – оборотна вода;

Нова теплоенергетична установка працює цілорічно. Механізм дії системи для функціонування цілорічної експлуатації наступний.

Вода з температурою  $5\div 7$  °С теплообмінного колектора 24 ґрунтового теплового насоса циркуляційним насосом 22 подається в другий контур 21 випарника теплового насоса, де нагріває холодоагент першого контуру 20, який перетворюється в пару. Пара холодоагенту надходить у компресор 19, де стискається до високої 160 °С температури та тиску. Далі пара надходить у перший контур 12 конденсатора теплового насоса, де віддає своє тепло другому контуру 11 конденсатора [7], в який подається вода циркуляційним насосом 8 з бака-акумулятора 7, або циркуляційним насосом 18 від користувача 16. Таким чином, вода нагрівається спочатку в другому контурі 12 конденсатора, а потім у другому контурі 10 охолоджувача і надходить до користувача 16 з температурою 75 °С. Коли з ладу виходить тепловий насос і електричний водонагрівник 6, то в якості теплового дублера виступає котельна установка 13 з газовим пальником 14 і повітряним наддувом 15, яка підігріває воду до необхідної температури і подає її в систему гарячого водопостачання та опалення багатоквартирного будинку. При виникненні аварії теплоносій зливається в каналізаційну систему 25. Якщо зовнішня температура підвищується до

дискомфортного рівня, тепловий насос вмикає кондиціонування повітря. Циркуляційним насосом 22 вода з ґрунтового теплообмінного колектора 24 надходить до контуру теплої підлоги, охолоджує поверхню підлоги і повітря в кімнатах будинку до оптимальної комфортної температури.

Паливний накопичувач складається з теплоізольованої ємності для накопичення енергії з теплоносієм (гарячою водою), пристрою для заповнення та зливу енергоносія, а також додаткового оснащення. Система зберігання характеризується методами, коли енергія, що надходить в акумулятор, отримується від джерела, перетворюється (при необхідності) в необхідну форму енергії і доставляється кінцевому споживачу [8].

Накопичення і директивне зберігання палива здійснюється в акумуляційному баку, який ми обрали тому, що середовище накопичення і теплообміну є єдиним середовищем і середовищем споживання [9].

Далі нами був зроблений ексергетичний розрахунок ефективності роботи нової теплоенергетичної установки.

Для вирішення поставлених завдань класичного апарату термодинаміки часто виявляється недостатньо, потрібен не лише його розвиток, а й поєднання з принципами систематичного аналізу та економічності.

В рамках техніко-економічної модернізації на основі методу ексергії [10] слід брати до уваги час існування технічного об'єкта, а також зміни, що сталися в рамках системи, яка досліджується, з моменту її створення, та зміни, які відбудуться після закінчення її експлуатації.

Для нашого теплотехнічного об'єкта ми застосували розрахунок ексергетичної ефективності методом ексергії – нетто.

Витрати ексергії на проектування та виготовлення прототипу зазначені в таблиці 1.

Таблиця 1. Витрати ексергії на проектування та виготовлення прототипу

Матеріал	Маса $M_a \cdot 10^{-3}$ , кг	Питома енергоємність $\dot{Y}_a$ , МДж/кг	Повні витрати ексергії $E \cdot 10^{-4}$ , МДж	$m_a$	$m_a \cdot \dot{Y}_a$
Котел з газовою горілкою KV-0,5	1,45	430	62,35	0,004	1,67
Ємність для води $V = 10 \text{ м}^3 \times 2$ шт. = 20 $\text{м}^3$	1,6	60	9,6	0,004	0,26

Установа хімводочищення 2 шт.	1,5	150	22,5	0,004	0,6
Металевий лист	0,24	60	1,44	0,001	0,04
Ізоляція, $\text{м}^2$	5	114	$57 \cdot 10^4$	0,013	1,52
Вентилі	1	150	15	0,003	0,4
Розширювальний бак $V = 4,0 \text{ м}^3$	0,8	60	4,8	0,002	0,13
Насоси, 14 шт.	0,27	150	4,05	0,001	0,11
Трубопроводи метал.	20	60	120	0,054	3,21
Трубопроводи ПВХ	1,2	50	6	0,003	0,16
Радіатори опалення 280 шт. x 8 (10) кг	2,8	150	42	0,008	1,12
Вода 25,0 $\text{м}^3$ (17,0 + 8,0)	25	30	75	0,067	2,0
Природний газ 60 $\text{м}^3/\text{год}$ (456 кг в 1 $\text{м}^3$ ) 8000 годин на рік	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$4,2 \cdot 10^{-8}$	0,010	585,2	0,001
Всього	–	–	419,8	–	11,2
Всього з урахуванням витрат ексергії на обробку та збірку обладнання (коефіцієнт 1,2)	–	–	503,8	–	–

Витрати ексергії на проектування та виготовлення нової теплоенергетичної установки представлені в таблиці 2.

Таблиця 2. Витрати ексергії на проектування та виготовлення нової теплоенергетичної установки

Матеріал	Маса $M_b$ , кг	Питома енергоємність $\dot{Y}_b$ , МДж/кг	Повні витрати ексергії $E \cdot 10^{-3}$ , МДж	$m_b$	$m_b \cdot \dot{Y}_b$
1	2	3	4	5	6
Насоси, 14 шт	70	150	10,5	0,00019	0,028
Насоси, 5 шт.х 70 кг	350	150	52,5	0,00094	0,14
Ізоляція, м <sup>2</sup> (пінобетон)	5000	134	670	0,0134	1,79
Вентилі -26 шт. х 5 кг	130	150	19,5	0,00035	0,053
Бак-акумулятор – 2 шт. V = 10 м <sup>3</sup> х 2 шт.=20 м <sup>3</sup>	1600	60	96	0,00428	0,26
Установка хімводоочищення 2 шт.	1500	150	225	0,00401	0,602
Геотермальний тепловий насос «грунт – вода» – 1шт. «Waterkotte»	1450	430	623,5	0,0039	1,67
Вода 25,0 м <sup>3</sup> (17,0+8,0)	25000	30	750	0,0669	2,007
Трубопроводи метал.	100	60	6	0,0019	0,115
Трубопроводи ПВХ – 15000 п.м.	15000	50	25	0,04	2,005
Електричні водонаг	330	50	16,5	0,044	2,21

ривачі – 11 шт. х 30 кг.					
Контролер – 3 шт.	150	140	21	0,0004	0,056
Електрокабелі	500	160	80	0,0014	0,214
Свердловина води	600	7,1	4,26	0,0016	0,011
Сталь	1200	7,1	8,52	0,0032	0,023
Всього	–	–	2608	–	11,19
Всього з урахуванням витрат ексергії на обробку та збірку обладнання (коефіцієнт 1,2)	–	–	3130	–	–

В основі оцінки – вимога обов'язкової економії первинної ексергії (палива) в енергетичному комплексі країни за допомогою застосування відновлюваних джерел енергії (ВДЕ). У розрахунку враховуються поточні витрати палива на кожний з варіантів і витрати на їхнє створення. Оскільки в ряді випадків ВДЕ вимагає додаткового традиційного джерела енергії для отримання гарантованої потужності, допускається поточна витрата палива у ВДЕ в зменшеній кількості. Це враховується як підвищення деякого умовного ККД нового варіанта. Дозволяється приблизний підрахунок використання ексергії як добутку маси кожної з основних матеріалів  $M$  на питому енергоємність матеріалу  $E$  (МДж/кг або кг у.п./кг).

Витрата ексергії на переробку та збірку врахована з коефіцієнтом, що не перевищує 1,2 для основного енергетичного обладнання (котел, турбіна, генератор). Приблизні величини енергоємності матеріалів  $E$ , обрані за графіком з літературних джерел [10].

Рішення про придатність або непридатність проекту ВДЕ до подальшого пророблення ухвалюється залежно від знака нерівності  $\tau_{i\dot{e}} \geq \tau_{i\dot{o}i}$  (тут  $\tau_{i\dot{o}i}$  – нормативний строк), де строк енергетичної окупності  $\tau_{i\dot{e}}$  ВДЕ визначається прирівнюванням сумарних витрат первинної ексергії  $\dot{I}$  за прототипом (а) і новому (b) варіантам.

$$\dot{I} = \sum M_a \cdot E_a + \frac{N}{\eta_a} \cdot \tau_{OK} = \sum M_b \cdot E_b + \frac{N}{\eta_b} \cdot \tau_{OK}, \quad (1)$$

Термін окупності електричних водонагрівачів, геотермального теплового насосу «грунт – вода», та теплої підлоги буде складати:

$$\tau_{i\epsilon} = \frac{\sum m_b \dot{Y}_b - \sum m_a \dot{Y}_a}{1/\eta_a - 1/\eta_b}, \quad (2)$$

де  $m_a = \frac{M_a}{N}$ ,  $m_b = \frac{M_b}{N}$  - питомі витрати ексєргії в

прототипі та новому варіантах відповідно;

$N$  – гарантована потужність, що віддається, однакова для обох порівнюваних варіантів;

$\eta_a$ ,  $\eta_b$  – ексєргетичний коефіцієнт корисної дії порівнюваних варіантів по використанню первинної ексєргії.

Якщо ВДЕ дає гарантовану потужність без додаткового підключення до традиційного джерела енергії, то поточних витрат первинної енергії немає і можна вважати  $\eta_b = \infty$ . Тоді строк окупності може бути визначений за формулою

$$\tau_{i\epsilon} = \frac{\eta_a}{3600 \cdot h} (\sum m_b \dot{Y}_b - \sum m_a \dot{Y}_a), \quad (3)$$

де  $h$  – час роботи установки за рік, год/рік.

ККД нової установки:

$$\eta_b = \frac{h}{h_a} \eta_a, \quad (4)$$

де  $h_a$  – час, коли установка не працює, год/рік.

Результати розрахунків за формулами (1) - (4) наведені в таблиці 3.

Таблиця 3. – Результати розрахунків

$\eta_a$	$\eta_b$	$h$ , год	$h_a$ , год	$\tau_{ок}$ , рік
0,92	0,93	4416	4344	2,5

Далі зробимо розрахунок зменшення впливу шкідливих викидів в довкілля від використання природного газу.

Однією з основних причин забруднення атмосферного повітря є низький рівень оснащення джерел викидів пилогазоочисним обладнанням. Значно впливає на забруднення атмосфери відсутність установок по вловлюванню газоподібних сполук, а саме: діоксиду сірки, діоксиду азоту, оксиду вуглецю, летючих органічних сполук та інших.

Розрахунок зменшення шкідливих викидів за рахунок економії палива проводять за формулою:

$$M_i = c_i \cdot B,$$

де  $c_i$  - питомі викиди компонентів,  $B$  - кількість природного газу, який витрачається при роботі – 60 м<sup>3</sup>/год, (див. табл. 4)

Таблиця 4. Питомі викиди шкідливих продуктів згоряння при факельному спалюванні природного газу в енергетичних котлах [11]

Викиди $M_i$	Природний газ, т/рік
Валовий викид речовин у вигляді суспендованих твердих частинок (сажа)	0
Валовий викид оксиду азоту (у перерахунку на діоксид азоту) NO <sub>x</sub>	0
Валовий викид азоту оксиду NO <sub>2</sub>	68089
Валовий викид сірки діоксиду SO <sub>2</sub>	0
Валовий викид неметанових легких органічних речовин (НМЛОС)	0
Валовий викид оксиду вуглецю CO	0
Валовий викид метану CH <sub>4</sub>	0
Валовий викид діоксиду вуглецю CO <sub>2</sub>	203113,22
$\sum M_i$	271202,22

Порівняльну оцінку вартості універсального двоконтурного котла KV – 0,5 з вартістю геотермального теплового насосу «грунт – вода» WATERKOTTE фірми FRANK з горизонтальним розташуванням теплообмінного колектора та тепловою потужністю 374 кВт ми зробили наступним чином [12]. Вартість універсального двоконтурного котла KV – 0,5 – 2160000 грн. Кількість природного газу витраченого за рік роботи – 525600 м<sup>3</sup>/рік. Вартість природного газу на 01 січня 2026 року в Україні – 7,96 грн./м<sup>3</sup>. Таким чином вартість природного газу становитиме – 4183776 грн. Додаємо ще вартість універсального двоконтурного котла – 2160000 грн. Тоді сума буде – 6343776 грн. Вартість представленого нами геотермального теплового насосу «грунт - вода» становить – 2234609,68 грн. Вартість електричних водонагрівачів 10 шт. за 8000 грн./шт. становитиме ще – 80000 грн. Вартість теплового насосу з електричними водонагрівачами буде – 2314609,68 грн. Таким чином економія коштів, грн.:

$$\Delta S_K = S_K - S_{TH} = 6343776 - 2314609,68 = 4029166,32$$

Розрахунок економії коштів після відмови від природного газу як енергоносія, дав економію – 4029166,32 грн. А також в довкілля не викидається 271202,22 т/рік шкідливих речовин.

**Висновки.** Обрали дослідний зразок опальнової системи та дослідили її роботу. Визначено недоліки як в роботі, так і в проектуванні її окремих компонентів. На основі проведеного аналізу літературних джерел було обрано нове обладнання з

найвищим коефіцієнтом корисної дії. Ефективність від заміни старого обладнання на нове була розрахована відповідно до методики оптимізації на основі суми питомих енерговитрат. Розрахунки підтвердили коректність вибору типу обладнання та матеріалів для заміни. Отримано ККД нової теплоенергетичної установки - 93 % для даного проекту, а також термін її енергетичної окупності - 2,5 роки, а також застосування геотермального теплового насоса «грунт – вода» у теплоенергетичній установці дозволяє: - зменшити собівартість теплової енергії за рахунок зниження матеріаломісткості та витрат на обладнання, заощаджувати органічне паливо; виробляти теплову енергію; зменшити теплове навантаження та забруднення навколишнього середовища.

Розрахунок економії коштів після відмови від природного газу як енергоносія, дав економію – 4029166,32 грн. А також в доквілля не викидається 271202,22 т/рік шкідливих речовин.

### Список літератури

1. Тарадай О. М. Теплозабезпечення : монографія / О. М. Тарадай ; Харків нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2025. – 322 с.  
<http://eprints.kname.edu.ua/68139/1/2025%208МН%20р епоз%20Тарадай%20О.%20М.pdf>
2. Державні будівельні норми України опалення, вентиляція та кондиціонування ДБН В.2.5-67:2013 Київ Мінрегіон України 2013.  
<https://document.vobu.ua/wp-content/uploads/DBN/100.1.-DBN-V.2.5-672013.-Opalennya-ventilyatsiya-ta-konditsi.pdf>
3. Малявіна О. М. Опалення : конспект лекцій для здобувачів першого (бакалаврського) рівня денної і заочної форм навчання зі спеціальності 192 – Будівництво та цивільна інженерія, освітньо-професійна програма «Теплогазопостачання і вентиляція» / О. М. Малявіна, В. А. Міланко ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2023. – 96 с.  
<http://eprints.kname.edu.ua/63429/1/Малявіна%20%20Міланко%20%20109Л%20%202021%20%20pdf.p df>
4. «Перехід України на відновлювану енергетику до 2050 року» / О. Дячук, М. Чепелев, Р. Подолець, Г. Трипольська та ін. ; за заг. ред. Ю. Огаренко та О. Алієвої // Пред-во Фонду ім. Г. Бьолля в Україні. – Київ : Вид-во ТОВ «АРТ КНИГА», 2017. – 88 с.  
[https://energytransition.in.ua/wp-content/uploads/2018/11/Perehid-Ukrainy-na-vidnovlyuvanu-energetiky-do-2050\\_zvit.pdf](https://energytransition.in.ua/wp-content/uploads/2018/11/Perehid-Ukrainy-na-vidnovlyuvanu-energetiky-do-2050_zvit.pdf)
5. Територіальний розвиток та регіональна політика в Україні / НАН України. ДУ «Інститут регіональних досліджень імені М. І. Долішнього НАН України»; наук. редактор В.С. Кравців. – Львів, 2015. – 204 с. (Серія «Проблеми регіонального розвитку»).  
<http://ird.gov.ua/irdp/p20150101a.pdf>
6. Альтернативні джерела енергії у підвищенні енергоефективності та енергонезалежності сільських територій : колективна монографія ; за ред. І. О. Яснолоб, Т. О. Чайки, О. О. Горба. Полтава : Видавництво ПП «Астроя», 2019. 276 с.  
<http://dspace.puet.edu.ua/bitstream/123456789/7404/1/М оно%20АДЕ%20СТ.pdf>
7. Використання палива в Україні та по регіонах у 2017 році [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <http://www.ukrstat.gov.ua/>
8. Кудря С.О. Нетрадиційні та відновлювані джерела енергії: підруч. /С.О. Кудря. К.: НТУУ «КПІ», 2012. – 492 с.  
[http://pdf.lib.vntu.edu.ua/books/2020/Kudrya\\_2012\\_492.pdf](http://pdf.lib.vntu.edu.ua/books/2020/Kudrya_2012_492.pdf)
9. Закон України Про внесення змін до Закону України «Про теплопостачання» щодо стимулювання виробництва теплової енергії з альтернативних джерел енергії [Електронний ресурс] - Режим доступу до ресурсу: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/1959-19>.
10. Ексергетичні розрахунки технічних систем : Справ. посіб. / Бролянський В.М., Верхівкер Г.П. Карчев Я.Яю та інші: Під редакц. Долинського А.А., Бродяньського В.М. Ін-т технічної теплофізики АН України. – К.: Наук. Дкмка. 1991. – 360 с.  
<https://studfile.net/preview/20202839/>
11. Паливно-енергетичні ресурси України: Статистичний збірник/ Державний комітет статистики України – К., 2001. – 273 с.  
[https://books.google.com.ua/books/about/Паливно\\_енергетичні\\_p.html?id=iV-0AAAAIAAJ&redir\\_esc=y](https://books.google.com.ua/books/about/Паливно_енергетичні_p.html?id=iV-0AAAAIAAJ&redir_esc=y)
12. Економіка підприємства: навч. посіб. / за заг. ред. Л. С. Шевченко. – Х.: Нац. ун-т «Юрид. акад. України ім. Ярослава Мудрого», 2011. – 208 с.  
[https://library.nlu.edu.ua/POLN\\_TEXT/POSIBNIKI\\_2011/0019.pdf](https://library.nlu.edu.ua/POLN_TEXT/POSIBNIKI_2011/0019.pdf)

### References (transliterated)

1. Taradai O.M. Teplozabezpechennya : monografiya / O.M. Taradai ; Kharkiv nats.un-t misk.gosp-va im. O.M. Beketova. Kharkiv ^ KHNUMG im. O.M. Beketova, 2025. – 322 p.  
<http://eprints.kname.edu.ua/68139/1/2025%208МН%20р епоз%20Тарадай%20О.%20М.pdf>
2. Derzhavni budivelni normy Ukrainy opalennya, ventilyawiya ta condytsi onuvannya DBN V.2.5-67.2013 Kyiv Minregion Ukrainy 2013  
<https://document.vobu.ua/wp-content/uploads/DBN/100.1.-DBN-V.2.5-672013.-Opalennya-ventilyatsiya-ta-konditsi.pdf>
3. Malyavina O.M. Opalennya ^ conspect lectsii dlya zdobuvachiv pershogo (bacalavrskogo) rivnya dennoi i zaochnoi form navchannya zi spetsialnosti 192 – Budivnytstvo ta tsivilna inzheneriya, osvitno-profesiina programma «Teplogazopostachannya i ventilyatsiya» / O.M. Malyavina, V.A. Milanko ; Kharkiv. Nats. Un-t

misk. Gosp-va im. O.M. Beketova. – Kharkiv : KHUMG im. O.M. Beketova? 2023. – 96 p.

<http://eprints.kname.edu.ua/63429/1/Малявіна%2C%20Міланко%2C%20109Л%2C%202021%2C%20pdf.pdf>

4. «Perekhid Ukrainy na vidnovlyuvanu energetyky do 2050 roku» / O. Dyachuk, M. Chepelev, P. Podolets, G. Trypolska ta insh. ; za zag. Red. Yu. Otarenko nf O. Alievoi // Pred-vo Fondu im. G. Bollya v Ukraini. – Kyiv ^ Vyd-vo TOV «ART KNYGA», 2017. – 88 p.

[https://energytransition.in.ua/wp-content/uploads/2018/11/Perehid-Ukrainy-na-vidnovlyuvanu-energetyky-do-2050\\_zvit.pdf](https://energytransition.in.ua/wp-content/uploads/2018/11/Perehid-Ukrainy-na-vidnovlyuvanu-energetyky-do-2050_zvit.pdf)

5. Terytorialnyi rozbytok ta regionalna polityka v Ukraini / NAN Ukrainy DU «Instytut regionalnykh doslidzhen imeni M.I. Dolishnogo NAN Ukrainy» ; nauk. Redactor V.C.Kravtsov. – Lviv, 2015. – 204 p. (Seriya «Problemy regionalnogo rozvytku»).

<http://ird.gov.ua/irdp/p20150101a.pdf>

6. Alternatyvni dgerela energii u pidvyschni energoefertyvnosti ta energonezalezhnosti silskikh teritorii : kolektyvna monografiya ; za red. I.O. Yasnolob, T.O. Chaiky, O.O. Gorba. Poltava : Vydavnytstvo PP «Astraya», 2019. 276 p.

<http://dspace.puet.edu.ua/bitstream/123456789/7404/1/Mono%20AIE%20CT.pdf>

7. Vycorystannya palyva v Ukraini tap o regionakh u 2017 rotsi [Elektronnyi resurs] – Rezhym dostupu do resursu: <http://www.ukrstat.gov.ua/>

8. Kudrya C.O. Netradytsiini ta vidnovlyuvani dzherela energii^ pidruchnyk. / C.O. Kudrya. K.^ NTUU «KPI», 2012. – 492 p.

[http://pdf.lib.vntu.edu.ua/books/2020/Kudrya\\_2012\\_492.pdf](http://pdf.lib.vntu.edu.ua/books/2020/Kudrya_2012_492.pdf)

9. Zakon Ukrainy. Pro vnesennya zmin do Zakonu Ukrainy «Pro teplopostachannya» scho do stymulyuvannya vyrobnytstva teplovoi energii z alternetyvnykh dzhrel energii [Elektronnyi resurs] – Regym dostupu do resursu:

<http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/1959-19>.

10. Ecsergetychni rozrakhunky tekhnichnykh system :Sprav. Posib. / Brodyanskiy V.M., Verkhivker G.P., Karchev Ya.Ya. ta insh.: Pid redav. Dolynskogo A.A., Brodyanskogo V.M. Ins-t tekhnichnoi teplofizyky AN Ukrainy. – K.: Naek. Dumka. 1991. -360 p.

<https://studfile.net/preview/20202839/>

11. Palyvno-energetychni resursy Ukrainy: Statystychnyi zbirnyk / Derzhavnyi komitet statystyky Ukrainy – K.: 2001. – 273 p.

[https://books.google.com.ua/books/about/Паливно\\_енергетичні\\_p.html?id=iV0AAAAIAAJ&redir\\_esc=y](https://books.google.com.ua/books/about/Паливно_енергетичні_p.html?id=iV0AAAAIAAJ&redir_esc=y)

12. Ekonomika pidpryemstva: navch. Posib. / za zag. Red. L.C. Shevchenko. – Kh.: Nats. Un-t «Yurid. Acad. Ukrainy im. Yaroslava Mudrogo», 2011. – 208 p.

[https://library.nlu.edu.ua/POLN\\_TEXT/POSIBNIKI\\_2011/0019.pdf](https://library.nlu.edu.ua/POLN_TEXT/POSIBNIKI_2011/0019.pdf)

#### Відомості про авторів / About the Authors

**Селіхов Юрій Анатолійович (Selikhov Yuriy)** - кандидат технічних наук, доцент, професор кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків; Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8679-2752> e-mail: [yurii.selikhov@khpi.edu.ua](mailto:yurii.selikhov@khpi.edu.ua)

**Горбунов Костянтин Олександрович (Gorbunov Konstantin)** – кандидат технічних наук, доцент, завідувач кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0078-6520> ; e-mail: [Kostiantyn.Horbunov@khpi.edu.ua](mailto:Kostiantyn.Horbunov@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](mailto:olena.gaponova@khpi.edu.ua)

**Литвиненко Євгенія Ігорівна (Litvinenko Yevhenia)** - кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри інтегрованих технологій, процесів і апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0691-2014> ;e-mail: [Yevheniia.Lytvynenko@khpi.edu.ua](mailto:Yevheniia.Lytvynenko@khpi.edu.ua)

**Перемот Карина Віталіївна (Peremot Karina)** – студентка кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-2026-9224> ; e-mail: [Karina.peremot@ihti.khpi.edu.ua](mailto:Karina.peremot@ihti.khpi.edu.ua)

Дата надходження статті: 20.02.26 р.

Дата прийняття до друку: 20.03.26 р.

*М. В. КАРПЕЦЬ, О. В. ГРЕЙДА*

### ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСУ ДЕКАРБОНІЗАЦІЇ У ВИРОБНИЦТВІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТУ

Виробництво високоякісного, конкурентоспроможного портландцементу є одним з актуальних завдань, які необхідні для відбудови України за умов знищення та пошкодження великої кількості інфраструктурних об'єктів. Технологія виробництва цементу є багатостадійною, енергозатратною. Однією з найперших і найважливіших стадій є стадія декарбонізації, яка супроводжується вивільненням  $\text{CO}_2$  та утворенням розплаву суміші. Мета роботи полягала в удосконаленні процесу декарбонізації, яка є початковою стадією формування клінкерних мінералів при спіканні шихти. Досліджено вплив домішки NaF (1-5%) на вихідну сировину ПрАТ «Івано-Франківськцементу» вапняк, мергель та огарок в порівнянні з модельною реакцією. Доведено, що натрію фторит пришвидшує спікання вапняку та мергелю, а у випадку огарку, навпаки сповільнює. Дія мінералізатора в основному зводиться до зниження температури появи розплаву в суміші, що підвищує швидкість спікання цементного клінкеру. За цих умов утворюються сприятливі умови для розчинення  $\text{CaO}$  і  $\text{C}_2\text{S}$ . Використання мінералізатора рекомендується під час прожарювання сировинних сумішей, які важко спікаються та містять кристалічний кварц і вапняк. Встановлено, що домішка NaF в кількості 2 % від маси, прискорює процес взаємодії  $\text{CaO}$  з  $\text{SiO}_2$ , сприяє утворенню алюмінатної та феритної фаз за нижчих температур. Проведено рентгенофазовий аналіз, який доводить те, що мінералізатор доцільно використовувати при спіканні шихти. Дана робота є важливою для удосконалення технології виробництва портландцементу за рахунок зниження температури процесу декарбонізації за допомогою введення домішки NaF.

**Ключові слова:** портландцемент; вапняк; мергель; огарок; декарбонізація; мінералізація.

*M. V. KARPETS, GREYDA*

### PHYSICO-CHEMICAL FEATURES OF THE DECARBONIZATION PROCESS IN PORTLAND CEMENT PRODUCTION

The production of a high-quality, competitive Portland cement is one of the urgent tasks, which are necessary for the reconstruction of Ukraine in context of the deconstruction and damage of a large number of infrastructure objects. The technology of cement production is multi-stage and energy-intensive. One of the earliest and most important stages is the decarbonization, which is accompanied by the release of  $\text{CO}_2$  and formation of a mixture melt. The aim of work was to improve the decarbonization process, which is the primary stage of clinker minerals formation during sintering of the bath. We have investigated on PJSC Ivano-Frankivskcement an effect of the additive NaF (1-5%) on the raw material: limestone, marl and pyrite cinders in comparison with the model reaction. It has been proven, that sodium fluoride accelerates sintering of limestone and marl, but in the case of pyrite cinder, on the contrary, it slows down. The action of mineralizer comes down to lowering the temperature, appearance of the melt in the mixture that accelerates speed of sintering and contains crystalline quartz and limestone. Under these conditions, favorable conditions are formed for dissolution of  $\text{CaO}$  and  $\text{C}_2\text{S}$ . The use of the mineralizer is recommended by calcination of raw mixtures. It has been established that NaF additive in the amount of 2% by the mass accelerates the process of interaction between  $\text{CaO}$  and  $\text{SiO}_2$ , promotes the formation of aluminate and ferrite phases at lower temperatures. X-Ray analysis was conducted, proving that the use of mineralizer is expedient during raw mixture sintering. This work is important for improving Portland cement production technology by reducing the temperature of the decarbonization process through the introduction of the NaF additive.

**Keywords:** Portland cement; limestone; marl; clinker; decarbonization; mineralization.

#### Вступ

Цемент – один із основних матеріалів, що застосовуються у всіх галузях будівництва. Використовується як гідравлічний в'язучий у розчинах і сумішах, необхідних для будівництва монолітних споруд та збірних конструкцій, проведення ремонтних робіт та оздоблювання будинків [1,2]. Портландцемент — найбільш популярний тип цементу, що отримується шляхом спікання шихти [3,4]. При цьому відбуваються наступні фази: декарбонізація (за температури 900 – 1200 °C) та високотемпературне спікання (1300 - 1450 °C) з формуванням клінкерних мінералів – аліту, беліту, алюмінатної і феритної фаз [5]. Аліт – це твердий розчин трикальцієвого силікату  $\text{C}_3\text{S}$  і невеликої кількості  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  і ін. Беліт є другим за вмістом клінкерним мінералом і являє собою твердий розчин бета-двокальцієвого силікату ( $\text{b-C}_2\text{S}$ ) і невеликих кількостей  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та ін. Він твердіє повільно, однак неухильно нарощує міцність у часі. Алюмінати в клінкері представлені трикальцієвим алюмінатом  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_3\text{A}$ ) – швидкотверднучим

мінералом, що твердне в перші строки з великим тепловиділенням. Алюмоферитна фаза являє собою твердий розчин різних алюмоферитів і в більшості клінкерів близька за складом до чотирьох кальцієвого алюмофериту  $\text{C}_4\text{AF}$ .

Енергоємність цементної галузі викликає гостру необхідність пошуку способів її зменшення за рахунок зміни технологічних циклів виробництва портландцементів, а також широкого використання місцевих сировинних матеріалів і промислових відходів [6,7].

Типовий клінкер має склад: 67 %  $\text{CaO}$ , 22 %  $\text{SiO}_2$ , 5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і 3 % інших компонентів. Ці компоненти рідко містяться в необхідному співвідношенні в якому-небудь виді сировини. Тому, часто доводиться підбирати сировинну суміш, в складі якої більше вапняку, або, навпаки, більше ферум оксиду [8,9]. Двома основними компонентами сировинної маси, як правило, служить вапняк і глина, або вапняк і мергель.

Вапняк – це гірська порода, яка складається з кальцію карбонату і характеризується кристалічною

структурою, високої густини та міцності. Кристалічні вапняки містять кристали кальциту та домішки доломіту, феруму і мангану гідроксиди, глинисті домішки, кварц та ін. Для виробництва портландцементу придатний  $\text{CaCO}_3$  всіх геологічних формацій. Вапняк має переважно дрібнозернисту кристалічну структуру.

ПрАТ «Івано-Франківськцемент» – перший в Україні виробник портландцементів, який використовує вапняк найвищої якості (LL) з родовища в Івано-Франківській обл. [10,11].

Мергель – осадова порода, представляє собою гомогенну суміш кальциту, доломіту, глинистої речовини з домішками тонкого кварцового піску. Мергель – це вапняк з домішками кремнезему і глинистих порід, а також феруму оксид. В геологічному відношенні мергелі відносяться до осадових порід, які утворюються за одночасного осадження кальцію карбонату і глинистих речовин. Твердість його менша, ніж у вапняку і колір змінюється від жовтого до сіро-чорного, залежно від вмісту глинистих сполук.

**Мета роботи:** удосконалення процесу декарбонізації у виробництві портландцементу за рахунок введення мінералізатора під час спікання шихти.

рентгенофазовий аналіз на дифрактометрі Termo Ariel 9800 XT.

### Результати та обговорення

Проведені дослідження (табл.1) показали, що найбільші ВПП у вапняку та мергелю, а в огарку не значні. Ці втрати за рахунок виділення  $\text{CO}_2$  під час нагрівання, тому що вапняк і мергель містять  $\text{CaCO}_3$ , який розкладається.

З цієї таблиці видно, що сировинні матеріали мають домішки. Мергель і вапняк є основним джерелом  $\text{CaO}$ , який входить в процесі технології у цементний клінкер, а в огарку значний вміст  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .  $\text{CaO}$  – це основний оксид в складі портландцементного клінкеру [12]. Незначні кількості лужних оксидів (0,2-0,3%) справляють мінералізуючий вплив на процес формування портландцементного клінкеру, що зумовлено зниженням температури утворення і збільшенням кількості рідкої фази, а також прискоренням розчинення беліту в розплаві за рахунок рухомості іонів  $\text{Na}^+$  і  $\text{K}^+$ . Слід звернути увагу на те, у мергелю і огарку міститься значний вміст  $\text{SiO}_2$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , яких у вапняку дуже мало. В огарку міститься велика кількість  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Таблиця 1.

### Хімічний склад сировини в % (за масою)

Сировина	ВПП	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_3$
Вапняк	43,03	1,23	0,412	0,210	54,5	0,340	0,06
Мергель	32,78	18,73	5,09	1,62	40,17	0,70	0,68
Огарок	5,87	12,70	3,33	68,10	1,18	0,42	5,02

### Виклад основного матеріалу

Для дослідження процесу декарбонізації проводились спікання в муфельній печі вапняку та огарку, мергелю та огарку,  $\text{CaCO}_3$  та  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , огарку та  $\text{CaCO}_3$ . В якості модельної реакції розглядали взаємодію кальцій карбонату (ч.д.а.) з ферум (III) оксидом (ч.д.а.). Досліди проводилися впродовж 2 год за ізотермічних умов за 600 - 850° С з інтервалом 50 °С. Співвідношення  $\text{CaCO}_3$  :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  було однакове у всіх зразках – 1:1. ВПП (втрати при прожарюванні) розраховували сумою виділеного  $\text{CO}_2$  та випаруваної  $\text{H}_2\text{O}$ . Одержану під час прожарювання суміш охолоджували в ексікаторі.

Для прискорення реакції розкладу  $\text{CaCO}_3$  та зниження температури та часу перебування сировинної суміші в зоні декарбонізації до сировини, яка входить до складу шихти (сирий цемент), в якості домішки додавали  $\text{NaF}$  в кількості 1% від маси. Рівномірність розподілу домішки, тобто мінералізатора, досягався методом “поступових розведень”. Для встановлення необхідної кількості домішки, досліджували вплив  $\text{NaF}$  в кількості 1-5% від маси. Для контролю результатів було проведено

Спочатку проводили дослідження окремо кожного компоненту шихти в порівнянні з модельною реакцією. Розрахунок ступеня розкладу визначали у % за різницею мас до та після спікання.

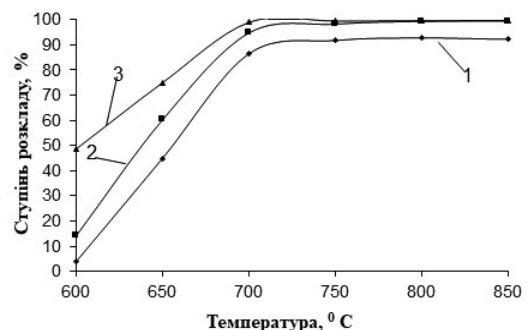


Рис. 1 - Порівняння декарбонізації  $\text{CaCO}_3$  у вапняку, мергелю та у модельній реакції:

1 – вапняк; 2 – модельна реакція; 3 – мергель

Як видно з рис. 1. найшвидше процес декарбонізації відбувається у мергелю, а у вапняку дещо повільніше, порівняно з модельною реакцією. За температури 700 °С відбувається повний розклад  $\text{CaCO}_3$  у всіх зразках. Подальше нагрівання не збільшує ступінь розкладу. Зменшення маси зразків відбувається за рахунок вивільнення  $\text{CO}_2$ .

Аналогічні дослідження впливу температури на ступінь розкладу проводили для огарку та модельної реакції (рис. 2). Огарок не містить кальцію карбонату, він має значну кількість ферум (III) оксиду. Механізм реакції буде відбуватися іншим шляхом [13].

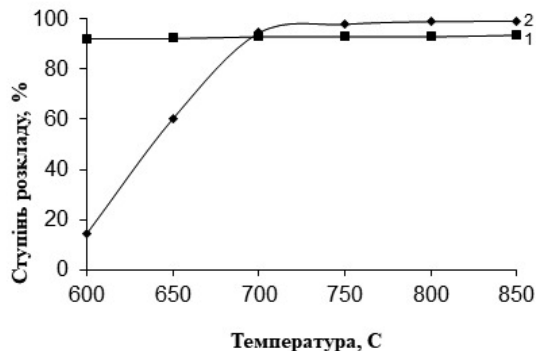


Рис. 2 - Порівняння реакційної здатності заліза (III) оксиду у огарку та у модельній реакції: 1 – огарок; 2 – модельна реакція

Ступінь розкладу модельної реакції за 700 °С становить 94 %, за подальшого збільшення температури він не значно збільшується. Термічний розклад огарку за температури 600°C повністю завершується. Це пояснюється тим, що наявні в огарку і мергелю домішки  $\text{SiO}_2$  прискорюють спікання, тому що утворюються кальцію силікати.

В процесі дослідження впливу домішки натрію фториду на складові шихти, а саме вапняк та мергель (рис. 3), а також огарок (рис.4) виявлено, що NaF доцільно використовувати для прискорення спікання вапняку, а у випадку мергелю та огарку домішка 1% NaF навпаки сповільнює декарбонізацію.

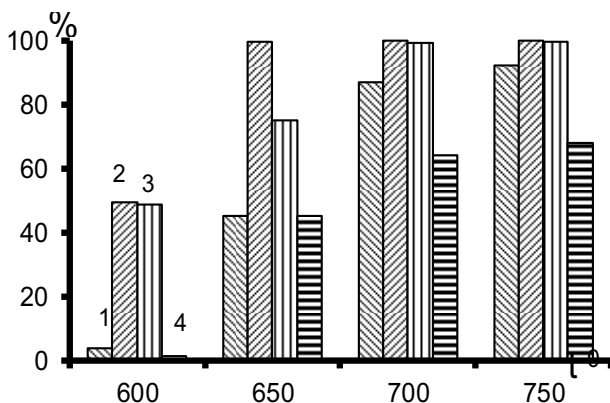


Рис. 3 - Вплив домішки на декарбонізацію вапняку та мергелю в залежності від температури: 1-вапняк; 2- вапняк з NaF; 3-мергель; 4- мергель з NaF

При додаванні домішки, NaF зв'язується з  $\text{SiO}_2$  з виділенням  $\text{SiF}_4$ . Отже, домішка NaF прискорює декарбонізацію тих компонентів, в яких міститься  $\text{CaO}$ .

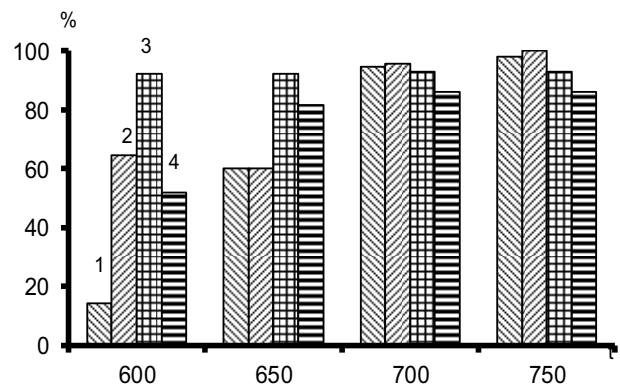


Рис. 4 - Вплив домішки на реакційну здатність модельної реакції та огарку: 1- модельна реакція; 2- модельна реакція +NaF; 3- огарок; 4- огарок з NaF

При внесенні мінералізатора в цементну шихту, склад якої відповідав умовам виробництва портландцементу (вапняк + мергель + огарок), отримано такі результати рис.5.

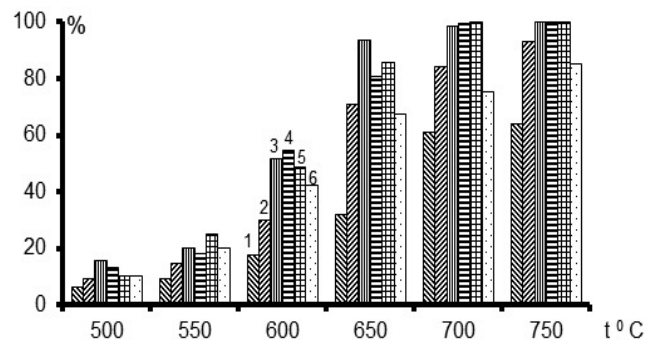


Рис. 5 - Вплив NaF на процес декарбонізації портландцементної шихти: 1- без NaF; 2 - 1% NaF; 3 - 2% NaF; 4 - 3% NaF; 5 - 4% NaF; 6 - 5% NaF

З отриманих результатів видно, що домішку NaF доцільно використовувати в кількості 2 % мас. частин, оскільки більша кількість мінералізатора негативно впливає на процес клінкероутворення.

Проведений рентгенофазовий аналіз трьох зразків цементної шихти: перший зразок «сира шихта», другий – спечений за 750°C, а третій з домішкою NaF отриманий за цієї ж температури (рис.6 а, б, в).

Отримані дифрактограми (рис. 6) підтвердили наші припущення і, як видно, домішка NaF проявила значний вплив на процес декарбонізації. На рис. 6.а показані піки основних вихідних компонентів ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ), які входять до складу шихти, яка

поступає в піч для високотемпературного спікання. Кальцію карбонат різних модифікацій може утворюватися в вапняку та мергелю.

За температури  $750^{\circ}\text{C}$  (рис. 6.б) кальцію карбонат розклався на кальцію оксид і карбон (IV) оксид. Деяка частина  $\text{CaO}$  зв'язується з  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з утворенням ортоалюмінату кальцію  $\text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2$ , а також з  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  з утворенням  $\text{CaO}\cdot\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , тобто за температури  $750^{\circ}\text{C}$  у незначній мірі появляється алюмінатна і феритна фази.

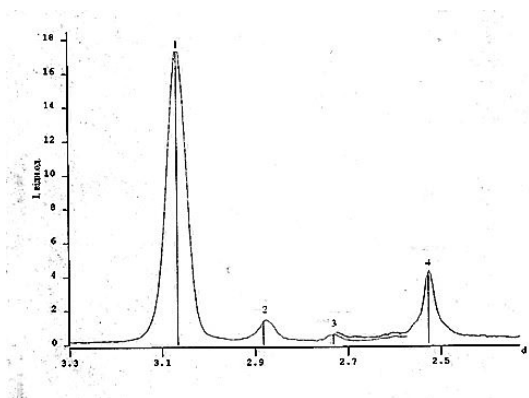


Рис.6.а

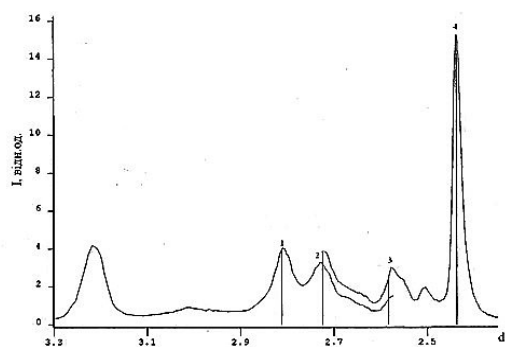


Рис.6.б

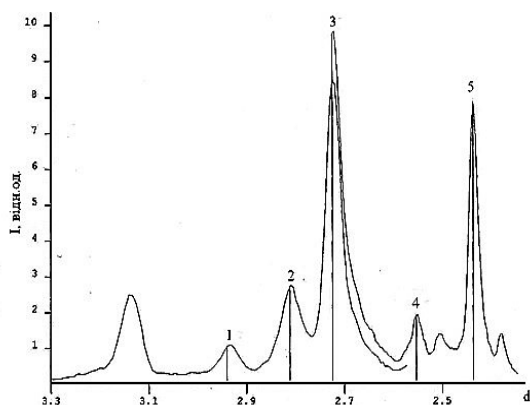


Рис.6.в

**Рис.6** - Вплив мінералізатора на декарбонізацію цементного клінкеру:

6.а – “сирий” зразок, де 1- $\text{CaCO}_3$  модифікації А;  
2- $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 4- $\text{CaCO}_3$  модифікації В;

6.б – спечений за  $750^{\circ}\text{C}$  без домішки: 1- $\text{CaO}\cdot\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ;  
2- $\text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2$ ; 3- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4- $\text{CaO}$ ;  
6.в – з добавкою  $\text{NaF}$ : 1-кріоліт; 2- $\text{CaO}\cdot\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ;  
3- $\text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2$ ; 4-пуцолан; 5- $\text{CaO}$

В процесі спікання цементної шихти з мінералізатором за температури  $750^{\circ}\text{C}$  отримана дифрактограма (рис. 6.в) значно відрізняється від попередньої: кількість незв'язаного кальцію оксиду наполовину зменшилась; зросла інтенсивність піку кальцію ортоалюмінату; виявлені мінерали кріоліт і пуцолан.

### Висновки

1. Досліджено реакційну здатність сировини ПрАТ “Івано-Франківськцемент”. Мергель та вапняк реагували з  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і за швидкістю реакції було встановлено, що ступінь розкладу мергелю вищий, що свідчить про вищу його активність.

2. Виявлено вплив домішки (1-5 %  $\text{NaF}$ ) на процесі спікання вихідної сировини портландцементу. Мінералізатор варто використовувати у випадку вапняку і модельної реакції; і навпаки,  $\text{NaF}$  значно сповільнює швидкість реакції з мергелем і огарками. Встановлено, що  $\text{NaF}$  доцільно використовувати в кількості 2 %.

3. За допомогою рентгенофазового аналізу доведено, що домішка  $\text{NaF}$  до цементної шихти за  $750^{\circ}\text{C}$ , сприяє процесу декарбонізації та створює сприятливі умови для формування феритної та алюмінатної фаз, а також утворенню мінералів кріоліту та пуцолану.

4. Дана робота має важливе значення для удосконалення технології виробництва портландцементу за рахунок зниження затрат теплоенергії на процес декарбонізації та мінералізації.

### Список літератури

1. Дворкін Л.Й. Будівельні в'язучі матеріали. – Рівне: НУВГП, 2019. 622 с.  
<https://files.znu.edu.ua/files/Bibliobooks/Inshi73/789684.pdf>
2. Бузник О. О., Шабанова Т. М. Розробка складів білого портландцементу з використанням сировини України *Технологія та інженерія : тези доп. наук.-практ. конф.* Дніпро, 2019. С. 56–59.  
<https://repository.kpi.kharkov.ua/server/api/core/bitstreams/b57335bf-27bf-4120-bc19-e3e95d63a4b6/content>
3. Мішук Г., Дудзяний С. Аналітика діяльності підприємств України з виробництва цементу в умовах системних викликів. *Herald of Khmelnytskyi National University. Economic Sciences*. 2023. № 324 (6). С. 241–246.  
DOI: <https://doi.org/10.31891/2307-5740-2023-324-6-39>.
4. Круць Т. М., Гев'юк І. М., Саницький М. А. та ін. Принципи стратегії сталого розвитку в цементній промисловості *Будівельні матеріали та вироб.* 2015. № 3–4. С. 16–19.  
[http://nbuv.gov.ua/UJRN/smii\\_2015\\_3-4\\_4](http://nbuv.gov.ua/UJRN/smii_2015_3-4_4).
5. Круць Т. М., Горпинко О. Ф., Гев'юк І. М. та ін. Високоякісні швидкотверднучі портландцементи виробництва ПрАТ «Івано-Франківськцемент» *Будівельні матеріали та вироб.* 2018. № 1/2 (97). С. 34–37. ISSN 2413-9890.  
[http://nbuv.gov.ua/UJRN/smii\\_2018\\_34-35](http://nbuv.gov.ua/UJRN/smii_2018_34-35)
6. Кропивницька Т. П. Лужноактивовані композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю та наномодифіковані бетони на їх основі : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 05.23.05 / Нац. ун-т «Львівська політехніка». Львів, 2020. 39 с.  
[https://lpnu.ua/sites/default/files/2020/dissertation/1661/avtoreferatkrp\\_yvnyckatp.pdf](https://lpnu.ua/sites/default/files/2020/dissertation/1661/avtoreferatkrp_yvnyckatp.pdf)

7. Кропивницька, Т., Саницький, М., Рудінська, Т., та Рихліцька, О. Розробка наномодифікованих швидкотвердіючих клінкер-ефективних бетонів на основі композитних порцеланцементів. *Східно-Європейський журнал передових технологій*, 2019, №6 (102). С. 38–48.

<https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.185111>

8. Marushchak U., Sanytsky M., Mazurak T., Olevych Y. Research of nanomodified Portland cement compositions with high early age strength *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. № 6/6 (84). P. 50–57.

DOI: 10.15587/1729-4061.2016.84175

9. Ahmed A., Etonihu A., Nweze N. Analysis of chemical compositions of Portland cement and limestone from four geopolitical zones of Nigeria *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. 2022. № 10. P. 113–126.

DOI: 10.4236/jmmce.2022.102009

10. Scrivener K., John V., Gartner E. Eco-efficient cements: potential economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement-based materials industry *Cement and Concrete Research*. 2018. №114. P.2–26.

DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.03.015

11. Krivenko P., Sanytsky M., Kropyvnytska T. Alkali-sulfate activated blended Portland cements *Solid State Phenomena*. 2018. Vol. 276. P. 9–14.

<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.276.9>

12. Лацик Н.В. Підвищення рівня екологічної безпеки атмосферного повітря підприємств будівельної промисловості (на прикладі ПрАТ «Івано-Франківськцемент»): дис. ... доктора філософії: 101. Львів, 2025. 142 с.

<https://lpnu.ua/sites/default/files/2025/radaphd/31930/lacik-nataliya-disertaciya-ostatochniy-variant.pdf>

13. Карпець М.В., Лісняк С.С. Дослідження одержання магнітних матеріалів із використанням вапняку, мергелю та огарку. *Вісник Прикарпатського університету. Хімія*. Випуск IV. 2004. С.13-17

[https://scholar.google.com/citations?view\\_op=view\\_citation&hl=ru&use\\_r=dMufNyoAAAAJ&citation\\_for\\_view=dMufNyoAAAAJ:abG-DnoFyZgC](https://scholar.google.com/citations?view_op=view_citation&hl=ru&use_r=dMufNyoAAAAJ&citation_for_view=dMufNyoAAAAJ:abG-DnoFyZgC)

#### References

1. Dvorkin L. Y. *Building binding materials*. Rivne : NUWMNRU, 2019. 622 p.

<https://files.znu.edu.ua/files/Bibliobooks/Inshi73/789684.pdf>

2. Buznyk O. O., Shabanova T. M. Development of white Portland cement compositions using raw materials of Ukraine. *Technology and Engineering : abstracts of the sci.-pract. conf. (Dnipro, 2019)*. Dnipro, 2019. P. 56–59.

<https://repository.kpi.kharkov.ua/server/api/core/bitstreams/b57335bf-27bf-4120-bc19-e3e95d63a4b6/content>

3. Mishchuk H., Dudzianyi S. Analytics of the activities of Ukrainian cement production enterprises under systemic challenges. *Herald of Khmelnytskyi National University. Economic Sciences*. 2023. No. 324 (6). P. 241–246. DOI: <https://doi.org/10.31891/2307-5740-2023-324-6-39>.

4. Kruts T. M., Heviuk I. M., Sanytsky M. A. et al. Principles of sustainable development strategy in the cement industry. *Building*

*Materials and Products*. 2015. No. 3–4. P. 16–19. [http://nbuv.gov.ua/UJRN/smii\\_2015\\_3-4\\_4](http://nbuv.gov.ua/UJRN/smii_2015_3-4_4).

5. Kruts T. M., Horpynko O. F., Heviuk I. M. et al. High-quality rapid-hardening Portland cements produced by PJSC "Ivano-Frankivskcement". *Building Materials and Products*. 2018. No. 1/2 (97). P. 34–37. [http://nbuv.gov.ua/UJRN/smii\\_2018\\_34-35](http://nbuv.gov.ua/UJRN/smii_2018_34-35)

6. Kropyvnytska T. P. *Alkali-activated composite Portland cements with high early strength and nanomodified concretes based on them* : author's abstract of the diss. ... Dr. of Tech. Sciences : 05.23.05 / Lviv Polytechnic National University. Lviv, 2020. 39 p.

<https://lpnu.ua/sites/default/files/2020/dissertation/1661/avtoreferatkropyvnyckatp.pdf>

7. Kropyvnytska, T., Sanytsky, M., Rutsinska, T., & Rykhlitska, O. (2019). Rozrobka nanomodifikovanykh shvydkotverdiuchykh klinker-efektyvnykh betoniv na osnovi kompozytnykh portlandsementiv [Development of nanomodified fast-hardening clinker-efficient concretes based on composite portland cements]. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6 (6 (102)), 38–48. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.185615>

8. Marushchak U., Sanytsky M., Mazurak T., Olevych Y. Research of nanomodified Portland cement compositions with high early age strength. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. No. 6/6 (84). P. 50–57.

DOI: 10.15587/1729-4061.2016.84175

9. Ahmed A., Etonihu A., Nweze N. Analysis of chemical compositions of Portland cement and limestone from four geopolitical zones of Nigeria. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. 2022. No. 10. P. 113–126.

DOI: 10.4236/jmmce.2022.102009

10. Scrivener K., John V., Gartner E. Eco-efficient cements: potential economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement-based materials industry. *Cement and Concrete Research*. 2018. No. 114. P. 2–26.

DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.03.015

11. Krivenko P., Sanytsky M., Kropyvnytska T. Alkali-sulfate activated blended Portland cements. *Solid State Phenomena*. 2018. Vol. 276. P. 9–14.

<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.276.9>

12. Latsyk N. V. *Improving the level of environmental safety of atmospheric air at construction industry enterprises (on the example of PJSC "Ivano-Frankivskcement")* : diss. ... PhD : 101. Lviv, 2025. 142 p. <https://lpnu.ua/sites/default/files/2025/radaphd/31930/lacik-nataliya-disertaciya-ostatochniy-variant.pdf>

13. Karpets M. V., Lisniak S. S. Research on obtaining magnetic materials using limestone, marl, and pyrite cinder. *Bulletin of Precarpathian University. Chemistry*. 2004. Vol. IV. P. 13–17.

[https://scholar.google.com/citations?view\\_op=view\\_citation&hl=ru&use\\_r=dMufNyoAAAAJ&citation\\_for\\_view=dMufNyoAAAAJ:abG-DnoFyZgC](https://scholar.google.com/citations?view_op=view_citation&hl=ru&use_r=dMufNyoAAAAJ&citation_for_view=dMufNyoAAAAJ:abG-DnoFyZgC)

#### Відомості про авторів / About the Authors

**Карпець Марія Василівна (Karpets Mariia)** – кандидат технічних наук, асистент кафедри біологічної та медичної хімії Івано-Франківського національного медичного університету, м. Івано-Франківськ, Україна, Тел.: +38(097)6263085, ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-2784-3124>; e-mail : [mkarpets1@gmail.com](mailto:mkarpets1@gmail.com)

**Грейда Ольга Василівна (Greyda Olga)** – учениця 10-В класу Ліцею №5 м. Івано-Франківська, слухачка секції хімії МАНУМ Івано-Франківської міської ради, Україна, ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-2181-7067> e-mail : [greidaola@gmail.com](mailto:greidaola@gmail.com)

Дата надходження статті: 10.03.26 р.

Дата прийняття до друку: 10.04.26 р.

*Б. Ю. ГАЛАЙКО, О. В. ХРИСТИЧ*

## **БЕТОНИ ДЛЯ ПІДЗЕМНИХ КОНСТРУКЦІЙ: СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ ФОРМУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА РЕГІОНАЛЬНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ (ХАРКІВЩИНА)**

Метою дослідження є оцінювання технічного стану існуючих підземних захисних споруд в Україні з позицій експлуатаційної придатності матеріалів та обґрунтування технологічних підходів до їх модернізації або заміни на основі сучасних рішень хімічної інженерії, спрямованих на забезпечення довговічності та надійності експлуатації. Дослідження ґрунтується на аналізі матеріалів конструкцій підземних споруд, зведених у другій половині ХХ століття, з акцентом на цементні композити, системи армування та гідроізоляційні покриття. Оцінювання здійснювалося з урахуванням фізико-хімічних процесів деградації, зокрема карбонізації, хлоридної корозії сталевих арматур, міграції вологи, морозного руйнування та хімічної корозії. Проведено порівняльний аналіз експлуатаційних характеристик існуючих конструкцій і сучасних підземних споруд, у яких застосовуються високоміцні бетони, модифіковані в'язучі системи, корозійностійка арматура та полімерні гідроізоляційні матеріали. Встановлено, що тривала експлуатація підземних споруд супроводжується прогресуючою деградацією мікроструктури цементного каменю, зниженням несучої здатності внаслідок корозії арматури, підвищенням проникності та втратою захисних властивостей гідроізоляційних систем. Застарілі склади матеріалів і технологічні підходи не забезпечують необхідного рівня довговічності в сучасних умовах експлуатації. Використання високо- та надвисокоміцних бетонів, мінеральних активних добавок, кристалічних гідроізоляційних модифікаторів та систем інгибування корозії суттєво підвищує стійкість конструкцій до дії агресивних чинників і сприяє подовженню терміну їх служби.

**Ключові слова:** підземні захисні споруди, високоефективний бетон, цементні матеріали, довговічність, корозія арматури, гідроізоляційні системи, фізико-хімічна деградація, термін служби.

*B. Yu. HALAIKO, O. V. KHRYSTYCH*

## **CONCRETE FOR UNDERGROUND STRUCTURES: CURRENT TRENDS IN PROPERTY FORMATION AND REGIONAL ASPECTS OF APPLICATION (KHARKIV REGION)**

This study aims to evaluate the durability performance of materials used in existing underground protective shelters in Ukraine and to substantiate material-oriented technological approaches for their renovation or replacement based on contemporary chemical engineering solutions. The research comprises an analytical assessment of cement-based materials, reinforcement systems, and waterproofing systems applied in underground shelters constructed in the second half of the twentieth century. Particular attention is paid to physicochemical degradation mechanisms, including carbonation of the cementitious matrix, chloride-induced reinforcement corrosion, moisture transport, freeze-thaw deterioration, and sulfate attack. A comparative analysis was conducted between aging structures and modern underground facilities incorporating high-performance concrete, supplementary cementitious materials, corrosion-resistant reinforcement, crystalline waterproofing admixtures, and polymer-modified protective systems. The findings indicate that long-term service under aggressive environmental exposure leads to progressive microstructural degradation of the cementitious matrix, increased permeability, loss of protective capacity, and reduction in structural reliability due to reinforcement corrosion. Legacy material compositions and construction technologies do not ensure adequate durability under current service conditions. The implementation of advanced concrete technologies, optimized binder systems, and integrated waterproofing solutions significantly improves resistance to physicochemical attack and extends service life. The study systematizes material degradation mechanisms in underground protective structures and establishes durability-based criteria for decision-making regarding modernization, rehabilitation, or new construction within civil protection infrastructure.

**Keywords:** underground protective structures, high-performance concrete, cementitious materials, durability performance, reinforcement corrosion, waterproofing systems, physicochemical degradation, service life.

**Вступ.** Система підземних захисних споруд є важливим елементом інфраструктури цивільного захисту та безпеки населення. Значна частина існуючих підземних сховищ в Україні була зведена у другій половині ХХ століття та розрахована на нормативні вимоги того часу. У сучасних умовах більшість таких об'єктів характеризується суттєвою фізичною зношеністю, моральним старінням конструктивних рішень та невідповідністю актуальним нормативним стандартам. Крім того, частина споруд змінила функціональне призначення або втратила експлуатаційну придатність. З огляду на підвищені вимоги до безпеки, стійкості та довговічності інженерних систем актуалізується проблема технічної оцінки існуючого фонду та розроблення науково обґрунтованих підходів до

створення нових матеріалів для підземних споруд. Це зумовлює необхідність комплексного аналізу технічного стану сховищ та формування сучасних принципів їх проектування і модернізації.

У сучасних умовах підвищених техногенних і воєнних ризиків забезпечення надійності захисних споруд цивільного захисту є одним із пріоритетних напрямів розвитку будівельної галузі України. Введення в дію державного будівельного нормативу ДБН В.2.2-5:2023 «Захисні споруди цивільного захисту» [1] встановлює сучасні вимоги до проектування, будівництва та реконструкції сховищ, протирадіаційних укриттів і споруд подвійного призначення із захисними властивостями сховищ. Реалізація цих вимог потребує застосування конструкційних матеріалів із підвищеною

довговічністю, водонепроникністю та стійкістю до фізико-хімічних впливів. Особливого значення набуває вибір складу бетону для підземних споруд подвійного призначення, які повинні забезпечувати комплексний захист від механічних, гідростатичних і корозійних впливів протягом тривалого терміну експлуатації. Довговічність таких конструкцій значною мірою визначається мікроструктурою цементного каменю, проникністю бетону та його стійкістю до агресивних середовищ.

Гідрогеологічні умови Харківська область характеризуються високим і змінним рівнем ґрунтових вод, наявністю гідростатичного тиску, агресивним хімічним складом підземних вод та нестабільними ґрунтовими умовами. Це створює передумови для розвитку процесів проникнення вологи, сульфатної корозії цементного каменю, корозії арматури та зниження несучої здатності конструкцій. У таких умовах ключову роль відіграє застосування бетонів із модифікованою мікроструктурою, зниженим водоцементним відношенням, підвищеною щільністю та стійкістю до фізико-хімічної деградації.

З позицій хімічної технології та інженерії підвищення довговічності бетонів досягається шляхом оптимізації фазового складу цементного каменю, використання мінеральних і наномодифікуючих добавок, а також застосування сучасних технологічних підходів, спрямованих на формування щільної та стабільної мікроструктури матеріалу.

Аналіз останніх сучасних досліджень та публікацій авторів Rawat A., Joshi B. та Garg N., а також Paul A. та John E. демонструють сталий перехід у будівництві до ультрависокоміцних бетонів (UHPC) з екстремально низьким водо-цементним відношенням (0,16–0,25) [2, 3]. Для оптимізації матриць, автори - Lv Z., Zhang M. та Sun Y. пропонують модифікацію наночастинками  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , що підвищує стійкість в агресивному середовищі, тоді як дослідники Shah A. та Khan S. наголошують на важливості використання полікарбоксилатних суперпластифікаторів задля забезпечення реології сумішей [4, 5].

Окремий напрям досліджень присвячено підвищенню довговічності та тріщиностійкості. Вчені Ammar M.A. та Chegenizadeh A. обґрунтували ефективність введення кристалічних добавок, які забезпечують ефект самолікування бетону [20]. Водночас Anas M. та Khan M. узагальнили методи дисперсного армування, підтвердивши, що введення фібри є необхідною умовою для нівелювання крихкості високоміцних композитів [5, 7].

Автори Anas M. та Khan S. вказують на обмеженість даних щодо ефективності синтетичних волокон при динамічних навантаженнях [7]. Не повною мірою дослідженим залишається питання оптимізації складів еко-бетонів із використанням відходів промисловості для будівництва підземних

конструкцій, що й обумовлює актуальність, наукову та практичну значущість обраної теми.

**Мета дослідження:** наукове обґрунтування та аналіз сучасних технологій бетонів для підземних конструкцій та їх застосування в Харківському регіоні України для підземних цивільних захисних споруд з урахуванням підвищених ризиків в умовах воєнного стану.

Практичне значення проведеного огляду полягає у систематизації сучасних науково-технічних підходів до формування складу бетонів підвищеної довговічності для підземних споруд цивільного захисту. Отримані узагальнення можуть бути використані при розробленні проєктних рішень, враховані при вдосконаленні державних будівельних норм, при реконструкції існуючих об'єктів цивільного захисту, а також під час вибору складів і технологій виготовлення бетонів, що відповідають сучасним вимогам міцності, водонепроникності, морозостійкості й довговічності.

**Матеріали та методи дослідження.** Матеріалами дослідження виступали сучасна українська та закордонна наукова література, державна нормативна база з питань розробки ефективних будівельних матеріалів для забезпечення надійності захисних споруд цивільного захисту.

Дослідження проводиться шляхом порівняння та систематизації складу, фізичних властивостей і технологічних особливостей виготовлення композитних матеріалів у провідних країнах світу. Важливим елементом методики є аналіз інженерно-геологічних умов Харківської області, зокрема впливу рівня ґрунтових вод, їхнього хімічного складу та поведінки лесових ґрунтів, що визначає специфічні вимоги до матеріалів. У роботі застосовується метод критичного аналізу вимог [1, 8]. На основі узагальнення теоретичних даних та закордонного практичного досвіду будівництва сформовані рекомендації вдосконалення технологій виготовлення бетонів для забезпечення підвищеної стійкості та довговічності підземних захисних споруд із використанням переважно української сировини

**Результати та обговорення.** Зведення підземних споруд характеризується комплексом інженерно-геологічних та фізико-хімічних факторів, які визначають підвищені вимоги до матеріалів, технології та конструктивних рішень. Серед ключових чинників, що впливають на надійність і довговічність таких об'єктів: гідростатичний тиск, агресивність ґрунтових вод, температурно-вологісний режим та необхідність забезпечення тріщиностійкості й довговічності бетонних елементів.

**Теоретичні основи та вимоги до бетонів для підземних конструкцій.** Основним параметром, що визначає стійкість бетону, є його мікроструктура, яка формується співвідношенням компонентів і технологією тверднення. Зниження водоцементного відношення до 0,25–0,40 сприяє формуванню щільної

структури цементного каменю з низькою проникністю та високою корозійною стійкістю.

До початку російської збройної агресії для будівництва захисних споруд цивільного захисту використовувалися ДБН В.2.2–5–97 «Будинки та споруди. Захисні споруди цивільного захисту» [9]. На його зміну сформовано нові ДБН В.2.2–5:2023 «Захисні споруди цивільного захисту» [1]. Документ регулює проектування та будівництво сховищ, протирадіаційних укриттів і споруд подвійного призначення. Також він визначає розміщення, конструктивні, інженерні вимоги, параметри захисних властивостей, умови експлуатації та просторові показники. Норми застосовуються під час нового будівництва та реконструкції до старих споруд.

Попри багатогранність вимог, що надає цей стандарт, він не розкриває повну характеристику бетонів, надаючи лише параметри міцності на стиск, морозостійкості та водонепроникності. Норми ДБН В.2.6–98:2009 «Бетонні та залізобетонні конструкції» [8] розглядають класифікацію бетонів за складом і властивостями, правила підбору бетонної суміші, норми розрахунку міцності, тріщиностійкості та деформації елементів, умови роботи бетонних конструкцій у різних середовищах, вимоги до тривалості витримування навантажень, якості матеріалів, методів контролю тощо.

Розглянемо класифікацію укриттів для розуміння необхідних фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей бетону. Захисні споруди цивільного захисту поділяють на: сховища та протирадіаційні укриття, при чому обидві конструкції мають бути спорудами подвійного призначення для мирного часу. Сховища призначені для захисту від ударної хвилі (від 100 до 500 кПа), уламків, дії небезпечних хімічних речовин, катастрофічного затоплення та дії високих температур, через що мають підвищені вимоги до міцності, герметичності, систем життєзабезпечення. Протирадіаційні укриття мають призначення для захисту переважно від іонізуючого випромінювання та радіоактивного забруднення, тому для них є нижчі конструктивні вимоги (захист від ударної хвилі 100 кПа) [1]. Споруди подвійного призначення діють як об'єкти повсякденного використання (школи, магазини, лікарні), а під час надзвичайної ситуації – у режимі захисних споруд.

Визначити захист від агресивного середовища (для оцінки впливу ґрунтів) можна за допомогою стандарту ДСТУ Б В.2.6–145:2010 «Конструкції будинків і споруд. Захист бетонних і залізобетонних конструкцій від корозії. Загальні технічні вимоги» [10]. В Додатку Г приведені таблиці стосовно бетону для відповідних агресивних середовищ.

**Оцінка небезпечних впливів на експлуатаційні характеристики бетонних будівельних споруд Харківщини.** Гідрогеологічні умови: рівень ґрунтових вод на Харківщині коливається 1,5–5 м, в долинах річок піднімається до 0,5–1,0 м. На піщаних та супіщаних масивах – ризик підтоплення та високий

гідростатичний тиск. У глинах тиск також значний через відсутність дренажу [11]. Весняний паводок може піднімати рівень води на 0,5–1,2 м.

За характером впливу підземних вод на об'єкти будівництва виділяють дві групи: прямий і непрямий вплив. До прямого впливу відносяться: затоплення заглиблених частин споруд, комунікацій, будівельних ям; корозія матеріалів підземних споруд; погіршення екологічних та санітарних умов територій і ділянок; засолення ґрунтів; явища, пов'язані з гідростатичним і гідродинамічним тиском підземних вод [12]. Впливи непрямого характеру проявляються через зміну міцнісних і деформаційних властивостей ґрунтів, що обумовлено розвитком карстових процесів, підтопленням територій, зсувними та обвальними явищами, набуханням глинистих ґрунтів, морозним пученням, а також виникненням ефекту плавучості.

Одним із критичних ризиків для підземних споруд у Харкові є високий рівень ґрунтових і підземних вод в окремих районах, що створює постійний гідродинамічний тиск на підземні споруди. У таких умовах існує можливість «флотування» (спливання) споруд – коли через тиск підземних вод підземна конструкція може втратити стійкість, якщо не забезпечено водонепроникність і протидренажні заходи. Існує також ефект створення «бар'єру» підземною спорудою природного русла підземних вод [13]. Споруда може порушити природний водоплин, що призведе до підвищення напору, витіснення або застою води, що підсилить навантаження на огорожувальні конструкції.

Підземні конструкції постійно зазнають впливу гідростатичного тиску з боку ґрунтових вод, величина якого зростає зі збільшенням глибини та водонасиченості порід. В таких умовах бетонні елементи мають працювати як бар'єр, що перешкоджає проникненню води всередину споруди. Це потребує застосування бетонів з низькою проникністю, ущільненою мікроструктурою та використанням гідроізоляційних систем. Надійність роботи конструкції залежить від якості монолітності, оскільки люба локальна зона зниженої щільності може стати каналом водопроникнення.

Підтоплення потребує використання бетону із захистом водонепроникності W8–W12, а для зон із високим гідростатичним тиском – W14–W20. Це забезпечує мінімальну проникність води; стійкість проти фільтрації крізь мікропори; захист арматури від корозії. Застосовуються добавки: гідрофобізатори; мікрокремнезем; полімерні пластифікатори; кристалізуючі добавки (Penetron Admix, Хурех) [14].

**Хімічна агресія:** хімічний склад ґрунтових вод часто містить компоненти, що спричиняють корозійне руйнування бетонних конструкцій. Найпоширеніші види агресії є: сульфатна корозія (призводить до розширення та тріщиноутворення цементного каменю), хлоридна корозія (прискорює процеси корозії арматури та знижує несучу здатність конструкцій), кислотна агресія (розчиняє гідратні

продукти цементу та руйнує поверхневі шари бетону) [15].

На Харківщині переважно присутні змішані гідрокарбонатно-сульфатні води, а також локальні ділянки хлоридних (заплави). У глинах та суглинках часто виявляються підвищені концентрації  $\text{SO}_4$ , тому є ризик сульфатної корозії бетону. Зважаючи на це для підземних конструкцій рекомендується використовувати сульфатостійкий цемент (CEM I 42.5 SR, CEM III/A, ПЦ 400–500), клас W10+, F200–F300 [17].

Хлоридна агресія вимагає збільшення захисного шару арматури у межах 40–50 мм, використання антикорозійних покриттів (цинкове покриття, епоксидні системи). Кислотна корозія характерна для районів із торфовищами, промисловими стоками. В цих умовах звичайний бетон руйнується, отже потрібні полімерні цементні суміші, додавання мікрокремнезему, латексів.

*Характеристика ґрунтів:* режим ґрунтової вологи та рівень підземних вод є динамічними та змінюються під впливом сезонних коливань, а також техногенних факторів. Підземні споруди знаходяться в умовах, де зміна вологості ґрунтів може спричинити як надмірне насичення, так і процеси зневоднення. Такі зміни супроводжуються деформаціями ґрунтової основи, що впливає на експлуатаційну надійність споруд. Підземні води існують у всіх фізичних станах: від гравітаційної до капілярної та парової, це визначає складний вплив на ґрунт та конструкцію.

Температурно-вологісний режим Харківщини взимку характеризується глибиною промерзання 1,0–1,2 м (до 1,4 м у сухі роки). На глибинах 2–4 м температура стабільна: +6...+10 °С. Вологість повітря в ґрунтовому просторі може досягати 80–95 %, що вимагає вентиляції. Ґрунти при промерзанні дають морозне здимання, особливо лесові, суглинки пластичні, супіски. У районах із сезонним промерзанням ґрунту бетон може зазнавати циклів заморозування-відтавання, що становить ризик для конструкцій із недостатньою морозостійкістю або порушеним формуванням структури. Через постійну вологість підвищується ймовірність капілярного проникнення, що потребує застосування гідрофобних добавок, ущільнення структури бетону та ретельної зовнішньої гідроізоляції.

На ділянках, де відбувалося осушення ґрунту, існує ризик дегідратації та повторного зволоження, що може призвести до просідань, деформацій ґрунту, зміни несучості, впливати на довговічність конструкцій. Також при перетинах із техногенними насипами, заповненнями, в урвищах, балках чи ярах – зміна вологості ґрунту може бути різкою і нерівномірною, що створює додаткові геовакуумні, фільтраційні та деформаційні ризики для підземних споруд [13].

Важливим фактором є характеристика ґрунтів Харківської області та їхня поведінка у підземному

будівництві. Для центральної та південної частин регіону типовими ґрунтами є леси та лесоподібні суглинки. Вони визначаються низькою природною вологістю, але різко змінюють властивості при контакті з водою. Ці ґрунти схильні до просаджування при зволоженні. Проте модуль деформації середній, тому потребують ущільнення та бетонних конструкцій із високою жорсткістю. Майже вся територія області містить суглинки, супіски, глини. Це найпоширеніші інженерно-геологічні ґрунти. Глини середньої та тугопластичної консистенції дають хорошу природну водонепроникність. Підземні споруди в глинах мають меншу фільтрацію, але високий боковий тиск. Долини річок Уди, Лопані, Сіверського Дінця містять піски дрібні та пилюваті. Вони характеризуються високою проникністю, тому існує небезпека підтоплення [17]. Локальні ділянки заправ містять торф та органічні слабкі ґрунти, які непридатні для використання без заміни або глибокого фундаменту.

Підземні споруди проєктуються з розрахунком на тривалі терміни експлуатації 50–100 років і більше. Це зумовлює необхідність забезпечення високої довговічності бетонних елементів та їх здатності протистояти руйнівним процесам протягом усього життєвого циклу. Однією з ключових властивостей є тріщиностійкість, адже незначні тріщини можуть стати шляхами проникнення води та агресивних іонів, що прискорює корозію арматури та руйнування бетону. Це забезпечується армуванням, контролем усадки, пластифікаторами, мінеральними добавками, оптимізацією температурних і деформаційних швів.

Отже, для Харківської області характерні підвищені вимоги до конструктивної стійкості, герметичності, стійкості до тріщин, деформацій, водовпливів, підвищених навантажень від тиску води або зміни ґрунту. Конструкції мають витримувати не лише статичні навантаження, але й динамічні, часті зміни гідростатичного й гідродинамічного режимів, а також тривалу експлуатацію у вологому середовищі.

*Сучасні тенденції розвитку бетону для підземних конструкцій* Європейські стандарти у сфері будівельних матеріалів значну увагу приділяють зменшенню екологічного навантаження на всіх етапах життєвого циклу бетону — від виробництва складників до експлуатації та подальшого рециклінгу. Ключовим принципом є концепція сталого будівництва, яка передбачає скорочення споживання природних ресурсів, зниження викидів парникових газів і мінімізацію утворення відходів.

У процесі виготовлення складників бетону європейські нормативи заохочують часткову заміну цементу мінеральними добавками техногенного походження, такими як доменний гранульований шлак, зола-винесення або мікрокремнезем. Це дозволяє суттєво зменшити вуглецевий слід цементного виробництва, яке є одним із найбільш енергомістких та екологічно навантажених процесів у

будівельній галузі. Додатки підвищують довговічність бетонів, що відповідає вимогам європейських стандартів подовження терміну служби конструкцій як одного з чинників екологічної ефективності.

Важливим напрямом є використання вторинних матеріалів і рециклінг. Європейські стандарти допускають застосування перероблених заповнювачів із будівельних відходів за умови забезпечення стабільних фізико-механічних характеристик і довговічності бетону. Такий підхід сприяє зменшенню обсягів відходів, що захоронюються, та зниженню потреби у видобутку природних заповнювачів, що позитивно впливає на стан довкілля. Зменшення навантаження на довкілля відбувається завдяки технологіям модифікації бетону із застосуванням наночастинок і високоефективних хімічних добавок.

Тобто, екологічна складова в європейських стандартах розглядається не ізольовано, а як частина комплексного підходу до проектування, виготовлення та експлуатації бетонних конструкцій.

Україна поступово наближається до екологічних вимог європейських стандартів у сфері будівельних матеріалів в умовах воєнного часу. Відбувається адаптація національної нормативної бази до європейських підходів. Хоча екологічні показники ще не завжди прямо нормуються, вони опосередковано враховуються через вимоги до водонепроникності, морозостійкості, тріщиностійкості та терміну служби бетонів. Рециклінг будівельних матеріалів, повторне використання бетонного бою як заповнювача в некритичних конструкціях, допоміжних шарах набув актуальності у контексті відновлення зруйнованої інфраструктури, де напрям розглядається як спосіб одночасного зменшення відходів і дефіциту сировини.

Зростає інтерес до високоефективних і модифікованих бетонів, зокрема із застосуванням наночастинок і сучасних хімічних добавок. Процес наближення до європейських екологічних вимог формує підґрунтя для подальшої інтеграції європейських принципів сталого будівництва в національну практику.

*Високоефективний бетон* характеризується довговічністю, високою міцністю на стиск понад 60 МПа, достатньою оброблюваністю, низькою проникністю, стійкістю до хімічного впливу, пружністю. Високоефективний бетон передбачає використання додаткових цементних матеріалів, таких як зола та доменний шлак, а також хімічних добавок, таких як суперпластифікатор, на додаток до трьох основних компонентів звичайного бетону. Додаткові матеріали використовуються як часткові заміники портландцементу [2]. Вони допомагають захищати довкілля шляхом переробки промислових відходів, мінімізації шкідливих викидів в атмосферу при виробництві цементу, захисту сировини та збереження енергії. Додавання сталевих волокон підвищує міцність на стиск, а поліпропіленових

волокон – міцності на згин і розрив. Синтетичні волокна запобігають виникненню та поширенню тріщин.

*Надвисокоефективний бетон* виготовляється на основі цементу з міцністю на стиск понад 150 МПа, відмінною в'язкістю, високою непроникністю та стійкістю до корозії. Він забезпечує функціонування вибухобезпечних конструкцій, завдяки високій міцності, ударостійкості, що дозволяє витримувати екстремальні навантаження. Бетон має також хорошу міцність на згин і розтягнення завдяки наявності волоконних матеріалів. Реактивний бетон – це тип надвисокоміцного бетону, міцність якого становить від до 200 МПа. Для виготовлення реактивного порошкового бетону потрібно вдвічі більше цементу, ніж у стандартній суміші. Надвисокоефективний бетон вимагає низького співвідношення вода/цемент 0,10–0,25. Зола, шлак або подрібнений кварц можуть бути використані як заміники частини цементу [3].

Дозування суперпластифікатора залежить від інгредієнтів та їх сумісності з ним. Для досягнення кращої міцності зчеплення обирають заповнювачі: кварцовий пісок, природний пісок та залізні відходи. Чим більша міцність бетону, тим більша його крихкість [5]. Для подолання її використовують фібру. Додавання наночастинок оксиду алюмінію  $Al_2O_3$ , оксиду цирконію, діоксиду кремнію  $SiO_2$ , оксиду заліза дозволяє заповнити простір між цементним матеріалом і дрібним заповнювачем, щоб досягти високої щільності та мінімізувати пори у кінцевій бетонній суміші. Додавання волокон до бетону дозволяє досягти вищої міцності на стиск.

*Самовідновлювальний бетон* заповнює тріщини за допомогою мікробних або капсульних механізмів. Використаний у підземних конструкціях, він може подовжити термін служби її та зменшити витрати на обслуговування. У звичайному бетоні 20–30 % цементу залишається негідратованим. Якщо бетон тріснув, то негідратовані частинки цементу вступають в реакцію з потраплянням води. Починається процес гідратації та заповнюються тріщини його продуктами. Цей процес відомий як аутогенне зцілення, яке загоє тріщини шириною від 200 до 300 мкм [18].

Автономне загоєння тріщин – це результат штучно запущених процесів самовідновлення в цементній матриці бетону шляхом впровадження хімічних речовин або біологічних агентів. Трубочасті мережі та капсули можуть бути використані для доставки зовнішніх агентів. Цілющі речовини вивільняються з контейнерів, коли відбувається пошкодження у вигляді тріщини, та реагують на певні подразники, викликаючи активацію процесу самовідновлення. Загоєвальний засіб може реагувати, коли він піддається впливу повітря, вологи або тепла або коли він вступає в контакт з цементною матрицею. Автономне загоєння може виправляти тріщини шириною 500–970 мкм. В процесі виготовлення бетону використовуються

ультразвукова обробка, суперпластифікатори, водоредуруючі добавки.

При інкапсуляції мікробів *Bacillus sphaericus*, *Pseudo firmus* та *Pseudomonas aeruginosa* в самовідновлювальний бетон, отримуємо перевагу методики через те, що вона екологічно чиста і сумісна з цементною матрицею [18]. Серед недоліків: вона дороговартісна, повторюваність циклів відновлення залежить від продуктивності біоти й вологи. Однак виживання бактерій після введення в бетон все ще невідоме, нема інформації про бактеріальний спосіб життя в бетонній матриці.

*Самоущільнювальні бетони* ідеальні для густоармованих конструкцій, вони забезпечують якість бетону без вібрування. Консистенція рідини суміші досягається завдяки великій кількості в'язучого та додаванню суперпластифікатора на основі полікарбонатів та поліефірів. Низька пористість досягається за рахунок зменшення кількості води, доданої до бетону, і наявності дрібнозернистих мінеральних добавок. Дрібні фракції щільно заповнюють повітряні проміжки між цементними зернами. Після укладання бетон самовирівнюється, що призводить до гладкої поверхні. Усувається процес механічної вібрації та шуму. Бетони, що самоущільнюються, мають довговічність і міцність у межах 30–100 МПа [19]. Зниження дифузії іонів хлориду забезпечує більшу довговічність і захист арматури.

*Волокнисто-армований бетон* містить волокна для покращення міцності та стійкості до тріщин, підвищення міцності на розтяг та удар, а також запобігання поширенню тріщин. Використання сталевих волокон підвищує міцність на стиск та на згин бетону. При цьому знижується оброблюваність бетону, тому необхідно використовувати суперпластифікатори. Додавання скловолокна до бетону підвищує міцність на розрив і зменшує потребу в сталевій арматурі. Скловолокна покращують витривалість, підвищують міцність на згин і порушують структуру тріщин, зменшуючи їх ширину. Скловолокнистий бетон має хороші показники ударостійкості та поглинає більше енергії. Використання промислових відходів скла – це ефективний засіб утилізації.

Завдяки додаванню поліпропіленового волокна забезпечується краща стійкість до хімічних і бактеріальних впливів. Використання пластикового волокна, як армуючого матеріалу, робить конструкцію екологічно чистою. До того, вартість будівництва зменшується при заміні цементу відходами пластика.

*Самоочисний бетон* – це різновид еко-бетону, який використовує фотокаталітичні властивості діоксиду титану. Наночастинки діоксиду титану сприяють розвитку високоефективних, довговічних, екологічно чистих бетонів. Оксид титана ( $TiO_2$ ) є багатофункціональним матеріалом за рахунок його фізико-хімічних властивостей. У присутності

ультрафіолетового випромінювання, кисню та води відбувається серія фотохімічних поверхневих реакцій, що призводить до здатності окиснювати  $NO_x$ , летючі органічні сполуки та неорганічні сполуки. Включення  $nanoTiO_2$  в бетон зменшує пористість, одночасно зменшуючи вміст клінкеру. Наночастинки сприяють ущільненню бетону. Підвищується температурна стійкість бетону до 600 °C, покращується міцність на стиск [20].

*Наномодифікований бетон* для покращення мікроструктури містить наноматеріали, підвищуючи компактність, міцність, довговічність, здатність до самовідновлення, протистоїть корозії. Нанокремнезем ( $SiO_2$ ) покращує міцність і зменшує пористість як пластичного, так і затверділого бетону. Включення наночастинок  $SiO_2$  та  $Al_2O_3$  в бетонні рецептури підвищує стійкість до заморожування і відтавання до 120 циклів та значно підвищує стійкість до атаки  $Na_2SO_4$  за рахунок зменшення адсорбції солі.

*Сульфатостійкі бетони* використовують тоді, коли традиційні бетонні та армовані конструкції схильні до руйнування під впливом морських, річкових та ґрунтових вод. Для виробництва сульфатостійких бетонів застосовують спеціальні цементи, зокрема портландцемент з мінеральними добавками та шлакопортландцемент. Сульфатостійкі цементи мають мінеральний склад із низьким вмістом трикальцієвого алюмінату ( $C_3A$ ), що суттєво зменшує утворення шкідливих сульфатних продуктів [21]. Завдяки цьому бетон є більш стійким до дії сульфатів, має меншу схильність до набухання, розтріскування та втрати міцності, а також характеризується нижчою теплою гідратації та кращою довговічністю. Використання волокнистого бетону зменшує пористість і тріщиноутворення, що підвищує стійкість до сольових циклів заморожування/відтавання. Додавання наночастинок  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  та  $Fe_3O_4$  покращує мікроструктуру бетону та зменшує проникнення хлоридів [4].

*У полімерцементних бетонах* цементна матриця модифікується або замінюється полімерною фазою. В них використовують синтетичні полімерні в'язучі та агрегатні частинки. В якості полімерних домішок застосовують: пластифікатори, волокна та повторно дисперговані порошки.

Включення полімерів у бетонну систему істотно впливає на мікроструктуру матеріалу. Полімерна фаза заповнює поровий простір, зменшує кількість відкритих капілярів і змінює властивості міжфазної зони між заповнювачем і в'язучим. У результаті формується однорідна та щільна структура. Це пояснює підвищення міцності на стиск, згин і розтяг, зростання тріщиностійкості. Полімерна матриця здатна перерозподіляти навантаження і стримувати розвиток мікротріщин [22].

Зміни мікроструктури відбиваються на довговічності бетону. Знижена проникність обмежує вплив води, іонів солей та агресивних хімічних речовин. Полімерна складова зменшує чутливість

матеріалу до циклічних температурних впливів для конструкцій, які експлуатуються в умовах змінного клімату або повторюваних заморожувань і відтавань.

Екологічний вимір полімерцементного бетону пов'язується з можливістю використання вторинних полімерів і пластикових відходів як складових. Комплексне рішення стійких полімерних композитів з різними компонентами відходів, ще не досягнуто, але концепція відкриває можливості для створення надійних і довговічних конструкцій у складних умовах експлуатації.

*Проникні (кристалізаційні) гідроізоляційні бетони* в складі мають матеріали, які утворюють нерозчинні кристали в порах, забезпечуючи самозаліковування тріщин. Кристалічні домішки вводяться під час приготування бетонної суміші або наносяться на поверхню готових конструкцій. Домішка полегшує утворення арагоніту, форми карбонату кальцію, в тріщинах на відміну від утворення кальциту, що спостерігається в бетоні без домішки. Хоча арагоніт формується з повільною швидкістю, він сприяє більш ефективній герметизації тріщин з часом. У результаті в бетонній матриці утворюються нерозчинні кристалічні структури, які заповнюють капілярні пори та мікротріщини. Це призводить до ущільнення структури бетону, зменшення його проникності та підвищення довговічності. У присутності вологи кристали здатні продовжувати ріст [6]. Завдяки цьому бетон краще захищений від проникнення води та агресивних хімічних речовин, що важливо для підземних і гідротехнічних споруд, а також конструкцій, які експлуатуються в складних кліматичних умовах.

Порівняльна характеристика бетонів для підземних захисних споруд представлена в таблиці 1.

**Особливості та обмеження застосування сучасних бетонів у гідрогеологічних умовах Харківської області.** Геологічні умови Харківської області ускладнюють експлуатацію підземних конструкцій. Високий рівень ґрунтових вод створює постійний гідростатичний тиск. Це підвищує ризик флотування споруд, коли підземна конструкція може втратити стійкість через виштовхувальну силу води. Ґрунти центральної та південної частин області – леси, які просаджуються при зволоженні, що вимагає від бетонних конструкцій високої жорсткості. Сезонне промерзання ґрунту впливає на руйнування бетону через заморожування/відтавання. Ґрунтові води мають гідрокарбонатно-сульфатний склад, а глини та суглинки містять підвищені концентрації сульфатів. Без захисту це призводить до сульфатної корозії та утворенню тріщин.

Чинна нормативна база стандартизації бетонів залишається фрагментарною. Сучасний стандарт регламентує загальні вимоги до захисних споруд цивільного захисту, окреслює показники міцності та водонепроникності бетону, тоді як питання вибору складів для агресивних середовищ віднесено до інших стандартів і подано недостатньо детально.

Суттєвою перешкодою для масового впровадження інноваційних рішень також є економічний чинник, оскільки будь-які новітні види бетону коштують дорожче за традиційні аналоги на основі портландцементу. Зокрема, вартість самовідновлювального бетону може перевищувати ціну звичайного на 30–50 %. Це створює додаткові обмеження для їх масштабного використання та вимагає пошуку оптимального балансу між покращенням експлуатаційних характеристик і економічною доцільністю будівництва. Можливе рішення - застосування мінеральних добавок, таких як зола-виносення та доменний шлак, що дозволяє зменшити витрати цементу та підвищити довговічність бетону. Використання вторинних матеріалів також сприяє зниженню екологічного навантаження та відповідає принципам сталого будівництва.

**Висновки та рекомендації.** З огляду на гідрогеологічні умови Харківської області, для підземних укриттів доцільно застосовувати бетони з підвищеною хімічною стійкістю, низькою проникністю та високою тріщиностійкістю. Базовим рішенням мають бути сульфатостійкі бетони, оскільки вони ефективно протидіють сульфатній і хлоридній корозії та зберігають міцність конструкцій при тривалому контакті з вологою. Їх доцільно поєднувати з проникними (кристалізаційними) гідроізоляційними системами, які ущільнюють структуру бетону, зменшують водопроникність та підвищують довговічність без значного впливу на довкілля. Додатковий захист забезпечать волокнисто-армовані бетони, що зменшують тріщиноутворення та підвищують стійкість до нерівномірних осідань, характерних для лесових ґрунтів. Доцільним є також використання вискоефективних бетонів з низьким водоцементним відношенням і мінеральними добавками, що сприяють ущільненню структури й зниженню екологічного навантаження.

У разі наявності належного контролю можуть застосовуватися наномодифіковані бетони, які додатково зменшують проникність, проте повинні розглядатися лише як допоміжний елемент системи захисту. Самоущільнювальні та самовідновлювальні бетони доцільно розглядати як спеціалізовані технологічні рішення, тоді як надвискоефективні та полімерцементні бетони, через високу вартість і матеріаломісткість, доцільні для локальних або спеціальних зон підземних укриттів.

Таким чином, вибір бетону для будівництва підземних укриттів для населення повинен ґрунтуватися на поєднанні експлуатаційних, геологічних умов та принципів екологічної безпеки. Базовим рішенням є застосування бетонів на сульфатостійкому або шлакопортландцементі з високою водонепроникністю та зниженим водоцементним співвідношенням. Інші технологічні рішення доцільно застосовувати вибірково та зважати на вимоги економічної ефективності.

Диференційований підхід забезпечує оптимальний баланс між безпекою, довговічністю, технологічністю та екологічною відповідальністю підземних захисних

споруд у гідрогеологічних умовах Харківської області.

Таблиця 1 - Порівняльна характеристика бетонів для підземних захисних споруд

Тип бетону	В/Ц	Міцність на стиск, МПа	Проникність (клас водонепроникності)	Стійкість до SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Доцільність застосування для умов Харківщини
Звичайний важкий бетон	0,50-0,65	20-40	W4-W8	низька - середня	Обмежена придатність; можливе застосування лише при низькому рівні ґрунтових вод і додатковій гідроізоляції
Бетон із мінеральними добавками (мікрокремнезем, зола, шлак)	0,30-0,45	40-70	W10-W16	висока	Рекомендований для умов змінної вологості та агресивного середовища; підвищена довговічність
Самоущільнювальний бетон	0,30-0,40	50-80	W12-W18	висока	Ефективний для густоармованих конструкцій підземних споруд; забезпечує щільну структуру
Високоміцний бетон	0,25-0,35	60-100	W14-W20	дуже висока	Висока доцільність для відповідальних конструкцій, фундаментів, перекриттів
Надвисокоміцний бетон	0,18-0,25	120-180	W18-W20 і вище	максимальна	Найбільш ефективний для довговічних і критично відповідальних конструкцій, але економічно обмежений
Бетон із сульфатостійким цементом	0,35-0,45	40-60	W10-W16	дуже висока	Особливо доцільний при наявності сульфатів у ґрунтових водах Харківського регіону

### Список літератури

1. ДБН В.2.2-5:2023 «Захисні споруди цивільного захисту». На заміну ДБН В.2.2-5-97 ; чинний від 2025-04-01. Вид. офіц. Київ : М-во розвитку громад, територій та інфраструктури України, 2023. 127 с. URL: [https://e-construction.gov.ua/laws\\_detail/3530699073772324792?doc\\_type=2](https://e-construction.gov.ua/laws_detail/3530699073772324792?doc_type=2).

2. Paul A., Paul A., Dr. Elson J. Study on the Properties of High-Performance Concrete: A Review. *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*. 2022. Vol. 9, no. 6. P. 3238–3243. URL: [https://www.researchgate.net/publication/384092661\\_Study\\_on\\_the\\_Properties\\_of\\_High-Performance\\_Concrete\\_A\\_Review](https://www.researchgate.net/publication/384092661_Study_on_the_Properties_of_High-Performance_Concrete_A_Review)

3. Ultra-High Performance Concrete: A Review / A. Rawat et al. *International Journal of Advanced Research in Engineering and Technology (IJARET)*. 2020. Vol. 11, no. 5. P. 786–800. URL: [https://www.researchgate.net/publication/359897421\\_Ultra-High\\_Performance\\_Concrete\\_A\\_Review](https://www.researchgate.net/publication/359897421_Ultra-High_Performance_Concrete_A_Review).

4. Lv Z., Zhang M., Sun Y. Research on The Chloride Diffusion Modified Model for Marine Concretes with Nanoparticles under The Action of Multiple Environmental Factors. *Journal of Marine Science and Engineering*. 2022. Vol. 10, no. 12. P. 18–52. URL: <https://doi.org/10.3390/jmse10121852>.

5. Shah A., Khan S., Effect of High Range Water Reducers (HRWR) on the Properties and Strength Development Characteristics of Fresh and Hardened Concrete. *Iranian Journal of Science and Technology -*

*Transactions of Civil Engineering*. 2013. Vol. 37. P. 513–517. URL:

[https://www.researchgate.net/publication/281926907\\_EFFECT\\_OF\\_HIGH\\_RANGE\\_WATER\\_REDUCERS\\_HRWR\\_ON\\_THE\\_PROPERTIES\\_AND\\_STRENGTH\\_DEVELOPMENT\\_CHARACTERISTICS\\_OF\\_FRESH\\_AND\\_HARDENED\\_CONCRETE](https://www.researchgate.net/publication/281926907_EFFECT_OF_HIGH_RANGE_WATER_REDUCERS_HRWR_ON_THE_PROPERTIES_AND_STRENGTH_DEVELOPMENT_CHARACTERISTICS_OF_FRESH_AND_HARDENED_CONCRETE)

6. The Effects of Crystalline Admixtures on Concrete Permeability and Compressive Strength: A Review / M. A. Ammar et al. *Buildings*. 2024. Vol. 14, no. 9. P. 1–36. URL: <https://doi.org/10.3390/buildings14093000>.

7. Fiber Reinforced Concrete: A Review / M. Anas et al. *ICEC 2022*. Basel Switzerland, 2022. URL: <https://doi.org/10.3390/engproc2022022003>

8. ДБН В.2.6-98:2009 БЕТОННІ ТА ЗАЛІЗОБЕТОННІ КОНСТРУКЦІЇ Основні положення. На заміну СНиП 2.03.01-84\*. Бетонні та залізобетонні конструкції ; чинний від 2020-06-01. Вид. офіц. Київ : Мінрегіон України, 2020. 71 с. URL: <https://e-construction.gov.ua/files-token/74ed738f9fcd2d1e4bc772b051e2de1d>.

9. ДБН В.2.2-5-97 Будинки та споруди. Захисні споруди цивільного захисту. Чинний від 1998-01-01. Вид. офіц. Київ : Держкоммістобудування України, 1998. 82 с. URL: <https://mtu.gov.ua/files/ДБН%20В.2.2-5-97.%20%20Будинки%20і%20споруди.1210.pdf>.

10. ДСТУ Б В.2.6-145:2010 Конструкції будинків і споруд. Захист бетонних і залізобетонних конструкцій від корозії. Загальні технічні вимоги (ГОСТ 31384-2008, NEQ). На заміну СТ СЭВ 4420-83 «Защита от коррозии в строительстве. Общие конструкции» та СНиП 2.03.11-85 «Защита

строительных конструкций от коррозии» ; чинний від 2011-07-01. Вид. офіц. Київ : Мінрегіонбуд України, 2010. 56 с. URL: [https://dbn.at.ua/ld/8/811\\_2.6-1452010-.pdf](https://dbn.at.ua/ld/8/811_2.6-1452010-.pdf).

11. Кліматичний кадастр України (1991–2020) / Центральна геофізична обсерваторія імені Бориса Срезневського. URL: [sco-sreznevskiy.kyiv.ua](http://sco-sreznevskiy.kyiv.ua) (дата звернення: 13.02.2026).

12. Strengthening the role of hydrogeological research in the system of engineering investigations for construction / V. Petik et al. *Visnyk of V.N. Karazin Kharkiv National University, series Geology. Geography. Ecology*. 2024. No. 60. P. 68–79. URL: <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2024-60-05>

13. Geological Hazards During Construction and Operation of Shallow Subway Stations and Tunnels by the Example of the Kharkiv Metro (1968–2018) / V. Iegupov et al. *International journal of georesources and environment*. 2018. Vol. 4, no. 4. P. 187–200. URL: <https://doi.org/10.15273/ijge.2018.04.030>.

14. Integral waterproof concrete: A comprehensive review / S. Jahandari et al. *Journal of Building Engineering*. 2023. Vol. 78. P. 107718. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.107718>.

15. Doan T. T. Comprehensive evaluation of the aggressive certain degree of the chemical components in water to concrete. *Frontiers in Built Environment*. 2024. Vol. 10. URL: <https://doi.org/10.3389/fbuil.2024.1275218>

16. Карта ґрунтів Харківської області. *Карта ґрунтів Харківської області*. URL: <https://geomap.land.kiev.ua/obl-19.html>.

17. Self-healing concrete: Fabrication, advancement, and effectiveness for long-term integrity of concrete infrastructures / M. M. Meraz et al. *Alexandria Engineering Journal*. 2023. Vol. 73. P. 665–694. URL: <https://doi.org/10.1016/j.aej.2023.05.008>.

18. Rudnicki T. Design of Self-Compacting Concrete with Reduced Cement Content by Aggregate Packing Method. *Materials*. 2024. Vol. 18, no. 1. P. 4. URL: <https://doi.org/10.3390/ma18010004>.

19. Tanimola J. O., Efe S. Recent advances in nano-modified concrete: Enhancing durability, strength, and sustainability through nano silica (nS) and nano titanium (nT) incorporation. *Applications in Engineering Science*. 2024. Vol. 19. P. 100189. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apples.2024.100189>.

20. Sanchez F., Sobolev K. Nanotechnology in concrete – A review // *Construction and Building Materials*. 2010. Vol. 24, No. 11. P. 2060–2071. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014>

21. Investigation on the technical properties of sulfate resistant cement, a potential alternative to Portland cement for aggressive environments / H. Merabet et al. *STUDIES IN ENGINEERING AND EXACT SCIENCES*. 2024. Vol. 5, no. 2. P. 1–17. URL: <https://ojs.studiespublicacoes.com.br/ojs/index.php/sees/article/view/9307/5448>

22. Polymer-enhanced concrete: A comprehensive review of innovations and pathways for resilient and

sustainable materials / B. A. Salami et al. *Next Materials*. 2024. Vol. 4. P. 100225. URL: <https://doi.org/10.1016/j.nxmate.2024.100225>

## References (transliterated)

1. Ministry for Communities, Territories and Infrastructure Development of Ukraine. (2023). *DBN V.2.2-5:2023 Zakhysni sporudy tsyvilnoho zakhystu* [DBN V.2.2-5:2023 Civil defense structures]. [https://e-construction.gov.ua/laws\\_detail/3530699073772324792?doc\\_type=2](https://e-construction.gov.ua/laws_detail/3530699073772324792?doc_type=2)

2. Paul A., Paul A., Dr. Elson J. Study on the Properties of High-Performance Concrete: A Review. *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*. 2022. Vol. 9, no. 6. P. 3238–3243. URL:

[https://www.researchgate.net/publication/384092661\\_Study\\_on\\_the\\_Properties\\_of\\_High-Performance\\_Concrete\\_A\\_Review](https://www.researchgate.net/publication/384092661_Study_on_the_Properties_of_High-Performance_Concrete_A_Review)

3. Ultra-High Performance Concrete: A Review / A. Rawat et al. *International Journal of Advanced Research in Engineering and Technology (IJARET)*. 2020. Vol. 11, no. 5. P. 786–800. URL: [https://www.researchgate.net/publication/359897421\\_Ultra-High\\_Performance\\_Concrete\\_A\\_Review](https://www.researchgate.net/publication/359897421_Ultra-High_Performance_Concrete_A_Review)

4. Lv Z., Zhang M., Sun Y. Research on The Chloride Diffusion Modified Model for Marine Concretes with Nanoparticles under The Action of Multiple Environmental Factors. *Journal of Marine Science and Engineering*. 2022. Vol. 10, no. 12. P. 18–52. URL: <https://doi.org/10.3390/jmse10121852>.

5. Shah A., Khan S., Effect of High Range Water Reducers (HRWR) on the Properties and Strength Development Characteristics of Fresh and Hardened Concrete. *Iranian Journal of Science and Technology - Transactions of Civil Engineering*. 2013. Vol. 37. P. 513–517. URL:

[https://www.researchgate.net/publication/281926907\\_EFFECT\\_OF\\_HIGH\\_RANGE\\_WATER\\_REDUCERS\\_HRWR\\_ON\\_THE\\_PROPERTIES\\_AND\\_STRENGTH\\_DEVELOPMENT\\_CHARACTERISTICS\\_OF\\_FRESH\\_AND\\_HARDENED\\_CONCRETE](https://www.researchgate.net/publication/281926907_EFFECT_OF_HIGH_RANGE_WATER_REDUCERS_HRWR_ON_THE_PROPERTIES_AND_STRENGTH_DEVELOPMENT_CHARACTERISTICS_OF_FRESH_AND_HARDENED_CONCRETE)

6. The Effects of Crystalline Admixtures on Concrete Permeability and Compressive Strength: A Review / M. A. Ammar et al. *Buildings*. 2024. Vol. 14, no. 9. P. 1–36. URL: <https://doi.org/10.3390/buildings14093000>.

7. Fiber Reinforced Concrete: A Review / M. Anas et al. *ICEC 2022*. Basel Switzerland, 2022. URL: <https://doi.org/10.3390/engproc2022022003>

8. Ministry of Regions of Ukraine. (2020). *DBN V.2.6-98:2009 Betonni ta zalizobetonna konstruktshii. Osnovni polozhennia* [DBN V.2.6-98:2009 Concrete and reinforced concrete structures. Basic provisions]. <https://e-construction.gov.ua/files-token/74ed738f9fcd2d1e4bc772b051e2de1d>

9. State Committee for Urban Planning of Ukraine. (1998). *DBN V.2.2-5-97 Budyanky ta sporudy. Zakhysni*

споруды tsyvilnoho zakhystu [DBN V.2.2-5-97 Buildings and structures. Civil defense structures]. <https://mtu.gov.ua/files/ДБН%20В.2.2-5-97.%20%20Будинки%20%20споруди.1210.pdf>

10. Ministry of Regional Construction. (2010). *DSTU B V.2.6-145:2010 Konstruktsii budynkiv i sporud. Zakhyst betonnykh i zalizobetonnykh konstruktsii vid korozii* [DSTU B V.2.6-145:2010 Structures of buildings and structures. Protection of concrete and reinforced concrete structures from corrosion]. [https://dbn.at.ua/ld/8/811\\_2.6-1452010-.pdf](https://dbn.at.ua/ld/8/811_2.6-1452010-.pdf)

11. Klimatychnyi kadastr Ukrainy (1991–2020) / Tsentralna heofizychna observatoriia imeni Borysa Sreznhevskoho. URL: [cgo-sreznhevskiy.kyiv.ua](http://cgo-sreznhevskiy.kyiv.ua) (data zvernennia: 13.02.2026).

12. Strengthening the role of hydrogeological research in the system of engineering investigations for construction / V. Petik et al. *Visnyk of V.N. Karazin Kharkiv National University, series Geology. Geography. Ecology*. 2024. No. 60. P. 68–79. URL: <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2024-60-05>

13. Geological Hazards During Construction and Operation of Shallow Subway Stations and Tunnels by the Example of the Kharkiv Metro (1968–2018) / V. Iegupov et al. *International journal of georesources and environment*. 2018. Vol. 4, no. 4. P. 187–200. URL: <https://doi.org/10.15273/ijge.2018.04.030>.

14. Integral waterproof concrete: A comprehensive review / S. Jahandari et al. *Journal of Building Engineering*. 2023. Vol. 78. P. 107718. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.107718>.

15. Doan T. T. Comprehensive evaluation of the aggressive certain degree of the chemical components in water to concrete. *Frontiers in Built Environment*. 2024. Vol. 10. URL: <https://doi.org/10.3389/fbuil.2024.1275218>

16. Karta gruntiv Kharkivskoi oblasti. Karta gruntiv Kharkivskoi oblasti. URL: <https://geomap.land.kiev.ua/obl-19.html>.

17. Self-healing concrete: Fabrication, advancement, and effectiveness for long-term integrity of concrete infrastructures / M. M. Meraz et al. *Alexandria Engineering Journal*. 2023. Vol. 73. P. 665–694. URL: <https://doi.org/10.1016/j.aej.2023.05.008>.

18. Rudnicki T. Design of Self-Compacting Concrete with Reduced Cement Content by Aggregate Packing Method. *Materials*. 2024. Vol. 18, no. 1. P. 4. URL: <https://doi.org/10.3390/ma18010004>.

19. Tanimola J. O., Efe S. Recent advances in nano-modified concrete: Enhancing durability, strength, and sustainability through nano silica (nS) and nano titanium (nT) incorporation. *Applications in Engineering Science*. 2024. Vol. 19. P. 100189. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apples.2024.100189>.

20. Sanchez F., Sobolev K. Nanotechnology in concrete – A review // *Construction and Building Materials*. 2010. Vol. 24, No. 11. P. 2060–2071. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014>

21. Investigation on the technical properties of sulfate resistant cement, a potential alternative to Portland cement for aggressive environments / H. Merabet et al. *STUDIES IN ENGINEERING AND EXACT SCIENCES*. 2024. Vol. 5, no. 2. P. 1–17. URL: <https://ojs.studiespublicacoes.com.br/ojs/index.php/sees/article/view/9307/5448>

22. Polymer-enhanced concrete: A comprehensive review of innovations and pathways for resilient and sustainable materials / B. A. Salami et al. *Next Materials*. 2024. Vol. 4. P. 100225. URL: <https://doi.org/10.1016/j.nxmate.2024.100225>

#### Відомості про авторів / About the Authors

**Галайко Богдан Юрійович (Halaiko Bohdan)** – аспірант кафедри хімії та інтегрованих технологій, Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова, м. Харків; ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-0854-952X>; e-mail: [bohdan.halaiko@kname.edu](mailto:bohdan.halaiko@kname.edu).

**Христич Олена Валеріївна (Khrystych Olena)** – кандидат технічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та інтегрованих технологій, Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова, м. Харків; м. Харків, Україна; Тел.: +38(095)577-24-50; ORCID : <https://orcid.org/0000-0003-2190-1492> ; e-mail: [el-green@ukr.net](mailto:el-green@ukr.net)

Дата надходження статті: 18.02.26 р.

Дата прийняття до друку: 20.03.26 р.

*Е. Б. ХОБОТОВА, В. В. ДАЦЕНКО***ШВИДКІСТЬ І ЯКІСТЬ ТРАВЛЕННЯ МІДІ У ХЛОРИДНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ**

Травлення міді та її селективне розчинення зі сплавів широко застосовуються в електронній та приладобудівній промисловості у процесі виготовлення друкованих плат. Підвищення ефективності хімічного розчинення міді вимагає глибокого розуміння механізму процесу та можливості контролювати швидкість стадій, що обмежують швидкість реакції. Метою даного дослідження є визначення макрокінетичних параметрів хімічного розчинення міді в розчинах хлоридів різного складу: констант швидкості реакції, ступенів реакції для окремих компонентів та енергії активації, а також визначення природи стадії, що обмежує швидкість реакції, та точності травлення. Показано, що залежності швидкості травлення від потенціалу при високих швидкостях обертання мають S-подібну форму з наявністю ділянки постійної швидкості травлення в діапазоні потенціалів від  $-1,0$  до  $1,0$  В. Це зумовлено частковим екрануванням поверхні міді важкорозчинною сіллю  $\text{CuCl}$  під час видалення пухкої частини нальоту. Розчинення міді відбувається через пори та тріщини шару  $\text{CuCl}$ . Були визначені значення константи швидкості травлення  $k$  при різних температурах. При температурі  $20$  °С значення  $k$  становить, м/с: при використанні розчину  $\text{FeCl}_3 - 2,8 \cdot 10^{-5}$ ;  $\text{CuCl}_2 - 4,28 \cdot 10^{-6}$ . Значення енергії активації травлення міді (кДж/моль) у розчинах  $\text{FeCl}_3$  становить  $12,8$  та у розчинах  $\text{CuCl}_2 - 22,5$ , що вказує на дифузійне обмеження процесу та надає можливість регулювання кінетичних параметрів процесу під час перемішування. Травлення в розчинах купрум-аміаку ( $E_a = 31,8$  кДж/моль) характеризується змішаним дифузійно-кінетичним контролем. Порядок реакції для іонів  $\text{Cu(II)}$  було визначено як  $1,02$ , а для іонів  $\text{Cl}^-$  – як  $1,98$ , що дозволило записати кінетичне рівняння реакції. Найвища точність травлення міді під дифузійним контролем була зафіксована при використанні кислих розчинів  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  та їх сумішей. Потенціал для вивчення механізму та кінетики процесів травлення полягає як у збагаченні теоретичного розуміння шляхів розчинення міді в різних середовищах, так і в розумінні можливої поведінки інших багатовалентних металів за подібних умов.

**Ключові слова:** мідь, травлення, хлоридні електроліти, енергія активації, порядок реакції, лімітуюча стадія, точність травлення.

*Е.В. ХОБОТОВА, В.В. ДАЦЕНКО***RATE AND QUALITY OF COPPER ETCHING IN CHLORIDE ELECTROLYTES**

Copper etching and its selective dissolution from alloys is widely used in the electronics and instrument-making industries in the manufacturing process of printed circuit boards. Improving the efficiency of chemical copper dissolution requires a thorough understanding of the process mechanism and the ability to control the rate of rate-limiting stages. The aim of this study is to determine the macrokinetic parameters of the chemical dissolution of copper in chloride solutions of varying compositions: reaction rate constants, reaction orders for individual components, and activation energy, the nature of the rate-limiting stage and the etching accuracy. The etching rate of M-99 copper was determined gravimetrically based on the mass loss of a rotating disk electrode (RDE). A RDE rotation speed of 60–70 rps simulates the hydrodynamic conditions of jet etching of copper in a production environment. The etch factor was determined using test boards with a  $0.6 \mu\text{m}$ -thick copper layer. It is shown that the dependences of the etching rate on the potential at high rotation speeds have an S-shape with the presence of a section of constant etching rate in the potential range from  $-1.0$  to  $1.0$  V. This is due to partial shielding of the copper surface with a poorly soluble salt  $\text{CuCl}$  during the removal of the loose part of the deposit. Copper dissolution occurs through the pores and cracks of the  $\text{CuCl}$  layer. The values of the etching rate constant  $k$  at different temperatures were determined. At  $20$  °C, the value of  $k$  is equal to, m/s: when using a  $\text{FeCl}_3$  solution  $2.8 \cdot 10^{-5}$ ;  $\text{CuCl}_2 - 4.28 \cdot 10^{-6}$ . The value of the activation energy of copper etching (kJ/mol) in  $\text{FeCl}_3$  solutions  $12.8$  and in  $\text{CuCl}_2$  solutions  $22.5$  indicates diffusion limitation of the process, which provides the possibility of regulating the kinetic parameters of the process during stirring. Etching in cuprum-ammonia solutions ( $E_a = 31.8$  kJ/mol) is characterized by mixed diffusion-kinetic control. The reaction order for  $\text{Cu(II)}$  ions was determined to be  $1.02$  and for  $\text{Cl}^-$  ions to be  $1.98$ , allowing the kinetic equation for the reaction to be written. The highest accuracy of copper etching under diffusion control was recorded using acidic solutions of  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ , and their mixtures. The potential for studying the mechanism and kinetics of etching processes lies in both enriching theoretical understanding of copper dissolution pathways in various media and in understanding the possible behavior of other multivalent metals under similar conditions.

**Keywords:** copper, etching, chloride electrolytes, activation energy, reaction order, rate-limiting step, etching accuracy.

**Введення**

Розвиток вчення про механізм розчинення металів важливий як з теоретичної, так і з практичної точки зору. Для отримання обґрунтованих уявлень про процеси розчинення металів з метою пізнання їх механізму, управління перебігом окремих стадій і, отже, процесом в цілому, необхідні знання про природу елементарних актів та природу стадії, що лімітує. Травлення та селективне розчинення металів та сплавів широко використовуються в радіоелектронній та приладобудівній галузях промисловості у технологічному процесі виготовлення плат друкованого монтажу. Для підвищення ефективності процесів хімічного та електрохімічного розчинення міді потрібне глибоке розуміння механізмів таких процесів, керування їх швидкістю та селективністю.

**Аналіз публікацій**

Рідинне травлення широко застосовується для обробки мідних доріжок при виробництві мікрокомпонентів. Вибір відповідного хімічного агенту, що травить – одне з найважливіших завдань процесу, оскільки він впливає на швидкість травлення та профіль поверхні [1]. Мідь може розчинятися у різних середовищах [2]. Корозія міді протікає у високолужних електролітах  $\text{Ca(OH)}_2$  та ще інтенсивніше у цементній витяжці [3]. На практиці використовують кислі травильні розчини на основі  $\text{FeCl}_2$  та  $\text{CuCl}_2$  з різними добавками, а також розчини на основі  $\text{CuCl}_2$  та аміаку. Іони  $\text{Cu(II)}$  і  $\text{Fe(III)}$  виступають у ролі окисників, а іони хлору чи молекули  $\text{NH}_3$  як ліганди комплексів. Вид хлоридних комплексів  $\text{Cu(II)}$  і  $\text{Fe(III)}$  впливає на швидкість

травлення міді. Вивчення розподілу виду купрумхлоридних комплексів показало, що при високій концентрації  $\text{Cl}^-$ -іонів основними видами комплексних частинок для  $\text{Cu(II)}$  є  $\text{CuCl}_4^{2-}$ , а для  $\text{Cu(I)}$  –  $\text{CuCl}_2^-$  і  $\text{CuCl}_3^{2-}$  [4]. У травильному розчині  $\text{FeCl}_3$  основними комплексними частинками, що приймають участь у процесі травлення є  $\text{FeCl}_2^+$  і  $\text{FeCl}_3^0$  [5]. Причому швидкість травлення лінійно залежить від концентрації комплексів  $\text{FeCl}_2^+$  при концентраціях розчину  $\text{FeCl}_3 < 1$  М. Максимум швидкості травлення досягається при інгібуванні частинками  $\text{FeCl}_3 \cdot 0$ , що утворюються при  $C(\text{FeCl}_3) > 2$  М. У роботі [6] вивчено вплив рН розчину, концентрацій основних компонентів розчину  $\text{FeCl}_3$ , швидкості травлення міді. Запропоновано кінетичне рівняння реакції та розраховано енергію активації 24,9 кДж/моль, величина якої свідчить про дифузійний контроль реакції.

У ході травлення, коли структура протравленого шаблону зменшується до певних розмірів, ферум(III) хлорид виявляється неефективним через свою ізотропність, що призводить до утворення підтравлення. Для підвищення швидкості травлення та коефіцієнта травлення протравлених мідних доріжок рекомендується застосовувати тиск (як позитивний, так і негативний) під час рідинного травлення [1]. Для мікровиробництва спеціальних конструкцій друкованих плат та електрохімічних датчиків до розчинів  $\text{FeCl}_3$  додають інгібітори, найбільш ефективними з яких є 5-метил-1Н-бензотриазол та 1Н-бензотриазол [7].

У міру перебігу травлення склад електроліту змінюється. У міру розчинення n-валентного металу (М) у розчині окисник витрачається, і утворюються побічні продукти: ферум(II) хлорид  $\text{FeCl}_2$  та хлориди металів  $\text{MCl}_n$ . Для контролю якості виробів необхідні дані щодо складу травильного розчину в міру його виснаження. До них відносяться: питома щільність, температура розігріву, концентрації вільної  $\text{HCl}$  та розчиненого металу, окисно-відновний потенціал [8]. Реєструючи зміни параметрів, можна прогнозувати поведінку агенту, що травить: зміну швидкості травлення і розмірів протравленої поверхні. Це допоможе прийняти рішення про продовження травлення, заміну вихідного реагенту або його регенерацію.

Процес травлення також застосовується в сучасних технологіях переробки електронних відходів і друкованих плат комп'ютерів [9-11].

### Мета роботи

Визначення макрокінетичних параметрів процесу хімічного розчинення міді у хлоридних розчинах різного складу: констант швидкості реакції, порядків реакції щодо окремих компонентів та енергії активації, природи лімітуючої стадії травлення міді у хлоридних електролітах та точності травлення.

### Матеріали та методи дослідження

Швидкість процесу гетерогенного розчинення

можна виразити кількістю речовини, що переходить у розчин за одиницю часу. На кінетику розчинення металів впливають величина поверхні речовини, що розчиняється, температура, швидкість руху рідини в обсязі і біля поверхні розділу фаз, концентрація розчиненої речовини. Для визначення швидкості безструмового розчинення міді та її сплавів використовуються методи дослідження: гравіметричний, титриметричний, спектрофотометричний та атомної абсорбційної спектроскопії. Швидкість анодного розчинення міді можна визначити як гравіметричним методом, і за величиною щільності струму.

Гравіметричний метод визначення швидкості розчинення застосовується у двох варіантах: визначення збільшення маси мідного зразка в результаті осадження продуктів розчинення ( $\text{CuCl}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  та ін.) на його поверхні та визначення втрат маси мідного електрода при його розчиненні у відсутності поверхневого фазоутворення або при видаленні продуктів корозії. У цьому дослідженні використаний другий варіант, оскільки за короткий час вимірювання швидкості хімічного розчинення та при анодних потенціалах області активного розчинення міді плівка поверхневих сполук не утворюється. Відповідно не реєструється збільшення маси мідного електрода. Середню швидкість розчинення обчислювали за формулою (1)

$$v = \frac{m_0 - m}{S \cdot \tau}, \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}, \quad (1)$$

де  $m_0$  і  $m$  – відповідно маси зразка до і після розчинення;

$S$  – геометрична площа поверхні мідного зразка (у всіх експериментах  $S = 0,64 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ );

$\tau$  – час розчинення.

За величиною  $v$  можна розрахувати глибинний показник розчинення (глибину корозійного проникнення)  $v_r$  за формулою (2)

$$v_r = 8,76 \cdot \frac{v}{\rho}, \text{ м}, \quad (2)$$

де  $\rho$  – щільність міді;

8,76 – емпіричний коефіцієнт.

Кінетику розчинення міді в хлоридних розчинах різного складу вивчали методом дискового електрода, що обертається (ОДЕ). Диски виготовлялися із міді марки М-99. Установка дозволяє варіювати швидкість обертання електрода в інтервалі 0–90 об/с. Стандартизація прийомів підготовки поверхні дискового електрода та умов проведення дослідів, а також ретельність юстування диска щодо осі обертання дозволяла отримувати добре відтворювані результати. Перед розчиненням мідний диск ретельно полірували, знежирювали, промивали та висушували. Точність юстування оцінювалася за появою симетричних фігур на поверхні диска після розчинення, що свідчить про ламінарність руху розчину вздовж поверхні. Концентрація речовини та

швидкість реакції розчинення міді зберігалися постійними на рівнодоступній поверхні диска. За допомогою методу ОДЕ були отримані результати, що добре відтворюються. ОДЕ при  $\omega = 60-70$  об/с дозволив імітувати гідродинамічні умови струминного травлення міді у виробничих умовах. Швидкість розчинення міді на поверхні діелектрика визначалася також за часом повного витравлювання ділянок мідної фольги, не захищених резистом.

Для визначення швидкості розчинення за концентрацією іонів  $\text{Cu(II)}$ , що перейшли в розчин, періодично аналізували проби розчину. Об'єм проб в залежності від швидкості розчинення змінювався, але дотримувалися умови: вміст речовини в пробі забезпечував необхідну точність аналізу; при малому обсязі розчину об'єм першої проби максимальний, а наступні об'єми убували зі збільшенням номера проби. Кількість розчиненого компонента ( $Q$ ) розраховували з урахуванням його вмісту у пробах та зміни загального обсягу розчину. При зміні обсягу проб

$$Q_i = q_i \cdot \frac{V - \sum_i v_i}{v_i} + \sum_i q_i, \quad (3)$$

а за постійним об'ємом проб

$$Q_i = q_i \cdot \left( \frac{V}{v_i} - i \right) + \sum_i q_i. \quad (4)$$

де  $V$  – загальний об'єм розчину, мл;

$v_i$  – об'єм окремої проби, мл;

$q_i$  – кількість металу в пробі, г-іон;

$Q_i$  – загальна кількість розчиненого металу, г-іон.

Метод ОДЕ дозволив розрахувати швидкість розчинення, яка залежить від загального об'єму розчину у разі, коли концентрація продукту далека від насичення.

Для визначення точності травлення використовували параметр – фактор травлення  $K$ , рівний відношенню глибини витравленого ділянки ( $a$ ) до відхилення ( $b$ ) бічного травлення у верхній частині перерізу від його основи

$$K = \frac{a}{b}. \quad (5)$$

Фактор травлення визначали за допомогою тест-плат, що мають мідний шар товщиною 0,6 мкм, напилений у вакуумі ( $5 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст.) на хромовані (0,1 мкм) підкладки, виконані з оптичного борсилкатного скла марки К-8, з використанням захисного фоторезиста ФН-11. Підтравлювання вимірювали на мікроскопі в перерізі плати, перпендикулярному лінії малюнка з відривом 10 мм від краю.

Титриметрично концентрацію іонів  $\text{Cu(II)}$  визначали за допомогою трилону Б та індикатора мурексиду. Аліквоту попередньо окислювали 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  для переведення  $\text{Cu(I)}$  в  $\text{Cu(II)}$ . У разі спільної присутності в розчині іонів  $\text{Cu(II)}$  та  $\text{Fe(III)}$  останні

зв'язували в комплекс при додаванні  $\text{NaF}$ .

Концентрацію іонів  $\text{Fe(II)}$  визначали потенціометричним титруванням розчином  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Загальний вміст іонів  $\text{Fe}$  визначали по різниці сумарної концентрації іонів Феруму та Купруму та іонів  $\text{Cu}$ . Титрування проводили розчином трилону Б у присутності індикатора ксиленолового оранжевого.

Спектрофотометрично мідь визначали на ФЕК-М у вигляді комплексів  $\text{Cu(I)}$ , використовуючи для відновлення гідроксиламін, у присутності 2,2'-біцінхонінової кислоти. Визначення валентності поверхневих сполук міді, що утворюються, проводилося краплинним хімічним аналізом за допомогою 2,2'-дихінолілу і 2,2'-біцінхонінової кислоти.

### Виклад основного матеріалу

Результати хімічних аналізів щодо визначення концентрацій іонів Купруму і Феруму у розчині дозволили оцінити таку характеристику травильних розчинів як ємність. Повна травильна ємність розчинів показує кількість міді, яка може бути розчинена в 1 л розчину до втрати їм травильної здатності. Робоча травильна ємність відповідає такій концентрації іонів  $\text{Cu}$  у розчині, коли швидкість травлення знижується вдвічі в порівнянні зі свіжим розчином. У наших експериментах для 2,5 М розчину  $\text{FeCl}_3$  повна ємність (20 °С) дорівнює 1,32 моль/л  $\text{Cu(II)}$ . При 40 °С робоча ємність становить 0,78 моль/л  $\text{Cu(II)}$ . Для сумарної реакції травлення при врахуванні утворення  $\text{CuCl}_2$  це відповідає корисному коефіцієнту використання  $\text{FeCl}_3$  104,8% і 60,8% відповідно. Високий коефіцієнт використання в першому випадку пояснюється участю  $\text{CuCl}_2$ , що утворюється, у процесі розчинення.

Розбіжність середніх значень швидкості розчинення міді, отриманих за результатами визначення концентрацій металоіонів, порівняно з гравіметричними вимірами становила +(3,0–3,5)% для титриметричного та – (3,0–4,0)% – для спектрофотометричного аналізу. У роботі переважно представлені результати гравіметричного визначення швидкості розчинення міді. Час експерименту не перевищував 30–40 хв, збільшення концентрації іонів Купруму в розчині в межах 1–5% не мало істотного впливу на зміну швидкості.

З метою встановлення механізму іонізації міді проведено численні експерименти щодо визначення виду залежностей швидкості розчинення міді від чинників: швидкості обертання ОДЕ, концентрації розчинів, потенціалу мідного електрода та інших. З них можна отримати початкові відомості про характер розчинення  $\text{Cu}$ . На рис. 1 представлена залежність швидкості іонізації міді в розчинах  $\text{FeCl}_3$  від величини потенціалу та швидкості обертання ОДЕ.

Швидкість розчинення міді в 1,0 М розчині  $\text{FeCl}_3$  без перемішування (див. рис. № 1, крива 1,  $\omega = 0$  об/с) залежить від потенціалу в області від –0,15 до 1,0 В, що свідчить про протікання розчинення міді за

електрохімічним механізмом. Така залежність зберігається у області стаціонарного потенціалу, відображаючи те, що травлення міді має електрохімічну природу. В області  $E > 1,0$  швидкість розчинення  $\text{Cu}$  не залежить від потенціалу, проте це не може служити абсолютним критерієм розчинення за хімічним механізмом. У разі останнього швидкість розчинення, виміряна гравіметрично, повинна бути більшою за швидкість, розраховану за щільністю анодного струму, чого не спостерігається. Швидкості розчинення, визначені двома методами, мають однакову величину у всій області потенціалів.

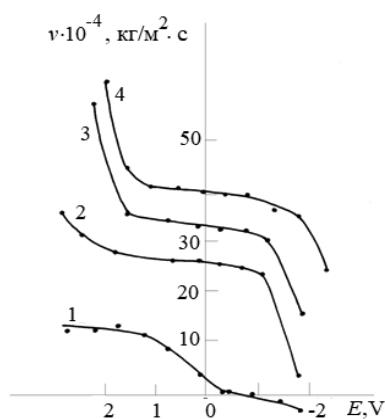


Рисунок 1 – Залежність швидкості розчинення міді від потенціалу в 1,0 М розчині  $\text{FeCl}_3$  при швидкостях обертання дискового електрода  $\omega$ , об/с: 1–0; 2–40; 3–50; 4–70

Незалежність швидкості розчинення міді від величини потенціалу в області  $E > 1,0$  можна пояснити екрануванням електрода в міру накопичення малорозчинного  $\text{CuCl}$ . Зростання швидкості розчинення міді за рахунок анодного розчинення  $\text{CuCl}$  спостерігається у області позитивних потенціалів, не зазначеної на рис. 1.

При поступовому збільшенні  $\omega$  до 70 об/с (див. рис. № 1, криві 2–4.)  $v$ ,  $E$  – залежність набуває S-подібного вигляду: в області потенціалів від  $-1,0$  до  $1,0$  В швидкість розчинення міді мало залежить від  $E$ . При  $E > 1,0$  В швидкість різко зростає; при  $E < -1,0$  В діє ефект катодного захисту. Однак, як показано в [12] і при катодній поляризації на поверхні мідного електрода протікають два протилежних процесу: іонізація міді і осадження Купрум іонів. Інтегральне розчинення міді розглядається авторами [12] з погляду хімічного сполучення іонізації міді та відновлення кисню. Нахил ділянки від  $-1,0$  до  $1,0$  В зменшується зі зростанням  $\omega$ . При  $\omega = 70$  об/с швидкість практично не залежить від потенціалу. Незалежність швидкості розчинення міді від  $E$ , що проявляється зі зростанням  $\omega$ , обумовлюється екрануванням електрода малорозчинною сіллю  $\text{CuCl}$ , незважаючи на інтенсивне обертання і ймовірне зняття пухкої частини осаду  $\text{CuCl}$  з поверхні. Однак із

зростанням  $\omega$  пасивація електрода зменшується, про що свідчить збільшення  $v$  (див. рис. № 1, криві 2–4). Розчинення міді може протікати через пори та тріщини шару  $\text{CuCl}$ .

Порівняння значень швидкості, розрахованих за даними гравіметрії та анодним струмом для умов  $\omega = 70$  об/с, показало деяке перевищення  $v_{\text{грав}}$ . Однак це не є доказом переважання хімічного механізму розчинення. З наведених результатів можна припустити, що розчинення міді протікає за двома паралельними механізмами: електрохімічним і хімічним. Останній призводить до поверхневої пасивації міді.

Дані визначення швидкості розчинення міді можуть бути використані при встановленні значень основних параметрів макрокінетики, а саме константи швидкості реакції  $k$ , енергії активації  $E_a$  і порядку реакції по компонентах розчину – учасникам процесу.

Константу швидкості реакції знаходили розрахунковим шляхом та графічно. Оскільки аналізований процес є гетерогенним, спрощене кінетичне рівняння його можна записати у вигляді

$$-\frac{dC}{C} = \frac{kS}{V} dt, \quad (6)$$

де  $C$  – концентрація  $\text{CuCl}_2$  (або  $\text{FeCl}_3$ );  
 $k$  – константа швидкості реакції;  
 $t$  – час від початку реакції.

Після інтегрування отримуємо

$$k = \frac{V \ln \frac{C_0}{C_0 - x}}{S \cdot \tau}, \quad (7)$$

де  $x$  – концентрація  $\text{CuCl}_2$ , що прореагував (якщо розглядати тільки перший ступінь взаємодії  $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Cu}^+$ , без врахування подальшого окислення  $\text{Cu}^+$  розчиненим киснем).

Останнє рівняння використано для розрахунку  $k$ . Також значення  $k$  визначали графічно за нахилом прямою, побудованою в координатах  $\lg(C_0 - x) - \tau$ . Середні значення  $k_{\text{граф}} = (4,28 \pm 0,28) \cdot 10^{-6}$  м/с і  $k_{\text{расч.}} = (4,61 \pm 0,26) \cdot 10^{-6}$  м/с дуже близькі.

Крім цього, були визначені значення  $k$  за різних температур, наведені в таблиці 1. Їх використовували для графічного визначення  $E_a$  за нахилом прямим, побудованим у координатах  $\lg k - 1/T$ .

Таблиця 1 – Зміна константи швидкості травлення мідів розчинах  $\text{FeCl}_3$  і  $\text{CuCl}_2$  при різних температурах

t °C	k, м/с	
	$\text{FeCl}_3$	$\text{CuCl}_2$
20	$(2,8 \pm 0,18) \cdot 10^{-5}$	$(4,28 \pm 0,28) \cdot 10^{-6}$
25	–	$(4,61 \pm 0,26) \cdot 10^{-6}$
30	$(3,01 \pm 0,19) \cdot 10^{-5}$	–
40	$(3,38 \pm 0,19) \cdot 10^{-5}$	$(5,8 \pm 0,38) \cdot 10^{-6}$
50	$(4,16 \pm 0,21) \cdot 10^{-5}$	$(9,18 \pm 0,46) \cdot 10^{-6}$
60	$(5,08 \pm 0,29) \cdot 10^{-5}$	$(9,26 \pm 0,46) \cdot 10^{-6}$

При розчиненні міді в розчинах  $\text{FeCl}_3$  величина  $E_a = 12,8 \pm 1,02$  кДж/моль, а в розчинах  $\text{CuCl}_2$  –  $E_a = 22,5 \pm 1,8$  кДж/моль, що свідчить про дифузійне лімітування процесу. Досить високе значення  $E_a = 31,8 \pm 2,3$  кДж/моль для купрумаміачних розчинів свідчить про змішаний дифузійно-кінетичний контроль реакції.

Справжнє кінетичне рівняння реакції розчинення міді включає концентрації різних компонентів, серед яких  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ -іони, розчинений кисень

$$v = k \cdot C_{\text{Cu}^{2+}}^n \cdot C_{\text{Cl}^-}^m \cdot C_{\text{O}_2}^l, \quad (8)$$

де  $n$ ,  $m$ ,  $l$  – порядки реакції за відповідними компонентами. Оскільки окислення іонів  $\text{Cu}^+$  відбувається на другій стадії реакції, то рівняння реакції можна спростити до

$$v = k \cdot C_{\text{Cu}^{2+}}^n \cdot C_{\text{Cl}^-}^m \quad (9)$$

Для визначення  $n$  і  $m$  використовували методи графічний та Оствальда. Згідно з першим методом будували графічні залежності різних функцій концентрації від часу і визначали, для якої з них залежність виражається прямою лінією. Порядок реакції за іонами  $\text{Cu}^{2+}$  дорівнює 1, що виходить із лінійності графіка  $\lg(C_0 - x) - t$ . Порядок реакції за іонами  $\text{Cl}^-$  близький до 2, оскільки лінійні графіки  $(1/C_0 - x) - t$ .

Для уточнення значень  $n$  і  $m$  використовували метод надлишку з побудовою графічних залежностей  $\lg v - \lg C_{\text{комп.}}$  при надмірних концентраціях інших компонентів та оцінкою величини порядку реакції по куту нахилу прямих (див. рис. № 2, 3).

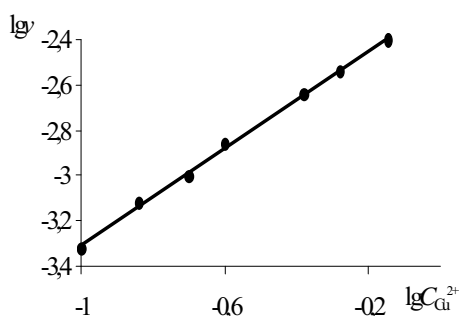


Рисунок 2 – Залежність логарифма швидкості травлення міді в розчинах  $n\text{CuCl}_2 + m\text{NaCl} + 1,0 \text{ M HCl}$  ( $2n+m = 4,0 \text{ M}$ ) від логарифма концентрації іонів  $\text{Cu(II)}$  ( $25^\circ\text{C}$ )

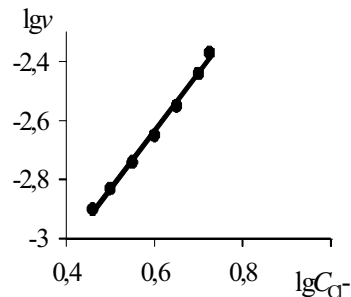


Рисунок 3 – Залежність логарифма швидкості травлення міді в розчинах  $n\text{NaCl} + 1,0 \text{ M CuCl}_2 + 0,5 \text{ M HCl}$  від логарифма концентрації хлорид-іонів ( $25^\circ\text{C}$ )

Визначені подібним чином  $n$  і  $m$  відповідно рівні 1,02 і 1,98. Таким чином, кінетичне рівняння можна записати

$$v = k \cdot C_{\text{Cu}^{2+}} \cdot C_{\text{Cl}^-}^2 \quad (10)$$

Перерізи витравлених ділянок у більшості випадків мали форму перевернутої трапеції з деяким нависанням над нею резиста. Чим менше відрізняється ширина трапеції у верхній частині від ширини нижньої частини перерізу, тим точніший процес травлення. Максимальна точність травлення відповідає  $K \rightarrow \infty$ , коли  $b \rightarrow 0$ . Найбільша точність травлення зареєстрована у разі перебігу травлення міді з дифузійним контролем, тобто в кислих розчинах  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  та їх сумішах. У даному випадку на ділянці витравлюваного металу під резистом утворюється застійна зона з більшою в'язкістю розчину, в якій товщина дифузійного шару буде значно вище, ніж у основи зони. Фактор травлення в розчинах  $\text{CuCl}_2$  і  $\text{FeCl}_3$  дорівнює декількома одиницями. Для порівняння відзначимо, що для розчинів, у яких травлення відбувається з активаційним контролем  $K \rightarrow 1$ .

## Висновки

Визначено макрокінетичні параметри процесу хімічного розчинення міді у різних розчинах: константи швидкості реакції, порядки реакції за окремими компонентами та енергії активації. Порядок реакції за  $\text{Cu}^{2+}$ -іонами дорівнює 1,02, а за іоном  $\text{Cl}^-$  1,98. Величина енергії активації доводить дифузійну природу стадії травлення міді, що лімітує, в хлоридних електролітах, що забезпечує можливість регулювання кінетичних показників процесу при перемішуванні. Зареєстровано найбільшу точність травлення міді при використанні кислих розчинів  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  та їх сумішей. Вивчення механізму та кінетики процесів травлення має значення не тільки з позицій збагачення теоретичних уявлень про шляхи розчинення міді в різних середовищах, а й про можливу поведінку інших багатовалентних металів в аналогічних умовах.

## References

- Atta, R.M. (2022). Effect of applying air pressure during wet etching of micro copper PCB tracks with ferric chloride. *International Journal of Materials Research*. 113(9). 795–808.  
<https://doi.org/10.1515/ijmr-2021-8343>
- Fateh, A., Aliofkhaezai, M., Rezvanian, A.R. (2020). Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors. *Arab. J. Chem.* 13(1), 481–544.  
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.021>
- Bacelis, A., Veleva, L., Alpuche-Avilés, M.A. (2020). Copper corrosion behavior in simulated concrete-pore solutions. *Metals*. 10(4), 474.  
<https://www.mdpi.com/2075-4701/10/4/474>
- Zhao, H., Chang, J., Boika, A., Bard, A.J. (2013). Electrochemistry of high concentration copper chloride complexes. *Anal. Chem.* 85(16). 7696–7703.  
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac4016769>
- Lin, W., Wong, C.P. (2011). Fast etching of copper in thionyl chloride/acetonitrile solutions. *Corrosion Science*. 53(10), 3055–3057.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.06.031>
- Wang, Z., Che, J., Ye, C. (2010). Application of ferric chloride both as oxidant and complexant to enhance the dissolution of metallic copper. *Hydrometallurgy*. 105(1–2). 69–74.  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.07.013>
- Sisso, O., Dor, S., Eliyahu, D., Sabatani, E., Eliaz, N. (2020). Corrosion inhibition of copper in ferric chloride solutions with organic inhibitors. *npj Mater Degrad.* 4, 38.  
<https://doi.org/10.1038/s41529-020-00139-0>
- Allen, D.M., Almond, H.J.A. (2004). Characterization of aqueous ferric chloride etchants used in industrial photochemical machining. *J. Mater. Process. Technol.* 149(1–3). 238–245.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2004.02.044>
- Serga, V., Zarkov, F., Blumbergs, E., Shishkin, A., Baronins, Ja., Elsts, E., Pankratov, V. (2022). Leaching of Gold and Copper from Printed Circuit Boards under the Alternating Current Action in Hydrochloric Acid Electrolytes. *Metals*. 12(11). 1953.  
<https://doi.org/10.3390/met12111953>
- Haonan H.D., Whai Shin O.A., Moment A.J. (2025). Investigation of in-situ mechanical and chemical etching: A milder hydrometallurgical approach for Au, Ni, and Cu recovery from printed circuit boards. *Resources, Conservation and Recycling*. 212, 108013.  
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.108013>
- Sronsri, C., Wanpasuk Sittipol, W., Panitantum, N., Kongpop U-yen. (2021) Optimization of elemental recovery from electronic wastes using a mild oxidizer. *Waste Management*. 135, 420–427.  
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.09.027>
- Kreizer, I., Tutukina, N., Zartsyn, I., Marshakov, I. (2002). The Dissolution of a Copper Cathode in Acidic Chloride Solutions. *Protection of Metals*. 38, 226–232.  
<https://doi.org/10.1023/A:1015609103529>

## Відомості про авторів / About the Authors

**Хоботова Еліна Борисівна (Khobotova Elina)**, професор, д-р хім. наук, професор кафедри хімії та хімічної технології Харківського національного автомобільно-дорожнього університету, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6377-5186>, e-mail: [elinahobotova@gmail.com](mailto:elinahobotova@gmail.com)

**Даценко Віта Василівна (Datsenko Vita)**, доцент, канд. хім. наук, доцент кафедри хімії та хімічної технології Харківського національного автомобільно-дорожнього університету, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8331-8863>, e-mail: [dacenkovita14@gmail.com](mailto:dacenkovita14@gmail.com)

Дата надходження статті: 09.03.26 р.  
Дата прийняття до друку: 10.04.26 р.

*D. V. RYMCHUK, F. Z. BAKHSHIEV, I. M. RYSHCHENKO*

## INVESTIGATION OF TRIETHANOLAMINE AS A BREAKER ADDITIVE FOR HYDRAULIC FRACTURING FLUIDS

This study focuses on a comprehensive investigation of the rheological properties and chemical activation mechanisms of triethanolamine (TEA) for its application as a specialized breaker additive in fracturing fluids during hydrocarbon production stimulation via hydraulic fracturing (HF). The proposed technology is specifically designed for implementation in newly drilled wells or those undergoing complex workover and well intervention operations. The primary objective of the research is to evaluate the effectiveness of TEA as a catalytic activator for the primary breaker, ammonium persulfate (APS), in reservoirs characterized by relatively low-static temperatures (down to 38–40°C). At such thermal conditions, conventional oxidizing breakers often exhibit insufficient reactivity, leading to incomplete gel degradation and subsequent impairment of fracture conductivity.

The experimental part of the work involved the development of a stable base crosslinked borate gel formulation consisting of technical water, guar-based thickener (2.4 kg/m<sup>3</sup>), and a synergistic blend of biocides, clay stabilizers, and surfactants. Utilizing a Brookfield Model PVS High-Pressure Rheometer, the study analyzed the viscosity-time profiles of various formulations under simulated reservoir conditions. Results demonstrate that the inclusion of TEA at an optimal loading of 0.5 l/m<sup>3</sup> successfully triggers the APS decomposition, ensuring that the fluid retains a target proppant-carrying viscosity of 200 cP for the required pumping duration (approx. 45 minutes) while achieving a near-total viscosity reduction to 10–20 cP post-treatment.

Furthermore, the research establishes a critical correlation between increased breaker loadings and the acceleration of the fluid "break" profile, which is essential for optimizing the final stages of the fracturing treatment (flush and tail-in).

**Keywords:** Hydraulic fracturing (HF); well stimulation; simulation software; fracturing fluids (frac fluids); fluid rheology

*Д. В. РИМЧУК, Ф. З. БАХШІЄВ, І. М. РИЩЕНКО*

## ДОСЛІДЖЕННЯ ТРИЕТАНОЛАМІНУ В ЯКОСТІ ДЕСТРУКТИВНОЇ ДОБАВКИ ДО ТЕХНОЛОГІЧНОЇ РІДИНИ ГІДРАВЛІЧНОГО РОЗРИВУ ПЛАСТА

Це дослідження зосереджене на всебічному вивченні реологічних властивостей та хімічних механізмів активації триетаноламіну (ТЕА) для його застосування як спеціалізованої добавки-деструктора в технологічних рідинах під час стимулювання видобутку вуглеводнів методом гідравлічного розриву пласта (ГРП). Запропонована технологія спеціально розроблена для впровадження в нових пробурених свердловинах або в тих, що проходять складні операції з капітального ремонту та свердловинного втручання. Основною метою дослідження є оцінка ефективності ТЕА як каталітичного активатора основного деструктора — персульфату амонію (APS) — у пластах, що характеризуються відносно низькими статичними температурами (до 38–40 °С). За таких температурних умов традиційні окиснювальні деструктори часто виявляють недостатню реакційну здатність, що призводить до неповної деградації гелю та подальшого погіршення провідності тріщини.

Експериментальна частина роботи включала розробку стабільної базової рецептури зшитого боратного гелю, що складається з технічної води, згущувача на основі гуару (2,4 кг/м<sup>3</sup>) та синергічної суміші біоцидів, стабілізаторів глини і поверхнево-активних речовин. Використовуючи високотискний реометр Brookfield моделі PVS, у дослідженні проаналізовано профілі залежності в'язкості від часу для різних рецептур за змодельованих пластових умов. Результати демонструють, що включення ТЕА в оптимальній концентрації 0,5 л/м<sup>3</sup> успішно запускає розпад APS, гарантуючи, що рідина зберігає цільову в'язкість понад 200 сП для ефективного перенесення пропанту протягом необхідного часу закачування (приблизно 45 хвилин), досягаючи при цьому майже повного зниження в'язкості до 10–20 сП після обробки.

Крім того, дослідження встановлює критичну кореляцію між збільшенням завантаження деструктора та прискоренням профілю руйнування рідини, що є суттєвим для оптимізації заключних стадій обробки ГРП (промивка та фінальні пакки пропанту).

**Keywords:** гідравлічний розрив пласта, інтенсифікація видобутку вуглеводнів, програмне забезпечення, рідини гідророзриву, реологія рідин.

### 1. Introduction

In recent years, hydraulic fracturing (HF) has become a cornerstone technology among hydrodynamic (hydromechanical) stimulation methods for enhancing the inflow of reservoir fluids in both newly completed wells and those following workover operations. The HF process is based on creating a high-conductivity fracture to increase fluid recovery rates. Before proceeding with a HF treatment, a comprehensive technical and economic feasibility study is conducted for the candidate well: this includes evaluating the geological and technological potential, forecasting the incremental production rate post-HF, and selecting optimal treatment parameters and injection regimes.

The HF operations involve the use of fracturing fluids (typically water-based fluids) integrated with various additives for rheology control, and propping agents (proppant or quartz sand) to maintain the width of the created high-conductivity fracture. Chemical reagents

represent a significant portion of the total operational expenditure (OPEX): costs associated with fracturing fluids have accounted for 12% of the total HF expenditures over the last decade [1].

The rheological properties of HF fluids describe their behavior under mechanical shear stress. These include characteristics such as viscosity, density, structure, and thermal stability, which determine how the medium deforms and flows under external forces. Specifically, these properties dictate the success of proppant transport, as well as fracture geometry development and maintenance. Chemical additives are utilized precisely to tailor the fluid rheology to specific geological and reservoir (HPHT) conditions.

As the frequency of HF operations increases, so does the demand for complex studies on HF fluid behavior under varying conditions and additive concentrations. Comprehensive laboratory testing is essential to provide the necessary data for such analysis.

## 2. Literature Review

Recent global studies emphasize that polymeric thickeners - such as guar derivatives or acrylamide copolymers - provide the necessary viscosity for hydraulic fracturing (HF) fluids; however, their rheological properties are highly dependent on reservoir conditions, specifically temperature and salinity (mineralization). For instance, Xiaoqin Cao et al. compared a synthetic salt-tolerant polyacrylamide (PAA) with a guar-based fluid under High-Temperature/High-Salinity (HTHS) conditions. They found that while both systems provided effective thickening and exhibited thermal stability, the guar-based gel left significant residue after breaking, whereas the PAA required high concentrations and showed poor proppant-carrying capacity. Nevertheless, direct chemical crosslinking of PAA with zirconium in a saturated solution significantly enhanced the rheology: viscosity increased substantially, and thermal and shear stability were markedly superior compared to the base form [2].

Hui Xin et al. demonstrated that salts ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) typically cause the molecules of hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) to coil, leading to a sharp decline in viscosity. However, the addition of an organic zirconium crosslinker and a pH buffer created a gel that maintained a viscosity of  $\approx 60\text{--}77$  mPa·s at temperatures of  $180\text{--}200$  °C, even in mineralized solutions [3].

For seawater-based applications, Amro Othman et al. utilized a guar-derivative polymer combined with a zirconium crosslinker and a high-pH chelating agent (tetrasodium glutamate diacetate – GLDA). By sequestering hardness ions and increasing the pH, this system maintained nearly the same viscosity in seawater as in fresh water. Furthermore, the zirconium crosslinker initiated gelation immediately at room temperature, eliminating the need for pre-heating required in demineralized water [4].

In parallel, novel polymers are being developed. Shenglong Shi et al. synthesized an acrylamide copolymer featuring dual hydrophobic "tails" and a polymerized non-foaming surfactant. The resulting thickener (0.5% ASDM solution) exhibited "salt-induced thickening"-its viscosity in 100,000 mg/L brine reached  $\sim 175.9$  mPa·s, doubling that of the surfactant-free control. The robust associative network provided ASDM with high viscoelasticity and thermal resistance, recovering  $>99\%$  of its initial viscosity after intensive shearing [5].

Furthermore, researchers are investigating viscoelastic surfactants (VES) and hybrid systems with metallic nano-additives. Saber Mohammadi et al. showed that the introduction of metal oxides ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ) significantly improves the rheology of VES-hydrogels. Specifically,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles (500 ppm) yielded the maximum effect: at  $25$  °C, fluid viscosity rose to  $\approx 169.6$  cP, and the gel stability time at  $85$  °C increased from  $\sim 7.8$  to  $\sim 17.8$  hours. This is attributed to  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  binding the ends of micelles and increasing the number of entanglement points, which reinforces the structure and prevents rapid thermal degradation [6-8].

Similarly, Shenglong Shi et al. developed a novel polymeric friction reducer (SAMD) incorporating sulfonated and hydrophobic monomers along with  $\text{SiO}_2$  nanoparticles. This product dissolved rapidly even at 80,000 mg/l salinity and provided  $>70\%$  drag reduction at  $120$  °C in 100,000 mg/L brine. After repeated shearing, the system almost completely recovered its initial viscosity; after 120 min of shear at  $140$  °C, the viscosity remained at  $\sim 95.5$  mPa·s (1.4 wt%). This was achieved because sulfonate groups mitigate the impact of salt ions, hydrophobic sections form temporary associative bonds, and  $\text{SiO}_2$  further reinforces the polymer chains-collectively creating a robust structure capable of withstanding extreme HTHS conditions [9-12].

Consequently, current global research indicates that the integration of modified polymers, crosslinkers, surfactants, and nanomaterials enables the formulation of HF fluids with enhanced rheological properties and stability under extreme conditions (HPHT and high salinity).

## 3. Objective

The primary objective of this study is to justify the application of triethanolamine (TEA) as a breaker activator for hydraulic fracturing (HF) fluids. TEA is intended to activate the primary oxidizing breaker (ammonium persulfate, APS) at lower reservoir temperatures (down to  $40$  °C), thereby expanding its operational temperature range. This is critical because the conventional activation threshold for ammonium persulfate starts at  $49$  °C, whereas the static bottomhole temperature (BHT) of the target candidate well for which the formulation is being optimized is only  $38$  °C.

## 4. Main Body: Experimental Setup

To investigate the rheological properties of the fracturing fluid, a Brookfield Model PVS Rheometer equipped with specialized Rheovision software was utilized.

The design of the Brookfield sensor is highly sensitive to minor fluctuations in viscosity, transmitting the torque signal from the pressure-retaining zone without friction. The external cylinder (sample cup) is driven by a stepper motor at speeds ranging from 0.05 to 1,000 RPM. A temperature probe, with an operating range of  $-40$  to  $+260$  °C, measures the temperature directly within the test fluid. The sensor system remains unaffected by changes in pressure or temperature. Fig. 1 illustrates the schematic diagram of the rheometer and its core components.

A heating/cooling bath maintains the sample at a user-defined temperature. The sample cup is submerged in the bath medium, facilitating heat transfer to or from the sample through the cup walls. Certain types of heating/cooling baths can be controlled synchronously with the instrument via the Rheovision software interface.

This integration allows precise thermal regulation during testing, ensuring that temperature-dependent viscosity variations are accurately captured. Additionally, the closed-system design minimizes external disturbances, providing stable conditions for evaluating the fluid's behavior under simulated downhole environments. These

features collectively enhance the reliability and reproducibility of the rheological measurements.

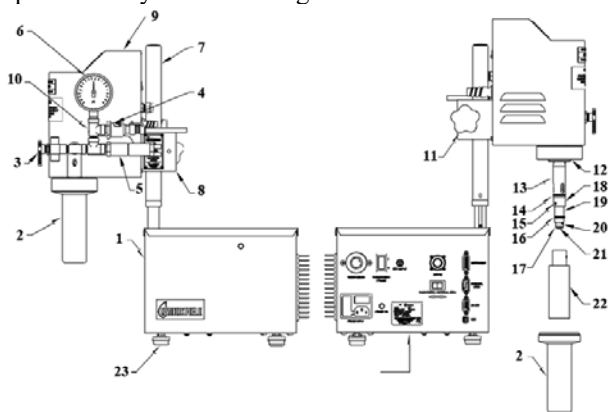


Figure 1 – Components of the brookfield model PVS 230 rheometer

1 - PVS Electronics Assembly (115/230V AC Thermal Bath); 2 - Sample Cup; 3 - 1-Piece 3-Way Ball Valve (1/8 inch FNPT); 4 - Pressure Transducer (1000 PSI); 5 - Pressure Relief Valve (PRV); 6 - Pressure Gauge; 7 - Vertical Support Rod; 8 - PVS Rheometer Head Clamp; 9 - PVS Rheometer Head Cover; 10 - Outer Tee Assembly; 11 - Head Clamp Knob; 12 - Knurled Ring; 13 - Mounting Tube; 14 - Upper Spring Seal; 15 - Screw (2-56 x 1/4); 16 - Beveled Coil Spring; 17 - Lower Spring Seal; 18 - Retaining Bushing; 19 - Temperature Probe Housing; 20 - Dowel Pin; 21 - Temperature Measurement Device (RTD) Cup Assembly; 22 - Stator / Bob (B1, B2, or B5 geometry); 23 - Adjustable Leveling Foot.

Fig. 2 shows the Brookfield Model PVS Rheometer in its operational mode, with the sample cup lowered into the thermal bath to simulate downhole (reservoir) conditions.

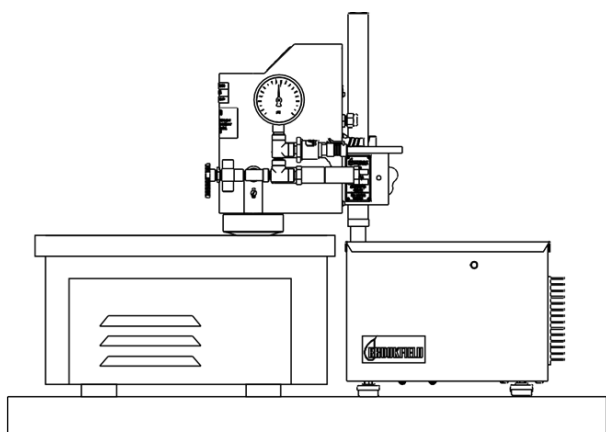


Figure 2 – Rheometer head positioning and sample cup elevation in operational mode

The Rheovision software enables comprehensive control over the rheometer's operation, including data

acquisition (DAQ), storage, retrieval, printing, plotting, and analysis. Key features of Rheovision include: an intuitive and user-friendly Graphical User Interface (GUI); background data acquisition (utilizing MS-Windows multitasking capabilities); real-time data plotting during acquisition; background printing of data, charts, and test sequences; mathematical analysis of captured datasets; integrated control of auxiliary Brookfield Engineering Labs thermal baths; calculation of industry-standard parameters (e.g., API Power Law calculations for the oil and gas industry).

The Dashboard provides the following functionalities: real-time monitoring of critical parameters: apparent viscosity, rotational speed (RPM), percent torque, shear stress, shear rate, sample temperature, bath temperature, and pressure; connectivity status monitoring for the PVS unit and thermal bath (Green light indicates an active connection; red light signals a disconnection); torque calibration via the "Zero Torque" button; rotational speed adjustment using the "Set Speed" function; bath temperature regulation via the "Set Temperature" command; bob (spindle) selection and viewing of specific bob geometry constants.

The selection of Triethanolamine (TEA) is justified by its established use in the oil and gas industry. TEA [structural formula:  $(HO-CH_2CH_2)_3N$  or  $C_6H_{15}NO_3$ ] is a colorless, water-soluble tertiary amine. It combines hydroxyl and amino groups, providing simultaneous alkaline, chelating, and surfactant properties. TEA is conventionally used as a thermal stabilizer in HF operations for high-temperature reservoirs (100°C) and as a precursor in the synthesis of certain crosslinkers.

The formulation optimization will be tailored specifically for the candidate well, the initial parameters of which are summarized in Table 1.

Table 1. Candidate Well Baseline Data for Hydraulic Fracturing (HF)

No	Parameter	Value	Unit
1	Total Depth	950	m
2	Production Casing (OD)	177,8	mm
3	Production Casing Wall Thickness	10,36	mm
4	Production Casing Setting Depth	950	m
5	Production Tubing (NKT) OD	88,9	mm
6	Production Tubing Wall Thickness	6,45	mm

7	Production Tubing Setting Depth	836	m
8	Perforation Interval	870-895	m
9	Perforation System / Shot Density	Dynawell 39g DP3 St HMX (18 spf)	-
10	Reservoir Porosity	10,5	%
11	Permeability (k)	0,5	mD
12	Net Pay Thickness (h)	5	m
13	In-situ Fluid Viscosity	0,012619	mPa·s
14	Gas-Oil Ratio (GOR)	0,91	-
15	Reservoir Pressure (Current)	50	atm
16	Reservoir Temperature	38	°C
17	Inclination (Zenith Angle)	0,75	°

During hydraulic fracturing (HF) operations, the crosslinked gel serves to initiate and propagate the fracture while facilitating proppant placement. To maintain stable proppant-carrying capacity, the crosslinked gel within the fracture must retain a viscosity of 200 cP throughout the entire injection period [8]. Failure to maintain this threshold leads to non-uniform proppant distribution, causing proppant bridging within the fracture. This ultimately results in a "screen-out" (STOP), characterized by a rapid spike in tubing pressure.

The breaker, as the name implies, is responsible for the degradation of the crosslinked gel. However, the concentration must be precisely engineered to prevent premature fluid break. During the fracture initiation and propagation stages, the minimum breaker concentration is typically injected. If the gel fails to degrade post-treatment, it significantly impairs fracture conductivity. Due to its residual viscosity, such a gel becomes difficult or even impossible to flow back (lift) to the surface.

It is worth highlighting the primary advantage of encapsulated breakers: they provide "polishing" degradation after fracture closure. The closure pressure crushes the breaker capsules, releasing their contents (in this case, dry ammonium persulfate). For the liquid phase, a 15% aqueous solution of ammonium persulfate is utilized at a concentration of 2 l/m<sup>3</sup>.

The average pumping time for the main fracture treatment is approximately 45 minutes. Therefore, it is essential to optimize a crosslinked gel formulation that maintains a viscosity above 200 cP for at least 45 minutes

and subsequently undergoes complete degradation (down to 10–20 cP) over time.

The base fluid formulation consists of the following components: process water; BAK-1000 biocide – 0.01 kg/m<sup>3</sup>; Polyflos G8F guar gum – 2.4 kg/m<sup>3</sup>; CS-1 clay stabilizer – 3 l/m<sup>3</sup>; TN-6190 surfactant/de-emulsifier – 1 l/m<sup>3</sup>; and WXL-100L instant borate crosslinker – 1.6 l/m<sup>3</sup>.

To evaluate TEA as a breaker activator, investigations were conducted on the crosslinked gel with varying TEA concentrations: 0 (control), 0.5, and 1 l/m<sup>3</sup>. The first set of test fluids (Formulation 1) includes: process water (25°C); BAK-1000 biocide – 0.01 kg/m<sup>3</sup>; Polyflos G8F guar – 2.4 kg/m<sup>3</sup>; CS-1 clay stabilizer – 3 l/m<sup>3</sup>; TN-6190 surfactant + de-emulsifier – 1 l/m<sup>3</sup>; WXL-100L instant borate crosslinker – 1.6 l/m<sup>3</sup>; liquid breaker (15% ammonium persulfate solution) – 2 l/m<sup>3</sup>; Encapsulated breaker (FEO-1 ammonium persulfate) – 0.1 kg/m<sup>3</sup>; Triethanolamine (TEA) – variable loadings: 0, 0.5, and 1 l/m<sup>3</sup>. Furthermore, to facilitate the development of the pumping schedule for the target well, it is necessary to test higher concentrations of both liquid and encapsulated breakers for interpolation purposes. Increasing breaker loadings toward the end of the treatment stage (the flush or final proppant stages) accelerates viscosity reduction once the proppant has been placed. The ultimate goal is to ensure efficient flowback to the surface and prevent formation damage (pore plugging). The second set of test fluids (Formulation 2) includes: process water (25°C) – 500 ml; BAK-1000 biocide – 0.01 kg/m<sup>3</sup>; Polyflos G8F guar – 2.4 kg/m<sup>3</sup>; CS-1 clay stabilizer – 3 l/m<sup>3</sup>; TN-6190 surfactant + de-emulsifier – 1 l/m<sup>3</sup>; WXL-100L instant borate crosslinker – 1.6 l/m<sup>3</sup>; liquid breaker (15% APS solution) – variable loadings: 3 and 4 l/m<sup>3</sup>; encapsulated breaker (FEO-1) – variable loadings: 0.2 and 0.3 kg/m<sup>3</sup>; triethanolamine (TEA) – fixed loading: 0.5 l/m<sup>3</sup>.

### 5. Research Results and Discussion

Figure 3 presents the baseline stability test results for the crosslinked gel formulation (without the addition of breakers or TEA). As indicated by the plot, the base gel exhibits satisfactory stability, maintaining a viscosity level of approximately 400 cP throughout the 60-minute test period. Figure 4 illustrates the shear stability and rheological recovery of the base crosslinked gel. The data shows that the gel maintains sufficient viscosity under stress and, crucially, demonstrates rapid viscosity recovery following changes in the shear rate. This indicates that the fluid will provide reliable proppant transport to the target zone without risk of premature settling. Furthermore, the consistent viscosity profile suggests that the polymer network remains structurally intact during testing, indicating strong crosslink integrity. The observed resilience under dynamic shear conditions confirms that the gel can withstand operational stresses typical of hydraulic fracturing processes. These results collectively validate the suitability of the base formulation as a reference system for evaluating the influence of additives in subsequent experiments.

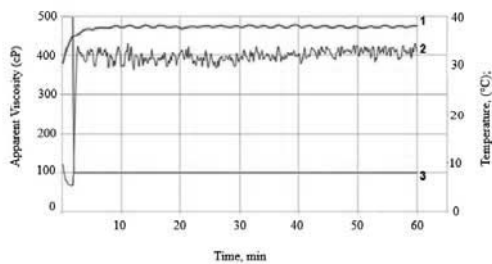


Figure 3 – Stability test results for the base crosslinked gel formulation (without breakers or TEA)

1 - temperature (°C); 2 -apparent viscosity (cP); 3 -shear rate(s<sup>-1</sup>)

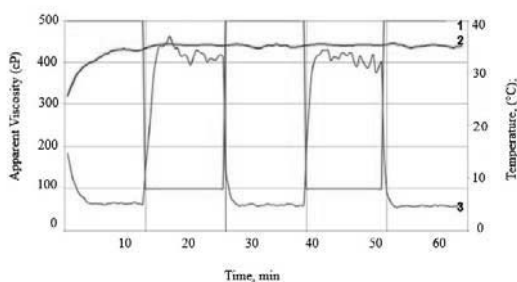


Figure 4 – Shear stability and recovery test results for the base crosslinked gel formulation (without breakers or TEA)

1 - shear rate (s<sup>-1</sup>); 2 - temperature (°C); 3 - apparent viscosity (cP)

Figure 5 illustrates the test results for the crosslinked gel without TEA (formulation 1). It is observed that the gel maintains a viscosity of 200 cP for 120 minutes (2 hours) but fails to undergo complete degradation. The curve shows a clear plateau effect, with the viscosity stabilizing at approximately 120 cP toward the end of the test.

Figure 6 presents the results for the crosslinked gel with 0.5 l/m<sup>3</sup> of TEA added (formulation 1). The plot demonstrates that this formulation maintains the required 200 cP viscosity for 45 minutes-matching the planned pumping time-and subsequently achieves complete degradation within 100–120 minutes. The results for the crosslinked gel with a 1 l/m<sup>3</sup> TEA loading (formulation 1) are shown in Figure 7. A trend similar to that in Figure 6 (0.5 l/m<sup>3</sup> TEA) is observed: increasing the concentration of the TEA breaker activator did not significantly accelerate or decelerate the degradation rate. The viscosity retention time above 200 cP remained consistent at 45 minutes. This suggests that the TEA concentration reaches an effectiveness threshold at 0.5 l/m<sup>3</sup>, beyond which additional activator does not yield further performance improvements. Therefore, the lower TEA dosage appears to be the more economically optimal choice without compromising the gel-breaking kinetics.

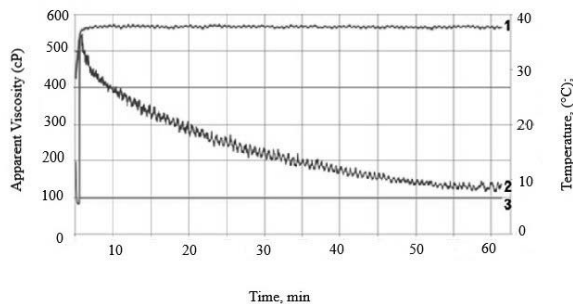


Figure 5 – Test results for the crosslinked gel with breakers and zero TEA loading (0 l/m<sup>3</sup>)

1 - temperature (°C), 2 – apparent viscosity (cP), 3 – shear rate (s<sup>-1</sup>)

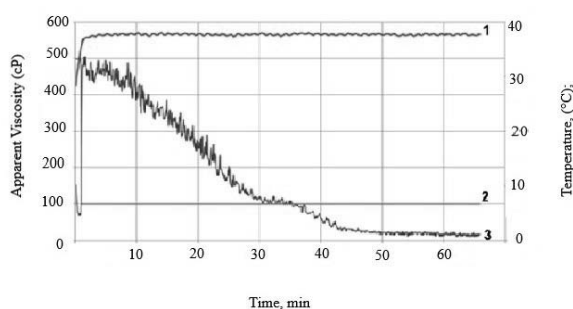


Figure 6 – Test results for the crosslinked gel with breakers and 0.5 l/m<sup>3</sup> TEA loading

1 - temperature (°C), 2 – apparent viscosity (cP), shear rate (s<sup>-1</sup>)

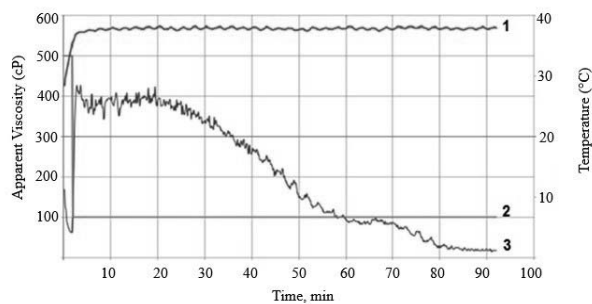


Figure 7 – Test results for the crosslinked gel with breakers and 1 l/m<sup>3</sup> TEA loading

1 - temperature (°C), 2 – shear Rate (s<sup>-1</sup>), 3 – apparent viscosity (cP)

Investigations of crosslinked gels with increased concentrations of both liquid and encapsulated breakers were conducted at a fixed TEA loading of 0.5 l/m<sup>3</sup>.

As shown in Figure 8, the gel based on formulation 2 (with liquid and encapsulated breaker loadings of 3 l/m<sup>3</sup> and 0.2 kg/m<sup>3</sup>, respectively) maintained the target viscosity of 200 cP for 20 minutes and underwent complete degradation in approximately 50 minutes.

Figure 9 demonstrates that the gel based on formulation 2 (with liquid and encapsulated breaker loadings of 4 l/m<sup>3</sup> and 0.3 kg/m<sup>3</sup>, respectively) retained the target 200 cP viscosity for only 13 minutes, achieving total degradation within approximately 30 minutes.

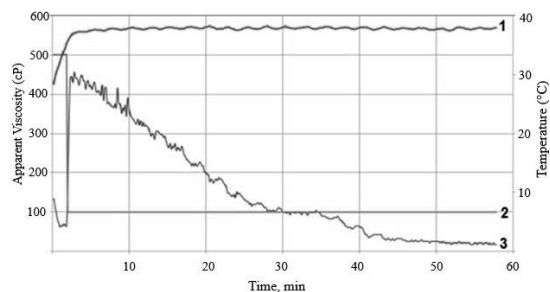


Figure 8 – Test results for the crosslinked gel with combined breaker loadings (liquid: 3 l/m<sup>3</sup>; encapsulated: 0.2 kg/m<sup>3</sup>) and 0.5 l/m<sup>3</sup> TEA

1 - temperature (°C), 2 – shear rate (s<sup>-1</sup>), 3 – apparent viscosity (cP)

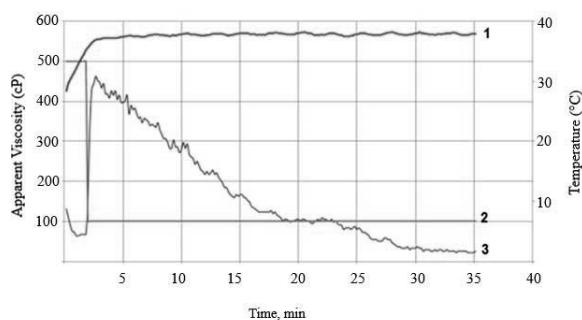


Figure 9 – Test results for the crosslinked gel with combined breaker loadings (liquid: 4 l/m<sup>3</sup>; encapsulated: 0.3 kg/m<sup>3</sup>) and 0.5 l/m<sup>3</sup> TEA

1 - temperature (°C), 2 – shear rate (s<sup>-1</sup>), 3 – apparent viscosity (cP)

## 6. Conclusions

For hydraulic fracturing (HF) operations in a reservoir with a static temperature of 38°C, a robust base gel formulation has been optimized. The system utilizes process water as the base fluid, supplemented with: BAK-1000 biocide (0.01 kg/m<sup>3</sup>), Polyflos G8F guar (2.4 kg/m<sup>3</sup>), CS-1 clay stabilizer (3 l/m<sup>3</sup>), TN-6190 surfactant/demulsifier (1 l/m<sup>3</sup>), and WXL-100L instant borate crosslinker (1.6 l/m<sup>3</sup>). This base formulation meets all operational requirements, demonstrating excellent thermal stability for 60 minutes and rapid rheological recovery post-shear. These properties ensure superior proppant-carrying capacity and efficient transport to the target zone.

Investigations into the catalytic effect of Triethanolamine (TEA) at loadings from 0 to 1 l/m<sup>3</sup>

revealed that increasing the TEA concentration from 0.5 to 1 l/m<sup>3</sup> (in combination with the primary ammonium persulfate breaker) did not significantly alter the degradation kinetics. The viscosity retention time above 200 cP remained constant at 45 minutes. Consequently, an optimal TEA loading of 0.5 l/m<sup>3</sup> is recommended for cost-effective activation at low reservoir temperatures.

Rheological tests involving increased loadings of the primary breakers-liquid (15% APS solution at 3–4 l/m<sup>3</sup>) and encapsulated (FEO-1 at 0.2–0.3 kg/m<sup>3</sup>)-with a fixed 0.5 l/m<sup>3</sup> TEA loading showed a target viscosity duration of 13 to 20 minutes, with total fluid break achieved within 30 to 50 minutes. A clear correlation was established: higher breaker loadings result in a shorter viscosity plateau and accelerated degradation.

Based on these findings, the following formulations are recommended for field implementation:

1. Fracture initiation and propagation stages: It is recommended to use the crosslinked gel containing: process water, BAK-1000 (0.01 kg/m<sup>3</sup>), Polyflos G8F (2.4 kg/m<sup>3</sup>), CS-1 (3 l/m<sup>3</sup>), TN-6190 (1 l/m<sup>3</sup>), WXL-100L (1.6 l/m<sup>3</sup>), liquid APS (2 l/m<sup>3</sup>), encapsulated APS (0.1 kg/m<sup>3</sup>), and TEA (0.5 l/m<sup>3</sup>). This formulation maintains the required carrying capacity during the injection period and achieves complete degradation within the designated timeframe.

2. Proppant placement and final stages: upon reaching the target fracture geometry, breaker loadings should be incrementally increased by interpolating the data from Formulation 2. This ensures rapid viscosity reduction post-placement, facilitating efficient well cleanup and preventing formation damage (pore plugging).

## References

1. Trends in U.S. Oil and natural Gas Upstream Costs – U.S. Energy Information Administration – March, 2016. [https://www.eia.gov/analysis/studies/drilling/pdf/upstream.pdf?utm\\_source=chatgpt.com](https://www.eia.gov/analysis/studies/drilling/pdf/upstream.pdf?utm_source=chatgpt.com)
2. Cao, X., Shi, Y., Li, W., Zeng, P., Zheng, Z., Feng, Y., & Yin, H. (2021). Comparative Studies on Hydraulic Fracturing Fluids for High-Temperature and High-Salt Oil Reservoirs: Synthetic Polymer versus Guar Gum. *ACS Omega*, 6(39), 25421–25429. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03394>
3. Xin, H., Fang, B., Yu, L., Lu, Y., Xu, K., & Li, K. (2023). Rheological Performance of High-Temperature-Resistant, Salt-Resistant Fracturing Fluid Gel Based on Organic-Zirconium-Crosslinked HPAM. *Gels*, 9(2), 151. <https://www.mdpi.com/2310-2861/9/2/151>
4. Othman, A., Aljawad, M. S., Kamal, M. S., Mahmoud, M., Patil, S., & Alkhowaildi, M. (2022). Rheological Study of Seawater-Based Fracturing Fluid Containing Polymer, Crosslinker, and Chelating Agent. *ACS Omega*, 7(35), 31318–31326. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.2c03606>
5. Shi, S., Sun, J., Lv, K., Liu, J., Bai, Y., Wang, J., ... & Li, J. (2023). Fracturing Fluid Polymer Thickener with Superior Temperature, Salt and Shear Resistance Properties from the Synergistic Effect of Double-Tail Hydrophobic Monomer and Nonionic Polymerizable Surfactant. *Molecules*, 28(13), 5104. <https://doi.org/10.3390/molecules28135104>
6. Mohammadi, S., Hemmat, A., Afifi, H., & Alemi, F. M. (2024). Improvement of the Rheological Behavior of

- Viscoelastic Surfactant Fracturing Fluids by Metallic-Type Nanoparticles. ACS Omega, 9(26). <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c03000>
7. Shi, S., Sun, J., Mu, S., Lv, K., Bai, Y., & Li, J. (2025). Preparation and Properties of a Novel Multi-Functional Viscous Friction Reducer Suspension for Fracturing in Unconventional Reservoirs. *Gels*, 11(5), 344. <https://doi.org/10.3390/gels11050344>
8. Speight, J. G. (2016). *Handbook of Hydraulic Fracturing*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. p. 187. <http://ndl.ethernet.edu.et/bitstream/123456789/22758/1/Handbook%20of%20Hydraulic%20Fracturing.pdf>
9. Yang Bai, Yujie Chen, Lingfeng Wu, Pingya Luo, Xin Zhang, Zhen Yang, Xin Chen, Research progress on nanoparticle-enhanced surfactant-based fracturing fluids: A comprehensive review. *Chemical Engineering Research and Design*, 2025. 220, 29-48, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2025.06.040>.
10. Huang, Q., Li, J., Liu, S. et al. Experimental study on the adverse effect of gel fracturing fluid on gas sorption behavior for Illinois coal. *International Journal of Coal Science & Technology*. 2021. 8, 1250–1261. <https://doi.org/10.1007/s40789-021-00463-z>
11. Shang J, Dong Z, Tan W, Zhang Y, Liang T, Xing L, Wang Z. A Review of Fracturing and Enhanced Recovery Integration Working Fluids in Tight Reservoirs. *Processes*. 2024. 12(6), 1241. <https://doi.org/10.3390/pr12061241>
12. Wu, Y.; Yan, X.; Huang, Y.; Zhao, M.; Zhang, L.; Dai, C. Ultra-deep reservoirs gel fracturing fluid with stepwise reinforcement network from supramolecular force to chemical crosslinking. *Energy*. 2024. 293, 130632 <https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.130632>.

#### Відомості про авторів /About authors

**Римчук Данило Васильович (Rymchuk Danylo)** – кандидат технічних наук, старший викладач кафедри видобування нафти, газу і конденсату, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1750-9140>; e-mail: [danylo.rymchuk@khpi.edu.ua](mailto:danylo.rymchuk@khpi.edu.ua)

**Бахшієв Фаріз Закір Оғли (Bakhshiev Fariz)** – аспірант кафедри видобування нафти, газу і конденсату, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-9170-0661>; e-mail: [Fariz.Z.Bakhshiev@ihti.khpi.edu.ua](mailto:Fariz.Z.Bakhshiev@ihti.khpi.edu.ua)

**Рищенко Ігор Михайлович (Ryshchenko Ihor)** – 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: [ihor.ryshchenko@khpi.edu.ua](mailto:ihor.ryshchenko@khpi.edu.ua)

Дата надходження статті: 06.03.26 р.

Дата прийняття до друку: 10.04.26 р.

*С. Л. ЛІГЕЗІН, В. О. ВЕРЕЩАК, Л. О. ЯЩЕНКО, О. Ю. ФЕДОРЕНКО*

## ГУМАНІТАРНЕ РОЗМІНУВАННЯ: ПРОБЛЕМИ ТА ШЛЯХИ ВИРІШЕННЯ

Однією з величезних та складних проблем, яка постане перед українцями після завершення військових дій є наявність вибухонебезпечних залишків війни, що створюють загрозу для мирного населення та перешкоджають повноцінному соціально-економічному розвитку постраждалих територій. Особливого значення в цьому сенсі набуває гуманітарне розмінування, яке потребує ефективних, безпечних, технологічно простих та економічно доцільних рішень. Згідно законодавства України охорона земель – це система правових, організаційних, економічних, технологічних та інших заходів, спрямованих на раціональне використання земель, запобігання необґрунтованому вилученню земель сільськогосподарського призначення для несільськогосподарських потреб. Також до охорони земель відносять захист від шкідливого антропогенного впливу, відтворення і підвищення родючості ґрунтів, підвищення продуктивності земель лісового фонду, забезпечення особливого режиму використання земель природоохоронного, оздоровчого, рекреаційного та історико-культурного призначення. Війна в Україні привела до забруднення територій залишками військових дій, що унеможливило використання сільськогосподарських земель, призводить до зниження продовольчої безпеки, обмеження доступу до інфраструктури та відбудови населених пунктів. Тому, гуманітарне розмінування в Україні набуває сьогодні особливого значення. Для вирішення цього питання необхідно знайти ефективні діючі методи, які дозволять очистити територію країни від наслідків війни. В статті розглянуто досвід різних країн світу з питань розмінування територій, що зазнали забруднення вибухонебезпечними залишками війни. Проаналізовано шляхи гуманітарного розмінування, деякі з яких вже успішно випробувані в Україні на звільнених територіях і показали свою ефективність. Акцентовано увагу на тому, що гуманітарне розмінування – це комплексний процес, спрямований на виявлення, знешкодження та видалення вибухонебезпечних предметів, з метою забезпечення безпеки цивільного населення та відновлення соціально-економічної активності на постраждалих територіях. Показано, що відновлення України та повернення населення країни до повноцінного мирного життя можливо за умов ефективного очищення територій від боєприпасів, швидкої і безпечної утилізації залишків військових дій після завершення війни за удосконаленими технологіями розмінування на основі сучасних екологічно безпечних та економічно доцільних технічних рішень. Все це дасть можливість повернути до господарського обігу території землі, які зазнали небезпечного забруднення та втратили на тривалий час свою екологічну та економічну цінність.

**Ключові слова:** гуманітарне розмінування; мінна небезпека; вибухонебезпечні боєприпаси; технології розмінування; післявоєнне відновлення; сталий розвиток.

*S. L. LIGEZIN, V. O. VERESHCHAK, L. O. YASHCHENKO, O. Yu. FEDORENKO*

## HUMANITARIAN DEMINING: PROBLEMS AND SOLUTIONS

One of the huge and complex problems that Ukrainians will face after the end of hostilities is the presence of war explosive remnants, which pose a threat to the civilian population and impede the full socio-economic development of the affected territories. Humanitarian demining is of particular importance in this sense, which requires effective, safe, technologically simple and economically feasible solutions. According to the current legislation of Ukraine, land protection is a system of legal, organizational, economical, technological and other approaches aimed at the rational development of lands, preventing the uncultivated development of rural lands. Appropriate for non-silogospodarsky needs. Also, prior to the conservation of lands, it is necessary to protect against the fragile anthropogenic influx, create and increase the fertility of soils, increase the productivity of lands in the forest fund, ensure a special regime for the vigor of lands for environmental protection, health, recreational and historical and cultural significance. The war in Ukraine has led to territories contamination with military operations remnants, which makes it impossible to use agricultural land, leads to a food security decrease, limits access to infrastructure and the settlements reconstruction. Therefore, humanitarian demining in Ukraine is gaining special importance today. To resolve this issue, it is necessary to find effective methods that will allow country's territory clearing from the war consequences. The article reviews the different countries experience in demining territories contaminated with explosive war remnants. The humanitarian demining methods are analyzed, some of which have already been successfully tested in liberated Ukraine territories and have shown their effectiveness. It is emphasized that humanitarian demining is a complex process aimed at identifying, neutralizing and removing explosive objects in order to ensure the civilian population safety and restore socio-economic activity in the affected territories. It is shown that the Ukraine restoration and the country's population return to a full-fledged peaceful life is possible under the conditions of territories effective clearing from ammunition, rapid and safe disposal of military remnants after the war end using advanced demining technologies based on modern environmentally safe and economically feasible technical solutions. All this will make it possible to return to economic circulation territories that have been subjected to dangerous pollution and have long lost their ecological and economic value.

**Key words:** humanitarian demining; mine danger; explosive ammunition; demining technologies; post-war recover; sustainable development.

**Вступ.** Проблема післявоєнного гуманітарного розмінування територій без перебільшення вважається світовою. Гуманітарне розмінування є критично важливим завданням, спрямованим на врятування життів і відновлення безпеки в районах, які постраждали від забруднення вибухонебезпечними предметами, зокрема боєприпасами, що не розірвались. Для нашої держави сфера гуманітарного розмінування є надзвичайно важливою. В період інтенсивних бойових дій російська армія практично щоденно випускала по Україні понад 40-60 тис. артилерійських боєприпасів, частина з яких не вибухнула. За свідченням авторів [1], не спрацювають до 20% випущених боєприпасів.

Українські території набули забруднення мінами та боєприпасами, які не вибухнули.

Серед найбільш імовірних шляхів забруднення навколишнього середовища, зокрема вод і ґрунтів, слід назвати такі [2]:

- фізичне пошкодження поверхні ґрунтів та розповсюдження залишків вибухових речовин і часток металу внаслідок вибуху;
- корозія металів та полімерних матеріалів при потраплянні у води та ґрунти, розчинення та вивітрювання вибухових речовин;
- накопичення металів і хімічних речовин викликають підвищення локальної концентрації, що потенційно призводить до штучної деоксигенації

води, що становить серйозну загрозу для водних екосистем, оскільки зниження рівня кисню може призвести до загибелі водних організмів та порушення екологічної рівноваги.

Україна на сьогодні вважається однією з найбільш постраждалих за сумарною площею замінованих районів (понад 100 км<sup>2</sup>). За площею замінованих земель, згідно оцінки фахівців ООН, Україна входить до трійки найбільш постраждалих: масштаби мінування перевершують навіть країни, де військові конфлікти тривали десятиліттями [2]. Території, землі яких зазнали небезпечного забруднення, на тривалий час втрачають свою екологічну та економічну цінність і примусово вилучаються із господарського обігу. За кількістю жертв, які постраждали внаслідок підриву вибухонебезпечних предметів, ми посідаємо друге місце, при цьому 85 % усіх зареєстрованих людських втрат є цивільними особами, половина з яких – це діти.

Вибухонебезпечні залишки війни являють собою пряму небезпеку: вони калічать, вбивають, затримують повернення біженців та переміщених осіб, обмежують використання сільськогосподарських земель, перешкоджають виробництву, руйнують довкілля, що в цілому гальмують надії громадської спільноти на розвиток [3].

Слід також враховувати, що території сільськогосподарського призначення відіграють важливу роль у післявоєнні часи, оскільки мають забезпечувати населення країни продовольством. Такі землі потребують геохімічного обстеження, адже ґрунти можуть бути забруднені хімікатами, зокрема шкідливими для здоров'я людей важкими металами, що здатні мігрувати з ґрунту до рослин. За відсутності ефективного гуманітарного розмінування існує ризик, що через пошкодження агрономічної інфраструктури і, як наслідок, скорочення виробництва продуктів харчування, потерпілі регіони можуть перетворитись із районів виробництва продовольства на зони його дефіциту [4].

Отже роботи з очищення територій, що знаходились в зоні активних бойових дій або тих, які перебували в окупації, від боєприпасів, які не детонували, а також швидка і безпечна утилізація всіх залишків війни після завершення повномасштабних воєнних дій стануть обов'язковим та одним з пріоритетних етапів відновлення країни, як основної умови повернення населення країни до мирного життя. Усе вищезазначене визначає актуальність удосконалення технологій розмінування на основі ефективних, технологічно простих, екологічно безпечних та економічно доцільних технічних рішень, а також необхідність якнайскорішого впровадження відповідних розробок.

**Мета роботи.** Метою статті-огляду є узагальнення сучасного стану проблем гуманітарного розмінування територій, виявлення основних перешкод у його реалізації, аналіз наявних технологічних та організаційних підходів, а також

визначення перспективних шляхів їх вирішення для підвищення ефективності та безпеки цього процесу.

### **Сутність гуманітарного розмінування.**

Гуманітарне розмінування – це комплексний процес, спрямований на виявлення, знешкодження та видалення ВВП, таких як міни, саморобні вибухові пристрої та нерозірвані боєприпаси, з метою забезпечення безпеки цивільного населення та відновлення соціально-економічної активності на постраждалих територіях. На відміну від військових операцій, які мають тактичний характер, гуманітарне розмінування фокусується на довгостроковому захисті громад, поверненні земель до сільськогосподарського чи інфраструктурного використання та зниженні ризиків для мирних жителів. За даними Женевського міжнародного центру гуманітарного розмінування (GICHD), цей процес охоплює не лише технічне очищення територій, а й просвітницькі програми, спрямовані на підвищення обізнаності населення щодо небезпек ВВП [5]. Наприклад, у Камбоджі такі програми допомогли зменшити кількість інцидентів серед цивільних на 60% за період 2000–2020 років завдяки навчанню місцевих громад розпізнавати та уникати небезпечних об'єктів [6].

Військове розмінування виконується для забезпечення оперативних потреб збройних сил, таких як створення безпечних шляхів для просування військ, захисту стратегічних об'єктів або швидкого очищення ключових зон під час бойових дій. Воно має тимчасовий характер, часто обмежується мінімальними вимогами безпеки для військових операцій і не передбачає повного очищення території від ВВП. Наприклад, у зонах активних конфліктів військові можуть залишати міни на територіях, які не становлять негайної тактичної цінності [7]. На противагу цьому, гуманітарне розмінування керується Міжнародними стандартами протимінної діяльності (IMAS), які вимагають повного очищення забруднених територій, включаючи сільськогосподарські угіддя, житлові зони та інфраструктурні об'єкти [8]. У Хорватії, наприклад, після війни 1991–1995 років гуманітарне розмінування дозволило повернути в обіг 1,5 тис. км<sup>2</sup> земель, що сприяло відновленню економіки регіону [9]. Технічна складність гуманітарного розмінування полягає у необхідності використання різноманітних методів, таких як ручне очищення, механічні системи та дистанційні технології, для забезпечення 100% безпеки.

Конвенція про заборону протипіхотних мін (також відома як Оттавська конвенція, 1997) і Конвенція про касетні боєприпаси (також відома як Конвенція Осло, 2008) встановлюють повну заборону на використання, накопичення, виробництво та передачу протипіхотних мін та касетних боєприпасів. Вони також встановлюють термінові зобов'язання щодо знищення запасів та очищення забруднених територій. Подальші зобов'язання стосуються навчання ризиків, допомоги жертвам і міжнародного

співробітництва та взаємодії [10]. Ця угода є видатним досягненням, оскільки це перший випадок, коли країни через міжнародне гуманітарне право погодилися повністю заборонити зброю, яка вже широко використовується. На 2023 рік до конвенції приєдналися 164 країни, що сприяло зниженню використання протипіхотних мін у глобальному масштабі, хоча такі країни, як США, Росія та Китай, залишаються поза угодою, що обмежує її універсальність [11]. Наприклад, у Мозамбіку виконання Оттавського договору дозволило оголосити країну вільною від мін у 2015 році після десятиліть розмінування [12]. Додатково, Конвенція про певні види звичайної зброї 1980 року (CCW), зокрема її Протокол V, регулює знешкодження нерозірваних боеприпасів і встановлює вимоги до маркування та документації небезпечних зон [13]. Ці міжнародні акти формують правову основу для координації зусиль, забезпечуючи співпрацю між урядами, міжнародними організаціями, такими як ООН, та неурядовими організаціями, такими як HALO Trust, у реалізації програм гуманітарного розмінування.

**Проблеми гуманітарного розмінування.** Мінна небезпека є однією з найсерйозніших загроз у постконфліктних регіонах, де величезні території забруднені ВВП. За даними Міжнародної кампанії за заборону наземних мін (ICBL), у 2022 році понад 60 країн залишалися забрудненими мінами та нерозірваними боеприпасами, що охоплюють тисячі квадратних кілометрів [14]. Наприклад, у таких країнах, як Україна, Афганістан і Камбоджа, масштаби забруднення ускладнюють доступ до сільськогосподарських земель і житлових зон, створюючи довгострокові гуманітарні виклики [15].

Діяльність із розмінування зазвичай включає три ключові етапи. Перший етап — це нетехнічне обстеження, яке охоплює в середньому до 85% територій, що перебувають під ризиком. Воно передбачає обстеження організаціями з розмінування зон, забруднених ВВП, які потребують більш ретельних, часо- та ресурсоемних заходів. Решта території, приблизно 10% у середньому, підлягає так званому технічному обстеженню. Цей етап спрямований на визначення ділянок, які потребують прямого очищення від мін, снарядів та іншого небезпечного сміття. Нарешті, приблизно 5% початково визначеної забрудненої зони мають бути очищені спеціально обладнаними командами, відповідальними за вилучення та знешкодження ВВП.

Гуманітарне розмінування є надзвичайно дорогим і ресурсоемним процесом. Згідно з оцінками Женевського міжнародного центру гуманітарного розмінування (GICHD), середня вартість очищення одного квадратного кілометра може сягати від \$0,5 до \$2 мільйонів залежно від типу місцевості та застосованих технологій [16]. Витрати включають закупівлю спеціалізованого обладнання, навчання саперів і логістику. Обмежене фінансування часто змушує країни поклатися на міжнародну допомогу,

яка не завжди є стабільною [20]. За останніми оцінками Київської школи економіки (KSE) [17] та Світового банку [18], вартість нетехнічного обстеження може становити близько \$6 за гектар, технічного обстеження — \$3050 за гектар, а робіт із очищення — \$29 400 за гектар.

Діяльність із розмінування потребує значних коштів, часу та кваліфікованої робочої сили. Поточна операційна спроможність Державної служби України з надзвичайних ситуацій (ДСНС) щодо розмінування становить приблизно 160 гектарів на день [19-20]. Це означає, що за наявних ресурсів очищення тільки земель фермерів, що охоплюють 130 000 гектарів, потребуватиме понад 2 роки.

Сучасні технічні засоби, такі як металошукачі чи наземні радары, мають обмеження у виявленні мін, виготовлених із неметалевих матеріалів, або саморобних вибухових пристроїв (СВП). Дослідження показують, що навіть передові технології, як дрони з тепловізорами, втрачають ефективність у лісних або урбанізованих районах [21]. Крім того, висока вартість таких систем ускладнює масштабування операцій [22].

Робота саперів пов'язана з високим ризиком для життя. За даними ООН, у 2021 р. у всьому світі під час розмінування загинуло або отримало поранення понад 150 гуманітарних працівників [23]. Через обмеженість автоматизованих систем поширено використовується ручне розмінування, що підвищує ймовірність нещасних випадків [24].

Однією з найбільших проблем є брак точних карт замінованих територій. У багатьох конфліктних зонах, таких як Сирія чи Україна, інформація про розташування мін є фрагментарною через хаотичне встановлення вибухівки або втрату даних [25]. Це ускладнює планування операцій і підвищує ризики для саперів. Наприклад, звіт HALO Trust зазначає, що до 70% замінованих територій у деяких регіонах України залишаються некартованими [26].

Забруднення територій ВВП перешкоджає економічному відновленню та соціальному розвитку. Неможливість використання сільськогосподарських земель призводить до зниження продовольчої безпеки, а обмеження доступу до інфраструктури гальмує відбудову населених пунктів [27]. Наприклад, у Камбоджі заміновані території протягом десятиліть перешкождали розвитку сільських регіонів, що призвело до міграції населення та економічних втрат [22]. Крім того, психологічний вплив на громади, які живуть поруч із небезпечними зонами, посилює соціальну напруженість.

**Сучасні підходи та технології розмінування.** Існує низка методів для виявлення ВВП і наземних мін (табл. 1) [28].

Однак більшість із них мають обмеження через недостатню чутливість або складнощі в експлуатації, спричинені особливостями місцевості, кліматичними умовами та наявністю у ґрунті перешкод, таких як металеві уламки чи рештки, що генерують численні хибні сигнали та значно знижують швидкість

виявлення до неприйняттого рівня. Багато нових методів є перспективними, але лише окремі з них відповідають вимогам щодо чутливості, розміру, ваги, технологічності та вартості, необхідних для ефективного гуманітарного розмінування.

Таблиця 1. Сучасні методи виявлення наземних мін

Методи виявлення мін	Різновиди методів виявлення наземних мін
Біологічні	<ul style="list-style-type: none"> <li>• тварини: собаки, свині, гризуни, тощо</li> <li>• комахи: мурахі, бджоли тощо</li> <li>• рослини: салат, цукровий буряк,</li> <li>• бактерії</li> </ul>
Електромагнітні	<ul style="list-style-type: none"> <li>• металодетектори,</li> <li>• георадари,</li> <li>• мікрохвильова радіометрія,</li> <li>• електроімпедансна томографія,</li> <li>• інфрачервоне випромінювання (ІЧ)</li> </ul>
Оптичні	<ul style="list-style-type: none"> <li>• видиме випромінювання</li> <li>• LiDAR (<i>Light Identification, Detection and Ranging</i>)</li> </ul>
Хімічні	<ul style="list-style-type: none"> <li>• мас-спектрометрія,</li> <li>• ІЧ абсорбційна спектроскопія,</li> <li>• оптоакустична спектроскопія,</li> <li>• комбінаційне розсіювання,</li> <li>• імунохімічні сенсори,</li> <li>• електронний ніс</li> </ul>
Ядерні	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ядерний квадрупольний резонанс (ЯКР)</li> <li>• на основі нейтронів</li> </ul>
Акустичні	<ul style="list-style-type: none"> <li>• звук та ультразвук,</li> <li>• перехід з акустичних даних до сейсмічних</li> </ul>
Механічні	<ul style="list-style-type: none"> <li>• інструментальні прохідники,</li> <li>• очисні машини,</li> </ul>
Штучний інтелект	<ul style="list-style-type: none"> <li>• машинне навчання,</li> <li>• експертні системи,</li> <li>• обчислювальний інтелект,</li> <li>• розподілений штучний інтелект,</li> <li>• розумні інтерфейси</li> </ul>
Геоінформаційні методи	<ul style="list-style-type: none"> <li>• картометричні операції,</li> <li>• операції вибору,</li> <li>• декласифікація,</li> <li>• картографічна алгебра,</li> <li>• статистичний аналіз,</li> <li>• просторовий аналіз,</li> <li>• оверлейний аналіз,</li> <li>• мережний аналіз,</li> <li>• геостатистичне моделювання,</li> <li>• просторова інтерполяція.</li> </ul>

Механічні методи розмінування передбачають використання спеціалізованого обладнання, призначеного для безпечного виявлення, детонації або видалення ВВП. Розмінувальні трали, ціпові жатки та броньовані системи та інші машини дозволяють розмінувати великі площі території, зменшуючи ризики для людського життя. Наприклад, машина, розроблена компанією MineWolf Systems, використовує ротаційну ціпову жатку для спусування ґрунту та детонації мін на глибині до 30 см. Вона

активно застосовується в гуманітарних операціях, в т.ч. в Україні, де, за даними HALO Trust, вже допомогла очистити понад 10 млн м<sup>2</sup> [26]. Інший приклад – хорватська броньована машина DOK-ING MV-4, яка поєднує ціпову жатку і маніпулятор для точного видалення мін. У 2025 році UNDP передала Україні шість таких радіокерованих машин, що дозволило прискорити очищення сільськогосподарських земель у Харківській області [29]. Однак, попри високу ефективність на рівних поверхнях, ці системи мають обмеження в гірських або зарослих районах, де рельєф ускладнює маневрування, а вартість експлуатації може перевищувати \$500 тисяч на рік.

Основним елементом гуманітарного розмінування залишаються саперні підрозділи, поєднуючи ручні методи з високотехнологічними інструментами для точного виявлення та знешкодження мін. Собаки-міношукачі відіграють ключову роль завдяки своїй здатності виявляти вибухові речовини за запахом, навіть у неметалевих мінах чи саморобних вибухових пристроях. Дослідження показують, що одна добре навчена собака може замінити роботу 6-7 саперів, підвищуючи продуктивність на 80% порівняно з традиційними металощукачами. Наприклад, бельгійські вівчарки (малінуа) Гамільтон і Рамбо, використовуються в міжнародних командах у Боснії та Герцеговині для виявлення мін у постконфліктних зонах. В Україні Державна служба з надзвичайних ситуацій (ДСНС) отримала мінно-розшукових собак від Норвегії в 2024 році, які допомагають у виявленні вибухівки в Донецькій області, де забруднення сягає тисяч квадратних кілометрів. Собака з виявлення мін – це дуєт людини та собаки, який тренується та працює разом, щоб розпізнати та виявити можливу наявність вибухівки в підозрілих ландшафтах. Навчання собак триває від 6 місяців до року і включає симуляцію реальних сценаріїв, але процес є дорогим — вартість підготовки однієї собаки може сягати \$20 тисяч. Ризики для саперів і собак залишаються високими, тому їх роботу часто комбінують з роботами роботизованих систем для попереднього сканування [30].

Технології дистанційного зондування, які включають дрони з тепловізорами, лазерними системами (LIDAR) та магнітометрами, призвели до «технічної революції» у гуманітарному розмінуванні. Ці технології дозволяють проводити попереднє картування та виявлення мін без прямого контакту. Дрони з тепловізійними камерами можуть фіксувати теплові аномалії від ВВП, а LIDAR створює 3D-мапи території для точного планування операцій [31]. Наприклад, програмне забезпечення SpotlightAI від компанії Safe Pro надає можливості комп'ютерного зору, які дозволяють швидко та автоматизовано обробляти аерофотознімки майже в режимі реального часу для виявлення ВВП на рівні поверхні, включаючи наземні міни та боєприпаси, що не розірвалися. Завдяки цьому можливо виявлення

понад 150 типів загроз. В Україні ця технологія значно прискорила очищення території в Київській області. Інший приклад - проект MinesEye від фонду "Postup", у якому AI-платформа на базі дронів пройшла успішні тести в реальних умовах. Для роботи системи на безпілотник встановлюють чотири сенсори: RGB та інфрачервону камеру, магнітометр та георадар. Дані з усіх приладів комбінуються і утворюють детальну карту замінованої території. Модель розпізнає до 90% мін в різних умовах - під землею, в траві або в багнюці. Магнітні дані обробляються за допомогою штучного інтелекту, що підвищує точність виявлення. Дрон здатний розпізнавати міни на глибині до 0,5 м, а боеприпаси - до 3 м. [32]. У Боснії та Герцеговині дрони застосовувалися для моделювання переміщених мін після зсувів ґрунту, що допомогло очистити ризиковані зони. Ці технології також часто інтегруються з GIS-системами для глобального моніторингу, наприклад у проектах JMU. Проект Odyssey 2025 від Humanity & Inclusion у співпраці з Mobility Robotics представив інноваційні методи, включаючи тепловізійне зображення та картографування з високою роздільною здатністю, які довели свою ефективність на різних місцевостях. Уроки, отримані з мінних полів у Чаді, тепер застосовуються до нових зон конфлікту в Україні [46]. Однак, ефективність дронів значно знижується в умовах густої рослинності, дощу чи сильного вітру, а вартість обладнання може перевищувати \$50 тисяч [31].

Новітні розробки в розмінуванні поєднують біотехнології з штучним інтелектом для підвищення точності та безпеки. Так, наприклад, біосенсори, на основі генетично модифікованих бактерій, виявляють сліди вибухових речовин у ґрунті з високою чутливістю, реагуючи на концентрації нижче 1 м.ч. [33]. Біосенсори виявляють високу чутливість для вибухових речовин, завдяки біологічним або біоімітаційним компонентам розпізнавання, так як антитіла, аптамери та молекулярно імпринтовані полімери. Застосування у якості біосенсорів біологічних рецепторних компонентів, в т.ч. біоінженерні клітини, антитіла, аптамери, пептиди, молекулярно-імпринтовані полімери (MIPs), нюхові рецептори (OR), білки, що зв'язують одорант (OBPs), нюхові сенсорні нейрони (OSNs), дозволяє значно покращити селективність та чутливість для вибухових речовин. Вузким місцем у реалізації біологічних рецепторних елементів є підтримання їх стабільності при з'єднанні з електронними елементами. Втім прикладом зрушень в цьому напрямку стала технологія, відома як «електронний ніс». Її основні компоненти – хімічна сенсорна решітка і штучна нейронна мережа здатні ідентифікувати сліди вибухонебезпечних сполук за цільовим ароматом.

Робототехніка в гуманітарному розмінуванні використовується для заміни людей у небезпечних, важких та утомливих роботах, автоматизуючи процеси виявлення, обстеження та знешкодження

ВНП. Роботизовані системи, включаючи дрони та наземні платформи, дозволяють проводити розмінування з меншим ризиком для життя саперів та підвищують ефективність цієї роботи. Використання робототехніки в гуманітарному розмінуванні все частіше включає методи комп'ютерного зору для покращення можливостей виявлення наземних мін. У 2024 році науковці з Корнельського університету представили MineInsight - мультисенсорний набір даних для робототехніки гуманітарного розмінування в умовах бездоріжжя. Набір даних містить 35 різних цілей (15 наземних мін і 20 часто зустрічаються об'єктів). Це перший набір даних, який інтегрує сканування датчиків подвійного огляду (від безпілотного наземного транспортного засобу і від його роботизованої руки). Роботизовані комплекси, такі як автономні платформи, дозволяють автоматизувати виявлення та знешкодження мін. Наприклад, робот Spot від Boston Dynamics адаптований для розмінування в експериментальних проектах, де він використовує камери та сенсори для навігації в небезпечних зонах. Дансько-український стартап Dropla Tech Aps розробляє передову робототехніку та технології дронів для прискорення операцій з розмінування в Україні. Використовуючи робототехніку та штучний інтелект розмінування стає швидшим, дешевшим та безпечнішим. Вартість на розмінування одного квадратного метра може скласти менш ніж 10 центів [34]. Аналогічні проекти із застосуванням робототехніки існують і у військових структурах - проект «Demining Robots» від НАТО [35]. Ці технології перспективні, але вимагають значних інвестицій - розробка одного комплексу може коштувати мільйони доларів. Майбутні розробки, такі як AI-інтеграція, обіцяють масове масштабування, як у проектах Carnegie Mellon University.

**Міжнародний досвід у гуманітарному розмінуванні.** Гуманітарне розмінування досягло значних успіхів у кількох країнах, які зіткнулися з проблемою забруднення ВНП. Наприклад, у Камбоджі, де після десятиліть конфліктів залишилося значне мінне забруднення. Програми розмінування, зокрема за участі Cambodian Mine Action Centre (CMAC), очистили понад 2000 км<sup>2</sup> земель до 2020 року, повернувши їх до сільськогосподарського та соціального використання [36]. У Хорватії після війни 1991–1995 років успішна програма розмінування, підтримана урядом та міжнародними донорами, дозволила до 2018 року оголосити країну майже повністю вільною від мін [37]. У грудні 2009 р. на Картагенському саміті Албанія офіційно оголосила, що вона досягла статусу вільної від мін країни. Загальна площа землі, звільненої для місцевого використання в результаті цих дій, становила 16,6 км<sup>2</sup>. П'ятнадцятирічна громадянська війна в Мозамбіку забрала мільйон життів. Близько 5 млн людей залишили свої домівки, а територія стала однією з найзамінованиших країн світу. Протягом двадцяти двох років у HALO Trust працювало понад

1600 чоловіків і жінок з усіх провінцій Мозамбіку. Використовуючи як ручне, так і механічне розмінування, було знешкоджено понад 171 тис. одиниць ВВП. Ці приклади демонструють важливість довгострокового планування, залучення місцевих громад та міжнародного фінансування для досягнення результатів [22].

Міжнародні організації відіграють ключову роль у координації та фінансуванні гуманітарного розмінування. Заснована у 1997 році, Служба Організації Об'єднаних Націй з протимінної діяльності (UNMAS) очолює, координує та впроваджує проекти та програми, спрямовані на пом'якшення загроз, спричинених ВВП. UNMAS впроваджує розробку стандартів, політику та норми, а також здійснює управління операціями зі знешкодження наземних мін та ВВП [38]. Організація діє відповідно до законодавчих мандатів Генеральної Асамблеї, так і Ради Безпеки ООН, які визнають UNMAS як невід'ємний компонент миротворчих операцій ООН, включно з миротворчими операціями та спеціальними політичними місіями.

Міжнародні стандарти для програм гуманітарного розмінування вперше запропоновані робочими групами на міжнародній технічній конференції в Данії в липні 1996 р., де були визначені критерії для всіх аспектів розмінування, рекомендовані стандарти та розширено сферу їх застосування для включення різних компонентів протимінної діяльності та відображення змін в оперативних процедурах, практиках і нормах. Як Міжнародні стандарти протимінної діяльності (IMAS) ці документи були опубліковані в жовтні 2001 р. [21].

Національні стандарти протимінної діяльності (NMAS) створюються національним органом протимінної діяльності. Вони забезпечують безпечну, скоординовану та ефективну роботу з управління та здійснення проектів протимінної діяльності. NMAS відображають національну ситуацію, пов'язану з ризиками, що походять від наземних мін та ВВП як на суші, так і під водою. Вони також враховують їх екологічний вплив, становище тих, хто вижив і жертв, а також законодавство, яке забезпечує стратегічний підхід до вирішення цих проблем і залишкового забруднення, що виходить від них.

Некомерційна організація HALO Trust, яка працює в 28 країнах, очистила мільйони квадратних метрів земель від мін і ВВП, застосовуючи різні методи розмінування [22]. Окрім знешкодження вибухівки, ця організація займається знищенням зброї та навчанням громади безпечному поводженню.

**Співпраця України з міжнародними партнерами.** У вересні 2013 року Указом Президента України було створено Національний орган з питань протимінної діяльності (НОПМД). Департамент екологічної безпеки та протимінної діяльності Міністерства оборони отримав завдання координувати програму протимінної діяльності в Україні, виконуючи функції секретаріату НОПМД [39]. На той час основна увага приділялася знищенню

залишків вибухонебезпечних об'єктів, що залишилися після Першої та Другої світових воєн.

Після початку конфлікту в 2014 році масштаби проблеми значно зросли, і до розмінування долучилися численні суб'єкти, зокрема державні органи, міжнародні та неурядові організації, а також приватний сектор. Хоча Міністерство оборони залишалось фактичним координатором гуманітарного розмінування, воно не мало достатніх повноважень для управління іншими міністерствами та державними установами, які брали участь у протимінній діяльності. Наприклад, інформування про мінну небезпеку переважно координувалося підкласстером протимінної діяльності Програми розвитку ООН, але з певними недоліками [38]. Через відсутність національних стандартів у вересні 2016 року Україна тимчасово прийняла Міжнародні стандарти протимінної діяльності до моменту розробки власних Національних стандартів протимінної діяльності (НСПМД). З 2016 року, за підтримки міжнародних партнерів, Міністерство оборони розпочало розробку НСПМД.

Новий закон «Про протимінну діяльність в Україні» встановлює правові та організаційні основи протимінної діяльності, а також регулює особливості державного управління в цій сфері. Закон визначає правові засади, цілі, принципи, національні інтереси України у сфері протимінної діяльності, перелік об'єктів і суб'єктів цієї діяльності, порядок їх створення, організаційно-процедурні аспекти, вимоги до фахівців із розмінування, їхню відповідальність, джерела фінансування, порядок реєстрації суб'єктів протимінної діяльності, надання допомоги постраждалим від вибухів, визначення статусу територій для розмінування тощо [39].

Останнім часом Україна активно співпрацює з міжнародними партнерами для подолання мінного забруднення, спричиненого російською агресією. Завдяки діяльності HALO Trust в Україні, починаючи з 2016 р., очищено від мін і ВОП понад 4,2 млн м<sup>2</sup> територій. У 2022 році Міністерство з питань реінтеграції тимчасово окупованих територій України підписало Меморандум про співробітництво з HALO Trust, який передбачає розширення можливостей для ручного і механізованого розмінування, а також просвітницької кампанії серед населення. Прикладом технологічної підтримки є надання урядом США роботизованої системи Boston Dynamics для розмінування Київщини [22]. Програми ООН, зокрема UNDP, також сприяють спроможності українських громад у стратегічному плануванні та управлінні проектами розмінування [38]. Ця співпраця є критично важливою для прискорення очищення територій та відновлення безпеки.

**Шляхи вирішення проблем гуманітарного розмінування.** Ефективне гуманітарне розмінування вимагає створення централізованої національної системи координації, яка об'єднує зусилля уряду, неурядових організацій та міжнародних партнерів. Така система забезпечує чітке планування, розподіл

ресурсів і моніторинг прогресу. Наприклад, у Хорватії після війни 1991–1995 років створено Хорватський центр розмінування (CROMAC), який координує операції, стандартизує процедури та інтегрує дані про заміновані території [64]. В Україні з 2022 року діє Національний орган з питань протиміної діяльності, який співпрацює з UNDP та іншими організаціями для координації очищення сільськогосподарських земель, що дозволило повернути в обіг 30% забруднених територій у Харківській області до 2025 року [15, 21]. Однак брак єдиних стандартів між регіонами та недостатня інтеграція з міжнародними стандартами IMAS залишаються викликами.

Підготовка кваліфікованих саперів є критично важливою для безпечного та ефективного розмінування. Сучасні програми навчання включають не лише технічні навички, а й роботу з передовими технологіями, такими як дрони та роботизовані системи. Наприклад, GICHD розробив навчальні модулі, які охоплюють використання ШІ для аналізу даних про заміновані території, що застосовуються в Камбоджі та Колумбії [36]. В Україні ДСНС за підтримки Норвегії та Швейцарії у 2024 році організувала тренінги для 200 саперів, які включали роботу з тепловізорами та собаками-міношукачами. Дослідження показують, що підвищення кваліфікації знижує рівень нещасних випадків на 40%. Проте дефіцит інструкторів і висока вартість навчання (до \$10,000 на одного сапера) обмежують масштабування програм [21].

Інвестиції в наукові дослідження сприяють розробці нових технологій, таких як біосенсори, роботизовані платформи та системи штучного інтелекту. Наприклад, проєкт MineInsight, запущений у 2025 році, створив мультисенсорний датасет для тренування ШІ, який підвищує точність виявлення мін до 95% у складних умовах. У США університет Карнегі-Меллона розробляє автономні роботи для розмінування, які можуть працювати в небезпечних зонах без участі людини [24]. У 2024 році стартап Dgorla Tech в Україні представив дрони, які знижують вартість розмінування одного квадратного метра до 1–3 євро, що на 50% дешевше за традиційні методи. Проте брак фінансування для масштабування таких технологій у країнах із низьким доходом залишається проблемою, оскільки розробка одного робота може коштувати до \$2 мільйонів [34].

Міжнародна співпраця є ключовою для поліпшення фінансування проєктів з гуманітарного розмінування. На програму UNMAS з розмінування в 15 країнах ООН у 2023 р. виділено \$500 мільйонів на розмінування; Японією та Канадою профінансовано очищення 5 млн м<sup>2</sup> територій у Камбоджі; Європейський Союз у 2025 р. виділив Україні €100 мільйонів на закупівлю розмінувального обладнання, роботизованих систем [1, 19]. Міжнародна співпраця також включає обмін досвідом: наприклад, HALO Trust передає технології розмінування з Боснії до України [40]. Освітні кампанії також відіграють важливу роль у зниженні ризиків для населення, яке

проживає поблизу замінованих територій. Програми з мінної безпеки навчають місцевих жителів розпізнавати небезпечні об'єкти та уникати їх. В Україні у 2024 році UNDP запустила кампанію для школярів у прифронтових регіонах, яка охопила 50,000 дітей, навчаючи їх правил безпеки. Дослідження показують, що такі програми знижують кількість інцидентів на 30% [41].

**Висновки.** Сфера гуманітарного розмінування є для нашої держави надзвичайно важливою. Роботи з очищення величезних територій від мін та вибухонебезпечних об'єктів, які наразі проводяться, а після завершення війни досягнуть всеосяжних масштабів, потребують постійного удосконалення технологій розмінування та їхнього впровадження у життя. Гуманітарне розмінування має не лише технічний, а й соціально-гуманітарний вимір, адже від його ефективності залежить відновлення безпечного життя населення та повернення земель до господарського використання.

Гуманітарне розмінування залишається однією з найскладніших та найдорожчих складових післявоєнного відновлення. Серед ключових проблем – значні масштаби мінного забруднення, нестача сучасної техніки та кваліфікованих кадрів, високі ризики для життя саперів, недостатнє фінансування, а також обмежена інформація про реальні масштаби мінування. Ці фактори істотно уповільнюють темпи робіт та обмежують безпечно використання територій.

У найближчій перспективі вирішальну роль відіграватиме впровадження новітніх технологій: роботизованих систем, безпілотних літальних апаратів, біосенсорів, сучасних методів дистанційного зондування. Важливим є посилення міжнародної співпраці, залучення фінансування та обмін досвідом із країнами, що вже мають успішні практики розмінування. Поступовий розвиток національної системи управління цим процесом створює умови для більшої ефективності та безпеки. Невід'ємну частину розвитку сфери гуманітарного розмінування становитимуть розробка сучасних та ефективних технічних рішень детектування та знешкодження ВВП, системна підготовка фахівців та розвиток навчальних центрів для саперів, а також поглиблення інформаційно-просвітницької роботи серед населення для зниження ризиків.

#### Список літератури

1. Мірошніченко Б. Десятки років та мільярди доларів. Коли розмінують українські поля та міста? Електронний ресурс «Економічна правда». 07.03.2023 URL: [www.epravda.com.ua/publications/2023/03/7/697737](http://www.epravda.com.ua/publications/2023/03/7/697737).
2. Guide to Explosive Ordnance Pollution of the Environment / ed. by T. Temple, M. Ladyman, R. Evans. Geneva: GICHD, 2021. 92 p. [https://www.gichd.org/fileadmin/uploads/gichd/Publications/EO\\_Pollution\\_of\\_the\\_Environment\\_v17\\_web\\_01.pdf](https://www.gichd.org/fileadmin/uploads/gichd/Publications/EO_Pollution_of_the_Environment_v17_web_01.pdf)
3. Гуцул Т. В., Ткач В. О., Хобзей М. М. Класифікація та особливості методів гуманітарного розмінування територій на сучасному етапі : монографія. Чернівці : Чернівець. нац. ун-т імені Ю. Федьковича, 2024. 240 с. [https://www.researchgate.net/publication/383915273\\_Klasifikaci\\_a\\_ta\\_osoblivosti\\_metodiv\\_gumanitarnogo\\_rozminuvanna\\_teritorij\\_na\\_s](https://www.researchgate.net/publication/383915273_Klasifikaci_a_ta_osoblivosti_metodiv_gumanitarnogo_rozminuvanna_teritorij_na_s)

[ucasnomu\\_etapi](#)

4. Unruha J., Heynen N., Hossler P. The political ecology of recovery from armed conflict: The case of landmines in Mozambique. *Political Geography*, 2003. No. 22. P. 841–861. URL: [https://www.researchgate.net/publication/223349172\\_The\\_political\\_ecology\\_of\\_recovery\\_from\\_armed\\_conflict\\_The\\_case\\_of\\_landmines\\_in\\_Mozambique](https://www.researchgate.net/publication/223349172_The_political_ecology_of_recovery_from_armed_conflict_The_case_of_landmines_in_Mozambique)
5. Field Trials of the SMART System and Technical Survey Dogs in Cambodia : Final Report / GICHD ; leaders S. Damjanovic. Geneva, 2021. 60 p. URL: [https://www.gichd.org/fileadmin/uploads/gichd/Publications/SMART\\_Cambodia\\_v13\\_1\\_01.pdf](https://www.gichd.org/fileadmin/uploads/gichd/Publications/SMART_Cambodia_v13_1_01.pdf)
6. HALO Trust Mine Clearance Project Phase 1 (2020-2022) : Final Evaluation Report / Institute for Social and Environmental Transitions (ISET), leaders C. McGinn, M. Chung. Geneva, 2022. 12 p. URL: <https://www.aramis.admin.ch/Default?DocumentID=69881&Load=true>
7. Perseverance. Partnership. Progress : The UNMAS Annual Report 2021 / Outreach Unit of UNMAS in New York, leaders J. L. Ortega Moreno, N. Bonetti. New York, 2021. 139 p. URL: [https://www.unmas.org/sites/default/files/publications/annual\\_report\\_lo\\_w\\_res.pdf](https://www.unmas.org/sites/default/files/publications/annual_report_lo_w_res.pdf)
8. IMAS 01.10 Second edition 1 January 2003 Amendment 12, 16 May 2025. Guide for the application and development of International Mine Action Standards (IMAS). United Nations Mine Action Service (UNMAS) 1 United Nations Plaza New York, NY 10017 USA, 2025. 37 p. URL: [https://www.mineactionstandards.org/fileadmin/uploads/imas/Standards/English/IMAS\\_01.10\\_Ed.2\\_Am.12.pdf](https://www.mineactionstandards.org/fileadmin/uploads/imas/Standards/English/IMAS_01.10_Ed.2_Am.12.pdf)
9. GICHD and "National Capacities and Residual Contamination (Croatia)" (2019). Global CWD Repository. Geneva International Centre for Humanitarian Demining (GICHD) Croatian Mine Action Centre (CROMAC). Geneva, 2019. 27 p. URL: <https://commons.lib.jmu.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=2244&context=cisr-globalcwr>
10. Convention on the Prohibition of the Use, Stockpiling, Production and Transfer of Anti-Personnel Mines and on Their Destruction. Ottawa Treaty, 1997. URL: [https://www.icrc.org/sites/default/files/external/doc/en/assets/files/other/1997\\_ap\\_mines.pdf](https://www.icrc.org/sites/default/files/external/doc/en/assets/files/other/1997_ap_mines.pdf)
11. International Campaign to Ban Landmines, Landmine Monitor 2023. Geneva: ICBL-CMC, November 2023). 124 p. URL: [https://icblcmc.org/assets/reports/Landmine-Monitors/LMM2023/Downloads/Landmine-Monitor-2023\\_web.pdf](https://icblcmc.org/assets/reports/Landmine-Monitors/LMM2023/Downloads/Landmine-Monitor-2023_web.pdf)
12. Mozambique was declared mine free. Infographic shows The HALO Trust's contribution to the country's mine clearance, spanning 22 years. The HALO Trust, 2026. URL: <https://www.halotrust.org/news/mine-free-mozambique/>
13. 1980 Convention on Certain Conventional Weapons. Geneva, 2014. 3 p. URL: [https://www.icrc.org/sites/default/files/document/file\\_list/1980-convention-on-certain-conventional-weapons-icrc-eng.pdf](https://www.icrc.org/sites/default/files/document/file_list/1980-convention-on-certain-conventional-weapons-icrc-eng.pdf)
14. International Campaign to Ban Landmines, Landmine Monitor 2022. ICBL-CMC: November 2022. 131 p. URL: [https://icblcmc.org/assets/reports/Landmine-Monitors/LMM2022/Chapter-Images/Downloads/2022\\_Landmine\\_Monitor\\_web.pdf](https://icblcmc.org/assets/reports/Landmine-Monitors/LMM2022/Chapter-Images/Downloads/2022_Landmine_Monitor_web.pdf)
15. Ukraine: Mine Action 2023 Monitoring - 5W Situation Report (As of 05 May 2023). Overview. Informing humanitarians worldwide 24/7 – a service provided by OCHA, 2023. URL: <https://reliefweb.int/report/ukraine/ukraine-mine-action-2023-monitoring-5w-situation-report-05-may-2023>
16. Geneva International Centre for Humanitarian Demining (GICHD). Twenty years of supporting mine action, GICHD. Geneva, 2018. 88 p. URL: [https://www.gichd.org/fileadmin/uploads/gichd/Publications/GICHD\\_20\\_y\\_book-Dec2018.pdf](https://www.gichd.org/fileadmin/uploads/gichd/Publications/GICHD_20_y_book-Dec2018.pdf)
17. Anisimova A. Humanitarian Demining and Ukraine's Recovery: Lessons Yet to Learn. Free network Policy brief series. November 2025. URL: <https://freepolicybriefs.org/wp-content/uploads/2025/12/20251201.pdf>
18. Karvatsky V. Humanitarian Demining Poses a Business Opportunity for Ukraine's Allies and a New Direction for Development Aid. A blog of the Kennan Institute. June 12, 2024. URL: <https://www.wilsoncenter.org/blog-post/humanitarian-demining-poses-business-opportunity-ukraines-allies-and-new-direction>
19. Понад 136 тисяч кв. м українських земель потребують розмінування: найгірша ситуація на Харківщині – ДСНС. Creative Commons Attribution 4.0 International license. Портал Державної ІТ-компанії «ІНФОТЕХ» 14.11.2025. URL: <https://dp.dsns.gov.ua/news/ostanni-novini/ponad-136-tisiac-kv-m-ukrayinskix-zemel-potrebut-rozminuvannia-naigirsa-situaciia-na-xarkivshhini-dsns>
20. Порядок проведення органами та підрозділами цивільного захисту очищення (розмінування) територій, забруднених вибухонебезпечними предметами, ручним способом. Стандартна операційна процедура 09.10/ДСНС / Окреме доручення Голови ДСНС від 07.05.2021 № В-130. 78 с. URL: <https://dsns.gov.ua/upload/2/6/8/9/6/4/w8U1FRIA8jtuJP1ay8pCxPRJlwwhOM75TYtsxSJ.pdf>
21. Mine Action cannot wait : The UNMAS Annual Report 2023 / Produced by: Policy, Advocacy, Donor Relations and Outreach Section of UNMAS New York, leaders Guterres A., Cohn I. New York, 2023. 66 p. URL: <https://www.unmas.org/sites/default/files/final.pdf>
22. HALO Trust Mine Clearance Project Phase 1 (2020-2022) : Final Evaluation Report / Institute for Social and Environmental Transitions (ISET), leaders McGinn C., Chung M. Geneva, 2022. 50p. URL: <https://www.aramis.admin.ch/Default?DocumentID=69881&Load=true>
23. Daniels D. J. A review of GPR for landmine detection. *Journal of Mine Action*. 2019. no 23(2). P. 45–52. URL: [https://www.researchgate.net/publication/225662626\\_A\\_review\\_of\\_GPR\\_for\\_landmine\\_detection](https://www.researchgate.net/publication/225662626_A_review_of_GPR_for_landmine_detection)
24. Habib M. Humanitarian Demining: Reality and the Challenge of Technology - The State of the Arts. *International Journal of Advanced Robotic Systems*. 2007. no 4(2). P. 151–172. URL: [https://www.researchgate.net/publication/221786178\\_Humanitarian\\_Demining\\_Reality\\_and\\_the\\_Challenge\\_of\\_Technology\\_-\\_The\\_State\\_of\\_the\\_Arts](https://www.researchgate.net/publication/221786178_Humanitarian_Demining_Reality_and_the_Challenge_of_Technology_-_The_State_of_the_Arts)
25. Foreword from the Secretary-General : UNMAS Annual Report 2021 / Informing humanitarians worldwide 24/7. OCHA, 2021. URL: <https://reliefweb.int/report/world/unmas-annual-report-2021>
26. GICHD Performance Report. Geneva International Centre for Humanitarian Demining (GICHD). Geneva, 2020. 77 p. URL: <https://epubs.gichd.org/view/742932872/>
27. International Campaign to Ban Landmines, Landmine Monitor 2023 (Geneva: ICBL-CMC, November 2023). Landmine and Cluster Munition Monitor provides research and monitoring for the International Campaign to Ban Landmines (ICBL) and the Cluster Munition Coalition (CMC). Marijn van Broekhoven, 2023. 133 p. URL: [https://icblcmc.org/assets/reports/Landmine-Monitors/LMM2023/Downloads/Landmine-Monitor-2023\\_web.pdf](https://icblcmc.org/assets/reports/Landmine-Monitors/LMM2023/Downloads/Landmine-Monitor-2023_web.pdf)
28. Hutsul T., Khobzei M., Tkach V., Krulikovsky O., Moisiuk O., Ivashko V., Samila A. Review of approaches to the use of unmanned aerial vehicles, remote sensing and geographic information systems in humanitarian demining: Ukrainian case. *Heliyon*. Volume 10, Issue 7. 2024. 15 April. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844024051739>
29. Fedorenko G., Fesenko H., Kharchenko V. Analysis of methods and development of the concept of guaranteed detection and recognition of explosive objects. *Innovative Technologies and Scientific Solutions for Industries*, No. 4 (22). 2023. P. 20–31. URL: <https://journals.uran.ua/itssi/article/view/271062>
30. Evans R. A brief history of Mine Detection Dogs. *The journal of conventional weapons destruction*. 2022. ISSUE 26.1 and 26.2. P. 50–59. URL: <https://commons.lib.jmu.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=2985&context=cisr-journal>
31. Meier P. Hezegovina. Drones in Humanitarian Action Case Study No.4: Natural Disasters. Acute Emergency. Mapping. Deploying Agency. Belgian Royal Military Academy Piloting Agency. Belgian First Aid and Support Team (B-FAST) Dates of Deployment. Geneva, May and June 2014. 6 p. URL: <https://zoinet.org/wp-content/uploads/2018/01/4Case-Study-Balkans.14April2016.pdf>
32. AI-powered drone and geosensor mine detector: Ministry of Defence participates in demonstration of state-of-the-art demining equipment. Ministry of Defence of Ukraine. Kyiv, 17 July, 2025. URL: <https://mod.gov.ua/en/news/ai-powered-drone-and-geosensor-mine-detector-ministry-of-defence-participates-in-demonstration-of-state-of-the-art-demining-equipment>

33. Войцеховський В.Г., Міщенко В.А. Розмінування території з використанням мікроорганізмів-біорепортерів. Перспективи та інновації науки. Серія «Медицина». 2024. №1 (35), с. 848-858. URL: [https://doi.org/10.52058/2786-4952-2024-1\(35\)-848-858](https://doi.org/10.52058/2786-4952-2024-1(35)-848-858)

34. McNabb M. Danish-Ukrainian Startup Leverages Robotics and Drones to Accelerate Demining in Ukraine. DronLife. August 16, 2024. URL: <https://dronelife.com/2024/08/16/danish-ukrainian-startup-leverages-robotics-and-drones-to-accelerate-demining-in-ukraine/>

35. Multi-Sensor Cooperative Robots for Shallow Buried Explosive Threat Detection - DEMINING ROBOTS. Science for Peace and Security (SPS) Programme. NATO OTAN. Emerging Security Challenges Division. Brussels – Belgium, 2020. 2 p. URL: <https://www.nato.int/content/dam/nato/webready/documents/sps/sps-activities/2020-sps-demining-robots.pdf>

36. Cambodia. Clearing the mines 2020. Key developments. 2020. 14 p. URL: [https://www.mineactionreview.org/assets/downloads/907\\_NPA\\_Clearing\\_the\\_Mines\\_2020\\_Cambodia.pdf](https://www.mineactionreview.org/assets/downloads/907_NPA_Clearing_the_Mines_2020_Cambodia.pdf)

37. Modrušan Z. Republic of Croatia. 2 nd REQUEST for an extension of the deadline for completing the destruction of antipersonnel mines in mined areas in accordance with Article 5, paragraph 1 of the Convention on the Prohibition of the Use, Stockpiling, Production, and

Transfer of Anti-Personnel Mines and on Their Destruction. Croatian Mine Action Centre. Geneva, 29 March 2018. 67 p. URL: <https://www.apminebanconvention.org/fileadmin/APMBC-DOCUMENTS/Meetings/2018/17MSP-Croatia-Extension-Request.pdf>

38. Ukraine Community Recovery Fund Report 2024. Publication. United Nations Ukraine, 22 May 2025. URL: <https://ukraine.un.org/en/294804-ukraine-community-recovery-fund-report-2024>

39. Про утворення Національного органу з питань протимінної діяльності : Постанова Кабінету міністрів України від 10 листопада 2021 р. № 1207 : станом на 06.03.2026 р. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1207-2021-%D0%BF#Text>

40. The HALO Trust : Annual report and financial statements Company number 2228587 Charity registration numbers 1001813 and SC037870 31 / The HALO Trust ; Chief Executive Major General (Retired) James Cowan CBE DSO. Edinburgh, March 2023. 61 p. URL: <https://www.halotrust.org/media/w2qdsoc/the-halo-trust-annual-report-31-march-2023.pdf>

41. Ukraine: The demining dog helping children stay safe in the world's most heavily mined country. Informing humanitarians worldwide 24/7 – a service provided by OCHA, 2026. URL: <https://reliefweb.int/report/ukraine/ukraine-demining-dog-helping-children-stay-safe-worlds-most-heavily-mined-country>

#### References (transliterated)

1. Miroshnychenko B. Desiatky rokov ta miliardy dolariv. Koly rozminuiut ukraïnski polia ta mista? Elektronnyi resurs «Ekonomiczna pravda». 07.03.2023 URL: [www.epravda.com.ua/publications/2023/03/7/697737](http://www.epravda.com.ua/publications/2023/03/7/697737).

2. Guide to Explosive Ordnance Pollution of the Environment / ed. by T. Temple, M. Ladyman, R. Evans. Geneva: GICHD, 2021. 92 p. [https://www.gichd.org/fileadmin/uploads/gichd/Publications/EO\\_Pollution\\_of\\_the\\_Environment\\_v17\\_web\\_01.pdf](https://www.gichd.org/fileadmin/uploads/gichd/Publications/EO_Pollution_of_the_Environment_v17_web_01.pdf)

3. Hutsul T. V., Tkach V. O., Khobzei M. M. Klyasifikatsiia ta osoblyvosti metodiv humanitarnoho rozminuvannia terytorii na suchasnomu etapi : monohrafiia. Chernivtsi : Chernivets. nats. un-t imeni Yu. Fedkovycha, 2024. 240 s. URL: [https://www.researchgate.net/publication/383915273\\_Klasifikacia\\_ta\\_osoblyvosti\\_metodiv\\_gumanitarnogo\\_rozminuvanna\\_teritorij\\_na\\_suchasnomu\\_etapi](https://www.researchgate.net/publication/383915273_Klasifikacia_ta_osoblyvosti_metodiv_gumanitarnogo_rozminuvanna_teritorij_na_suchasnomu_etapi)

4. Unruha J., Heynen N., Hossler P. The political ecology of recovery from armed conflict: The case of landmines in Mozambique. Political Geography. 2003. No. 22. P. 841–861. URL: [https://www.researchgate.net/publication/223349172\\_The\\_political\\_ecology\\_of\\_recovery\\_from\\_armed\\_conflict\\_The\\_case\\_of\\_landmines\\_in\\_Mozambique](https://www.researchgate.net/publication/223349172_The_political_ecology_of_recovery_from_armed_conflict_The_case_of_landmines_in_Mozambique)

5. Field Trials of the SMART System and Technical Survey Dogs in Cambodia : Final Report / GICHD ; leaders S. Damjanovic. Geneva, 2021. 60 p. URL: [https://www.gichd.org/fileadmin/uploads/gichd/Publications/SMART\\_Cambodia\\_v13\\_1\\_01.pdf](https://www.gichd.org/fileadmin/uploads/gichd/Publications/SMART_Cambodia_v13_1_01.pdf)

6. HALO Trust Mine Clearance Project Phase 1 (2020-2022): Final Evaluation Report / Institute for Social and Environmental Transitions (ISET), leaders C. McGinn, M. Chung. Geneva, 2022. 12 p. URL: <https://www.aramis.admin.ch/Default?DocumentID=69881&Load=true>

7. Perseverance. Partnership. Progress : The UNMAS Annual Report 2021 / Outreach Unit of UNMAS in New York, leaders J. L. Ortega Moreno, N. Bonetti. New York, 2021. 139 p. URL: [https://www.unmas.org/sites/default/files/publications/annual\\_report\\_lo\\_w\\_res.pdf](https://www.unmas.org/sites/default/files/publications/annual_report_lo_w_res.pdf)

8. IMAS 01.10 Second edition 1 January 2003 Amendment 12, 16 May 2025. Guide for the application and development of International Mine Action Standards (IMAS). United Nations Mine Action Service (UNMAS) 1 United Nations Plaza New York, NY 10017 USA, 2025. 37 p. URL: [https://www.mineactionstandards.org/fileadmin/uploads/imas/Standards/English/IMAS\\_01.10\\_Ed.2\\_Am.12.pdf](https://www.mineactionstandards.org/fileadmin/uploads/imas/Standards/English/IMAS_01.10_Ed.2_Am.12.pdf)

9. GICHD and , "National Capacities and Residual Contamination (Croatia)" (2019). Global CWD Repository. Geneva International Centre

for Humanitarian Demining (GICHD) Croatian Mine Action Centre (CROMAC). Geneva, 2019. 27 p. URL: <https://commons.lib.jmu.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=2244&context=cisr-globalcwd>

10. Convention on the Prohibition of the Use, Stockpiling, Production and Transfer of Anti-Personnel Mines and on Their Destruction. Ottawa Treaty, 1997. URL: [https://www.icrc.org/sites/default/files/external/doc/en/assets/files/other/1997\\_ap\\_mines.pdf](https://www.icrc.org/sites/default/files/external/doc/en/assets/files/other/1997_ap_mines.pdf)

11. International Campaign to Ban Landmines, Landmine Monitor 2023. Geneva: ICBL-CMC, November 2023). 124 p. URL: [https://icblcmc.org/assets/reports/Landmine-Monitors/LMM2023/Downloads/Landmine-Monitor-2023\\_web.pdf](https://icblcmc.org/assets/reports/Landmine-Monitors/LMM2023/Downloads/Landmine-Monitor-2023_web.pdf)

12. Mozambique was declared mine free. Infographic shows The HALO Trusts contribution to the countrys mine clearance, spanning 22 years. The HALO Trust, 2026. URL: <https://www.halotrust.org/news/mine-free-mozambique/>

13. 1980 Convention on Certain Conventional Weapons. Geneva, 2014. 3 p. URL: [https://www.icrc.org/sites/default/files/document/file\\_list/1980-convention-on-certain-conventional-weapons-icrc-eng.pdf](https://www.icrc.org/sites/default/files/document/file_list/1980-convention-on-certain-conventional-weapons-icrc-eng.pdf)

14. International Campaign to Ban Landmines, Landmine Monitor 2022. ICBL-CMC: November 2022. 131 p. URL: [https://icblcmc.org/assets/reports/Landmine-Monitors/LMM2022/Chapter-Images/Downloads/2022\\_Landmine\\_Monitor\\_web.pdf](https://icblcmc.org/assets/reports/Landmine-Monitors/LMM2022/Chapter-Images/Downloads/2022_Landmine_Monitor_web.pdf)

15. Ukraine: Mine Action 2023 Monitoring - 5W Situation Report (As of 05 May 2023). Overview. Informing humanitarians worldwide 24/7 – a service provided by OCHA, 2023. URL: <https://reliefweb.int/report/ukraine/ukraine-mine-action-2023-monitoring-5w-situation-report-05-may-2023>

16. Geneva International Centre for Humanitarian Demining (GICHD). Twenty years of supporting mine action, GICHD. Geneva, 2018. 88 p. URL: [https://www.gichd.org/fileadmin/uploads/gichd/Publications/GICHD\\_20y\\_book-Dec2018.pdf](https://www.gichd.org/fileadmin/uploads/gichd/Publications/GICHD_20y_book-Dec2018.pdf)

17. Anisimova A. Humanitarian Demining and Ukraines Recovery: Lessons Yet to Learn. Free network Policy brief series. November 2025. URL: <https://freepolicybriefs.org/wp-content/uploads/2025/12/20251201.pdf>

18. Karvatsky V. umanitarian Demining Poses a Business Opportunity for Ukraines Allies and a New Direction for Development Aid. A blog of the Kennan Institute. June 12, 2024. URL: <https://www.wilsoncenter.org/blog-post/humanitarian-demining-poses-business-opportunity-ukraines-allies-and-new-direction>

19. Ponad 136 tysiach kv. m ukraïnskikh zemel potrebuti rozminuvannia: naihrsha sytuatsiia na Kharkivshchyni – DSNS. Holovne Upravlinnia DSNS Ukrainy u Dnipropetrovskii oblasti. Creative Commons Attribution 4.0 International license Rozrobnyk portalu Derzhavna IT-kompaniia «INFOTEKH» 14.11.2025. URL: <https://dp.dsns.gov.ua/news/ostanni-novini/ponad-136-tisiac-kv-m-ukraïnskikh-zemel-potrebuti-rozminuvannia-naigirsa-situaciia-na-xarkivshhyni-dsns>

20. Poriadok provedennia orhanamy ta pidrozdilamy tsyvilnoho zakhystu ochyshchennia (rozminuvannia) terytorii, zabrudnenykh vybukhonebezpechnymy predmetamy, ruchnym sposobom. Standartna operatsiina protsedura 09.10/DSNS / Okreyme doruchennia Holovy DSNS vid 07.05.2021 № V-130. 78 s. URL: <https://dsns.gov.ua/upload/2/6/8/9/6/4/w8U1FRIA8jtuJP1ay8pcIxPRJIwwhOM75TYtsxSJ.pdf>

21. Mine Action cannot wait : The UNMAS Annual Report 2023 / Produced by: Policy, Advocacy, Donor Relations and Outreach Section of UNMAS New York, leaders Guterres A., Cohn I. New York, 2023. 66 p. URL: <https://www.unmas.org/sites/default/files/final.pdf>

22. HALO Trust Mine Clearance Project Phase 1 (2020-2022) : Final Evaluation Report / Institute for Social and Environmental Transitions (ISET), leaders McGinn C., Chung M. Geneva, 2022. 50p. URL: <https://www.aramis.admin.ch/Default?DocumentID=69881&Load=true>

23. Daniels D. J. A review of GPR for landmine detection. Journal of Mine Action. 2019. no 23(2). P. 45–52. URL: [https://www.researchgate.net/publication/225662626\\_A\\_review\\_of\\_GPR\\_for\\_landmine\\_detection](https://www.researchgate.net/publication/225662626_A_review_of_GPR_for_landmine_detection)

24. Habib M. Humanitarian Demining: Reality and the Challenge of Technology - The State of the Arts. International Journal of Advanced Robotic Systems. 2007. no 4(2). P. 151–172. URL: [https://www.researchgate.net/publication/221786178\\_Humanitarian\\_Demining\\_Reality\\_and\\_the\\_Challenge\\_of\\_Technology\\_-\\_The\\_State\\_of\\_the\\_Arts](https://www.researchgate.net/publication/221786178_Humanitarian_Demining_Reality_and_the_Challenge_of_Technology_-_The_State_of_the_Arts)

25. Foreword from the Secretary-General : UNMAS Annual Report 2021 / Informing humanitarians worldwide 24/7. OCHA, 2021. URL: <https://reliefweb.int/report/world/unmas-annual-report-2021>

26. GICHD Performance Report. Geneva International Centre for Humanitarian Demining (GICHD). Geneva, 2020. 77 p. URL: <https://epubs.gichd.org/view/742932872/>

27. International Campaign to Ban Landmines, Landmine Monitor 2023 (Geneva: ICBL-CMC, November 2023). Landmine and Cluster Munition Monitor provides research and monitoring for the International Campaign to Ban Landmines (ICBL) and the Cluster Munition Coalition (CMC). Marijn van Broekhoven, 2023. 133 p. URL: [https://icblcmc.org/assets/reports/Landmine-Monitors/LMM2023/Downloads/Landmine-Monitor-2023\\_web.pdf](https://icblcmc.org/assets/reports/Landmine-Monitors/LMM2023/Downloads/Landmine-Monitor-2023_web.pdf)

28. Hutsul T., Khobzei M., Tkach V., Krulikovskiy O., Moisiuk O., Ivashko V., Samila A. Review of approaches to the use of unmanned aerial vehicles, remote sensing and geographic information systems in humanitarian demining: Ukrainian case. Heliyon. Volume 10, Issue 7. 2024. 15 April. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844024051739>

29. Fedorenko G., Fesenko H., Kharchenko V. Analysis of methods and development of the concept of guaranteed detection and recognition of explosive objects. Innovative Technologies and Scientific Solutions for Industries, No. 4 (22). 2023. P. 20–31. URL: <https://journals.uran.ua/itssi/article/view/271062>

30. Evans R. A brief history of Mine Detection Dogs. The journal of conventional weapons destruction. 2022. ISSUE 26.1, 26.2. P.50–59.

#### **Відомості про авторів /About authors**

**Лізеїн Станіслав Леонідович (Lihezín Stanislav)** – доктор філософії, молодший науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; Тел. +38(063)521-46-11, <https://orcid.org/0000-0002-1097-1594>; e-mail: [nik.cobold@gmail.com](mailto:nik.cobold@gmail.com)

**Верещак Владислав Олександрович (Vereshchak Vladyslav)** – молодший науковий співробітник, Державна наукова установа «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України», Інститут хімії функціональних матеріалів, відділ органічної та біоорганічної хімії, м. Харків, Україна; Тел. +38(098)567-51-09, <https://orcid.org/0009-0007-2329-9411>; e-mail: [vladver02@gmail.com](mailto:vladver02@gmail.com)

**Яценко Лариса Олександрівна (Yashchenko Larysa)** – кандидат технічних наук, старший викладач кафедри Безпеки праці та навколишнього середовища, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; Тел. +38(050)605-73-26, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4939-1244>; e-mail: [m1a72@ukr.net](mailto:m1a72@ukr.net)

**Федоренко Олена Юрїївна (Fedorenko Olena)** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; Тел. +38(050)713-03-35, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0831-3485>; e-mail: [fedorenko\\_e@ukr.net](mailto:fedorenko_e@ukr.net)

Дата надходження статті: 10.02.26 р.

Дата прийняття до друку: 20.03.26 р

URL: <https://commons.lib.jmu.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=2985&context=cisr-journal>

31. Meier P. Hezegovina. Drones in Humanitarian Action Case Study No.4: Natural Disasters. Acute Emergency. Mapping. Deploying Agency. Belgian Royal Military Academy Piloting Agency. Belgian First Aid and Support Team (B-FAST) Dates of Deployment. Geneva, May and June 2014. 6 p. URL: <https://zoinet.org/wp-content/uploads/2018/01/4Case-Study-Balkans.14April2016.pdf>

32. AI-powered drone and geosensor mine detector: Ministry of Defence participates in demonstration of state-of-the-art demining equipment. Ministry of Defence of Ukraine. Kyiv, 17 July, 2025. URL: <https://mod.gov.ua/en/news/ai-powered-drone-and-geosensor-mine-detector-ministry-of-defence-participates-in-demonstration-of-state-of-the-art-demining-equipment>

33. Voitsekhovskiy V.H., Mishchenko V.A. Rozminuvannia terytorii z vykorystanniam mikroorhanizmiv-bioreporteriv. Perspektyvy ta innovatsii nauky. Seriia «Medytsyna». 2024. №1 (35), s. 848-858. URL: [https://doi.org/10.52058/2786-4952-2024-1\(35\)-848-858](https://doi.org/10.52058/2786-4952-2024-1(35)-848-858)

34. McNabb M. Danish-Ukrainian Startup Leverages Robotics and Drones to Accelerate Demining in Ukraine. DronLife. August 16, 2024. URL: <https://dronelife.com/2024/08/16/danish-ukrainian-startup-leverages-robotics-and-drones-to-accelerate-demining-in-ukraine/>

35. Multi-Sensor Cooperative Robots for Shallow Buried Explosive Threat Detection - DEMINING ROBOTS. Science for Peace and Security (SPS) Programme, NATO OTAN. Emerging Security Challenges Division. Brussels – Belgium, 2020. 2 p.

URL: <https://www.nato.int/content/dam/nato/webready/documents/sps/sps-activities/2020-sps-demining-robots.pdf>

36. Cambodia. Clearing the mines 2020. Key developments.

2020. 14 p.

URL: [https://www.mineactionreview.org/assets/downloads/907\\_NPA\\_Clearing\\_the\\_Mines\\_2020\\_Cambodia.pdf](https://www.mineactionreview.org/assets/downloads/907_NPA_Clearing_the_Mines_2020_Cambodia.pdf)

37. Modrušan Z. Republic of Croatia. 2 nd REQUEST for an extension of the deadline for completing the destruction of antipersonnel mines in mined areas in accordance with Article 5, paragraph 1 of the Convention on the Prohibition of the Use, Stockpiling, Production, and Transfer of Anti-Personnel Mines and on Their Destruction. Croatian Mine Action Centre. Geneva, 29 March 2018. 67 p. URL: <https://www.apminebanconvention.org/fileadmin/APMBC-DOCUMENTS/Meetings/2018/17MSP-Croatia-Extension-Request.pdf>

38. Ukraine Community Recovery Fund Report 2024. Publication. United Nations Ukraine, 22 May 2025. URL: <https://ukraine.un.org/en/294804-ukraine-community-recovery-fund-report-2024>

39. Pro utvorennia Natsionalnoho orhanu z pytan protymynnoi diialnosti : Postanova Kabinetu ministriv Ukrainy vid 10 lystopada 2021 r. № 1207 : stanom na 06.03.2026 r. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1207-2021-%D0%BF#Text>

40. The HALO Trust : Annual report and financial statements Company number 2228587 Charity registration numbers 1001813 and SC037870 31 / The HALO Trust ; Chief Executive Major General (Retired) James Cowan CBE DSO. Edinburgh, March 2023. 61 p. URL: <https://www.halotrust.org/media/w2qdsoc/the-halo-trust-annual-report-31-march-2023.pdf>

41. Ukraine: The demining dog helping children stay safe in the worlds most heavily mined country. Informing humanitarians worldwide 24/7 – a service provided by OCHA, 2026. URL: <https://reliefweb.int/report/ukraine/ukraine-demining-dog-helping-children-stay-safe-worlds-most-heavily-mined-country>

*O.V. SAVVOVA, M.M. GOZHA, O.V. BABICH, D.A. BULAVINA*

## ОЦІНКА РАДІАЦІЙНОЇ СТІЙКОСТІ СКЛОРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ІММОБІЛІЗАЦІЇ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ

У роботі досліджено радіаційно-захисні властивості кальційалюмоборосилікатного скла, модифікованого оксидами важких металів для застосування в системах іммобілізації радіоактивних відходів. Встановлено, що зростання використання іонізуючого випромінювання в медицині, промисловості та ядерній енергетиці зумовлює необхідність створення екологічно безпечних альтернатив Рb-вмісним матеріалам. Метою роботи є оптимізація складу склокристалічного матеріалу для забезпечення ефективного  $\gamma$ -екранування, структурної стабільності та редокс-буферної дії. Теоретичну оцінку параметрів екранування виконано з використанням програмної платформи Phy-X/PSD у діапазоні енергій 0,015–15 MeV. Обґрунтовано вибір складу кальційалюмоборосилікатного скла з вмістом каталізаторів кристалізації та модифікуючих компонентів. Встановлено, що високий вміст оксидів важких металів ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , BaO) підвищує ефективний атомний номер та масовий коефіцієнт ослаблення, тоді як  $\text{CeO}_2$  підтримує довготривалу радіаційну стійкість. Показано, що введення 20 мас.% сумарного вмісту  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , BaO та  $\text{CeO}_2$  підвищує ефективний атомний номер і масовий коефіцієнт ослаблення, особливо в області домінування фотоелектричного механізму. У низькоенергетичному діапазоні встановлено мінімальні значення половинного шару ослаблення, що свідчить про високу ефективність матеріалу як  $\gamma$ -екрана. У середньоенергетичній області визначено вплив комптонівського розсіювання, при якому вміст оксидів важких металів забезпечує збереження достатнього рівня лінійного ослаблення. У високоенергетичній області (>5 MeV) спостерігається стабілізація коефіцієнтів ослаблення, що підтверджує придатність скла для широкого спектра  $\gamma$ -енергій. Теоретична оцінка ефективності радіаційного екранування розробленого скла дозволила встановити критичні параметри у широкому діапазоні енергій  $\gamma$ -випромінювання від 0,015 MeV до 15 MeV, що робить матеріал придатним для довготривалого зберігання високорадіоактивних відходів.

**Ключові слова:** склокристалічні матеріали, кальційалюмоборосилікатне скло, структура, властивості,  $\gamma$ -випромінювання, радіаційна стійкість, радіоактивні відходи.

*O.V. SAVVOVA, M.M. GOZHA, O.V. BABICH, D.A. BULAVINA*

## ASSESSMENT OF RADIATION RESISTANCE OF GLASS CRYSTALLINE MATERIALS FOR RADIOACTIVE WASTE IMMOBILIZATION

The work investigates the radiation-protective properties of calcium aluminoborosilicate glass modified with heavy metal oxides for use in radioactive waste immobilization systems. It is established that the increasing use of ionizing radiation in medicine, industry, and nuclear power engineering necessitates the creation of environmentally safe alternatives to Pb-containing materials. The aim of the work is to optimize the composition of the glass-crystalline material to ensure effective  $\gamma$ -shielding, structural stability, and redox buffering action. The theoretical assessment of the shielding parameters was performed using the Phy-X/PSD software platform in the energy range of 0.015–15 MeV. The choice of the composition of calcium aluminoborosilicate glass containing crystallization catalysts and modifying components is justified. It is established that a high content of heavy metal oxides ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , BaO) increases the effective atomic number and mass attenuation coefficient, while  $\text{CeO}_2$  maintains long-term radiation stability. It is shown that the introduction of 20 wt.% of the total content of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , BaO and  $\text{CeO}_2$  increases the effective atomic number and mass attenuation coefficient, especially in the region of dominance of the photoelectric mechanism. In the low-energy range, the minimum values of the half-layer attenuation were established, which indicates the high efficiency of the material as a  $\gamma$ -screen. In the medium-energy range, the influence of Compton scattering was determined, in which the content of heavy metal oxides ensures the preservation of a sufficient level of linear attenuation. In the high-energy range (>5 MeV), stabilization of attenuation coefficients is observed, which confirms the suitability of the glass for a wide range of  $\gamma$ -energy. Theoretical assessment of the radiation shielding efficiency of the developed glass allowed us to establish critical parameters in a wide range of  $\gamma$ -radiation energies from 0.015 MeV to 15 MeV, which makes the material suitable for long-term storage of highly radioactive waste.

**Keywords:** glass-crystalline materials, calcium aluminoborosilicate glass, structure, properties,  $\gamma$ -radiation, radiation resistance, radioactive waste.

**Вступ.** Зростання використання іонізуючого випромінювання в медичних, промислових і ядерних технологіях зумовлює підвищений попит на ефективні, міцні та екологічно безпечні матеріали для радіаційного захисту. Традиційні Рb-вмісні матеріали забезпечують високу ефективність екранування, однак їх застосування пов'язане з токсичністю, значною густиною та складністю переробки. Це стимулює пошук альтернативних рішень, які поєднують високу здатність до послаблення  $\gamma$ - та рентгенівського випромінювання з покращеними експлуатаційними характеристиками та екологічністю технології [1].

Радіаційностійкі матеріали використовуються скрізь, де є джерела іонізуючого випромінювання: медицина (діагностична радіологія, променева терапія, радіонуклідні лабораторії, захисне обладнання), промисловість (неруйнуючі методи

контролю, ядерні лабораторії і установки, обладнання для стерилізації), ядерна енергетика (атомні електростанції, переробка ядерного палива, виробництво ядерного обладнання: матеріали для реакторів і захисних екранів), космічна промисловість (космічні апарати, супутникові системи, авіаційна техніка) або оборонна сфера (захист військової техніки, захисні споруди та укриття, розробка безпечних детекторів і сенсорів). Попит на такі матеріали зростає особливо для екологічно безпечних і легких альтернатив свинцевим складам, таких як кераміка, склокераміка, стекла та композити на їх основі, які відрізняються високою радіаційною стійкістю (рис.1).

Проблема збільшення радіаційної стійкості матеріалів пов'язана з необхідністю їх довготривалої дії в умовах опромінювання, зокрема, для напівпровідникових матеріалів та приладів в

полях ядерного випромінювання дослідницьких реакторів, атомних електростанцій, прискорювачів ядерних частинок та ін. [2]. Підвищення радіаційної стійкості матеріалів для іммобілізації радіоактивних відходів (РАВ) полягає в тому, що надійне утримання радіонуклідів у твердій матриці при довготривалому геологічному зберіганні можливе лише за умов, коли матриця витримує вплив іонізуючого випромінювання без втрати структурної та хімічної цілісності. Це є ключовим завданням для захисту навколишнього середовища та здоров'я людей від небезпечних наслідків радіоактивності [3].

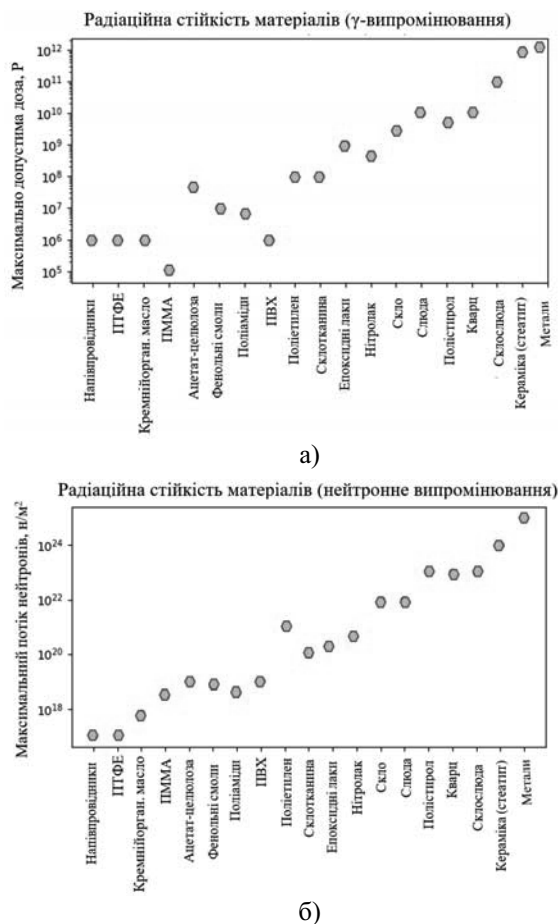


Рисунок 1 – Радіаційна стійкість матеріалів:  
а – радіаційна стійкість матеріалів ( $\gamma$ -випромінювання);  
б – радіаційна стійкість матеріалів (нейтронне опромінювання)

Серед перспективних матеріалів значну увагу приділяють стеклам, оскільки вони стійкі до корозії та здатні включати значні концентрації оксидів важких металів без втрати однорідності структури. Особливо перспективними є боратні та боротелуритні стекла завдяки низькій температурі плавлення, високій хімічній стабільності та здатності інтегрувати оксиди важких металів у тривимірну скляну сітку без інтенсивної кристалізації. Однак стекла мають низькі механічні властивості, що знижує їх ефективність застосування для іммобілізації РАВ, у випадках коли конструкції можуть зазнавати значних динамічних впливів (стихійні явища, техногенні катастрофи, збройні конфлікти). Тому розробка високоміцних радіаційностійких

склокристалічних матеріалів для іммобілізації РАВ є важливою науково-практичною задачею.

**Літературний огляд.** Рb-вмісні матеріали дуже ефективні в радіаційному захисті завдяки високій густині. Однак вони становлять ризик для здоров'я людини через токсичність свинцю. Як наслідок, дослідження радіаційно-захисних властивостей різних безсвинцевих скляних матеріалів привернуло значну увагу дослідників. Підвищення радіаційної стійкості скла та кераміки досягається введенням оксидів з високим атомним номером ( $Z$ ), зменшенням пористості та оптимізацією мікроструктури, що збільшує ефективний атомний номер ( $Z_{\text{eff}}$ ), коефіцієнт масового поглинання (MAC) та знижує утворення радіаційних дефектів. Для кераміки додаткову роль відіграє стабільна іонно-ковалентна кристалічна решітка, тоді як у склі важливими є редокс-добавки (наприклад  $\text{CeO}_2$ ) і контроль вмісту лужних компонентів (табл. 1).

Введення до складу стеклокристалів оксидів важких металів, зокрема,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{BaO}$  та  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  сприяє підвищенню  $Z_{\text{eff}}$ , MAC і, відповідно, ефективності  $\gamma$ -екранування. Відомо [4], що зростання вмісту  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  у боратних стеклах приводить до підвищення густини, хоча одночасно може знижувати температуру склування та змінювати механічні властивості через зростання кількості немісткових атомів кисню. Таким чином, оптимізація складу потребує узгодження між радіаційними та структурно-механічними характеристиками стеклокристалів. Дослідження  $\gamma$ -випромінювання скла системи  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  в діапазоні енергій 0,015–15,000 MeV за допомогою програмних систем Phy-X/PSD та XCOM дозволило встановити, що зразок скла  $45\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-5ZnO-20B}_2\text{O}_3\text{-30SiO}_2$  має найвищий коефіцієнт лінійного ослаблення ( $\mu$ ), коефіцієнт масового ослаблення (MAC) та ефективний атомний номер ( $Z_{\text{eff}}$ ), а також має найнижчий шар половинного ослаблення (HVL), шар ослаблення в 10 разів (TVL) та довжину вільного пробігу (MFP). Отримані дані показали, що скло  $45\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-5ZnO-20B}_2\text{O}_3\text{-30SiO}_2$  є щонайменше в 2 рази ефективнішим для радіаційного захисту у порівнянні з скломатеріалами на основі  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , які нещодавно були розроблені [5].

Дослідження радіаційно-захисних властивостей боросилікатних стеклокристалів загальної формули  $16\text{SiO}_2\text{-14Na}_2\text{O-(70-x)B}_2\text{O}_3\text{-xBi}_2\text{O}_3$  ( $x = 0,5, 10$  та  $15$  мол. %) дозволило встановити, що зразок  $\text{Bi15}$  демонструє найвище значення  $\mu=0,4196 \text{ cm}^{-1}$  при енергії 356 keV завдяки найвищому вмісту  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (15 мол. %), тоді як зразок  $\text{Bi0}$  демонструє найнижче значення  $\mu$ . Результати показали, що зразок скла без вмісту  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  має найвищу MFP, яка становить  $4,175 \text{ cm}^{-1}$  при 356 keV. Зразок скла  $\text{Bi15}$  демонструє найнижчу MFP, що вказує на те, що він є найкращим атенуатором серед досліджених стеклокристалів. Шари HVL та TVL були отримані з експериментальних даних  $\mu$ , і результати показали, що значення HVL менше, ніж TVL, що вказує на те, що зразки повинні бути товщими, щоб працювати як ефективний матеріал для екранування випромінювання [6].

Таблиця 1 – Методи підвищення радіаційної стійкості скла та кераміки

Метод	Механізм впливу	Скло	Кераміка	Результат
Введення оксидів з високим Z (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , PbO, BaO, CeO <sub>2</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Підвищення Z <sub>еф</sub> , MAC, зменшення HVL	+	+	Підвищення γ-захисту
Введення CeO <sub>2</sub> (редокс-пара Ce <sup>3+</sup> /Ce <sup>4+</sup> )	Пастки електронів, зменшення кольорових центрів	+	+	Зменшення радіаційного потемніння
Зменшення лужних оксидів (Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O)	Зменшення мобільності іонів	+	частково	Підвищення структурної стабільності
Підвищення густини матеріалу	Зменшення довжини пробігу γ-квантів	+	+	Зменшення проникнення випромінювання
Контроль мікроструктури	Зменшення пористості та дефектів	+	+	Менше центрів радіаційних пошкоджень
Наноструктурування	Рекомбінація дефектів на межах зерен	частково	+	Самовідновлення структури
Іонно-ковалентна кристалічна решітка	Висока енергія зв'язку	аморфна сітка	+	Вища нейтронна стійкість
Термічна обробка	Рекомбінація дефектів	+	+	Відновлення властивостей
Борвмісні добавки (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , B <sub>4</sub> C)	Поглинання теплових нейтронів	+	+	Підвищення нейтронного захисту
Формування склокераміки	Кристалізація, наноструктурування	+	+	Комбінована стійкість

Авторами [7] було досліджено вплив La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на властивості радіаційного екранування скла в системі La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>. Енергії були вибрані в діапазоні від 0,284 до 1,275 MeV, для розрахунків використовувалося програмне забезпечення Phy-X. При всіх енергіях значення ефективного атомного числа (Z<sub>еф</sub>) відповідають тенденції у ряді BLa10 < BLa15 < BLa20 < BLa25 < BLa30. Коефіцієнт MAC для BLa15 зменшується з 0,150 до 0,054 см<sup>2</sup>/г при енергіях 0,284 MeV та 1,275 MeV відповідно, тоді як MAC BLa25 зменшується з 0,164 до 0,053 см<sup>2</sup>/г для тих самих енергій відповідно. Скло BLa10 має найменший μ при всіх протестованих енергіях, тоді як BLa30 мало найбільший, що вказує на те, що збільшення вмісту La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у дослідних стеклах покращує захисні властивості. Результати HVL показали, що BLa30 є найбільш просторово ефективним екраном, а за результатами визначення TVL визначено, що дослідні стекла є більш ефективними атенуаторами при нижчих енергіях аніж при вищих.

Для дослідження структурних та радіаційно-захисних властивостей матриці боратного скла, що містить Na<sub>2</sub>O, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO та ZnO, автори [8] застосували метод ІЧ-спектроскопії з перетворенням Фур'є в діапазоні 400–1600 см<sup>-1</sup> та Phy-X в межах енергії фотонів від 0,015 до 15 MeV. Вимірjana густина (ρ) змінювалася від 2,179 до 2,931 з додатковими добавками La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у кількості до 8 мол. %. На основі результатів було встановлено, що вміст тетраедричних боратних одиниць (BO<sub>4</sub>) збільшується з додатковими добавками La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Крім того, дослідження екранування від іонізуючого

випромінювання підтвердили, що збільшення кількості La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за рахунок B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> призводить до кращої загальної захисної здатності шляхом збільшення значень MAC. Порівняння HVL досліджуваної скляної матриці та поширених матеріалів для екранування від іонізуючого випромінювання вказує на позитивний вплив La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на захисну здатність. Покращені характеристики радіаційного екранування досліджуваної скляної матриці визначають перспективність її застосування для захисту від іонізуючого випромінювання.

Дослідження впливу поступового заміщення Na<sub>2</sub>O на La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у боросилікатних стеклах загальної формули 60B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–20BaO–10SiO<sub>2</sub>–(10-m)Na<sub>2</sub>O–mLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (m = 0; 2,5; 5; 7,5 та 10 мол. %) дозволило встановити взаємозв'язки між структурою та властивостями складу. Термічний аналіз продемонстрував помітне підвищення температури склування (від 538 °C до 630 °C) та стійкості до кристалізації, пов'язане зі збільшенням вмісту La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Склад скла з вмістом La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 мол. % продемонстрував найвищу термостабільність (ΔT = 234 °C). Також було відмічене збільшення ρ на 19,4 % (3,09–3,69 г/см<sup>3</sup>), що покращило ефективність екранування випромінювання. Теоретична оцінка екранування за допомогою платформи PSD/Phy-X показала, що MAC збільшився на 52 % при 0,015 MeV, тоді як HVL зменшився майже на 30 % при 15 MeV у повністю заміщеному склі. Ці результати показують, що заміщення La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> є перспективним підходом до створення боросилікатних стеклокерамік для застосувань, що

потребують підвищеної термічної стабільності та ефективного екранування випромінювання [9].

Однак для іммобілізації РАВ критичною є довготривала структурна та хімічна стабільність у полі саморадіації ( $\alpha$ -розпад), а не лише екранування  $\gamma$ -випромінювання.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  і  $\text{La}_2\text{O}_3$  переважно підвищують густину та  $\gamma$ -екранування, але не забезпечують такого ж редокс-контролю та дефектної стабілізації.

У цьому контексті особливої актуальності набувають склокристалічні матеріали (СКМ), які поєднують переваги аморфної матриці з одночасним вмістом оксидів церію, цинку та кристалічних фаз [10]. Контрольована кристалізація дозволяє формувати у структурі дисперсні кристалічні фази, що містять елементи важких металів, що забезпечує:

- підвищення густини та локального ефективного атомного номера;
- зменшення товщини шару половинного ослаблення;
- покращення механічної міцності та термостійкості;
- стабільність структури під дією радіаційного навантаження.

На відміну від повністю аморфних стекол, склокристалічні матеріали демонструють вищу тріщиностійкість, більшу твердість та кращу стабільність при тривалому опроміненні завдяки наявності кристалічних фаз, які можуть ефективно розсіювати або локалізувати радіаційно індуковані дефекти. Крім того, у склокристалічних системах можливе цілеспрямоване формування фаз із високим вмістом важких елементів, що додатково підвищує  $\gamma$ -екрануючу здатність матеріалу без значного погіршення екологічних характеристик [11].

Тому оцінка радіаційної здатності склокристалічних матеріалів для іммобілізації РАВ є важливою науково-практичною задачею.

**Мета роботи.** Метою роботи є дослідження ефективності застосування здатності склокристалічних матеріалів для іммобілізації РАВ.

Для досягнення означеної мети були поставлені наступні завдання:

- аналіз методів підвищення радіаційної стійкості силікатних матеріалів;
- обґрунтування вибору складів стекол;
- оцінка радіаційної стійкості модельних стекол.

Оцінка радіаційного екранування за допомогою платформи PSD/Phy-X базується на розрахунку фотонно-ядерних параметрів матеріалу за його хімічним складом і густиною. Це спеціалізоване програмне забезпечення було використано для теоретичного розрахунку критичних параметрів у широкому діапазоні енергій  $\gamma$ -випромінювання (від 0,015 MeV до 15 MeV), що охоплює енергії, які застосовуються для медичного, промислового та ядерного застосувань.

При нормалізації лінійного коефіцієнту ослаблення ( $\mu$ ) густиною поглиначя ( $\rho$ ), залежність від

густини поглиначя усувається. Оскільки він не залежить від густини поглиначя та фізичного стану, коефіцієнт масового ослаблення  $\text{MAC}$ , який визначається як  $\mu/\rho$ , є більш фундаментальним, ніж значення лінійного коефіцієнта [12]. Загальний масовий коефіцієнт ослаблення  $\gamma$ -квантів представлений як сума внесків фотоелектричного поглинання, комптонівського розсіювання та пароутворення, при цьому комптонівське розсіювання відіграє вирішальну роль у середньому енергетичному діапазоні.  $\text{HVL}$ ,  $\text{TVL}$  та  $\text{MFP}$  – це інші важливі показники для визначення екрануючих здібностей матеріалу:  $\text{HVL}=0,693\mu$ ,  $\text{TVL}=\ln 10\mu$ ,  $\text{MFP}=1\mu$ . Показники  $\text{HVL}$  та  $\text{TVL}$  відносяться до товщини матеріалу, яка послаблює половину та десяту частину сили фотона відповідно.  $\text{MFP}$  – це середня відстань, яку фотон з певною енергією може подолати без будь-якої взаємодії.

### Результати експерименту та їх обговорення.

Для оцінки радіаційної стійкості було обрано дослідне скло АСР-3МР, яке відрізняється вмістом мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 45;  $\Sigma \text{Al}_2\text{O}_3, \text{B}_2\text{O}_3$  – 14;  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  – 9;  $\text{La}_2\text{O}_3$  – 4;  $\Sigma \text{CaO}, \text{P}_2\text{O}_5$  – 15;  $\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2$  – 3;  $\text{CeO}_2$  – 3;  $\Sigma \text{ZnO}, \text{BaO}$  – 6;  $\text{MoO}_2$  – 1. Скло було зварено при температурі 1450 °C у корундовому тиглі в електричній печі.

Довготривала геологічна стабільність при  $\alpha$ - та  $\beta$ -опроміненні досягається комплексним введенням оксидів, які впливають на здатність до  $\gamma$ -екранування. Вміст таких оксидів у склі повинен одночасно забезпечувати радіаційну стійкість та не знижувати основні функціональні властивості: механічну, термічну та хімічну стійкість, які визначаються наявністю ситалізованої структури склокристалічного матеріалу.

Найвищою здатністю до  $\gamma$ -екранування характеризується  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , однак вказаний оксид знижує стабільність структури скла у значних кількостях та не має редокс-буферної функції (на відміну від  $\text{CeO}_2$ ), тому не стабілізує валентні стани актиноїдів.  $\text{CeO}_2$  має дещо нижчі показники екранування порівняно з оксидом вісмуту, проте забезпечує структурну стабільність завдяки редокс-парі  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  та виконує функцію редокс-буфера за схемою (рис. 2). Це критично важливо при впливі на матеріал  $\alpha$ -,  $\beta$ - та  $\gamma$ -випромінювання, коли може змінювати валентність актиноїдів.

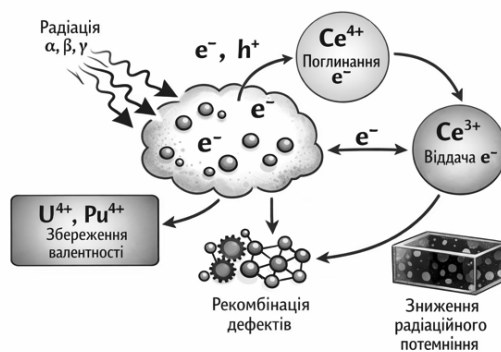


Рисунок 2 – Механізм редокс-буферної функції оксиду церію у складі склокристалічного матеріалу під впливом опромінення

Введення  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  забезпечує підвищення  $Z_{\text{eff}}$  та зменшення HVL, що покращує  $\gamma$ -екранування СКМ.  $\text{ZnO}$  сприяє помірному зростанню  $\mu$  і підвищує хімічну довговічність матеріалу.  $\text{BaO}$  підвищує густину склокристалічної матриці та ефективність  $\gamma$ -захисту, тоді як  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  забезпечує поглинання теплових нейтронів, що є важливим для комплексного радіаційного захисту.

Теоретична оцінка ефективності радіаційного екранування дозволила встановити критичні параметри у широкому діапазоні енергій  $\gamma$ -випромінювання від 0,015 MeV до 15 MeV (рис. 3).

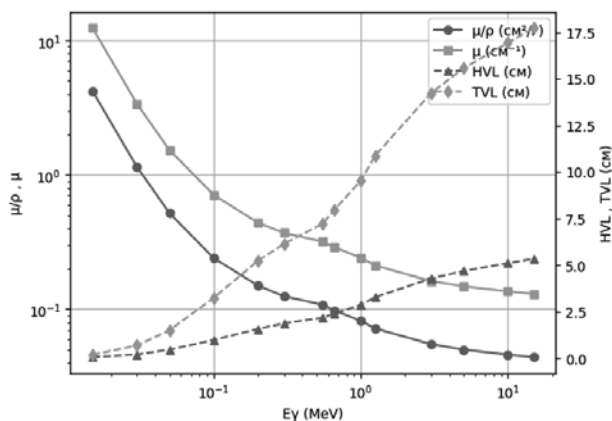


Рисунок 3 – Параметри екранування дослідного скла (0,015 MeV – 15 MeV)

У низькоенергетичній області (0,015–0,1 MeV) – спостерігається різке зростання  $\mu/\rho$  та  $\mu$ , що пояснюється домінуванням фотоелектричного ефекту, який значно залежить від ефективного атомного номера  $Z_{\text{eff}}$ . У розробленому склі внесок  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $Z=83$ ) та  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $Z=57$ ) забезпечує максимальне поглинання фотонів у цій області, що значно зменшує товщину HVL і TVL.

Для середньоенергетичної зони (0,2–1,5 MeV) характерним є домінування комптонівського розсіювання, що зумовлює зниження  $\mu/\rho$  до 0,072–0,108  $\text{cm}^2/\text{g}$  і відповідне збільшення HVL до 2,0–3,3 см для Cs-137 та Co-60. У цьому енергетичному діапазоні  $\text{BaO}$  та  $\text{ZnO}$  надають помірне підвищення  $\rho$  та  $\mu$ , тоді як  $\text{CeO}_2$  забезпечує стабільність структури СКМ під впливом випромінювання.

Для високоенергетичної області ( $>5$  MeV) спостерігається стабілізація  $\mu/\rho$  і  $\mu$  через збалансоване поєднання розсіювання і пароутворення. Тут ефект оксидів важких металів зменшується, але загальна густина скла ( $\rho \approx 2950$   $\text{kg}/\text{cm}^3$ ) забезпечує значний лінійний коефіцієнт ослаблення навіть при високих енергіях.

Для дослідного скла редокс-стабілізація та радіаційна стійкість забезпечується шляхом введення  $\text{CeO}_2$ , який виконує роль редокс-буфера, запобігаючи формуванню дефектів і забарвлюючих-центрів під впливом  $\gamma$ -випромінювання та  $\beta$ -частинок (рис. 2), що підвищує довговічність матеріалу при іммобілізації високорадіоактивних відходів.

Отже введення до складу скла комбінованого компоненту  $\Sigma\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CeO}_2 = 20$  мас. % дозволить забезпечити ефективне поглинання фотонів у всьому діапазоні енергій, зменшуючи HVL до 2–3 см для критичних ізотопів (Sr-90, Cs-137, Co-60), що робить дане скло ефективним матеріалом для іммобілізації високоактивних радіаційних відходів.

**Висновки.** Оптимізовано склад кальційалюоборосилікатного скла для одночасного забезпечення максимального  $\gamma$ -екранування, структурної стабільності і редокс-стабілізації. Введення 20 мас.%  $\Sigma(\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{BaO} + \text{CeO}_2)$  забезпечує підвищення масового коефіцієнта ослаблення до 4,20  $\text{cm}^2/\text{g}$  при 0,015 MeV та лінійного коефіцієнта до 12,39  $\text{cm}^{-1}$ , що відповідає мінімальному шару половинного ослаблення  $\text{HVL} = 0,056$  см. У середньоенергетичній області (0,662–1,25 MeV)  $\mu/\rho$  становить 0,072–0,098  $\text{cm}^2/\text{g}$ ,  $\mu = 0,212$ –0,289  $\text{cm}^{-1}$ , а HVL зростає до 2,40–3,27 см, що відповідає домінуванню комптонівського розсіювання. У високоенергетичній області (5–15 MeV)  $\mu/\rho$  стабілізується на рівні 0,044–0,050  $\text{cm}^2/\text{g}$ ,  $\mu = 0,130$ –0,148  $\text{cm}^{-1}$ , при HVL 4,68–5,33 см, що підтверджує ефективність матеріалу в широкому енергетичному діапазоні. Введення  $\text{CeO}_2$  (3 мас. %) забезпечує редокс-стабілізацію ( $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ ) та підвищення довготривалої радіаційної стійкості. Отримані показники HVL (2–3 см для 0,662–1,25 MeV) підтверджують придатність скла для іммобілізації високоактивних РАВ та  $\gamma$ -захисту.

Таким чином досліджуваний склад скла є перспективним для захисту від низько- та середньоенергетичного  $\gamma$ -випромінювання у медичних і ядерних установках, авіаційно-космічних конструкцій у поєднанні з вимогами до міцності та радіаційної стійкості.

## Список літератури

1. Onaizi A.M., Amran M., Tang W., Betoush N., Alhassan M., Rashid R.S.M., Fares Yasin M., Bayagoob K.H., Onaizi S.A. Radiation-shielding concrete: A review of materials, performance, and the impact of radiation on concrete properties. *Journal of Building Engineering*. 2024. Vol. 97. 110800. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2024.110800>
2. Kalita P., Parveen R., Ghosh S., Grover V., Kumar Mishra Y., Kumar Avasthi D. Progress in radiation tolerant materials: Current insights from the perspective of grain size and environmental temperature. *Journal of Alloys and Compounds*. 2025. Vol. 1012. 178330. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.178330>
3. Savvova O., Teliura N., Hozha M., Babich O., Smyrnova Yu., Lutsiuk I. Measures for immobilization of radioactive waste in the structure of glass and glass-ceramics under martial law. *Ch&ChT*. 2025. Vol. 19 (2). P. 297–306. <https://doi.org/10.23939/chcht19.02.297>
4. Helmy A. Kh., Salama E., Azooz M. A., Elbatal F. H., Ouis M. A., Elsayed E. Optical, structural, and gamma shielding characteristics of bismuth-doped lithium borosilicate glass composite. *Elshereafy Scientific Reports*. 2025. Vol. 15. 38106. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-23089-6>
5. Bonginkosi Vincent K. Gamma radiation shielding properties of (x)Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–(0.5–x)ZnO–0.2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–0.3SiO<sub>2</sub> glass system. *Nukleonika*. 2024. Vol. 69 (1). P. 23 – 29. <https://doi.org/10.2478/nuka-2024-0003>
6. More C.V., Sayyed M.I., Kumar A., P. P. Pawar, Maghrbi Y. Experimental study on borosilicate glasses: influence of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on gamma radiation shielding efficiency. *Radiation Physics and*

Chemistry. 2025. Vol. 237. 112952.  
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2025.112952>

7. Al-Ghamdi H., Dong M., Sayyed M.I., Wang C., Almuqrin A.H., Almasoud F.I. The Vital Role of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glass System for Shielding Some Common Gamma Ray Radioactive Sources. *Materials (Basel)*. 2021. Vol. 14(17). 4776.  
<https://doi.org/10.3390/ma14174776>

8. Babeer A.M., Amin H.Y., Sayyed M.I., Mahmoud A.E., Sadeq M.S.. Composition influence of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the structural and radiation shielding features of CoO-Na<sub>2</sub>O-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass matrix. *Optical Materials*. 2024. Vol. 149. 115131.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115131>

9. Hordieiev Y., Zaichuk A. Impact of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substitution on the Structural, Thermal, and Radiation Shielding Properties of Sodium-Barium Borosilicate Glasses. *International Journal of Ceramic Engineering & Science*. 2025. Vol. 7. 70029.  
<https://doi.org/10.1002/ces2.70029>

10. Savvova O., Hozha M., Teliura N., Pylypenko O., Zaitseva I. Methodological Principles of Creating Glass Crystal Matrices for Radioactive Waste Immobilization. *Smart Technologies in Urban Engineering. STUE 2024. Lecture Notes in Networks and Systems*. Vol. 1659. P. 343–354. [https://doi.org/10.1007/978-3-032-06832-3\\_29](https://doi.org/10.1007/978-3-032-06832-3_29)

11. Savvova O., Hozha M., Zaitseva I., Pylypenko O., Isichenko A. Synthesis and research of glass-crystalline materials for radioactive waste vitrification. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2025. Vol. 1499(1). 012065. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1499/1/012065>

12. AlMisned G., Elshami W., Issa S.A.M., Susoy G., Zakaly H.M.H., Algethami M., Rammah Y.S., Ene A., Al-Ghamdi S.A., Ibraheem A.A., Tekin H. O. Enhancement of Gamma-ray Shielding Properties in Cobalt-Doped Heavy Metal Borate Glasses: The Role of Lanthanum Oxide Reinforcement. *Materials*. 2021. Vol. 14 (24). 7703.  
<https://doi.org/10.3390/ma14247703>

## References (transliterated)

1. Onaizi A.M., Amran M., Tang W., Betoush N., Alhassan M., Rashid R.S.M., Fares Yasin M., Bayagoob K.H., Onaizi S.A. Radiation-shielding concrete: A review of materials, performance, and the impact of radiation on concrete properties. *Journal of Building Engineering*. 2024. Vol. 97. 110800.  
<https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2024.110800>

2. Kalita P., Parveen R., Ghosh S., Grover V., Kumar Mishra Y., Kumar Avasthi D. Progress in radiation tolerant materials: Current insights from the perspective of grain size and environmental temperature. *Journal of Alloys and Compounds*. 2025, Vol. 1012, 178330. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.178330>

3. Savvova O., Teliura N., Hozha M., Babich O., Smyrnova Yu., Lutsiuk I. Measures for immobilization of radioactive waste in the

structure of glass and glass-ceramics under martial law. *Ch&ChT*. 2025, Vol. 19 (2), pp. 297–306.  
<https://doi.org/10.23939/chcht19.02.297>

4. Helmy A. Kh., Salama E., Azooz M. A., Elbatal F. H., Ouis M. A., Elsayed E. Optical, structural, and gamma shielding characteristics of bismuth-doped lithium borosilicate glass composite. *Elshereafy Scientific Reports*. 2025, Vol. 15, 38106.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-025-23089-6>

5. Bonginkosi Vincent K. Gamma radiation shielding properties of (x)Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(0.5-x)ZnO-0.2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.3SiO<sub>2</sub> glass system. *Nukleonika*. 2024, Vol. 69 (1), pp. 23 – 29.  
<https://doi.org/10.2478/nuka-2024-0003>

6. More C.V., Sayyed M.I., Kumar A., P. P. Pawar, Maghrbi Y. Experimental study on borosilicate glasses: influence of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on gamma radiation shielding efficiency. *Radiation Physics and Chemistry*. 2025, Vol. 237, 112952.  
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2025.112952>

7. Al-Ghamdi H., Dong M., Sayyed M.I., Wang C., Almuqrin A.H., Almasoud F.I. The Vital Role of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glass System for Shielding Some Common Gamma Ray Radioactive Sources. *Materials (Basel)*. 2021, Vol. 14(17), 4776.  
<https://doi.org/10.3390/ma14174776>

8. Babeer A.M., Amin H.Y., Sayyed M.I., Mahmoud A.E., Sadeq M.S.. Composition influence of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the structural and radiation shielding features of CoO-Na<sub>2</sub>O-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass matrix. *Optical Materials*. 2024, Vol. 149, 115131.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115131>

9. Hordieiev Y., Zaichuk A. Impact of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substitution on the Structural, Thermal, and Radiation Shielding Properties of Sodium-Barium Borosilicate Glasses. *International Journal of Ceramic Engineering & Science*. 2025, Vol. 7, 70029.  
<https://doi.org/10.1002/ces2.70029>

10. Savvova O., Hozha M., Teliura N., Pylypenko O., Zaitseva I. Methodological Principles of Creating Glass Crystal Matrices for Radioactive Waste Immobilization. *Smart Technologies in Urban Engineering. STUE 2024. Lecture Notes in Networks and Systems*. 2024, Vol. 1659, pp. 343–354. [https://doi.org/10.1007/978-3-032-06832-3\\_29](https://doi.org/10.1007/978-3-032-06832-3_29)

11. Savvova O., Hozha M., Zaitseva I., Pylypenko O., Isichenko A. Synthesis and research of glass-crystalline materials for radioactive waste vitrification. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2025, Vol. 1499(1), 012065. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1499/1/012065>

12. AlMisned G., Elshami W., Issa S.A.M., Susoy G., Zakaly H.M.H., Algethami M., Rammah Y.S., Ene A., Al-Ghamdi S.A., Ibraheem A.A., Tekin H. O. Enhancement of Gamma-ray Shielding Properties in Cobalt-Doped Heavy Metal Borate Glasses: The Role of Lanthanum Oxide Reinforcement. *Materials*. 2021, Vol. 14 (24), 7703.  
<https://doi.org/10.3390/ma14247703>

## Відомості про авторів / About the Authors

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

**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](mailto:Maksym.Hozha@kname.edu.ua)

**Бабіч Олена Вікторівна (Babich Olena)** – кандидат технічних наук, старший дослідник, доцент кафедри хімії та інтегрованих технологій Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0821-1585>, e-mail: [lenysjababich@gmail.com](mailto:lenysjababich@gmail.com)

**Булавина Дар'я Андріївна (Bulavina Daria)** – магістр кафедри хімії та інтегрованих технологій, Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, м. Харків, Україна, ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-2956-2714>, e-mail: [Darya.Bulavina@kname.edu.ua](mailto:Darya.Bulavina@kname.edu.ua)

Дата надходження статті: 28.02.26 р.

Дата прийняття до друку: 10.04.26 р.

## ЗМІСТ

<i>Кірний В. Л., Юхименко М. П.</i> Методологія CFD-моделювання та алгоритм розрахунку горизонтальної секціонованої сушарки киплячого шару для дегідратації термолабільних кристалогідратів (на прикладі сульфату заліза).....	3
<i>Кривобок Р. В., Рябінін О. С., Лапузіна О.М.</i> Прогресивні технології 3D-друку алюмосилікатної кераміки для аерокосмічної та оборонної промисловості.....	12
<i>Сахненко М. Д., Желавська Ю. А., Єрмоленко І. Ю., Руднева С. І., Поспелов О. П.</i> Варіативність впливу іонних форм сплавотвірних компонентів на склад покриттів кобальт-ванадій.....	20
<i>Назаренко Б. І.</i> Аналіз надійності та порівняльна характеристика шпindelьних вузлів гвинтових вибійних двигунів з відкритою та маслонаповненою опорою.....	26
<i>Донченко М.І., Александров Д.Ю., Гринишин О.Б., Присяжний Ю.В.</i> Дослідження впливу додаткових компонентів при розробленні складу лігнін-бітумних герметизуючих матеріалів для дорожнього застосування.....	33
<i>Жаров С. Л., Квасов О. В., Кузін Д. К., Марченко В. В., Набока С. А.</i> Дослідження ефективності регенованого ацетонового розчинника для допоміжних лакофарбових покриттів з використанням процесу ECO PLUS 122.....	38
<i>Селіхов Ю. А., Горбунов К. О., Гапонова О. О., Литвиненко Є. І., Перемот К. В.</i> Ексергетичний розрахунок ефективності та надійності роботи хіміко-технологічної системи.....	48
<i>Карпець М. В., Грейда О. В.</i> Фізико-хімічні особливості процесу декарбонізації у виробництві портландцементу.....	55
<i>Галайко Б. Ю., Христич О. В.</i> Бетони для підземних конструкцій: сучасні тенденції формування властивостей та регіональні аспекти застосування (Харківщина).....	60
<i>Хоботова Е. Б., Даценко В. В.</i> Швидкість і якість травлення міді у хлоридних електролітах.....	70
<i>Римчук Д. В., Бахшійєв Ф. З., Рищенко І. М.</i> Дослідження триетаноламіну в якості деструктивної добавки до технологічної рідини гідравлічного розриву пласта.....	76
<i>Лігезін С. Л., Верещак В. О., Яценко Л. О., Федоренко О. Ю.</i> Гуманітарне розмінування: проблеми та шляхи вирішення.....	83
<i>Саввова О. В., Гожя М. М., Бабіч О. В., Булавіна Д. А.</i> Оцінка радіаційної стійкості склокристалічних матеріалів для іммобілізації радіоактивних відходів.....	93

## CONTENT

<i>Kirnyi V., Yukhymenko M.</i> CFD modeling methodology and calculation algorithm for a horizontal sectional fluidized bed dryer for dehydration of thermolabile crystal hydrates (a case study of ferrous sulfate).....	3
<i>Kryvobok R.V., Riabinin O.S., Lapuzina O.M.</i> Advanced 3D printing technologies of aluminosilicate ceramics for the aerospace and defense industries.....	12
<i>Sakhnenko M. D., Zhelavska Yu. A., Yermolenko I. Yu., Rudnyeva S. I., Pospelov O. P.</i> Ionic forms of alloy-forming components variable impact on the cobalt-vandium coating composition.....	20
<i>Nazarenko B. I.</i> Reliability analysis and comparative characteristics of spindle assemblies of screw piston engines with open and oil-filled bearings.....	26
<i>Donchenko M.I., Aleksandrov D.Y., Grynshyn O.B., Prysiazhnyi Yu.V.</i> Investigation of the effect of additional components in the development of lignin-bitumen crack sealing materials for road application.....	33
<i>Zharov S. L., Kvasov O. V., Kuzin D. K., Marchenko V. V., Naboka S. A.</i> Efficiency study of regenerated acetone solvent for auxiliary paint applications using the ECO PLUS 122 process.....	38
<i>Selikhov Yu. A., Gorbunov K.O., Gaponova O.O., Lytvynenko Ye. I., Peremot K.V.</i> Exergetic calculation of the efficiency and reliability of the operation of a chemical-technological system.....	48
<i>Karpets M. V., Greyda O.V.</i> Physico-chemical features of the decarbonization process in portland cement production.....	55
<i>Halaiko B. Yu., Khrystych O. V.</i> Concrete for underground structures: current trends in property formation and regional aspects of application (Kharkiv region).....	60
<i>Khobotova E. B., Datsenko V. V.</i> Rate and quality of copper etching in chloride electrolytes.....	70
<i>Rymchuk D. V., Bakhshiev F. Z., Ryshchenko I. M.</i> Investigation of triethanolamine as a breaker additive for hydraulic fracturing fluids.....	76
<i>Ligezin S. L., Vereshchak V. O., Yashchenko L. O., Fedorenko O. Yu.</i> Humanitarian demining: problems and solutions.....	83
<i>Savvova O.V., Gozha M.M., Babich O.V., Bulavina D.A.</i> Assessment of radiation resistance of glass crystalline materials for radioactive waste immobilization.....	93

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК НАЦІОНАЛЬНОГО ПОЛІТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ  
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ».

СЕРІЯ: ХІМІЯ, ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ТА ЕКОЛОГІЯ

Збірник наукових праць

№ 1(15)'2026

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](mailto:redaktor.cte.0821@gmail.com).

Підп. до друку 05.05.2026. Формат 60×80 1/8. Папір офсетний.  
Друк цифровий. Гарнітура Times. Умов. друк. арк. 8,5. Облік.-вид. арк. 12,24  
Тираж 100 прим. Зам. №79. Ціна договірна.

Друк ФОП Озеров Г.В.,  
м. Харків, вул. Університетська, 33, кв. 9  
Свідоцтво про державну реєстрацію  
№ 818604 від 02.03.2000 р.