

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(9)'2023**

Збірник наукових праць

Видання засноване у 1961 р.

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

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

**№ 1(9)'2023**

Collection of Scientific papers

The edition was founded in 1961

Харків  
НТУ «ХПІ», 2023

Kharkiv  
NTU “KhPI”, 2023

**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», 2023. – № 1(9) 2023. – 62 с. – ISSN 2079-0821(print) та ISSN 2708-5252(Online).

У збірнику представлені результати теоретичних та експериментальних досліджень в галузі органічної та неорганічної хімії, хімічної технології та інженерії з різних спеціалізацій, промислової біотехнології, екології, ресурсозбереження та захисту навколишнього середовища.

The collection presents the results of theoretical and experimental research in the field of organic and inorganic chemistry, chemical technology and engineering from different specializations, industrial biotechnology, ecology, resource saving and environmental protection.

Свідоцтво Міністерства юстиції України КВ №23780-13620Р від 14 лютого 2019 року.

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.

«Вісник національного технічного університету «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія» включений до зовнішніх інформаційних систем, у тому числі в наукометричну базу даних Index Copernicus (Польща), індексується пошуковими системами Google Scholar, Crossref; зареєстрований у світовому каталозі періодичних видань бази даних Ulrich's Periodicals Directory (New Jersey, USA).

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

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

**Founder** National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute".

**Редакційна колегія серії:**

*Відповідальний редактор:*

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

*Відповідальний секретар:*

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

*Члени редколегії:*

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

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

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

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

Вед' Валерій, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», Україна;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**Editorial staff:**

*Associate editor:*

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

*Executive secretary:*

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

*Editorial staff members:*

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

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

Biletsky Volodymyr, dr. tech. sc., prof., NTU "KhPI", Ukraine;

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

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

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

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

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

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

Miroshnichenko Denis, dr. tech. sc., NTU "KhPI", Ukraine;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Рекомендовано до друку Вченою Радою НТУ «ХПІ»  
Протокол № 4 від 05 травня 2023 р.

**В. Ф. МОЇСЄВ, Є. В. МАНОЙЛО, Ю. О. МАНОЙЛО, К. Ю. РЕПКО, О. О. ЖУГА, Д. В. ДАВИДОВ**

### **ГІДРАВЛІЧНИЙ ОПІР ТА БРИЗКОВІДНЕСЕННЯ У СТАБІЛІЗОВАНОМУ ТРИФАЗНОМУ ПІННОМУ ШАРІ**

Промислове впровадження способу стабілізації газорідного шару дозволяє значно розширити область застосування пінних апаратів і відкриває нові можливості для інтенсифікації технологічних процесів з одночасним створенням маловідходних технологій. У статті встановлені основні параметри, що впливають на гідродинаміку пінного апарату, розглянуті основні конструкції і режими роботи пінного апарату. Виявлено зв'язок гідродинамічних параметрів. Розглянуто гідродинамічні закономірності шару піни. Зазначені фактори впливають на процес масообміну, як в газовій, так і в рідкій фазах. Проведений аналіз ряду досліджень показав, що перспективним напрямком інтенсифікації процесу масообміну є розробка апаратів з трифазним псевдозрідженим шаром зрошуваної насадки складних форм з сітчастими матеріалами. Була розроблена нова конструкція стабілізатора з великим вільним об'ємом і сферичні рухомі насадки. Перевагою запропонованої конструкції нерегулярної насадки є перехід до режиму роботи зі структурованою піною при відносно низьких швидкостях газу, а також розвинена поверхня контакту фаз. Після експериментальних досліджень гідродинамічних характеристик комбінованого контактного елемента були отримані експериментальні дані по гідродинамічному опору і експериментальні показники бризковіднесення для контактної ступені з комбінованими контактними елементами. В результаті досліджень було встановлено, що при використанні стабілізаторів шару піни знижується бризковіднесення на ступені контакту, що призводить до більш стабільної роботи пристрою. Наведено емпіричне рівняння для визначення значення бризковіднесення. Зазначено, що механізм переходу сопла в режим підвищеного псевдозрідження буде істотно відрізнятися від звичайних балістичних сопел. Дослідження масообміну в абсорбері з псевдозрідженим шаром зрошуваної форсунки ускладнюється тим, що поверхня контакту між фазами може значно варіюватися в залежності від гідродинамічних умов, зокрема, від швидкості газу і щільності зрошення.

**Ключові слова:** гідродинаміка; стабілізація; шар піни; дірчаста тарілка; турбулізація; рухома насадка; зниження бризко віднесення; викиди промислових газів; процес очищення; інтенсивний апарат

**V. F. MOISEEV, E. V. MANOILLO, Y. O. MANOILLO, K. Y. REPKO, O. O. ZHUHA, D. V. DAVYDOV**

### **HYDRAULIC RESISTANCE AND SPRAY REMOVAL IN STABILIZED THREE-PHASE FOAM LAYER**

Industrial implementation of the stabilization method of the gas-liquid layer can significantly expand the field of use of foaming apparatus and opens up new opportunities for intensifying technological processes with the simultaneous creation of low-waste technologies. The article establishes the basic parameters influencing the hydrodynamics of foam apparatus, considers the basic constructions and operating modes of foam apparatus. The connection of hydrodynamic parameters is revealed. The hydrodynamic laws of the foam layer are considered. The indicated factors affecting the process of mass transfer, both in the gas and in the liquid phases. The conducted analysis of a number of studies showed that the perspective direction of intensification of the mass transfer process is the development of apparatuses with a three-phase fluidized bed of an irrigated nozzle of complex forms with mesh materials. A new design of the stabilizer with a large free volume and a spherical movable nozzle was developed. The advantage of the proposed design is the transition to a structured foam mode of operation at relatively low gas speeds, as well as a developed phase contact surface. After experimental studies of the hydrodynamic characteristics of the combined contact element, experimental data on hydrodynamic resistance and experimental indicators of spray attribution for a contact stage with combined contact elements were obtained. As a result of research, it was found that when using foam layer stabilizers, the spray ratio at the contact stage is reduced, which leads to more stable operation of the device. Empirical equation for determining the value of the spray attribution is given. It is indicated that the mechanism of transition of the nozzle to the mode of advanced fluidization will be significantly different from conventional ballistic nozzles. The study of mass transfer in an absorber with a fluidized bed of an irrigated nozzle is complicated by the fact that the contact surface between phases can vary considerably depending on the hydrodynamic conditions, in particular, on the speed of gas and irrigation density.

**Keywords:** hydrodynamics; stabilization; foam layer; hole plate; turbulization; movable nozzle; spray removal reducing; industrial gas emissions; cleaning process; intensive apparatus

**В. Ф. МОЙСЄВ, Е. В. МАНОЙЛО, Ю. А. МАНОЙЛО, К. Ю. РЕПКО, О. А. ЖУГА, Д. В. ДАВИДОВ**

### **ГИДРАВЛИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ И БРЫЗГОУНОС В СТАБИЛИЗИРОВАННОМ ТРЕХФАЗНОМ ПЕННОМ СЛОЕ**

Промышленное внедрение способа стабилизации газожидкостного слоя позволяет значительно расширить область применения пенных аппаратов и открывает новые возможности для интенсификации технологических процессов с одновременным созданием малоотходных технологий. В статье установлены основные параметры, влияющие на гидродинамику пенного аппарата, рассмотрены основные конструкции и режимы работы пенного аппарата. Показана связь гидродинамических параметров. Рассмотрены гидродинамические закономерности слоя пены. Указанные факторы влияют на процесс массообмена, как в газовой, так и в жидкой фазах. Проведенный анализ ряда исследований показал, что перспективным направлением интенсификации процесса массообмена является разработка аппаратов с трехфазным псевдооживленным слоем орошаемой насадки сложных форм с сетчатыми материалами. Была разработана новая конструкция стабилизатора с большим свободным объемом и сферическими подвижными соплом. Преимуществом предлагаемой конструкции является переход к режиму работы со структурированной пеной при относительно низких скоростях газа, а также развитая поверхность контакта фаз. После экспериментальных исследований гидродинамических характеристик комбинированного контактного элемента были получены экспериментальные данные по гидродинамическому сопротивлению и экспериментальные показатели брызгоуноса для контактной ступени с комбинированными контактными элементами. В результате исследований было установлено, что при использовании стабилизаторов пены снижается брызгоунос на ступени контакта, что приводит к более стабильной работе устройства. Приведено эмпирическое уравнение для определения значения брызгоуноса. Указано, что механизм перехода насадки в режим псевдооживления существенно отличается от обычных шаровых насадок. Исследование массообмена в абсорбере с псевдооживленным слоем орошаемой насадки осложняется тем, что поверхность контакта между фазами может значительно варьироваться в зависимости от гидродинамических условий, в частности, от скорости газа и плотности орошения.

**Ключевые слова:** гидродинамика; стабилизация; слой пены; дырчатая тарелка; турбулизация подвижная насадка; снижение брызгоуноса, выбросы промышленных газов; процесс очистки; интенсивный аппарат

© В. Ф. Моїсєв, Є. В. Манойло, Ю. О. Манойло, К. Ю. Репко, О. О. Жуга, Д. В. Давидов, 2023

**Вступ.** В сучасних умовах значного антропогенного впливу на навколишнє середовище на часі пошук найбільш ефективних і економічних методів очищення промислових викидів. Методи очищення і апаратура, що розробляються повинні враховувати можливість роботи в широкому діапазоні робочих умов. Для зниження енерговитрат в системах уловлювання шкідливих і токсичних речовин необхідно забезпечувати зниження гідравлічного опору при збереженні високої ефективності очищення газових потоків.

З огляду на суперечливі вимоги до обладнання і незважаючи на велику кількість вже наявних апаратів для проведення масообмінних процесів, розробка нового високоінтенсивного та ефективного обладнання становить значний інтерес для природоохоронних технологій в багатьох галузях промисловості.

Поширеним методом очищення газових потоків є абсорбційні методи поглинання шкідливих компонентів з відведених промислових газів. При цьому або відбувається процес фізичної абсорбції, або абсорбент вступає в хімічну взаємодію з компонентом, який абсорбується. А способом інтенсифікації зазначених процесів є їх проведення у стабілізованому пінному шарі.

**Сучасний стан проблеми.** Режим спінування і пристрої для спінування "класичного" типу описані в роботах [1-2]. Завдяки своєму високому ККД, високій питомій продуктивності, хорошим експлуатаційним якостям при їх застосуванні вони дозволяють удосконалити стадії очищення газу в технологічних і санітарних цілях, підвищити ККД і підвищити надійність газоочисного обладнання [3-4].

Одним з перспективних напрямків інтенсифікації процесу масообміну є розробка апаратів з використанням стабілізованого пінного режиму взаємодії газорідних потоків у тому числі із наявністю рухомих насадочних тіл.

Досліджені раніше апарати з пінним шаром [5-6] використовувалися переважно в технологічних циклах при значних питомих навантаженнях по газу і рідині, що призводило до високих енерговитрат. У той же час в системах очищення промислових газів від шкідливих компонентів, присутніх, як правило, в низьких концентраціях, необхідно забезпечити високий ступінь очищення газу при мінімальних витратах по рідині та із невисоким бризко віднесенням [7-9].

**Методика дослідження.** Була розроблена нова конструкція стабілізатора із великим вільним обсягом та шароподібні насадки. Перевагою запропонованої конструкції є перехід у структурований пінний режим роботи при порівняно низьких швидкостях газу, а також розвинена поверхня контакту фаз. Чарункова структура, з якої виготовлено стабілізатор та насадка, дозволяє досягти підвищених значень коефіцієнтів масопередачі за рахунок ефекту утворення плівки в осередках малого розміру. Конструкція має високу

порозність і відносно низький гідравлічний опір. Залежно від підбору матеріалу конструкція може мати різну змочуваність. Нові конструкції прості і мають порівняно низьку вартість, що дозволяє їх ефективно застосовувати в процесах очищення газів, що відходять у різних виробництвах, в градирнях систем оборотного водопостачання, в ряді інших процесів тепло- та масообміну у тому числі шляхом модернізації вже діючих установок.

Комбінований контактний блок складається із провальної тарілки та одного чи двох контактних елементів, що виступають у якості стабілізаторів, та розташованої всередині блоку зваженої шароподібної насадки.

Для проведення досліджень гідродинамічних параметрів були обрані контактні елементи - стабілізатори, які представляють собою пакети або блоки, набрані зі сталевих плоских і гофрованих під кутом 30, 45, 60, 90 ° листів металевої сітки.

Барботажний шар утворюється на дірчастих провальних тарілках на яких розташовано зважену насадку. Особливості конструкції і режими роботи дозволяють системі самоочищатися від можливих дисперсних включень і працювати тривалий час без зупинок на прочищення.

У роботі були досліджені гідравлічний опір запропонованої конструкції та показники бризко віднесення.

Принципова схема експериментальної установки для вивчення гідродинаміки зображена на рис. 1. Комбінований лабораторний апарат виконаний шляхом з'єднання трьох царг з внутрішнім діаметром 240 мм, виготовлених з нержавіючої сталі, з оглядовими вікнами з органічного скла. Експериментальна установка складається з наступних основних елементів: вертикального колонного апарату із комбінованими контактними блоками, вентилятора з газоходом, водопідводної, водорозподільної і водозбірної систем.

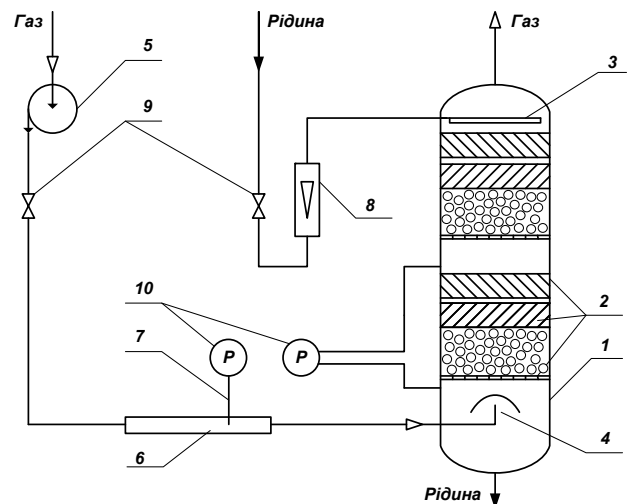


Рис. 1 – Схема лабораторної установки для дослідження

гідралічного опору комбінованого контактної елементу. 1 – колона; 2 – блок комбінованого контактної елементу із стабілізованим трифазним пінним шаром; 3 – розподільник рідини; 4 – розподільник газу; 5 – газодувка; 6 – вимірювальна труба; 7 – трубка Піто; 8 – ротаметр; 9 – вентилі; 10 – дифманометри.

Комбінований контактний блок із зваженою шароподібною насадкою, встановлюється в середній робочій секції колони, у верхній секції колони розміщуються сепаратор і водорозподільна система, а нижня секція призначена для входу повітряного потоку через розташовані в ній вікна для підводу повітря і для збору води.

У колоні організовано протитечійний рух фаз. Повітря від вентилятора по газоходу подається в нижню частину апарату. Далі воно проходить через сітчастий розподільник, в результаті чого досягається рівномірний профіль швидкості на вході в контактний блок. В той же час рідка фаза з напірної ємності подається на зрошення в колону.

Для рівномірного початкового розподілу рідкої фази по перерізу апарату зверху встановлений розподільник. Проходячи через апарат, рідина розподіляється по поверхні контактних елементів, а газова фаза займає весь вільний обсяг апарату. Далі рідина надходить в накопичувальну ємність, а повітря викидається в атмосферу. В колону встановлювали по три комбінованих контактних блоки. Робочим є середній блок. Для вимірювання перепадів тиску використовували відбірники, які поміщали всередину колони та за допомогою гумових шлангів з'єднували з диференціальним мікроманометром через штуцери, передбачені в колоні для цих цілей.

Для визначення перепаду тиску над і під блоком були встановлені датчики тиску, що представляють собою трубки Піто-Прантля, які дозволяють фіксувати зміну динамічного впливу висхідного газового потоку в залежності від його витрати, витрати рідкої фази і геометрії складових контактної елементу. Датчики тиску з'єднані з диференціальним манометром, з якого знімаються показання перепаду тиску в шарі контактної блоку.

Робочим середовищем в експериментах виступало повітря. Випробування проводилися для декількох модифікацій комбінованих контактних блоків, які відрізнялися один від одного наявністю одного або двох стабілізаторів, встановлених на відстані від провальної тарілки, а також із відстанню між стабілізаторами. Для вимірювання гідралічного опору зрошувачого елементу в колону насосом подавалася вода, витрати якої регулювався краном і встановлювалися за показаннями ротаметра; за допомогою зрошувача вода рівномірно розподілялася по перетину колони. Потім включалася подача повітря, і гідралічний опір зрошувачого контактної елементу вимірювали аналогічно гідралічному опору сухого контактної елементу.

Бризковіднесення з контактних елементів є однією із важливих гідродинамічних характеристик масообмінних колон, які призначені для обробки

парогазових та рідинних потоків. Воно в значній мірі визначає верхні граничні навантаження, розподіл сил міжфазного масо- і теплопереносу в колоні та її гідралічний опір. На сьогодні використовують два методи. Для вимірювання бризковіднесення використовували уловлювач, який сепарує винесені краплини рідини із потоку. Дослідження міжтарільчатого бризковіднесення проводилося на гідродинамічному стенді, який був модернізований після проведення гідродинамічних досліджень. Було залишено один комбінований контактний блок для дослідження.

Бризковіднесення заміряли ваговим методом за допомогою волокнистого сепаратора з войлоку, який перебиває газохід на виході з апарату. Після пуску газу і утворення в апараті барботажного шару (через 3-10 секунд після пуску газу) висушений і зважений войлочний сепаратор встановлювали в газоході у верхній частині апарату, і відсікали час початку досліду. Таким чином, весь газовий потік проходив крізь сепаратор, а бризки, які містяться в газі уловлювалися.

Тривалість досліду становила від 60-120 секунд залежно від навантаження по газу. Після дослідів волокнистий сепаратор виймали з газоходу, повторно зважували і по зміні його маси за час проведення досліду обчислювали витрати рідини, що виносилася газовою фазою. Зважування вологого сепаратора проводилося на електронних вагах. Досліди по виміру бризковіднесення проводили в тому ж діапазоні зміни навантажень по газу і рідини що і досліди по визначенню інших гідродинамічних характеристик комбінованого апарату.

**Результати дослідження.** На гідродинамічні характеристики комбінованого контактної елементу впливають швидкість газу в повному перерізі апарату, щільність зрошення та вільний перетин контактної ступені, який залежить в основному від вільного перетину дірчастої тарілки.

Тому можна записати для системи повітря-вода загальну залежність:

$$\Delta P = f(W_g, L_0, S_0, d_e) \quad (1)$$

Гідралічний опір контактної елементу та газорідного шару що створюється залежить від режимних параметрів, зокрема від діаметру тарілок, вільного перетину, масових витрат газу та рідини. Загальний вигляд рівняння для визначення гідралічного опору контактної ступені із шаром піни приведено у вигляді [7]:

$$\Delta P = P_c + P_w + P_\sigma \quad (2)$$

де,  $P_c = \zeta \frac{W_g^2 \rho_g}{2S_0}$  – опір сухого контактної елементу;

елементу;

$$P_w = g \rho_p \frac{W_g^k L_0}{S_0^m d_e^m} \text{ – опір пінного шару в контактному}$$

елементі;

$$P_\sigma = \frac{4\sigma}{1,3d_o + 0,06d_o^2} \text{ – опір, який виникає в}$$



результаті дії сил поверхневого натягу.

На рис. 2 представлена залежність гідравлічного опору сухого контактної елементу від швидкості газу у вільному перетині колони при використанні дірчастих тарілок різного вільного перетину. З рис. 2 видно, що із зростанням швидкості газу зростає гідравлічний опір, і чим менше площа вільного перетину та діаметр отвору тарілки - тим опір більший.

По гідравлічному опору пінного шару судять не тільки про затрачену енергію на процес, але і про інтенсивність процесу в цілому, оскільки висота піни і її гідродинамічний опір взаємопов'язані.

В результаті обробки даних було отримано емпіричне рівняння для визначення середнього гідравлічного опору контактної елементу:

$$\Delta P = 6,8W_2^{1,5} L_0^{0,3} d_o^{0,7} S_0^{-3} \quad (3)$$

Величина середнього значення  $\Delta P$ , що розрахована за формулою (3) відрізняється від експериментальних значень не більше ніж 15%.

Аналізуючи формулу (3) можна стверджувати, що на  $\Delta P$  найбільше впливають швидкість газу в повному перетині апарату та вільний перетин, що підтверджується залежностями на рис. 3 та рис. 4.

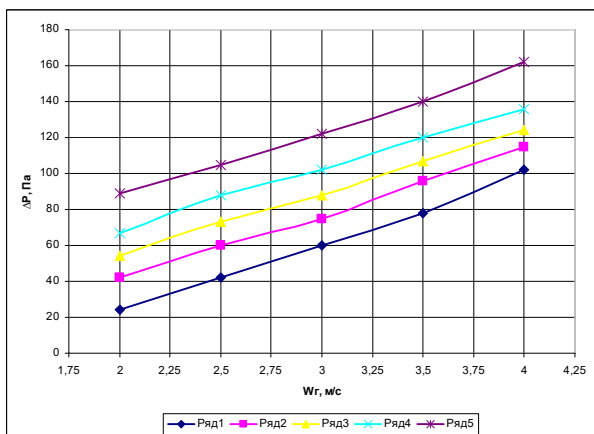


Рис. 2 – Залежність гідравлічного опору сухого контактної елементу від швидкості газу.

1 –  $S_0 = 0,38 \text{ м}^2/\text{м}^2$ ,  $d_o = 0,02 \text{ м}$ ; 2 –  $S_0 = 0,244 \text{ м}^2/\text{м}^2$ ,  $d_o = 0,016 \text{ м}$ ; 3 –  $S_0 = 0,217 \text{ м}^2/\text{м}^2$ ,  $d_o = 0,015 \text{ м}$ ; 4 –  $S_0 = 0,137 \text{ м}^2/\text{м}^2$ ,  $d_o = 0,012 \text{ м}$ ; 5 –  $S_0 = 0,095 \text{ м}^2/\text{м}^2$ ,  $d_o = 0,01 \text{ м}$

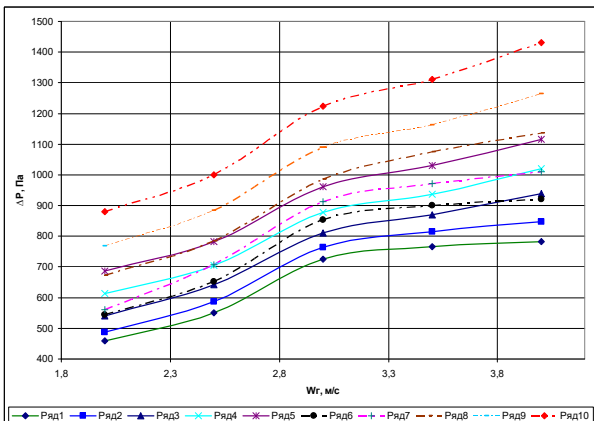


Рис. 3 – Залежність гідравлічного опору контактної елементу від швидкості газу та діаметру отворів провальної тарілки. 1 – 5:  $L_0 = 5 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$ ; 1 –  $d_o = 0,02 \text{ м}$ ; 2 –  $d_o = 0,016 \text{ м}$ ; 3 –  $d_o = 0,015 \text{ м}$ ; 4 –  $d_o = 0,012 \text{ м}$ ; 5 –  $d_o = 0,01 \text{ м}$ ; 6 – 10:  $L_0 = 10 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$ ; 6 –  $d_o = 0,02 \text{ м}$ ; 7 –  $d_o = 0,016 \text{ м}$ ; 8 –  $d_o = 0,015 \text{ м}$ ; 9 –  $d_o = 0,012 \text{ м}$ ; 10 –  $d_o = 0,01 \text{ м}$

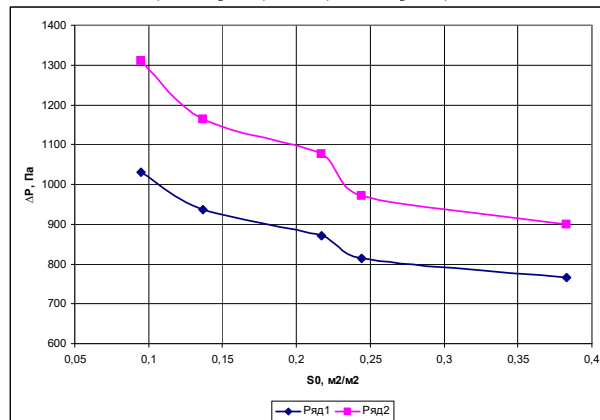


Рис. 4 – Залежність гідравлічного опору від вільного перетину контактної ступені:  $W_r = 3,5 \text{ м/с}$ ;  $d_o = 0,04 \text{ м}$ ,  $L_0$ : 1 –  $5 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$ ; 2 –  $10 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$

Так видно, що із зростанням швидкості газу зростає гідравлічний опір контактної елементу. Це зумовлено тим, що при зростанні швидкості газу зростає висота газорідного шару при достатньому рівні зрошення, що призводить до пропорційного росту опору. Зворотну залежність мають гідравлічний опір та вільний переріз контактної елементу – із зростанням вільного перетину – зменшується гідродинамічний опір, оскільки зменшується висота піни та утримуюча здатність контактної ступені, а при низьких швидкостях газу, зростає провал рідини на нижній ступені контакту. Ці результати підтверджуються дослідженнями [10-12].

### Бризковіднесення в комбінованому контактному елементі

Однією з важливих характеристик колонних апаратів є бризковіднесення. Під час досліджень при швидкостях газу від 2,5 – 4 м/с спостерігалися режими високотурбулізованої газорідної системи та було наявне явище бризковіднесення.

Досліди з бризковіднесення проводилось у залежності від ряду впливаючих на газорідний пінний шар параметрів. До них належать  $W_2, L_0, S_0, d_o$  швидкість газу, навантаження по рідині, вільний перетин контактної ступені, та діаметр отворів дірчастої тарілки.

На рис 5 можна побачити, що чим більші отвори в тарілці тим більше значення бризковіднесення. Цей факт пояснюється тим, що при збільшенні діаметра отворів відбувається збільшення кінетичної сили, яка утворює газові вихори більших розмірів. У результаті зростає кінетична енергія пінного шару та відбувається відрив крапель, які у повному обсязі не стримує навіть подвійна стабілізація пінного шару, хоча це значно знижує бризковіднесення у порівнянні із роботою дірчастої тарілки без стабілізації пінного

шару.

Помітний вплив на бризковіднесення має швидкість газу у вільному перетині (рис 6). При збільшенні швидкості газу до 3,5 м/с верхній шар піни під дією кінетичної енергії газу починає руйнуватися.

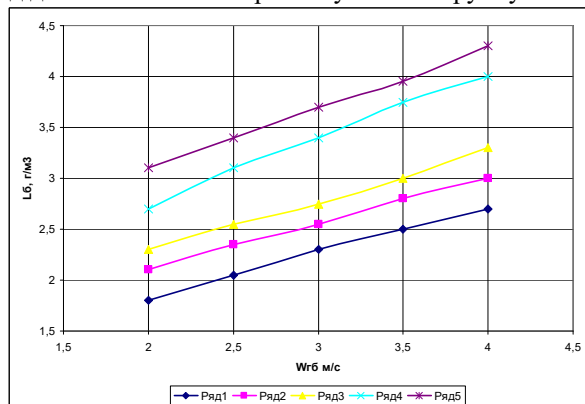


Рис. 5 – Залежність питомого бризко-віднесення від площі вільного перетину та швидкості газу:  $L_0 = 5 \text{ м}^3/\text{м}^2\cdot\text{год}$ , контактний елемент із двома стабілізаторами без зазору: 1 –  $S_0 = 0,095 \text{ м}^2/\text{м}^2$ ; 2 –  $S_0 = 0,137 \text{ м}^2/\text{м}^2$ ; 3 –  $S_0 = 0,217 \text{ м}^2/\text{м}^2$ ; 4 –  $S_0 = 0,244 \text{ м}^2/\text{м}^2$ ; 5 –  $S_0 = 0,383 \text{ м}^2/\text{м}^2$

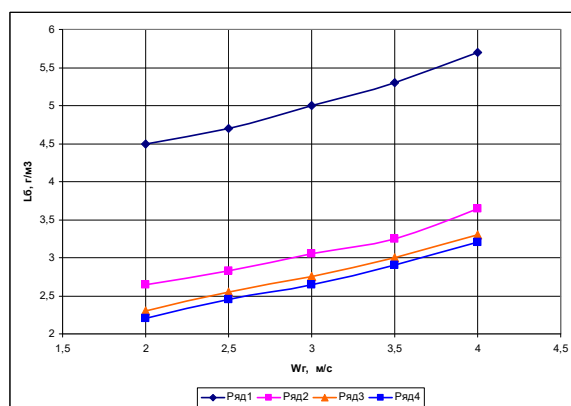


Рис. 6 – Залежність питомого бризковіднесення від швидкості газу:  $L_0 = 5 \text{ м}^3/\text{м}^2\cdot\text{год}$ ,  $S_0 = 0,217 \text{ м}^2/\text{м}^2$ ,  $d_0 = 0,015 \text{ м}$ ; 1 – без стабілізаторів; 2 – із застосуванням 1 стабілізатора; 3 – із застосуванням 2 стабілізаторів; 4 – із застосуванням 2 стабілізаторів із зазором 0,01 м

Кількісна величина бризковіднесення на дрібно дірчастих тарілках описується таким емпіричним рівнянням,  $\text{г}/\text{м}^3$ :

$$L_6 = 0,36W_2^{2,25}d_0^{0,36}S_0^{-0,18} \quad (4)$$

Величина бризковіднесення на крупно дірчастих тарілках з використанням двох стабілізаторів описується рівнянням виду,  $\text{г}/\text{м}^3$ ,

$$L_{6(2)} = 2,1W_2^{1,65}d_0^{0,45}S_0^{-0,20} \quad (5)$$

При встановленні другого стабілізатора (рис.6) у верхній частині пінного шару спостерігалось значне скорочення бризків, оскільки газорідинний потік має додаткове скручування та спрямування газу і рідини під кутом до стінки апарату. Також було відмічено незначне зменшення величини бризковіднесення при збільшенні щільності зрошення рис. 7.

Отже, проаналізувавши рівняння 4 та 5, можна

зробити висновок, що найбільший вплив на бризковіднесення має швидкість газу у вільному перетині, навіть при використанні подвійної стабілізації пінного шару. Похибка при розрахунках за рівняннями 4-5 складає  $\pm 10\%$ .

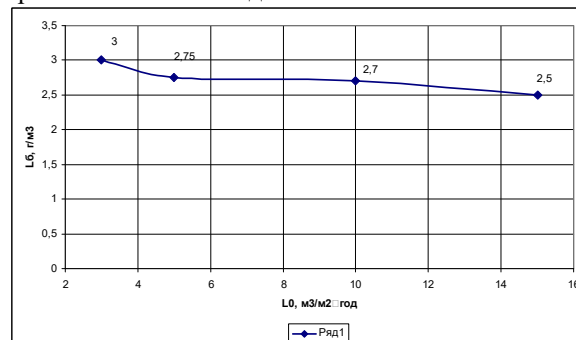


Рис. 7 – Залежність бризковіднесення від щільності зрошення:  $W_f = 3 \text{ м}/\text{с}$ ;  $S_0 = 0,217 \text{ м}^2/\text{м}^2$ ,  $d_0 = 0,015 \text{ м}$

При проведенні експериментальних досліджень гідродинамічних характеристик роботи комбінованого контактного елемента були отримані експериментальні дані з гідродинамічного опору та експериментальні показники бризко віднесення для контактної ступені з комбінованими контактними елементами.

В результаті досліджень встановили що при застосуванні стабілізаторів пінного шару бризковіднесення на контактній ступені скорочується, що призводить до більш стабільної та рівномірної роботи апарату. Приведені емпіричні залежності для визначення величини бризко віднесення.

Таким чином, для подальшої інтенсифікації абсорбційних апаратів можливо використання запропонованої конструкції зваженої насадки у режимі трифазного пінного шару. Раніше було висловлено припущення про перспективність використання сітчастих матеріалів для виготовлення насадкових тіл, то слід підкреслити особливості роботи апаратів з подібними контактними пристроями [13]. В апаратах з кульовими насадками газ проходить між каналами, утвореними насадочними тілами, а рідина у вигляді плівок і крапель стікає по поверхні куль. У випадку з сітчастою насадкою взаємодія газу з рідиною відбувається не тільки на поверхні насадки, але і всередині її обсягу. Тому механізм переходу насадки в режим розвиненого псевдозрідження істотно відрізняється від звичайних кульових насадок [14].

Наведені рівняння мають емпіричний характер, що визначає можливість їх застосування тільки для умов дослідів, на прикладі яких вони виведені. Тому розрахунок і проектування апаратів з пінним шаром та з псевдозрідженою насадкою проводиться поки тільки на основі експериментальних даних [15-17], отриманих на обмеженій кількості взаємодіючих систем.

**Висновки.** Перспективним напрямом інтенсифікації процесів абсорбції/десорбції є

розробка апаратів з трифазним стабілізованим псевдозрідженим шаром зрошуваної насадки із сітчастих матеріалів. Для систем очищення газів від газоподібних компонентів необхідно забезпечити малі навантаження по рідині при збереженні високого ступеня очищення. Цього можна досягти шляхом використання провальної тарілки з невеликим або середнім вільним перетином і нової розробленої шароподібної насадки та стабілізатору, коли апарат працює у розвиненому пінному режимі із стабілізацією.

Аналіз ряду досліджень [2, 5, 7, 9] показує, що перспективним напрямком інтенсифікації процесу масообміну є розробка апаратів з трифазним псевдозрідженим шаром зрошуваної насадки складних форм із сітчастих матеріалів. Для систем очищення газів від газоподібних компонентів необхідно забезпечити малі навантаження по рідині при збереженні високого ступеня очищення. Цього можна досягти шляхом використання провальної тарілки з невеликим вільним перетином і нової розробленої насадки.

Збільшення кількості різноманітних і складних за складом викидів в атмосферу, що супроводжує зростання ряду галузей промисловості, викликає потребу в ефективних і надійних в експлуатації газоочисних установках.

Інтенсифікація пінних апаратів стала можливою завдяки застосуванню нових конструкцій зі стабілізатором пінного шару. На решітках зі стабілізатором не виникає хвильовий режим, завдяки чому швидкість газу в повному перерізі апарата може бути збільшена більш ніж у два рази і сягати 5 м/с. Усунення коливаль пінного шару призводить до значного збільшення висоти піни і вихідного шару рідини, а ступінь уловлювання погано розчинних газів зростає в усьому діапазоні досліджених швидкостей газу.

Значно розширюються діапазон стійкої роботи апаратів при змінах навантажень по газу і рідині. Це має вирішальне значення для надійної та ефективної роботи газоочисних систем технологічних ліній з перемінним навантаженням по потужності.

Таким чином, промислова реалізація методу стабілізації газорідного трифазного шару дозволяє значно розширити сферу застосування пінних апаратів і відкриває нові можливості з інтенсифікації технологічних процесів із незначною реконструкцією діючого обладнання технологічних установок. При цьому можливе одночасне створення маловідходних технологій.

#### Список літератури

1. N. Pavlenko, N. I. Pecherkin, V. E. Zhukov, G. Meski, and P. Houghton, "Overview of methods to control the liquid distribution in distillation columns with structured packing: Improving separation efficiency," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 132, p. 110092, Oct. 2020.
2. J. Zbytovsky, T. Sommer, M. Zapletal, and J. Trejbal, "Comparison of various column packing materials efficiency for hydrocarbons and aqueous mixtures." *Chemical and biochemical engineering quarterly*, vol. 33, no. 2, pp. 183-190, 2019.
3. D. C. Perry. Gas absorption and reaction in a wet pneumatic foam//D. C. Perry, P. Stevenson//*Chemical Engineering Science*. – 2015. – Volume 126. – P. 177-185 – <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.11.037>
4. S. Wang, S. Wang, B. Wu, Y. Lu, K. Zhang, H. Chen, "Effect of packing structure on anisotropic effective thermal conductivity of thin ceramic pebble bed", *Nuclear Engineering and Technology*, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.net.2021.01.013>
5. R. Clavier, N. Chikhi, F. Fichot, M. Quintard, "Modeling of inertial multi-phase flows through high permeability porous media: friction closure laws," *Int. J. Multiphas. Flow* 91 pp. 243-261., 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2017.02.003>.
6. M. Fourati, V. Roig, and L. Raynal, "Experimental study of liquid spreading in structured packings," *Chemical Engineering Science*, vol. 80, pp. 1–15, Oct. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.05.031>
7. Кузнецов П.В., Структурные параметры пенного слоя на мелкодырчатых противоточных решетках со стабилизатором /Кузнецов П.В. // *Східно-європейський журнал передових технологій*. – Харків: Технологічний центр, 2004. – № 4(10) – С. 84-88
8. O. K. Rahmonov. Study of the process of deposition of fine particles in the apparatus with a movable nozzle / *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*, 2017, №2. <https://doi.org/10.20534/AJT-17-11.12-78-81>
9. Moiseev, V., Manoilo, E., Ponomaryova, N., Repko, K., Davydov, D. Methodology of calculation of construction and hydrodynamic parameters of a foam layer apparatus for mass-transfer processes. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2018, 16 (1292), 165-176, <https://doi.org/10.20998/2413-4295.2018.16.25>.
10. Arakelyan V. B., Danko V. P., Grigoryan R. P. Influence of the external noise intensity on the kinetics of ligands binding to receptors. Influence of the external noise intensity on the kinetics of ligands binding to receptors. *Journal of Contemporary Physics*. 2017, Vol. 52, no. 1. <https://doi.org/10.3103/S106833721701011X>
11. Shestova T. D., Markvart A. S., Lozovsky T. L., Zhelezny V. P. Cubical equations of state for predicting the phase equilibria of poorly studied substances. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2013, Vol. 87, No. 6, P. 883. <https://doi.org/10.1134/S0036024413060253>
12. Valueva E. P., Purdin M. S. Hydrodynamics and heat exchange of the pulsing laminar stream in channels. *Теплоенергетика*. 2015, No. 9, P. 24. DOI:10.1134/S0040601515090116
13. Moiseev V., Liaposhchenko O., Manoilo E., Khukhryansky O. Demianenko M. Hydrodynamic Parameters of a Combined Contact Device. *Lecture Notes in Mechanical Engineering*. — Springer, 2021. — P.257-267. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-77823-1\\_26](https://doi.org/10.1007/978-3-030-77823-1_26)
14. Vitcovskaya R.F., Zibina N.F. Polymeric contact equipment made of volumetric textile structures for heatmass-transfer apparatus/Bulletin of Saint Petersburg State University of Technologies and Design – 1998. – №2. – С. 120-127.
15. Makoto Kunii, Kenji Kuroda, Kazuaki Yamagiwa, Akira Ohkawa. Performance Characteristics of Nozzle Foam-breakers Fitted to Tower Aerator / *Journal of chemical engineering of Japan* № 27(1), 1994, P. 129-132. <https://doi.org/10.1252/jcej.27.129>
16. Jiasen Song, Caroline Hyndman, Rajesh K. Jakher, Kelly Hamilton. Fundamentals of Hydrodynamics and Mass Transfer in a Three-Phase Fluidized Bed System /*Chemical Engineering Science* 54(21), 1999, P. 4967-4973. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00219-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00219-5)
17. Jiasen Song, Caroline Hyndman, Apostolos Kantzas. Effect of Particle Tethering and Scale-up on Solid-Liquid Mass Transfer in Three-Phase Fluidized Beds of Light Particles /*The Canadian Journal of Chemical Engineering* №79(4), 2001, P. 557-563. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450790413>

#### References (transliterated)

1. N. Pavlenko, N. I. Pecherkin, V. E. Zhukov, G. Meski, and P. Houghton, "Overview of methods to control the liquid distribution



- in distillation columns with structured packing: Improving separation efficiency,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 132, p. 110092, Oct. 2020.
2. J. Zbytovsky, T. Sommer, M. Zapletal, and J. Trejbal, "Comparison of various column packing materials efficiency for hydrocarbons and aqueous mixtures." *Chemical and biochemical engineering quarterly*, vol. 33, no. 2, pp. 183-190, 2019.
  3. D. C. Perry. Gas absorption and reaction in a wet pneumatic foam//D. C. Perry. P. Stevenson.//*Chemical Engineering Science*. – 2015. – Volume 126. – P. 177-185 – <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.11.037>
  4. S. Wang, S. Wang, B. Wu, Y. Lu, K. Zhang, H. Chen, "Effect of packing structure on anisotropic effective thermal conductivity of thin ceramic pebble bed", *Nuclear Engineering and Technology*, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.net.2021.01.013>
  5. R. Clavier, N. Chikhi, F. Fichot, M. Quintard, "Modeling of inertial multi-phase flows through high permeability porous media: friction closure laws," *Int. J. Multiphas. Flow* 91 pp. 243-261., 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2017.02.003>.
  6. M. Fourati, V. Roig, and L. Raynal, "Experimental study of liquid spreading in structured packings," *Chemical Engineering Science*, vol. 80, pp. 1-15, Oct. 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.05.031>
  7. Kuznecov P. V., *Strukturnye parametry pennogo sloya na melkodyrchatyh protivotochnyh reshetkah so stabilizatorom //Skh-dno evropejskije zhurnal peredovihe tekhnologiy. – Harkviv: Tekhnologichnij centr, 2004. – №4(10) – s. 84-88*
  8. O. K. Rahmonov. Study of the process of deposition of fine particles in the apparatus with a movable nozzle / *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*, 2017, №2. <https://doi.org/10.20534/AJT-17-11.12-78-81>
  9. Moiseev, V., Manoilo, E., Ponomaryova, N., Repko, K., Davydov, D. Methodology of calculation of construction and hydrodynamic parameters of a foam layer apparatus for mass-transfer processes. *Bulletin of NTU "KhPI". Series: New solutions in modern technologies. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2018, 16 (1292), 165-176, <https://doi.org/10.20998/2413-4295.2018.16.25>.*
  10. Arakelyan V. B., Danko V. P., Grigoryan R. P. Influence of the external noise intensity on the kinetics of ligands binding to receptors. Influence of the external noise intensity on the kinetics of ligands binding to receptors. *Journal of Contemporary Physics*. 2017, Vol. 52, no. 1. <https://doi.org/10.3103/S106833721701011X>
  11. Shestova T. D., Markvart A. S., Lozovsky T. L., Zhelezny V. P. Cubical equations of state for predicting the phase equilibria of poorly studied substances. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2013, Vol. 87, No. 6, P. 883. <https://doi.org/10.1134/S0036024413060253>
  12. Valueva E. P., Purdin M. S. Hydrodynamics and heat exchange of the pulsing laminar stream in channels. *Теплоенергетика*. 2015, No. 9, P. 24. DOI:10.1134/S0040601515090116
  13. Moiseev V., Liaposhchenko O., Manoilo E., Khukhryansky O. Demianenko M. *Hydrodynamic Parameters of a Combined Contact Device. Lecture Notes in Mechanical Engineering. — Springer, 2021. — P.257-267. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-77823-1\\_26](https://doi.org/10.1007/978-3-030-77823-1_26)*
  14. Vitcovskaya R.F., Zibina N.F. Polymeric contact equipment made of volumetric textile structures for heatmass-transfer apparatus/Bulletin of Saint Petersburg State University of Technologies and Design – 1998. – №2. – С. 120-127.
  15. Makoto Kunii, Kenji Kuroda, Kazuaki Yamagiwa, Akira Ohkawa. Performance Characteristics of Nozzle Foam-breakers Fitted to Tower Aerator / *Journal of chemical engineering of Japan* № 27(1), 1994, P. 129-132. <https://doi.org/10.1252/jcej.27.129>
  16. Jiasen Song, Caroline Hyndman, Rajesh K. Jakher, Kelly Hamilton. Fundamentals of Hydrodynamics and Mass Transfer in a Three-Phase Fluidized Bed System /*Chemical Engineering Science* 54(21), 1999, P. 4967-4973. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00219-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00219-5)
  17. Jiasen Song, Caroline Hyndman, Apostolos Kantzas. Effect of Particle Tethering and Scale-up on Solid-Liquid Mass Transfer in Three-Phase Fluidized Beds of Light Particles /*The Canadian Journal of Chemical Engineering* №79(4), 2001, P. 557-563. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450790413>

Надійшла (received) 31.03.2023

## Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

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

**Манойло Євгенія Володимирівна (Evgeniya Manoilo)** – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри хімічної техніки та промислової екології, м. Харків, Україна; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-3666-5066>; e-mail: [bublikova1@gmail.com](mailto:bublikova1@gmail.com).

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

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

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

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

**В.В. ЛЕБЕДЕВ, Д.В. МИРОШНИЧЕНКО, Д.О. САВЧЕНКО, Г.М. ЧЕРКАШИНА, Є.І. ЛИТВИНЕНКО**

### **ТЕХНОЛОГІЯ ГІБРИДНОЇ МОДИФІКАЦІЇ ГУМІНОВИМИ КИСЛОТАМИ БУРОГО ВУГІЛЛЯ ПЛІВОК ГІДРОКСИПРОПІЛМЕТИЛЦЕЛЮЛОЗИ**

Розглянуто особливості технології гібридної модифікації гуміновими кислотами бурого вугілля біодеградуємих плівок на основі гідроксипропілметилцелюлози. В результаті проведених досліджень вперше отримано гібридні біодеградуємі плівки з антибактеріальними властивостями. При одержанні біодеградуємих плівок використовували використовували гідроксипропілметилцелюлозу марки Walocel, в якості каталізатора зшивання біодеградуємих полімерних плівок використовується лимонна кислота (99,88 %) за ГОСТ 3652. У рамках досліджень методом ІЧ-спектроскопії фактично визначено гібридні структури гідроксипропілметилцелюлози, модифікованої різними типами гуміновими кислотами. У результаті дослідження встановлено закономірності зміни часу появи плісняви плівок в рамках технології гібридної модифікації гуміновими кислотами бурого вугілля плівок гідроксипропілметилцелюлози із наданням їм антибактеріальних властивостей дозволяє зберегти властивості біодеградації. Встановлено, що технологія гібридної модифікації гідроксипропілметилцелюлози гуміновими кислотами бурого вугілля біодеградуємих плівок гідроксипропілметилцелюлози різними типами гумінових кислот при наданні їм антибактеріальних властивостей дозволяє мати біодеградацію плівкам на їх основі не менше 91% впродовж 6 місяців при оптимальному вмісті гумінових кислот 10 % мас. Отримані згідно технології гібридної модифікації гуміновими кислотами бурого вугілля біодеградуємі плівки з бактерицидними властивостями на основі гідроксипропілметилцелюлози за своїми експлуатаційними характеристиками перевершують відомі аналогічні біодеградуємі плівки на основі природних біополімерів та можуть бути рекомендовані для виготовлення пакування сухих харчових продуктів (хліб, крупи, горіхи тощо) з подовженим терміном зберігання.

**Ключеві слова:** технологія, гібридна модифікація, гумінові кислоти, буре вугілля, біодеградуємі плівки гідроксипропілметилцелюлози

**V.V. LEBEDEV, D.V. MIROSHNICHENKO, D.O. SAVCHENKO, H.M. CHERKASHINA, E.I. LYTVYVENKO**

### **TECHNOLOGY OF HYBRID MODIFICATION WITH HUMIC ACIDS OF BROWN COAL HYDROXYPROPYLMETHYL CELLULOSE FILMS**

The peculiarities of the technology of hybrid modification of lignite humic acids of biodegradable films based on hydroxypropylmethylcellulose are considered. As a result of the conducted research, hybrid biodegradable films with antibacterial properties were obtained for the first time. Hydroxypropylmethylcellulose of the Walocel brand was used for the production of biodegradable films, and citric acid (99.88%) according to GOST 3652 is used as a catalyst for crosslinking biodegradable polymer films. As part of the research, the hybrid structures of hydroxypropylmethylcellulose modified with different types of humic acids were actually determined by IR spectroscopy. As a result of the study, the regularities of changes in the time of appearance of mold of films within the framework of the technology of hybrid modification with lignite humic acids were established. It was also established that the technology of hybrid modification of hydroxypropylmethylcellulose films with humic acids of lignite and giving them antibacterial properties allows to preserve the properties of biodegradation. It was established that the technology of hybrid modification of hydroxypropylmethylcellulose with lignite humic acids of biodegradable hydroxypropylmethylcellulose films with different types of humic acids, while giving them antibacterial properties, allows the biodegradation of films based on them to be at least 91% within 6 months with an optimal humic acid content of 10% by mass. Biodegradable films with bactericidal properties based on hydroxypropylmethylcellulose, obtained according to the technology of hybrid modification with humic acids of lignite, in terms of their operational characteristics, are superior to known similar biodegradable films based on natural biopolymers and can be recommended for the manufacture of packaging of dry food products (bread, cereals, nuts, etc.) with an extended storage period.

**Key words:** technology, hybrid modification, humic acids, brown coal, biodegradable films of hydroxypropyl methylcellulose

**В.В. ЛЕБЕДЕВ, Д.В. МИРОШНИЧЕНКО, Д.А. САВЧЕНКО, А.Н. ЧЕРКАШИНА, Є.І. ЛИТВИНЕНКО**

### **ТЕХНОЛОГИЯ ГИБРИДНОЙ МОДИФИКАЦИИ ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ БУРОГО УГЛЯ ПЛЕНОК ГИДРОКСИПРОПИЛМЕТИЛЦЕЛЮЛОЗЫ**

Рассмотрены особенности технологии гибридной модификации гуминовыми кислотами бурых углей биодеградуемых пленок на основе гидроксипропилметилцелюлозы. В результате проведенных исследований впервые получены гибридные биодеградуемые пленки с антибактериальными свойствами. В результате исследования установлены закономерности изменения времени появления плесени в пленках в рамках технологии гибридной модификации гуминовыми кислотами бурого угля. Также установлено, что технология гибридной модификации гуминовыми кислотами бурых углей пленок гидроксипропилметилцелюлозы с приданием им антибактериальных свойств позволяет сохранить их свойства биодеградации. Установлено, что технология гибридной модификации гидроксипропилметилцелюлозы гуминовыми кислотами бурого угля биодеградуемых пленок гидроксипропилметилцелюлозы различными типами гуминовых кислот при придании им антибактериальных свойств позволяет иметь биодеградацию пленок на их основе не менее 91% в течение 6 месяцев. Полученные согласно технологии гибридной модификации гуминовыми кислотами бурого угля биодеградуемая пленки с бактерицидными свойствами на основе гидроксипропилметилцелюлозы по своим эксплуатационным характеристикам превосходят известные аналогичные биодеградуемые пленки на основе природных биополимеров и могут быть рекомендованы для изготовления пленок с увеличенным сроком хранения.

**Ключевые слова:** технология, гибридная модификация, гуминовые кислоты, бурый уголь, биодеградуемые пленки гидроксипропилметилцелюлозы

© В.В. Лебедев, Д.В. Мирошниченко, Д.О. Савченко, Г.М. Черкашина, Є.І. Литвиненко, 2023

**Вступ.** На сьогодні лише невеликі кількості бурого вугілля використовуються для отримання таких цінних хімічних продуктів як монтан-віск і гумати, в той час, як його потенційна сировинна роль стосується багатьох галузей сучасної промисловості [1-5]: медицина, сільське господарство, інфраструктурне будівництво, природокористування та ін. В той же час, природні антибактеріальні та антимікробні властивості, відносно простоту отримання таких похідних бурого вугілля, як гумінові кислоти, останні можуть бути ідеальним компонентом для модифікації природних полімерів у вигляді етерів целюлози з метою одержання біодеградабельних біополімерних плівок з покращеною антибактеріальною здатністю [4-9]. Враховуючи вищезазначене, розробка технологій непаливного раціонального використання ресурсів бурого вугілля України є досить актуальним завданням.

В наших попередніх роботах були розроблені та досліджені гібридні екологічно безпечні біодеградабельні плівки на основі полівінілового спирту [10] та гідроксіпропілметилцелюлози [11], які були модифіковані гуміновими кислотами бурого вугілля України. В цих роботах була встановлена принципова можливість створення/покращення антибактеріальних властивостей досліджуваних полімерів. В той же час не було визначено механізм модифікації гідроксіпропілметилцелюлози гуміновими кислотами та вплив технології гібридної модифікації гуміновими кислотами бурого вугілля на комплекс експлуатаційних характеристик гібридних біодеградабельних плівок.

Тому метою цієї статті є – дослідження технології гібридної модифікації гуміновими кислотами бурого вугілля плівок гідроксіпропілметилцелюлози.

**Матеріали та методи дослідження.** При одержанні біодеградабельних плівок використовували використовували гідроксіпропілметилцелюлозу марки Walocel™ виробництва Dow Corning (США). В якості каталізатора зшивання біодеградабельних полімерних плівок використовується лимонна кислота (99,88 %) за ГОСТ 3652.

Як гібридні модифікатори використовували гумінові кислоти, які отримували при екстракції бурого вугілля лужним розчином пірофосфату натрію з подальшою екстракцією 1 %-ним розчином гідроксиду натрію і осадженням мінеральної кислотою.

Біодеградабельні плівки згідно технології гібридної модифікації гуміновими кислотами бурого вугілля біодеградабельних плівок на основі гідроксіпропілметилцелюлози отримували методом поливу розчинів гідроксіпропілметилцелюлози з концентрацією 2 % мас., до яких додавали різну кількість гумінової кислоти: 5, 10, 15 % мас. Розчини

гідроксіпропілметилцелюлози в концентрації 2 % мас отримували шляхом розчинення полімеру у масовому співвідношенні 2:100 гідроксіпропілметилцелюлоза:дистильована вода при нагріванні до 90–100 °С. Після цього додавали до отриманих розчинів гідроксіпропілметилцелюлози 1,5 % мас. Каталізатора зшивання – лимонну кислоту.

Для виміру ступенів біодеградації використовували метод, описаний в ISO 846:1997. Антибактеріальні властивості визначали за часом інгібування зон активного росту плісняви *Aspergillus niger* (A. niger) на поверхні біодеградабельних плівок у живильному середовищі за допомогою електронного мікроскопа Digital Microscope HD color CMOS Sensor (Китай).

**Результати та їх обговорення.** Методом ІЧ-аналізу було досліджено ІЧ-спектри вихідної гумінової кислоти, гідроксіпропілметилцелюлози та систем гідроксіпропілметилцелюлоза + 5 % мас. гумінової кислоти і гідроксіпропілметилцелюлоза + 10 % мас. гумінової кислоти (рис. 1).

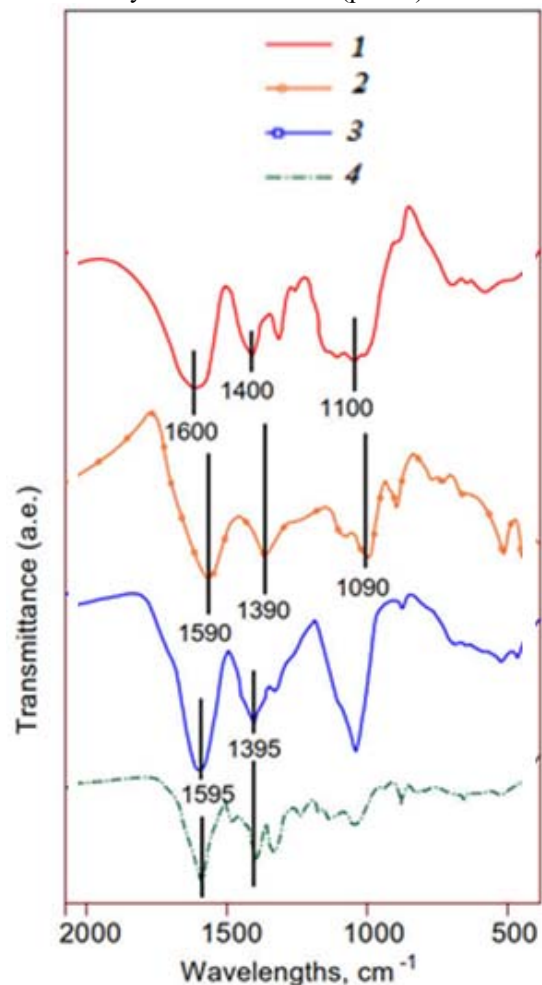
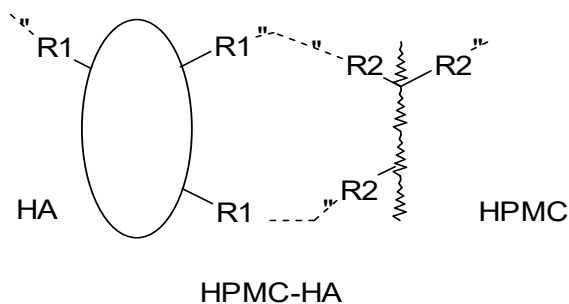


Рис. 1 - ІЧ-спектри: 1- гідроксіпропілметилцелюлози, 2 -гумінової кислоти та систем: 3 - гідроксіпропілметилцелюлоза + 5 % мас. гумінової кислоти, 4 – гідроксіпропілметилцелюлоза + 10 % мас. гумінової кислоти

На ІЧ-спектри системи гідроксіпропілметилцелюлоза + 5 % мас. гумінової кислоти чітко спостерігаються характерні смуги від гідроксіпропілметилцелюлози і гумінової кислоти, наприклад, гідроксильна смуга на 3100–3600 см<sup>-1</sup>, метилова смуга при 2750–2900 см<sup>-1</sup>, ароматична смуга C-C на 1400 і 1600 см<sup>-1</sup>, карбоксильна смуга приблизно на 1500–1650 см<sup>-1</sup> і смуга C-O при 1000–1150 см<sup>-1</sup> [12].

У порівнянні з ІЧ-спектрами гідроксіпропілметилцелюлози і гумінової кислоти, була значна різниця на ІЧ-спектрі системи гідроксіпропілметилцелюлози + 5 % мас. гумінової кислоти: смуга карбоксильних груп систем гідроксіпропілметилцелюлози + 5 % мас. гумінової кислоти при 1595 см<sup>-1</sup> зміщується до хвильових чисел 1625-1650 см<sup>-1</sup>. Такі зміни у ІЧ-спектрах є свідченням того, що гумінові кислоти реагують з гідроксіпропілметилцелюлозою шляхом багаточислової взаємодії своїх карбоксильних груп з гідроксильними групами полімеру з утворенням структури, наведеної на рис. 2 [12].



R1 = -OH, -COOH, -PhOH

R2 = -OH

Рис. 2 - Структура системи гідроксіпропілметилцелюлози-гумінової кислоти, які утворюються за механізмом матричного синтезу: HA- гумінові кислоти бурого вугілля, HPMC – гідроксіпропілметилцелюлоза

Фактично наведена структура системи гідроксіпропілметилцелюлози-гумінової кислоти свідчить про те, що вона утворюється за механізмом матричного синтезу в рамках гібридної модифікації полімеру.

Надалі проведено дослідження з визначення впливу технології гібридної модифікації гуміновими кислотами бурого вугілля на час появи цвілі плівок з антибактерицидними властивостями на основі гідроксіпропілметилцелюлози – рис. 3. Таким чином, встановлено що технологія гібридної модифікації гуміновими кислотами бурого вугілля гідроксіпропілметилцелюлози за механізмом матричного синтезу при одержанні біодеградабельних плівок дозволяє надати їм

антибактериальні властивості, що підтверджується даними показника часу появи плісняви у плівках.

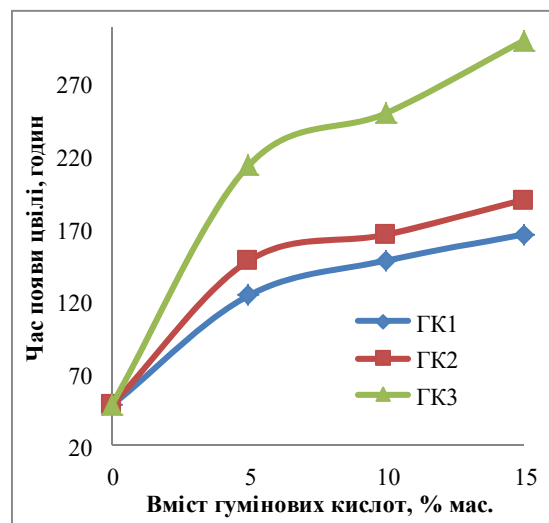


Рис. 3. Вплив технології гібридної модифікації гуміновими кислотами бурого вугілля на час появи цвілі плівок з антибактерицидними властивостями на основі гідроксіпропілметилцелюлози від вмісту різних типів гумінових кислот бурого вугілля

Для уточнення оптимального вмісту гумінових кислот бурого вугілля проведено також дослідження впливу технології гібридної модифікації гуміновими кислотами бурого вугілля на схильність біодеградації плівок з антибактерицидними властивостями на основі гідроксіпропілметилцелюлози від вмісту різних типів гумінових бурого вугілля (рис. 4-6).

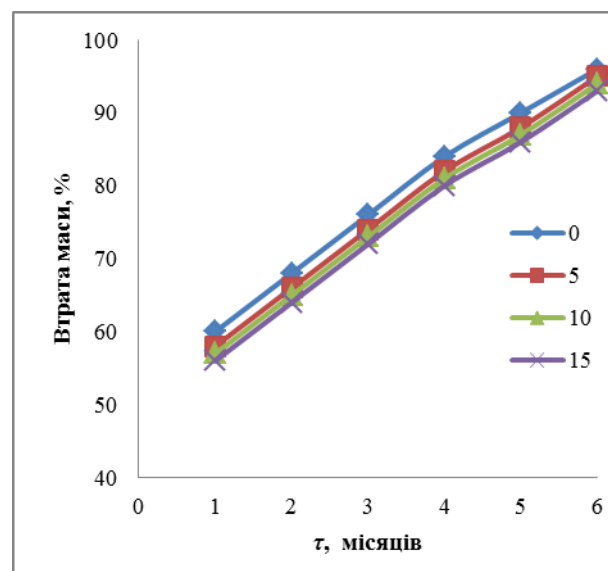


Рис. 4 - Вплив технології гібридної модифікації гуміновими кислотами бурого вугілля на схильність біодеградації плівок з антибактерицидними властивостями на основі гідроксіпропілметилцелюлози від вмісту ГК1



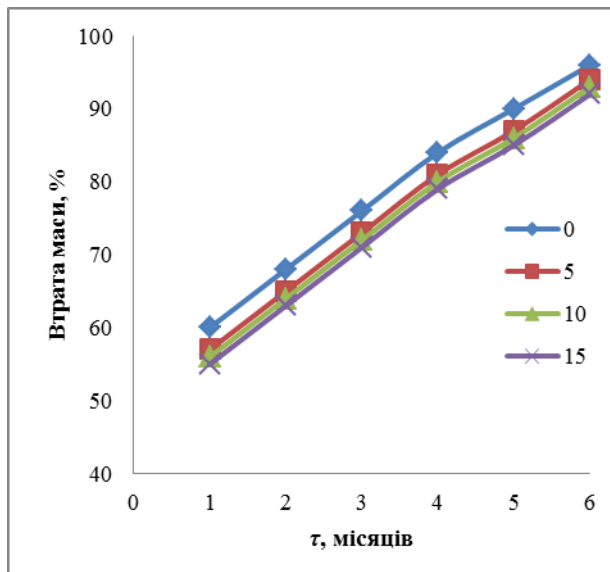


Рис. 5 - Вплив технології гібридної модифікації гуміновими кислотами бурого вугілля на схильність біодеградації плівок з антибактерицидними властивостями на основі гідроксіпропілметилцелюлози від вмісту ГК2

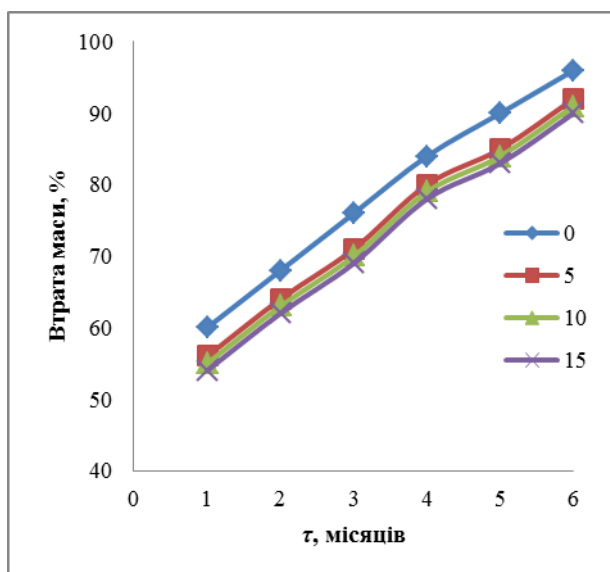


Рис. 6 - Вплив технології гібридної модифікації гуміновими кислотами бурого вугілля на схильність біодеградації плівок з антибактерицидними властивостями на основі гідроксіпропілметилцелюлози від вмісту ГК3

Важливо, також відмітити, що при цьому оптимальним вмістом гумінових кислот бурого вугілля в біодеградабельних плівках з антибактерицидними властивостями на основі гідроксіпропілметилцелюлози є 10 % мас., який забезпечує рівень біодеградації не менше за 91% впродовж 6 місяців для усіх типів гумінових кислот.

**Висновки.** В результаті проведених досліджень методами ІЧ-спектроскопії визначено, що гібридні структури гідроксіпропілметилцелюлози, модифіковані різними типами гумінових кислот, одержуються за механізмом матричного синтезу, який супроводжується зшиванням гідроксіпропілметилцелюлоз шляхом багатоточкової взаємодії з карбоксильною групою гумінових кислот.

Встановлено, що технологія гібридної модифікації за механізмом матричного синтезу біодеградабельних плівок на основі гідроксіпропілметилцелюлози гуміновими кислотами бурого вугілля дозволяє надати їм антибактериальні властивості, що підтверджується даними за показником часу появи плісняви у плівках. Встановлено, що оптимальним вмістом гумінових кислот бурого вугілля в біодеградабельних плівках з антибактерицидними властивостями на основі гідроксіпропілметилцелюлози є 10 % мас. Також встановлено, що технологія гібридної модифікації гідроксіпропілметилцелюлози гуміновими кислотами бурого вугілля біодеградабельних плівок гідроксіпропілметилцелюлози різними типами гумінових кислот при наданні їм антибактериальних властивостей дозволяє мати біодеградацію плівкам на їх основі не менше 91% впродовж 6 місяців при оптимальному вмісті гумінових кислот 10 % мас.

#### Список літератури

1. Stevens F.J. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. New York: John Wiley and Sons, 1994. 496 p.
2. Sutton R., Sposito G. Molecular structure in soil substances: The new view. *Environmental Science & Technology*. 2005. Vol. 39. P. 900-915.
3. De Melo B.A.G., Motta F.L., Santana M.H.A. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Materials Science and Engineering*. 2016. Vol. 62. P. 967-974.
4. Yang F., Antonietti M. Artificial Humic Acids: Sustainable Materials against Climate Change. *Advanced Science*. 2020. Vol. 7(5). P. 1902992.
5. Chen Y., Aviad T. *In Humic Substances in Soil and Crop Sciences, Selected Readings*. American Society of Agronomy. Madison: WI, 1990. P. 161-186.
6. Burlakovs J., Klavins M., Karklina A. Remediation of soil contamination with heavy metals by using zeolite and humic acid additives. *Latvian Journal of Chemistry*. 2012. Vol. 51. P. 336.
7. Zhang S, Yuan L, Li W, Lin Z, Li Y, Hu S, Zhao B. Effects of urea enhanced with different weathered coal-derived humic acid components on maize yield and fate of fertilizer nitrogen. *Journal of Integrative Agriculture*. 2019. Vol. 18. P. 656-666.
8. Klimović M., Pekař, M. Untypical rheological behaviour of the lignite-carboxymethylcellulosewater dispersion system. *Colloid Polymer Science*. 2007. Vol. 285. P. 865-872.
9. Kučerik J., Bakalová B., Pekař M. Antioxidant effect of lignite humic acids and its salts on the thermo-oxidative stability/degradation of polyvinyl alcohol blends. *Environmental Chemistry Letters*. 2008. Vol. 6. P. 241-245.
10. Pekař M., Klučáková M., Omelka L., Veselý M. Non-traditional application of lignite from the view of a physical chemist In: VI.



- Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků. *Sborník příspěvků. Masarykova univerzita v Brně*. 2006. P. 88–89.
11. Lebedev V., Miroshnichenko D., Xiaobin Zhang, Pyshyev S., Savchenko D. Technological Properties of Polymers Obtained from Humic Acids of Ukrainian Lignite. *Petroleum and Coal*. 2021. № 63 (3). P. 646-654.
12. Lebedev V., Miroshnichenko D., Xiaobin Z., Pyshyev S., Savchenko D., Nikolaichuk Y. Use of Humic Acids from Low-Grade Metamorphism Coal for the Modification of Biofilms Based on Polyvinyl Alcohol. *Petroleum and Coal*. 2021. № 63 (4). P. 953-962.
13. Sandleen F., George D. Hydroxypropylmethyl cellulose (HPMC) crosslinked keratin/hydroxyapatite (HA) scaffold fabrication, characterization and in vitro biocompatibility assessment as a bone graft for alveolar bone regeneration. *Heliyon*. 2021. №7(11). P. e08294,

### Відомості про авторів / About the Authors

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

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

**Савченко Дмитро Олександрович (Savchenko Dmytro Oleksandrovich)** студент кафедри Технології жирів та продуктів бродіння, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, ORCID: 0000-0002-0398-6288; e-mail: dmitriy.savchenko2002@gmail.com

**Черкашина Ганна Миколаївна (Cherkashina Ganna Mykolayivna)** кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри технології пластичних мас і біологічно активних полімерів, м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-5239-6364; e-mail: annikcherkashina@gmail.com

**Литвиненко Євгенія Ігорівна (Lytvynenko Evgenia Ihorivna)**, кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри інтегрованих технологій, процесів і апаратів, м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-0691-2014; e-mail: gutentagfater@gmail.com

*T. E. РИМАР*

### **ЗАСТОСУВАННЯ НВЧ УСТАНОВОК ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ФОРМОВИХ ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНИХ ВИРОБІВ НА ОСНОВІ РІДИННОГО СКЛА**

У статті проводиться дослідження процесів спучення рідинноскляних композицій та виготовлення теплоізоляційних матеріалів на їх основі при конвективному і НВЧ нагріві. В роботі було встановлено, що характер кривих спучення рідинноскляних композицій в умовах НВЧ випромінювання і конвективного нагріву значно відрізняються. Так при конвективному нагріві має місце наявність індукційного періоду, але потім швидкість різко зростає і далі процес поступово затухає. У разі НВЧ випромінювання індукційний період відсутній, і процес з самого початку йде з великою швидкістю, а потім у міру зменшення концентрації газоутворюючих речовин сповільнюється. На відміну від процесу спучення під дією НВЧ випромінювання, при конвективному нагріві процес проходить рівномірно з поступовим виділенням води внаслідок чого відбувається переважно сушка матеріалу, а не його спучення. Порівняльний аналіз процесів спучення рідинноскляних композицій при конвективному і НВЧ нагріві показав більш високу ефективність спучення за допомогою НВЧ випромінювання. Необхідна тривалість такої термообробки складає 8-10 хв. Найбільш близькими до таких матеріалів за коефіцієнтом спучення є матеріали, отримані при конвективному нагріві при температурі 300 °С, тривалість такого нагріву триває понад 15 хв. До того ж розрахований ККД НВЧ установки майже в два рази перевищує ККД сушильної установки, так для НВЧ-установки він складає 0,79, а сушильної установки - всього 0,46. Отже, під дією НВЧ випромінювання можна виготовляти ефективні теплоізоляційні матеріали на основі рідинного скла при більш низьких температурах та впродовж значно меншого часу термообробки, в порівнянні з традиційним конвективним нагрівом. В роботі наводяться промислові НВЧ-установки, які можуть бути використані для проведення процесу спучення. Це камерні НВЧ-установки періодичної дії, які застосовують переважно для сушки або нагріву виробів великого розміру.

**Ключові слова:** конвективний нагрів, НВЧ випромінювання, рідинноскляні композиції, теплоізоляційні матеріали, коефіцієнт спучення, коефіцієнт корисної дії.

*T. E. RYMAR*

### **APPLICATION OF UHF INSTALLATIONS FOR THE MANUFACTURE OF MOLDED THERMAL INSULATION PRODUCTS BASED ON LIQUID GLASS.**

The article investigates the processes of swelling of liquid-glass compositions and the production of heat-insulating materials based on them under convective and microwave heating. In the work, it was established that the nature of the swelling curves of liquid-glass compositions under the conditions of microwave radiation and convective heating are significantly different. Thus, during convection heating, there is an induction period, but then the speed increases sharply and then the process gradually slows down. In the case of microwave radiation, there is no induction period, and the process proceeds at a high speed from the very beginning, and then slows down as the concentration of gas-forming substances decreases. In contrast to the swelling process under the influence of microwave radiation, during convective heating, the process proceeds uniformly with gradual release of water, as a result of which the material is mostly dried, and not swollen. A comparative analysis of the processes of swelling of liquid-glass compositions under convective and microwave heating showed a higher efficiency of swelling with the help of microwave radiation. The necessary duration of such heat treatment is 8-10 minutes. The materials obtained by convective heating at a temperature of 300 °C are the closest to such materials in terms of the swelling coefficient, the duration of such heating lasts more than 15 minutes. In addition, the calculated efficiency of the microwave installation is almost two times higher than the efficiency of the drying installation, for example, it is 0.79 for the microwave installation, and only 0.46 for the drying installation. Therefore, under the influence of microwave radiation, it is possible to produce effective heat-insulating materials based on liquid glass at lower temperatures and during a significantly shorter heat treatment time, compared to traditional convective heating. The work presents industrial microwave installations that can be used for the swelling process. These are chamber microwave installations of periodic action, which are used mainly for drying or heating large-sized products.

**Key words:** convective heating, microwave radiation, liquid glass compositions, thermal insulation materials, coefficient of swelling, coefficient of useful action.

*T. Э. РЫМАР*

### **ПРИМЕНЕНИЕ СВЧ УСТАНОВОК ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ФОРМОВЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА**

В статье проводится исследование процессов вспучивания жидкостекляных композиций и изготовление теплоизоляционных материалов на их основе при конвективном и СВЧ нагреве. В работе было установлено, что характер кривых вспучивания жидкостекляных композиций в условиях СВЧ излучения и конвективного нагрева значительно отличаются. Так при конвективном нагреве имеет место наличие индукционного периода, но затем скорость резко возрастает и далее процесс постепенно затухает. В случае СВЧ излучения индукционный период отсутствует, и процесс изначально идет с большой скоростью, а затем по мере уменьшения концентрации газообразующих веществ замедляется. В отличие от процесса вспучивания под действием СВЧ излучения, при конвективном нагреве процесс проходит равномерно с постепенным выделением воды, вследствие чего происходит преимущественно сушка материала, а не его вспучивание. Сравнительный анализ процессов вспучивания жидкостекляных композиций при конвективном и СВЧ нагреве показал более высокую эффективность вспучивания с помощью СВЧ излучения. Требуемая продолжительность такой термообработки составляет 8-10 мин. Наиболее близкими к таким материалам по коэффициенту вспучивания являются материалы, полученные при конвективном нагреве при температуре 300 °С, продолжительность такого нагрева длится более 15 мин. К тому же рассчитанный КПД СВЧ установки почти в два раза превышает КПД сушильной установки, так для СВЧ-установки он составляет 0,79, а для сушильной установки – всего 0,46. Следовательно, под действием СВЧ излучения можно изготавливать эффективные теплоизоляционные материалы на основе жидкого стекла при более низких температурах и значительно меньшем времени термообработки, по сравнению с традиционным конвективным нагревом. В работе приводятся промышленные СВЧ-установки, которые могут быть использованы для проведения процесса вспучивания. Это камерные СВЧ-установки периодического действия, применяемые преимущественно для сушки или нагрева изделий большого размера.

**Ключевые слова:** конвективный нагрев, СВЧ излучение, жидкостекляные композиции, теплоизоляционные материалы, коэффициент вспучивания, коэффициент полезного действия.

© Т. Е. Рymar, 2023

**Вступ.** Перспективним теплоізоляційним матеріалом на основі рідинного скла з досить жорсткою структурою є піносилікат. Піносилікат є твердою неорганічною піною, яка в процесі поризації рідинноскляної суміші при термічному нагріві набуває заданих розмірів і форми. Цілеспрямовано змінюючи вміст твердої фази в сировинній суміші шляхом введення різних тонкодисперсних мінеральних наповнювачів, можна отримати піносилікатні вироби з середньою густиною 50-200 кг/м<sup>3</sup>, коефіцієнтом теплопровідності 0,032-0,065 Вт/(м·К) і міцністю при стиску 0,08-1,5 МПа.

Цей матеріал зберігає форму і властивості при нагріванні до 450 °С, біостійок, екологічно чистий. Недоліком його є досить високе водопоглинання, обумовлене значною часткою наскрізної пористості в структурі. Цей недолік усувається при нанесенні на поверхню плит захисних полімерних або неорганічних водостійких покриттів у вигляді суцільної плівки товщиною 0,1-0,5 мм. Особливо легкі види піносиліката з середньою густиною 50-75 кг/м<sup>3</sup> володіють теплопровідністю, яку мають пінопласти, одержувані на основі органічних речовин, проте головна перевага піносиліката полягає в тому, що він є негорючим матеріалом, який зберігає свої властивості до високих температур, оскільки як вихідний матеріал при його отриманні використовуються різні композиції на основі рідинного скла і мінеральних речовин [1].

Існують різні технологічні підходи в отриманні піносилікатів, що принципово відрізняються за процесом газовиділення безпосередньо в товщі сформованої композиції. Причому процес газовиділення при високих температурах може бути заснований як на реакціях спеціальних добавок, так і на виділенні парів кристалізаційної і хімічно зв'язаної води [2-7].

З недоліків матеріалів цього класу слід зазначити підвищену енергоємність процесу, оскільки всі вони протікають за температури 300-800 °С, до того ж композиції для їх виготовлення містять багатокомпонентний склад, а вартість більшості компонентів занадто висока.

Основним стримуючим фактором у виробництві матеріалів на основі рідинного скла є складність отримання теплоізоляційних виробів в плитній та блокувній формі, у формі напівциліндрів, призначених для теплоізоляції трубопроводів, через труднощі рівномірного прогріву внутрішніх шарів великорозмірних зразків. Рівномірного прогріву внутрішніх шарів матеріалу можна досягти застосувавши діелектричний НВЧ нагрів, основною перевагою якого і є можливість об'ємного нагріву сировинних сумішей.

Оскільки, діелектричний нагрів це метод нагріву діелектричних матеріалів змінним в часі електричним полем, то якщо електричне поле змінюється з надвисокою частотою в діапазоні 0,4 - 10 ГГц, то це НВЧ нагрів, якщо з частотою в діапазоні 10 - 100 кГц, то це нагрів струмами високої частоти (СВЧ). Глибина

проникнення електромагнітного поля в діелектричне середовище визначається частотою, чим вище частота, тим менше глибини проникнення і навпаки [8].

Останніми роками спостерігається значне зростання інтересу до практичного використання НВЧ енергії в промислових цілях. НВЧ-обробка дозволяє здійснювати такі технологічні операції як нагрів, сушка, вулканізація і девулканізація, зміцнення і деструкція матеріалів, тощо. Відмінною особливістю діелектричного нагріву від двох інших, фізично можливих способів нагріву - кондуктивного (від гріючої стінки) або конвективного (гарячим потоком теплоносія, повітрям наприклад) є об'ємність тепловиділення в діелектричному середовищі, що нагрівається [9].

Тобто, нагрів продуктів і матеріалів може бути поверхневим (зовнішнім) або об'ємним (внутрішнім). Зовнішнє підведення енергії забезпечується гарячим теплоносієм, що рухається у поверхні (конвективний спосіб), гарячою поверхнею підкладки, на якій розташований матеріал (кондуктивний спосіб). До внутрішнього підведення енергії відносяться технології з використанням електромагнітної енергії довгохвильового діапазону електромагнітного спектру. Для ІЧ випромінювання характерна довжина хвилі від 0,1 до 10 мкм, для мікрохвильового випромінювання від 10 см до 50 см, для УВЧ - більше 1 м. Велика довжина хвилі визначає і велику глибину проникнення хвилі в діелектричний матеріал - звідси і поняття "внутрішній" нагрів. Слід зауважити, що із загальної фізичної точки зору будь-який процес нагріву можна розглядати як об'ємний, але з різною глибиною проникнення. Питання використання цих різновидів електромагнітної енергії обумовлено глибиною проникнення хвиль всередину тіла, тобто пов'язане з конкретними особливостями продукту, який оброблюється. В даному випадку - це характерний розмір тіла (товщина нарізки). Так, для розмірів в десятки сантиметрів краще використовувати УВЧ, для сантиметрової нарізки (1-10 см) - мікрохвильову енергію і для товщини 2-5 мм - ІЧ [10]. Оскільки теплоізоляційні вироби мають переважно товщину до 10 см, то використання НВЧ випромінювання для їх виготовлення є можливим.

*Метою роботи* є порівняння процесів спучення рідинноскляних композицій при виготовленні формових теплоізоляційних виробів в різних умовах - при мікрохвильовому нагріві і традиційному конвективному нагріві та визначення найбільш ефективного виду нагріву.

**Аналіз стану питання.** Спучення рідинних стеклових значно залежить від режиму термообробки. Дослідженнями І.В. Рижкова і В.С. Толстого [11] встановлено, що спучення рідинного скла, незалежно від силікатного модуля, практично повністю завершується при нагріванні до 200-250 °С, тобто до температури, яка відповідає максимальному видаленню вільної і адсорбційної води [12]. Подальше підвищення температури до 400-500 °С призводить до закріплення структури рідинноскляного матеріалу в

результаті кристалізації продуктів спучення. З результатів дослідження фазових змін в системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , встановленим В.І. Корнесвим і В.В. Даніловим, витікає, що в інтервалі температур 200-400 °С крім метасилікатів натрію спостерігається і утворення більш збагачених кремнеземом кристалічних структур. При цьому виникають умови для розвитку полімеризаційних процесів, і в системах рідинноскляних матеріалів з високим силікатним модулем формуються кристали із складним аніонним складом аж до кварцу [13].

Внаслідок видалення кристалізаційної (хімічно зв'язаної) води спучення рідинних стекел спостерігається і при більш високих температурах (600-800 °С), коли вода вже практично не утримується твердою фазою. При нагріванні гідросилікатів натрію понад 600 °С спочатку втрачається кристалогідратами і гідратами хімічно зв'язана вода, а потім відбувається додаткова аніонна поліконденсація і видаляється вода з гідроксильних груп [14]. Однак величина і інтенсивність спучення внаслідок видалення кристалізаційної води незначні. Пояснюється це невеликою кількістю хімічно зв'язаної води у складі гідросилікатів натрію в порівнянні з вмістом вільної і адсорбційної води, що видаляються за невисокої температури. З підвищенням температури термообробки більше 800 °С спостерігається розкристалізація структури спученого рідинного скла і утворення розплаву з гольчатими і призматичними включеннями силікатів натрію ( $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  і  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_3\text{O}_5$ ). При 900-1000 °С спучення відсутнє, а кристалічна фаза повністю зникає. В результаті отвердження склоподібного розплаву утворюється монолітна слабопориста маса [15].

**Постановка завдання.** Оскільки з наведених даних можна зробити висновок, що підвищення температури теплової обробки понад 500 °С незначно впливає на величину і інтенсивність спучення рідинноскляних матеріалів і призводить лише до підвищення енерговитрат, тому було цікавим проведення процесу спучення за більш низьких температур нагріву.

Спучення рідинноскляних матеріалів під дією НВЧ випромінювання проводилось при двох потужностях - 500 і 650 Вт, тому що в цих випадках вдається досягти низьких значень температур процесу - нижче 200 °С (500 Вт відповідає температурі 100-105 °С, 650 Вт - 115-120 °С).

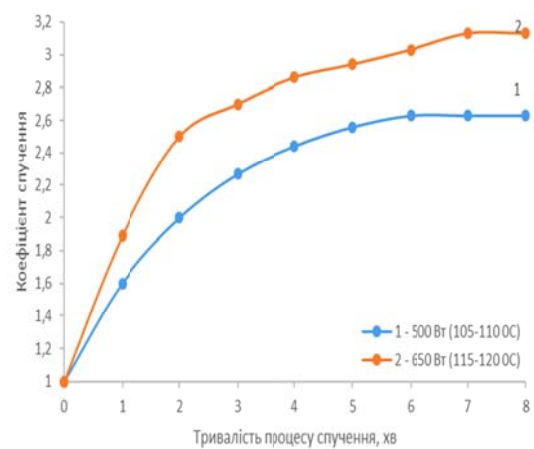
При конвективному нагріві дослідження проводились при двох температурах: 200 і 300 °С. Оскільки при традиційному конвективному нагріві тепло витрачається не тільки на нагрів РСК, а й на нагрів форми і стінок установки, то для здійснення процесу були обрані температури: 300 °С – при даній температурі коефіцієнт спучення близький до коефіцієнту спучення РСК в умовах НВЧ випромінювання і 200 °С - найнижча температура, при якій взагалі можливо спучення матеріалу. Отримання зразків при конвективному нагріві за температур 100-120 °С, як у випадку застосування НВЧ

випромінювання, є неможливим, так як спучення не відбувається, а відбувається лише сушка матеріалу.

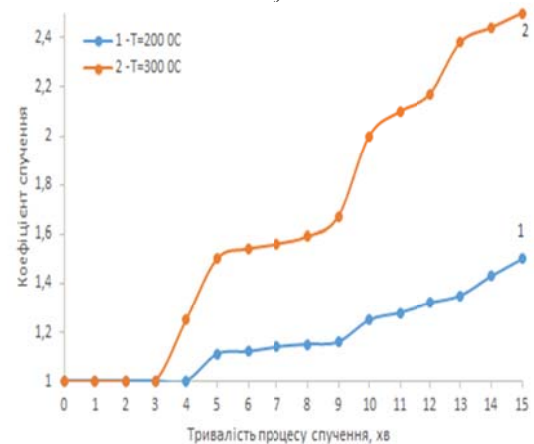
Рідинноскляна композиція, що використовується для виготовлення формових теплоізоляційних матеріалів, містить: як основний компонент - рідинне натрієве скло, як модифікатори коагуляційно-кристалізаційних процесів - оксид цинку і напівводний гіпс, як пороутворювач - пероксид водню, як піностабілізатор - оксиетильований алкілфенол. Як зернистий заповнювач використовуються неспучені гранули на основі РС і оксиду цинку.

#### Викладення основного матеріалу дослідження.

В ході дослідження було визначено коефіцієнт спучення в різний час нагріву РСК, дана залежність наведена на рис.1.



а)



б)

Рис. 1. Залежність коефіцієнту спучення від тривалості процесу:

а – НВЧ нагрів, б – конвективний нагрів

З даних рисунка 1(а) видно, що найбільша інтенсивність спучення спостерігається під дією НВЧ випромінювання в першу хвилину процесу, і при потужності випромінювання 500 Вт коефіцієнт спучення (К) сягає значення 1,63, а при 650 Вт – 1,89. Тобто зі збільшенням потужності НВЧ випромінювання підвищується інтенсивність



спучення РСК і максимального значення  $K$ , яке дорівнює 3,13, вона досягає вже через 7 хв нагріву при потужності випромінювання 650 Вт, а при потужності 500 Вт максимальне значення  $K$  становить лише 2,63.

З рис. 1(б) видно, що перші 3-4 хв нагріву відповідають індукційному періоду, коли спучення не спостерігається, а відбувається розігрів матеріалу. Далі швидкість процесу спучення дещо збільшується і на 5 хв  $K$  сягає значень 1,11 і 1,5 при 200 і 300 °С відповідно. Низьке значення коефіцієнта спучення при 200 °С говорить про високий ступінь сушіння РСК, що призводить до випаровування конституційної води і зниження поризаційної здатності РСК. При 300 °С спочатку була видалена вільна вода, і спостерігалось різке зростання інтенсивності процесу спучення, та через 15 хв процесу  $K$  досяг значення 2,5, тоді як при 200 °С всього 1,5. Тривалий процес прогріву РСК в цьому випадку призводить до втрати зв'язаної води, пароутворення якої ініціює процес спучення.

Отримані дані підтверджуються і наведеними вище літературними даними із спучення рідинних стекел, з яких можна зробити висновок, що оптимальна температура спучення рідинних стекел і рідинноскляних композицій знаходиться в межах 400-500 °С, а при температурах 200-300 °С спучення є малоефективним.

Характер кривих спучення РСК в умовах НВЧ випромінювання і конвективного нагріву значно відрізняються. Так при конвективному нагріві має місце наявність індукційного періоду, але потім швидкість різко зростає і далі процес поступово затухає. У разі НВЧ випромінювання індукційний період відсутній, і процес з самого початку йде з великою швидкістю, а потім у міру зменшення концентрації газотворюючих речовин сповільнюється. На відміну від процесу спучення під дією НВЧ випромінювання, при конвективному нагріві процес проходить рівномірно з поступовим виділенням води внаслідок чого відбувається переважно сушка матеріалу, а не його спучення.

Значне прискорення процесу спучення при МХ опроміненні зразків відбувається не тільки через зростання температури, але і за рахунок посилення конвекційних потоків у РС. Збільшення швидкості процесу у мікрохвильовому полі пов'язано з ефектом Максвелла-Вангера, який полягає у тому, що у гетерогенних системах, які складаються з фаз з різними діелектричними властивостями, при прикладенні електромагнітного поля можливо виникнення зарядів на межі розділу фаз, тобто виникнення поверхневої поляризації (при накладанні зовнішнього електромагнітного поля в речовині відбувається поляризація зарядів), яка сприяє швидкої трансформації речовиною МХ поля у теплову енергію, таким чином відбувається виділення теплоти внаслідок діелектричних втрат при поляризації.

Таким чином можна стверджувати, що під дією НВЧ випромінювання можна виготовляти ефективні теплоізоляційні матеріали на основі рідинного скла при більш низьких температурах та впродовж значно

меншого часу термообробки, в порівнянні з традиційним конвективним нагрівом, оскільки при мікрохвильовому впливі шар зразка прогрівається майже миттєво, а розм'якшення усієї маси РСК досягає за декілька секунд [16].

Для підтвердження ефективності проведення процесу спучення рідинноскляних матеріалів в НВЧ установці було визначено енергоспоживання і ККД сушильної і НВЧ установок. ККД процесу спучення визначався відповідно до розрахунку показників ефективності сушильних та НВЧ установок.

1) Сушильна установка [17].

Ступінь досконалості будь-якої теплової установки, зокрема і сушильної, оцінюється її енергетичним ККД, який являє собою відношення корисно використаної енергії (теплоти) до всієї витраченої.

ККД сушильної шафи розраховується за формулою:

$$\eta = \frac{q_{\text{кор}}}{q_{\text{витр}}} \quad (1)$$

Для будь-якої сушильної установки корисно використаною теплотою потрібно вважати тільки ту теплоту, яка витрачена на випаровування вологи з матеріалу. Ця теплота, віднесена до 1 кг сухого газу (повітря), записується у вигляді:

$$q_{\text{кор}} = r(x_2 - x_1), \quad (2)$$

де  $r$  – питома теплота пароутворення води;

$x_2$  – маса матеріалу до спучення;

$x_1$  – маса матеріалу після спучення.

Що стосується витраченої теплоти, то для конвективних сушарок вона являє собою теплоту, сприйняту 1 кг газу в калорифері:

$$q_{\text{витр}} = c_p(t_1 - t_0), \quad (3)$$

де  $c_p$  – теплоємність суміші.

2) НВЧ-установка [18].

Загальну витрату енергії на проведення процесу спучення розраховують за формулою:

$$Q_{\text{input}} = P \cdot \tau, \quad (4)$$

де  $Q_{\text{input}}$  – енергія, що вводиться в систему, Дж;

$P$  – потужність установки;

$\tau$  – тривалість процесу.

Ефективність використання енергії розраховують за формулою:

$$\eta = \frac{Q_{\text{abs}}}{Q_{\text{input}}}, \quad (5)$$

де  $Q_{\text{abs}}$  – теплота, яку необхідно повідомити системі для здійснення тих чи інших процесів:

$$Q_{\text{abs}} = Q_{\text{heat}} + Q_{\text{vap}}, \quad (6)$$

де  $Q_{\text{vap}}$  – теплота випаровування води;

$Q_{\text{heat}}$  – кількість тепла, що витрачається на нагрів суміші до необхідної температури:

$$Q_{\text{heat}} = m \cdot c \cdot \Delta T, \quad (7)$$

де  $m$  – маса реакційної суміші;

$c$  – теплоємність суміші, кДж/кг·°С;

$\Delta T$  – різниця між кінцевою і початковою температурами реакційної суміші, °С.

Результати розрахунку:

1) сушильна установка



Номинальна потужність сушильної шафи становить 1100 Вт.

Корисно використана теплота становить:

$$q_{\text{кор}} = r(x_2 - x_1) = 1520(1 - 0,684) = 480,32 \text{ кДж},$$

$x_2$  – маса матеріалу до спучення, приймаємо 1 кг;

$x_1$  – маса матеріалу після спучення. Так як протягом спучення в сушильній шафі матеріал втрачає 31,6% маси, то цей показник має значення 0,684 кг.

$r$  – питома теплота пароутворення. Для води при температурі 300 °С значення  $r$  за довідковими даними складає 1520 кДж/кг.

Витрачена теплота становить:

$$q_{\text{витр}} = c_p(t_1 - t_0) = 3,74(300 - 20) = 1047,2 \text{ Дж}.$$

де  $c_p$  – теплоємність рідинноскляної композиції, розраховуємо як суму теплоємностей компонентів з урахуванням їх питомого вмісту (теплоємність рідинного скла за довідковими даними становить 4,186 кДж/кг·°С).

$$c_p = 3,75 \text{ кДж/кг} \cdot \text{°С}.$$

$t_0$  – температура навколишнього середовища, 20±2 °С;

$t_1$  – температура всередині сушильної шафи, 300 °С.

$$\text{Тоді, } \eta = \frac{q_{\text{кор}}}{q_{\text{витр}}} = \frac{480,32}{1047,2} = 0,46$$

2) НВЧ-установка.

Потужність НВЧ-випромінювання 650 Вт.

Енергія, що вводиться в систему:

$$Q_{\text{input}} = P \cdot \tau = 650 \cdot 5 = 3250 \text{ кДж}.$$

Кількість тепла, яка витрачається на нагрівання суміші до необхідної температури:

$$Q_{\text{heat}} = m \cdot c \cdot \Delta T = 1 \cdot 3,75 \cdot 97 = 361,81 \text{ кДж}.$$

$m$  – маса суміші – 1 кг.

$c$  – теплоємність рідинноскляної композиції, знайдена вище і складає  $c_p = 3,75$  кДж/кг·°С.

$$\Delta T = 117 - 20 = 97 \text{ °С}$$

Теплота, яку необхідно витратити системі для здійснення процесу:

$$Q_{\text{abs}} = Q_{\text{heat}} + Q_{\text{vap}} = 361,81 + 2207 = 2568,81 \text{ кДж}.$$

$Q_{\text{vap}}$  – теплота випаровування води. При потужності установки 650 Вт середня температура матеріалу склала 117°С. Теплота випаровування води при даній температурі становить 2207 кДж/кг.

$$\text{Звідси } \eta = \frac{Q_{\text{abs}}}{Q_{\text{input}}} = \frac{2568,81}{3250} = 0,79$$

За результатами розрахунків ККД сушильної шафи становить 0,46; ККД НВЧ-установки становить 0,79. Остільки ККД НВЧ-установки майже вдвічі перевищує ККД сушильної шафи спучення композиційного матеріалу, то доцільніше процес проводити під дією НВЧ випромінювання.

На даний час існують НВЧ-установки різних моделей. Наряду з класичними камерними НВЧ-печами у промисловості застосовуються безперервно працюючі сушильні та нагрівальні установки. Для сушки або нагріву виробів великого розміру застосовують переважно камерні НВЧ-установки періодичної дії (рис. 2). НВЧ енергія виробляється в них 38 магнетронами, які розташовані по обидва боки камери, щоб гарантувати рівномірних нагрів, також з обох боків знаходяться системи вентиляції. Такі камери застосовують для сушки кераміки, нагріву

каучуків і т.ін. [19]. Даний тип установок пропонується використовувати для виготовлення теплоізоляційних виробів різної конфігурації. Структура такої печі наведена на рис. 3. Форма для виготовлення виробів повинна бути розбірною та виготовлена з радіо-прозорого матеріалу (який не поглинає НВЧ випромінювання), наприклад з фторпласту. Для видалення пари у верхній кришці форми повинні бути отвори [20].



Рис. 2. Камерна НВЧ-установка

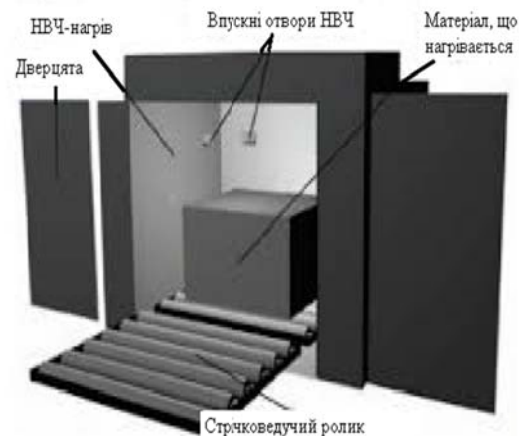


Рис. 3. Структура камерної НВЧ печі

**Висновки.** Порівняльний аналіз процесів спучення РСК при конвективному і НВЧ нагріві показав більш високу ефективність спучення за допомогою МХ випромінювання. Необхідна тривалість такої термообробки складає 8-10 хв. Найбільш близькими до таких матеріалів за коефіцієнтом спучення є матеріали, отримані при конвективному нагріві при температурі 300 °С, тривалість такого нагріву триває понад 15 хв. При отриманні спучених матеріалів за допомогою традиційного конвективного нагріву відбувається поступове випаровування води, внаслідок якого відбувається переважно сушіння матеріалу без спучення. До того ж розрахований ККД НВЧ установки майже в два рази перевищує ККД сушильної установки, так для НВЧ-установки він складає 0,79, а сушильної установки - всього 0,46..

## Список літератури:

1. Лотов В.А. Перспективные теплоизоляционные материалы с жесткой структурой. *Строительные материалы*, 2004. № 11. С. 8-10.
2. Сырьевая смесь для получения пеносиликатного теплоизоляционного материала: пат. 2097362 Россия: МКИ С04В 38/00. № 95108038/03; заявл. 17.05.1995; опубл. 27.11.1997.
3. Сырьевая смесь и способ получения теплоизоляционного материала: пат. 2128633 Россия: МКИ С04В 28/26. № 96115722/03; заявл. 29.07.1996; опубл. 10.04.1999.
4. Вспененный материал и способ его изготовления: пат. 2268248 Россия: МКИ С04В 28/26. № 2004120692/03; заявл. 06.07.2004; опубл. 20.01.2006. Бюл. № 2. 6с.
5. Способ получения теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла: пат. 2177922 Россия: МКИ С04В 28/26. № 2000122266/03; заявл. 24.08.2000; опубл. 10.01.2002.
6. Композиция для получения теплоизоляционного материала: пат. 2165908 Россия: МКИ С04В 28/26. № 2000117944/03; заявл. 10.07.2000; опубл. 27.04.2001.
7. Способ получения блоков пеносиликата: пат. 2225373 (13) С1 Россия: МПК С03С11/00. № 2002123820/03; заявл. 06.09.2002; опубл. 03.10.2004.
8. Соколов И.В. Магнетроны для СВЧ нагрева и источники СВЧ энергии. *Электронная промышленность*. 1996. №3. С.4-9.
9. Плазменные процессы в производстве электронной техники/А.П. Достанко, С.В. Бордусов, И.В. Свядковский и др./Под общ. ред. А.П. Достанко. Мн.: ФУА информ, 2001. 244с
10. SENERGYS. Микроволновые Технологии и оборудование. URL: <http://senergys.ru/proektyi/tehnologii.html>.
11. Рыжков И.В., Толстой В.С. Физико-химические основы формирования свойств смесей с жидким стеклом. Харьков: Изд-во Харьковского ун-та, 1975. 136 с.
12. Торубриев Б.Д. Строительные материалы на основе силикат-натриевых композиций. М.: Стройиздат, 1988. 208 с.
13. Кудяков А.И., Свергунова Н.А. Исследование процесса получения зернистого теплоизоляционного материала на основе высокомолекулярной жидкостекляной композиции из микоркремнезема. *Вестник ТГАСУ*. 2008. № 1. С. 130-137.
14. Лазарев А.Н. Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. М.: Наука, 1965. 233 с.
15. Корнеев В.И., Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло. Л.: Стройиздат, Ленингр. Отд-ние, 1991. 176 с.
16. Рymar T.E. Дослідження впливу НВЧ випромінювання на властивості композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідного скла. *Науковий вісник будівництва*. Харків. 2021. Т. 104. № 2. С. 284-291.
17. Лакомкин В.Ю., Смородин С.Н., Громова Е.Н. Теплообменное оборудование предприятий (Сушильные установки): учебное пособие, ВШТЭ СПбГУПТД. СПб., 2016. 142 с.
18. Пинчукова, Н. А. Основы технологии получения кокарбоксилазы гидрохлорида с использованием микроволнового излучения: дис. канд. техн. наук: 05.17.04. Харьков, 2014. 151 с.
19. Imenokhiev I., Windsheimer H., Weitz R., Kintsel N., Lynn H. Microwave heating technology: potential and limits. URL: [https://www.linn-high-therm.de/fileadmin/user\\_upload/pages/about\\_us/download/publications/white\\_papers/MikrowellenerwaermungRus.pdf](https://www.linn-high-therm.de/fileadmin/user_upload/pages/about_us/download/publications/white_papers/MikrowellenerwaermungRus.pdf).
20. Технологические системы и комплексы. URL: <http://tsc-technologies.ru/ru/>.

## References (transliterated)

1. Lotov V.A. Perspektivnye teploizoljacionnye materialy s zhestkoj strukturoj. *Stroitel'nye materialy*, 2004. № 11. S. 8-10.
2. Syr'evaja smes' dlja poluchenija penosilikatnogo teploizoljacionnogo materiala: pat. 2097362 Rossiya: MKI S04V 38/00. № 95108038/03; zajavl. 17.05.1995; opubl. 27.11.1997.
3. Syr'evaja smes' i sposob poluchenija teploizoljacionnogo materiala: pat. 2128633 Rossiya: MKI S04V 28/26. № 96115722/03; zajavl. 29.07.1996; opubl. 10.04.1999.
4. Vspennyj material i sposob ego izgotovlenija: pat. 2268248 Rossiya: MKI S04V 28/26. № 2004120692/03; zajavl. 06.07.2004; opubl. 20.01.2006. Bjul. № 2. 6s.
5. Sposob poluchenija teploizoljacionnogo materiala na osnove zhidkogo stekla: pat. 2177922 Rossiya: MKI S04V 28/26. № 2000122266/03; zajavl. 24.08.2000; opubl. 10.01.2002.
6. Kompozicija dlja poluchenija teploizoljacionnogo materiala: pat. 2165908 Rossiya: MKI S04V 28/26. № 2000117944/03; zajavl. 10.07.2000; opubl. 27.04.2001.
7. Sposob poluchenija blokov penosilikata: pat. 2225373 (13) C1 Rossiya: MPK C03C11/00. № 2002123820/03; zajavl. 06.09.2002; opubl. 03.10.2004.
8. Sokolov I.V. Magnetrony dlja SVCh nagreva i istochniki SVCh jenerгии. *Jelektronnaja promyshlennost'*. 1996. №3. S.4-9.
9. Plazmennye processy v proizvodstve jelektronnoj tehniki/A.P. Dostanko, S.V. Bordusov, I.V. Svadkovskij i dr. /Pod obshh. red. A.P. Dostanko. Mn.: FUA inform, 2001. 244s
10. SENERGYS. Mikrovolnovye Tehnologii i oborudovanie. URL: <http://senergys.ru/proektyi/tehnologii.html>.
11. Ryzhkov I.V., Tolstoj V.S. Fiziko-himicheskie osnovy formirovanija svojstv smesej s zhidkim steklom. Har'kov: Izd-vo Har'kovskogo un-ta, 1975. 136 s.
12. Torubriev B.D. Stroitel'nye materialy na osnove silikat-natrievyh kompozicij. M.: Strojizdat, 1988. 208 s.
13. Kudjakov A.I., Svergunova N.A. Issledovanie processa poluchenija zernistogo teploizoljacionnogo materiala na osnove vysokomodul'noj zhidkostekol'noj kompozicii iz mikorkremnezema. *Vestnik TGASU*. 2008. № 1. S. 130-137.
14. Lazarev A.N. Strukturnye prevrashhenija v steklah pri povyshennyh temperaturah. M.: Nauka, 1965. 233 s.
15. Korneev V.I., Danilov V.V. Rastvorimoe i zhidkoe steklo. L.: Strojizdat, Leningr. Otd-nie, 1991. 176 s.
16. Rymar T.E. Doslidzhennja vplivu NVCh viprominjuvannja na vlastivosti kompozicijnih teploizoljacijnih materialiv na osnovi ridinnogo skla. *Naukovij visnik budivnictva*. Harkiv. 2021. T. 104. № 2. S. 284-291.
17. Lakomkin V.Ju., Smorodin S.N., Gromova E.N. Teploassoobmennoe oborudovanie predpriyatij (Sushil'nye ustanovki): uchebnoe posobie, VShTJe SPbGUPTD. SPb., 2016. 142 s.
18. Pinchukova, N. A. Osnovy tehnologii poluchenija kokarboksilazy gidrohlorida s ispol'zovaniem mikrovolnovogo izlucheniya: dis. kand. tehn. nauk: 05.17.04. Har'kov, 2014. 151 s.
19. Imenokhiev I., Windsheimer H., Weitz R., Kintsel N., Lynn H. Microwaveheating technology: potential and limits. URL: [https://www.linn-high-therm.de/fileadmin/user\\_upload/pages/about\\_us/download/publications/white\\_papers/MikrowellenerwaermungRus.pdf](https://www.linn-high-therm.de/fileadmin/user_upload/pages/about_us/download/publications/white_papers/MikrowellenerwaermungRus.pdf)
20. Tehnologicheskie sistemy i komplekсы. URL: <http://tsc-technologies.ru/ru/>.

## Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Рymar Тетяна Ернстівна (Rymar Tatyana Ernstivna)** – доктор технічних наук, доцент, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, професор кафедри хімічної інженерії та екології; м. Северодонецьк; Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9724-8640>; e-mail: [rymartatyana1975@gmail.com](mailto:rymartatyana1975@gmail.com).

**Ю. В. ЛАЗЕБНА, В. І. ДМИТРЕНКО**

## **ПІНОКИСЛОТНИЙ РОЗРИВ ПЛАСТА ЯК АЛЬТЕРНАТИВА СТАНДАРТНОМУ ГРП ТА БЕЗРІДИННИМ МЕТОДАМ РОЗУЩІЛНЕННЯ ГІРСЬКИХ ПОРІД**

У статті розглянуто питання ресурсного потенціалу щільних теригенних газонасичених колекторів, які залягають на значних глибинах у межах центральної частини Дніпровсько-Донецької нафтогазоносною області, та шляхи вирішення проблем щодо способів розробки цих покладів, оскільки вони є неконвекційними і не можуть вилучатись класичним методом. У межах цього питання у статті розглянуто метод гідралічного розриву пласта як один із найбільш ефективних способів виклику припливу вуглеводнів із продуктивного горизонту та інтенсифікації розробки важковидобувних покладів. Виконано огляд речовин розриву, які використовуються для процесу розущільнення гірських порід, зокрема рідини на водних, вуглеводневих, кислотних основах, безрідинні методи та пінні системи. Проаналізовано склади реагентів, особливості їх застосування, перераховано їх основні недоліки. Наведено приклади світового досвіду застосування відомих рідин розриву й безрідинних способів розущільнення пласта. У цій роботі зазначено увагу на збільшенні проникності гірських порід шляхом використання пінокислотних систем, оскільки вони, як показує досвід, є високоефективними в умовах щільних та неоднорідних за щільністю колекторів за рахунок селективності, їх можливо пристосувати до гірських порід різноманітного літолого-мінералогічного складу та широкого діапазону термо-баричних умов, вони мають задовільні транспортуючі властивості та здатність викликати самоочищення свердловини. Висвітлено основні підстави для популяризації використання методів розущільнення гірських порід із мінімальним умістом рідини у складі розривних речовин для нетрадиційних газових покладів України. Рекомендовано проведення робіт над створенням більш ефективних, екологічних та економічно вигідних нових чи удосконаленням існуючих речовин розриву, а особливо пінних систем.

**Ключові слова:** неконвекційні поклади; щільні колектори; розущільнення; гідралічний розрив; рідини розриву; кислотні піни.

**Yu. V. LAZIEBNA, V. I. DMYTRENKO**

## **FOAM ACID FRACTURE AS AN ALTERNATIVE TO STANDARD FRACKING AND LIQUID-LESS METHODS OF ROCKS LIQUIDATION**

The article discusses the issue of the resource potential of tight terrigenous gas-saturated reservoirs, which lie at significant depths within the central part of the Dnipro-Donetsk oil and gas-bearing region, and ways to solve problems related to the methods of development of these deposits, since they are non-convective and cannot be extracted by the classical method. Within the scope of this issue, the article considers the method of hydraulic fracturing as one of the most effective ways of causing the inflow of hydrocarbons from the productive horizon and intensifying the development of hard-to-extract deposits. An overview of fracturing substances used for the process of densification of rocks, in particular, liquids based on water, hydrocarbon, acid bases, liquid-free methods and foam systems, was performed. The compositions of the reagents, the features of their use, and their main disadvantages are listed. Examples of world experience in the use of well-known fracturing fluids and fluid-free methods of reservoir densification are given. In this work, attention is focused on increasing the permeability of rocks through the use of foam acid systems, since, as experience shows, they are highly effective in conditions of tight and heterogeneous reservoirs due to their selectivity, they can be adapted to rocks of various lithological and mineralogical composition and a wide range thermo-baric conditions, they have satisfactory transport properties and the ability to cause self-cleaning of the well. The main reasons for popularizing the use of methods of loosening rocks with a minimum liquid content in the composition of explosive substances for unconventional gas deposits of Ukraine are highlighted. It is recommended to carry out work on the creation of more effective, ecological and economically profitable new or improvement of existing disintegrants, especially foam systems.

**Keywords:** non-convection deposits; tight collectors; decompression; hydraulic fracturing; fracturing fluids; acid foams.

**Ю. В. ЛАЗЕБНА, В. И. ДМИТРЕНКО**

## **ПЕНОКИСЛОТНЫЙ РАЗРЫВ ПЛАСТА КАК АЛЬТЕРНАТИВА СТАНДАРТНОМУ ГРП И БЕЗЖИДКОСНЫМ МЕТОДАМ РАЗУПЛОТНЕНИЯ ГОРНЫХ ПОРОД**

В статье рассмотрены вопросы ресурсного потенциала плотных терригенных газонасыщенных коллекторов, которые залегают на значительных глубинах в пределах центральной части Днепро-Донецкой нефтегазоносной области; и пути решения проблем способов разработки этих залежей, поскольку они неконвекционные и не могут разрабатываться классическим методом. В рамках данного вопроса в статье рассмотрен метод гидравлического разрыва пласта как один из наиболее эффективных способов вызова притока углеводородов из продуктивного горизонта и интенсификации разработки тяжело-добываемых залежей. Выполнен обзор веществ разрыва, используемых для процесса разуплотнения горных пород, в частности жидкости на водных, углеводородных, кислотных основах, безжидкостные методы и пенные системы. Проанализировано состав реагентов, особенности применения, перечислены их основные недостатки. Приведены примеры мирового опыта применения известных жидкостей разрыва и безжидкостных способов разуплотнения пласта. В данной работе акцентировано внимание на увеличении проницаемости горных пород путем использования пенокислотных систем, поскольку они, как показывает опыт, высокоэффективны в условиях плотных и неоднородных по плотности коллекторов за счет селективности, их можно приспособить к горным породам разнообразного литолого-минералогического состава и широкого диапазона термо-барических условий, они обладают удовлетворительными транспортирующими свойствами и способностью вызывать самоочищение скважины. Наведены основания популяризации использования методов разуплотнения горных пород с минимальным содержанием жидкости в составе разрывных веществ для нетрадиционных газовых залежей Украины. Рекомендовано проведение работ по созданию более эффективных, экологических и экономически выгодных новых или усовершенствованием существующих веществ разрыва, а особенно пенных систем.

**Ключевые слова:** неконвекционные залежи; плотные коллекторы; разуплотнение; гидравлический разрыв; жидкости разрыва; кислотные пены.

© Ю. В. Лазебна, В. І. Дмитренко, 2023

**Вступ.** Майбутнє паливної промисловості України великою мірою залежить від розвідки й освоєння нових ресурсів, які на сьогодні є недостатньо вивченими, а отже, ще не впровадженими у масштабну розробку. Академік НАН України, професор Лукін О. Ю. вважає, що в межах України перспективною на газ є майже 80 % території включно із Українським кристалічним щитом [1, 2]. Відповідно, якщо направити діяльність на пошуково-розвідувальні роботи в досі неосвоєні райони, то можливий значний приріст вуглеводневої бази України. Проте, як відомо, добре розвіданими є значно менші території і переважно це товщі, котрі містять традиційні поклади.

Зважаючи на вищесказане, є сенс зосередити увагу на пошуках нових ресурсів у межах недостатньо вивчених (або нерозвіданих узагалі) територій чи товщ. До таких ресурсів відносяться неконвекційні поклади, серед яких вагоме місце посідає газ щільних колекторів або газ центрально-басейнового типу. В межах нашої держави прогнозні скупчення такого газу приурочені до зони Дніпровсько-Донецького авлакогену. За попередніми підрахунками Українського державного геологорозвідувального інституту, прогнозні ресурси газу щільних колекторів складають до 8,5 трлн м<sup>3</sup> [1, 3], а за підрахунками С. Г. Вакарчукомблизько 9,7 трлн м<sup>3</sup>, із них видобувні оцінюються приблизно в 3,4 трлн м<sup>3</sup> [4].

Середні глибини залягання цих продуктивних горизонтів сягають до 4500 м. Розробка покладів газу з ущільнених колекторів не потребує додаткових затрат на залучення методів ідентифікації, що на таких глибинах є досить вартісно. Прикладом успішної розробки глибокозалягаючих покладів із застосуванням методів інтенсифікації в Україні є Перевозівське газоконденсатне родовище. Його продуктивні горизонти залягають на глибині близько 6300 м, але незважаючи на це, отримані дебіти виправдовують як фінансові, так і фізичні затрати [1].

Перспективні горизонти неконвекційного газу Дніпровсько-Донецької западини складені в основному щільними різнозернистими поліміктовими пісковиками (з глинистим, а іноді карбонатним цементом) з алевритами та прошарками аргілітів, середня проникність яких дорівнює від 1,0 до 0,001 мД при пористості близько 5 % [3, 4, 5]. Стратиграфічно приурочені ці товщі до нижнього та середнього карбону (C<sub>1-2</sub>), що в межах такого району знаходиться переважно в інтервалах глибин від 3500 до 4500 м [3]. Особливістю пасток із скупченнями газу щільних колекторів є відсутність чітко вираженої породи-флюїдотриву, що суттєво відрізняє їх від традиційних [4]. Зважаючи на існуючі ресурси газу щільних колекторів, вельми актуальним завданням є розробка та вдосконалення існуючих способів інтенсифікації з урахуванням особливостей залягання покладів.

**Способи розробки неконвекційних покладів.** Нестандартні поклади потребують особливих технологій вилучення із пласта, що в свою чергу

вимагає вдосконалення існуючих способів розробки або винайдення нових. На сьогодні відомі різноманітні хімічні, механічні та гібридні методи покращення вилучення флюїдів, серед яких різновиди кислотних обробок, гідравлічного розриву пласта, вибухових методів, акустична обробка пласта і т.п. [6]. Їх застосування призводить до збільшення об'єму існуючих пустот у гірській породі або утворення нових кавернового чи тріщинного типу залежно від використаного методу. Таким чином, здійснюється виклик притоку флюїду із неконвекційного покладу, покращується газовіддача із низькопроникних колекторів чи, наприклад, на родовищах із погіршеними фільтраційними властивостями колектору [6]. Тип методу для розуцільнення продуктивної товщі обирається відповідно до багатьох факторів – геологічної будови території, глибини й термобаричних умов залягання продуктивного горизонту, мінералого-петрографічного складу гірської породи і т.п.

У сучасному світі великої прихильності набув гідравлічний розрив пласта. Вперше цей метод було успішно використано на родовищі Hugoton у 1947 році американською компанією Halliburton, а з 50-х рр. XX століття його почали застосовувати і в межах Радянського простору [7]. Цей спосіб зарекомендував себе як найбільш ефективний. Його вплив зумовлює збільшення проникності породи-колектора, прискорення руху потоку вуглеводнів від продуктивного горизонту до устя свердловини [8, 9]. Таким чином, відбувається збільшення дебіту майже у 24 рази [10]. Прикладом ефективного застосування гідравлічного розуцільнення пласта є газове родовище Золинген у Німеччині. Воно характеризується низькопроникним колектором (10<sup>-6</sup>-10<sup>-4</sup> мкм<sup>2</sup>) із пористістю від 10 до 12 % і потужністю пласта до 10 м. Для такого родовища у горизонтальній свердловині вдалося створити тріщини довжиною до 100 м, завдяки чому досягти максимального дебіту 700 тис. м<sup>3</sup>/добу. Також відомий подібний досвід на родовищі Купарук-Рівер, де за даними чотирьох горизонтальних свердловин вдалося збільшити продуктивність на 71 % [11].

Слід зазначити, що результативність проведеного гідравлічного розриву залежить не лише від геологічних умов та особливостей гірської породи, для якої виконується розуцільнення, а в першу чергу від особливостей речовини розриву – реологічних та хімічних властивостей, фільтраційних параметрів, котрі визначаються рецептурою рідини [12].

**Огляд речовин розриву гірських порід.** Вибір речовини розриву залежить як від економічних аспектів, так і від геологічних та термобаричних умов у надрах, поставленої технологічної цілі [13]. Це можуть бути рідини на водній, вуглеводневій чи спиртовій основі, кислотні системи, лінійні гелі, газові або пінні системи (див. табл. № 1) різноманітного хімічного складу [8, 14, 15].

*Рідини розриву на вуглеводневій основі* представлені полімерними й безполімерними



Таблиця 1. Характеристика дії різних типів рідин розриву

Тип речовини розриву	Узагальнений склад	Характер пустот	Транспортувальна здатність	Ускладнення	Використання для глино-вмішувачих порід
<i>Ковзаюча вода</i>	вода + полімер поліакриламід	вузькі, але довгі тріщини	низька	великі затрати ресурсів, передчасне випадіння пропанту	-
<i>Полімерні рідини</i>	вода + гуар або ксантан	великі тріщини	висока	погіршення проникності колектора речовинами розпаду (утворення фільтраційних кірок, кольматація)	-
<i>Рідини на вуглеводневій основі</i>	вуглеводнева основа + ПАР	тріщини	скоріш низька	великі затрати ресурсів, дороговизна	+
<i>Лінійні гелі</i>	водна, кислотна чи соляна основа + загусники	довгі вузькі тріщини	низька	великі затрати ресурсів, передчасне випадіння пропанту, закупорювання каналів осадом	+
<i>Скrapлені гази</i>	вуглекислота, скrapлений пропан	тріщини, + можливі пустоти кавернозного типу	відсутня	обмеження при зміні термобаричних умов, відсутня транспортувальна здатність, дороговизна	+
<i>Піни</i>	водна, кислотна чи спиртова основа + спінювач + ПАР	великі довгі тріщини, + можливі пустоти кавернозного типу	висока	обмеження при зміні термобаричних умов	+

системами, в основу яких входять нафтові, ксиленові чи інші вуглеводні з додаванням поверхнево-активних речовин.

Гідралічний розрив пласта із застосуванням рідин розриву на вуглеводневій основі використовується багатьма успішними компаніями, такими як ExxonMobil, Chevron Corporation, Halliburton та ін. Прикладами використання вуглеводневих рідин є газоносні низькопроникні породи родовища Марцеллус (схід США), що залягають в умовах високих температур і тисків, родовище Хейнсвіль у східному Техасі (компанії Encana та Range Resources) [7, 16].

Такий тип розривної речовини не закупорює шляхи переміщення вуглеводнів, так як легко просочується в пустоти і не спричиняє налипання кірки на стінках пор, легко розпадається і виноситься із пласта до устя свердловини. Оскільки рідини на вуглеводневій основі легко і швидко проникають у породу-колектор, для розриву пласта необхідний дуже великий об'єм суміші, а це вимагає значних як фізичних, так і фінансових затрат. Необхідно зазначити і про екологічну шкоду та легке займання таких рідин, що становить небезпеку. Дороговизна та шкідливий вплив на довкілля таких рідин є вагомим недоліком використання рідин на вуглеводневій основі [11].

З 50-х років ХХ століття почали застосовувати *рідини розриву на водній основі*. Ці рідини являють собою полімерні системи на основі поверхнево-активних речовин чи водорозчинних полімерів (переважно полісахаридів).

Серед полімерних рідин розрізняють лінійні та зшиті полімери. *Лінійні полімери* готуються із

додаванням, наприклад, гуару або ксантану. Речовини такого складу є досить в'язкими і забезпечують формування великих тріщин та якісне транспортування пропанту. Проте високий уміст у складі рідини полімерів призводить до утворення значної кількості речовин, котрі не виносяться із пласта і таким чином закупорюють пустоти, погіршуючи фільтраційно-смісні властивості породи-колектора та забруднюючи навколишнє середовище. Рідини розриву із *зшитими полімерами* у складі містять значно меншу кількість хімічних речовин, що є більш екологічно безпечним, окрім того, нижчий уміст полімерів покращує проникність колектора. Такі рідини відрізняються кращою термостійкістю.

Уцілому, полімерні речовини розриву характеризуються задовільними показниками, але вони погіршують гідропровідність новоутвореного пустотного простору за рахунок осідання полімерів й утворення фільтраційних кірок, кольматації, закупорюючи шляхи переміщення вуглеводнів [13, 17]. У результаті виникають проблеми при регулюванні руху потоку рідини розриву, котра під тиском може проникати в пласт на більші відстані, ніж це необхідно, викликати небажані пошкодження пласта, а висока в'язкість полімерних рідин унеможливує транспортування пропанту глибоко в тріщини [13, 17].

Прикладом розривної речовини на водній основі є «ковзаюча вода» або «slickwater» [17]. У її склад входять вода та полімер поліакриламід. Рідина набула широкого використання в Америці. Досліди, виконані для твердих крихких сланців формації Лунмасі [18]; показали, що розуцільнення пласта із застосуванням



«ковзаючої води» більш доцільно виконувати для руйнування крихких гірських порід із уже існуючою тріщинуватістю. Якщо «ковзаючу воду» продавлювати у пласт під високим тиском і з великою швидкістю, сформується вузькі, але довгі тріщини, на відміну від тріщин, спричинених гелевими рідинами. Щодо розуцільнення міцних гірських порід, то така рідина дає незадовільні показники – зважаючи на низьку в'язкість «ковзаючої води», спостерігається передчасне випадіння розклинювачу, а новоутворені тріщини мають дуже малий діаметр [18, 19].

Водні рідина на основі поверхнево-активних речовин за механізмом впливу схожі на полімерні, але в процесі дії вони переходять у водний розчин. Перевагою водних рідин на основі поверхнево-активних речовин є легке вилучення із новоутворених тріщин. Загалом, порівняно з іншими рідинами розриву, гідравлічний розрив пласта з використанням рідин на водній основі є дешевшим методом, але має обмежене використання для глиновміщуючих гірських порід, котрі є чутливими до води, характеризується низькою транспортувальною здатністю через низьку в'язкість і великим об'ємом відходів [13].

Як речовини розриву пласта застосовують і *гелейовані розчини*. Переважно це лінійні гелі на основі води, кислот або солярки. Такі речовини забезпечують утворення довгих за протяжністю тріщин, що важливо в умовах малопотужних пластів. Але порівняно малий їх діаметр є суттєвим недоліком [9]. Завдяки низькій в'язкості забезпечується легка проникність лінійних гелей у пласт, а це вимагає великого об'єму такої речовини. Також низька в'язкість унеможливує транспортування достатньої кількості пропанту на великі відстані, що зумовлює передчасне випадіння розклинювачу.

Широкого застосування набули і *рідини розриву на кислотних основах*. Найбільш використовуваними кислотами є соляна, оцтова, фтористоводнева, біфторид амонію, глинокислотні рідини тощо [6, 8]. У більшості випадків кислотні рідини використовують для розуцільнення карбонатних колекторів із уже наявною тріщинуватістю, але іноді застосовують і для теригенних гірських порід. За деякими джерелами розрив пласта кислотною рідиною може забезпечити збільшення дебіту свердловини майже в 5 разів. Результати розриву кислотними рідинами колекторів, у складі яких переважають силікатні мінерали, в багатьох випадках погіршуються унаслідок осідання в пустотах продуктів реакцій та частинок самих гірських порід, що не розчиняються залишковою кислотою (на відміну від карбонатних) і погано виносяться [6].

Загалом розробка нетрадиційних покладів із застосуванням вищеописаних рідин для гідравлічного розриву пласта у більшості випадків супроводжується ускладненнями, серед яких поглинання рідини розриву в зони, що прилягають до новоутворених тріщин; обводнення покладу в результаті руйнування не лише продуктивного пласта, а й вище / нижче залягаючих скрануючих прошарків; закупорювання

шляхів переміщення флюїду у результаті кольматації; набухання глинистих мінералів, передчасним випадінням розклинювачу чи при ущільненні пропанту при закритті тріщин і т.п. [9, 12]. Наприклад, у випадку низькопроникних колекторів за рахунок повільного виносу рідини розриву відбувається закупорювання пустот самою рідиною, що може спричинити зниження початкового дебіту після процедури розриву аж на 80%. Відповідно можливі ускладнення призводять до утруднення переміщення вуглеводнів до свердловини, проблем при видаленні рідини розриву, можливого виходу із ладу обладнання [8, 12].

Зважаючи на існуючі проблеми гідравлічного розуцільнення низькопроникних гірських порід, сучасні газовидобувні компанії переходять до методів, які потребують значно меншого об'єму затрат водних ресурсів [12, 15]: пневморозрив, розуцільнення пласта з використанням спіненої рідини або пінних систем.

#### **Огляд безрідинних методів розриву.**

*Пневморозрив пласта* активно застосовується такими світовими лідерами з розробки важковидобувних газових покладів, як США, Канада, КНР та інші [15]. Наприклад, у Китаї почали активно впроваджувати метод безрідинного розуцільнення гірських порід для розробки сланцевого газу в умовах нестачі водних ресурсів, достатніх для гідравлічного розриву [15, 20]. Полягає цей метод у механічному руйнуванні гірських порід під дією високого тиску закачуваного у пласт газу з утворенням системи тріщин. Але на відміну від більшості способів розуцільнення пневморозрив не передбачає транспортування в пласт пропанту разом із речовиною розриву, відповідно він потребує додаткових дій для запобігання закриттю новоутворених пустот [15, 21]. Як альтернативу гідравлічному розриву пласта з використанням рідин у Колорадо для чутливих до води сланців використовують азот або суміш бутану з пропаном.

Безрідинні методи збільшення проникності гірських порід використовують і такі компанії, як «AirProducts» та «Halliburton». Ці компанії є прихильниками «сухого фрекінгу» або «Кріо Фрекінгу», для якого використовують скраплений азот або вуглекислоту [15]. Суть сухого фрекінгу в розширенні вже існуючих пустот при замерзанні вуглеводнів, які в них знаходяться, і збільшенні тріщин при розширенні, наприклад азоту, під дією підвищеної пластової температури [15, 21, 22]. Прикладами успішного сухого розриву пласта є застосування азоту компанією Encana Corp на родовищі Монті в Британській Колумбії, Канада; діоксиду вуглецю на родовищі Ваттенберг у Колорадо компанією Anadarko Petroleum Corp.

Компанія Gas Frac Energy Services застосовує *зріджені гази* – вуглекислоту чи скраплений пропан [8]. У свердловині в зрідженому стані закачують газ, а після руйнування гірської породи він вивільнюється, розширюється і виходить із пласта вже у газоподібному стані. У процесі переміщення до устя свердловини вивільнений газ прискорює транспортування вуглеводню. Необхідно зазначити,

що деякі гази є розчинниками певних гірських порід: наприклад, вуглекислота розчиняє карбонати, що також бере участь у додатковому збільшенні об'єму пустотного простору породи-колектора [8, 15].

На відміну від звичних рідин розуцільнення пласта, безрідинні методи розриву щільних колекторів мають суттєві переваги відносно матеріальних затрат і стану навколишнього середовища. Полягають вони насамперед у відсутності потреб у великих об'ємах рідини та хімічних реагентів. Проте існують обмеження при застосуванні безрідинних методів в умовах зміни термобаричних умов із глибиною [13, 15]; зважаючи, що такі речовини розриву мають дуже низьку транспортувальну здатність, то постає проблема перенесення матеріалу для закріплення новоутворених тріщин; існує необхідність додаткових затрат на сепарацію природного газу від технічного; дороговизна зріджених газів [13, 21].

#### **Застосування пінних систем розриву.**

Критичний огляд методів розуцільнення пласта показує, що існуючі технології, попри значну ефективність, усе ж таки потребують удосконалення або пошуку альтернатив. Проміжною речовиною розриву, яка б характеризувалася низьким умістом рідини в складі та високою транспортувальною здатністю є піна. Пінні системи, котрі використовуються для розуцільнення низькопроникних гірських порід, містять у складі <30 % рідини та хімічних реагентів сумарно і від 70 % газу [23]. Такий склад покращує показники за наявності глинистих мінералів у гірській породі [8, 24], значно знижує шкідливий вплив цієї речовини на екологічний стан та зменшує суму необхідних інвестицій [25], високий уміст газу в пінній системі призводить до самоочищення свердловини у результаті розпаду піни та його вивільнення [23, 25, 26]. Також перевагою пін є можливість використання в умовах як низьких, так і високих тисків та температур [23, 24].

Розрізняють сухі та вологі піни. Якщо розглядати сухі піни з умістом газу від 80 до 95 %, що відносяться до високоякісних [10], то для них спостерігається висока густина і щільність. Це забезпечує більші тиски системи на породу при закачуванні піни у пласт із подальшим формуванням тріщин відносно великого діаметра, ніж при застосуванні низькоякісної вологої піни, або рідинних речовин розриву [13, 27, 28].

Уперше розрив пласта із закачуванням пінної системи було випробувано в Американському штаті Огайо ще у 1975 році (а за Carl T. Montgomery and Michael B. Smith «History of an enduring technology» у 1949 р.). Згодом такий тип розуцільнення низькопроникних колекторів почали використовувати і в Канаді (1977 р.) [14, 22].

Відомий досвід використання пінних систем для інтенсифікації розробки покладів в умовах низьких пластових тисків на сході США в штатах Кентукі та Вірджинії, де вуглеводні залягають у

низькопроникних сланцях та пісковиках із глинистими мінералами у складі.

У 2007 році компанією Schlumberge було вперше використано пінний розрив для нафтового покладу щільних пісковиків із перешаруванням глинистих прошарків на Південно-Приобському родовищі, що збільшило дебіт свердловин, порівняно із сусідніми, майже на 50 % [29].

Проблема розробки щільних пісковиків з глинистими мінералами у складі, зокрема з глинистим та карбонатно-глинистим цементом, є актуальною і для України. З урахуванням наявності глинистої речовини у складі газозмішувачів товщ із метою розуцільнення порід-колекторів оптимальним є використання саме піни як речовини розриву. Проте необхідно акцентувати увагу не просто на пінному розриві пласта, а на застосуванні пін на кислотній основі.

Використання кислотних обробок доволі поширене, переважно їх застосовують для очищення шляхів переміщення флюїду і привибійної зони пласта, а у випадку збільшення пористості – це закачування розчинів соляної чи фтористоводневої кислоти в уже попередньо сформовані системи тріщини [6, 8, 30, 31].

В «A foamed acid system and its diversion acidizing performance» авторства Т. - J. Wu та ін. описується пінна система, яка містить 12 % HCl, 3 % HF, 0,3 % високополімерного стабілізатору D та 0,8 % піноутворювачу EL-23. Авторами відзначається висока сумісність піни із кислотною основою. Експериментальні результати показали, що ця пінна система характеризується кращою дією на низькопроникний колектор, ніж на високопористий, що свідчить про чудову селективність піни [31]. Дані цих досліджень підтверджують доцільність застосування пінокислотних систем для розуцільнення низькопроникних колекторів.

У патенті UA 141996 «Спосіб пінокислотної дії на пласт» згадується уже відома технологія пінокислотної обробки сумішшю, до складу якої входять HCl, повітря та як ПАР – катапін, карбозолін або ОП-10 чи дисолван. Відзначається розчинення породи, вчасний процес очищення свердловини, але використовувані ПАР мають слабку піноутворюючу здатність, а соляна кислота ефективна лише для колекторів карбонатного складу [32].

Ще одним прикладом є збільшення проникності з використанням піни шляхом закачування у пласт пінної системи, потім інертного газу (наприклад, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> чи повітря), а далі вже пінокислотної суміші, до складу якої входять HCl чи інші органічні кислоти. Недоліками цього варіанта є відсутність розклинювача, що призводить до закриття кінцевих частин новоутворених тріщин, і відповідно вилучення вуглеводнів відбувається без максимальної віддачі. Неможливо застосовувати описаний спосіб і для колекторів із міжгранулярним типом пористості та за умови великої кількості глинистих та силікатних мінералів у складі гірської породи [32, 33].

Автори ж патенту UA 141996 «Спосіб пінокислотної дії на пласт» пропонують збільшення

проникності пласта шляхом нагнітання пінної системи, а далі вже пінокислотного розчину. Як піноутворювач пропонується ПАР Рена-нафтопласт, стинол, софір-М, серед кислот – суміш соляної або фосфатної кислоти (до 40 %) з фтористоводневою чи борфтористоводневою (концентрацією до 10 %). Така рецептура виконує розчинення вже силікатних і глинистих складових, що забезпечує збільшення приросту добового видобутку більше ніж у 2 рази [32].

Розуцільнення за допомогою пінокислотних систем забезпечує не лише формування систем тріщин під дією тиску закачуваної пінної системи, а й дорозчинення стінок новоутворених тріщин та розчинення мінералів, нестійких до використовуюваного кислотного розчину, який уже міститься у складі піни. Важливо звернути увагу і на те, що реакція кислот у спіненному стані швидша, ніж у вигляді рідини і пінокислоти є ефективними навіть у тих випадках, коли звичайні кислотні обробки малоефективні [31]. Таким чином, можливо збільшити пористість щільної породи-колектору за рахунок формування тріщинно-кавернового типу пустот.

Узагалі ж багатьма відомими компаніями, які займаються розривом продуктивних товщ, розроблено низку запатентованих сумішей для розуцільнення низькопроникних гірських порід, але зазвичай вони публічно не розголошують їх склад та точні результати випробувань, що певним чином ускладнює пошуки інформації в цьому напрямі та уповільнює процес винайдення альтернативних методів інтенсифікації розробки неконвекційних покладів нафтогазонами.

### Висновки.

Аналізуючи вищеописане, зроблено наступні висновки:

1. У межах України наявні перспективні для розробки поклади неконвекційного газу, що залягає в теригенних ущільнених гірських породах кам'яновугільної системи Дніпровсько-Донецького авлакогену. Розробка покладів такого типу є доцільною і ефективною за умови застосування правильно підбраного способу вилучення, а саме методу розуцільнення низькопроникних колекторів;

2. Пінокислотний розрив пласта є альтернативою ГРП та безрідинним способам розриву щільних колекторів як перспективний, економічний та технологічно доцільний спосіб інтенсифікації.

У наявній літературі недостатньо даних щодо вітчизняного досвіду з розриву пласта пінокислотними системами, а тому є необхідність у розвитку цього напрямку. Отже, подальшим завданням є робота над удосконаленням існуючих рецептур пін з метою пристосування їх властивостей для розробки щільних теригенних колекторів, що залягають у межах центральної частини Дніпровсько-Донецької нафтогазонасної області. У склад пінних систем рекомендується вводити кислотний розчин, здатний до розчинення силікатних мінералів за умови його сумісності із піною. Результати експериментів мають

випробовуватися на зразках ядерного матеріалу в лабораторних умовах із подальшим упровадженням уже у практичне застосування.

### Список літератури

1. Лукін О. Ю. Вуглеводневий потенціал надр України та основні напрями його освоєння. *Вісник НАН України*. 2008. № 4. С. 56-67.
2. Вдовиченко А. І. Оптимальні шляхи збільшення видобутку газу в Україні. *Нафтогазовий консультаційний центр*. 2014. URL: <https://old.newfolk.com.ua/ua/stati-nashih-ekspertov-2/optimaln-shlyahi-zb-lshennya-vidobutku-gazu-v-ukra-n> (дата звернення 18.03.2023)
3. Лазебна Ю. В., Зезекало І. Г., Дмитренко В. І. Перспективи пошуків та проблематика розробки газу ущільнених колекторів Дніпровсько-Донецької западини. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. Харків: НТУ «ХПІ». 2022. № 1(7). С. 55-64.
4. Вакарчук С. Г., Довжок Т. Є., Філошкін К. К., Кабишев Ю. Б. та ін. *Нетрадиційні джерела вуглеводнів України. Книга VI. Перспективи освоєння ресурсів газу ущільнених порід у Східному нафтогазонасному регіоні України* / ред. О. Ю. Лукін, Д. С. Гурський. Київ: ТОВ «ВТС ПРИНТ», 2014. 208 с.
5. Дудніков М. Перспективи нафтогазонасності південно-східної частини Дніпровсько-Донецької западини. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Геологія*. 2012. № 58. С. 36-40.
6. Возний В. Р., Дудра О. В. Аналіз методів інтенсифікації припливу вуглеводнів на родовищах НГВУ «Бориславнафтогаз» і оцінка коефіцієнта нафтогазовилучення. // *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*. 2013. № 1(46). С. 215–225.
7. Білецький В. С., Гайко Г. І., Орловський В. М. *Історія та перспективи нафтогазовидобування*. Львів: Новий Світ, 2000», 2019. 302 с.
8. Байдак М. В., Будьоний О. П. Сучасні технології добування сланцевого газу. *Сучасні технології у промисловому виробництві: матеріали та програма III Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції*. Ч. 1. (22-25 квітня 2014 р., Суми). Суми: СумДУ, 2014. С. 27-28
9. Ткаченко М. В. Новітні рішення в ГРП. *Нафта і газ. Наука – освіта – виробництво: іляха інтеграції та інноваційного розвитку*. Дрогобич: ТзОВ «Трек-ЛТД», 2019. С. 6–9.
10. Abdelaal A., Saleh Aljawad M., Zuhair Alyousef, Almajid M. M. A review of foam-based fracturing fluids applications: From lab studies to field implementations. // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2021. № 95. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1875510021004352?via%3Dihub> (дата звернення 08.03.2023).
11. Особливості ГРП для ущільнених пісковиків. Гідророзрив пласта. 2013. URL: <https://tahobaza.ru/uk/osobennosti-grp-dlya-uplotnennyh-peschanikov-gidrorazryv-plasta/> (дата звернення 18.03.2023).
12. Стойко А. І., Карпенко І. О., Кузмірчук П. Використання водних ресурсів під час проведення гідравлічного розриву пласта. // *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*. 2015. № 3(56). С. 127-133.
13. Shehzad A. CO<sub>2</sub> Foam as an Improved Fracturing Fluid System for Unconventional Reservoir. // *Exploitation of Unconventional Oil and Gas Resources*. 2019. URL: <https://www.intechopen.com/chapters/66559> (дата звернення 8.03.2023).
14. Wanniarachchi W. A. M., Ranjith P. G., Perera M. S. A., Lashin A., Arifi N. Al, Li J. C. Current opinions on foam-based hydro-fracturing in deep geological reservoirs. URL: [https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.springer-doi-10\\_1007\\_S40948-015-0015-X](https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.springer-doi-10_1007_S40948-015-0015-X) (дата звернення 8.03.2023)
15. Зезекало І. Г., Думенко Г. А. Проблеми використання пневморозриву для інтенсифікації видобутку вуглеводневої сировини на газоконденсатних родовищах України. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. Харків: НТУ «ХПІ». 2021. № 1(5). С. 32-37.
16. Sasarean D., Block S., Lee L.-E. Shale gas and hydraulic fracturing in the us: opportunity or underestimated risk? Industry in focus unconventional oil & gas. MSCI ESG Research. 2011. 21 p.



URL: <https://www.msci.com/documents/10199/0060c5a1-1eba-4d36-bb87-248c6d5b2ca3>(дата звернення 18.03.2023).

17. Ming Gu, Ming Fan, Cheng Chen. Proppant Optimization for Foam Fracturing in Shale and Tight Reservoirs. *The SPE Unconventional Resources Conference held in Calgary*. (15–16 February 2017, Alberta, Canada). Alberta, 2017. Pp. 1-13. URL: [https://www.researchgate.net/publication/313457329\\_Proppant\\_Optimization\\_for\\_Foam\\_Fracturing\\_in\\_Shale\\_and\\_Tight\\_Reservoirs](https://www.researchgate.net/publication/313457329_Proppant_Optimization_for_Foam_Fracturing_in_Shale_and_Tight_Reservoirs)(дата звернення 8.03.2023).

18. Циу Пин, Якушев В. С. Обоснование применимости технологий гидроразрыва пласта для разработки газосланцевых толщ бассейна Сычуань (по аналогии со сланцевыми толщами США). *Научно-технический сборник «Вести газовой науки»*. 2016. № 2(26). С. 39-46. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/obosnovanie-primenimosti-tehnologiy-gidrorazryva-plasta-dlya-razrabotki-gazoslantsevyyh-tolshch-basseyna-syчуань-po-analogii-so> (дата звернення 18.03.2023)

19. Ming Gu, Ming Fan, Cheng Chen. Proppant optimization for foam fracturing in shale and tight reservoirs. *The SPE Unconventional Resources Conference* (15-16 February 2017, Alberta, Canada). Canada: Society of Petroleum Engineer, 2017.P. 1-13. URL: [https://www.researchgate.net/publication/313457329\\_Proppant\\_Optimization\\_for\\_Foam\\_Fracturing\\_in\\_Shale\\_and\\_Tight\\_Reservoirs](https://www.researchgate.net/publication/313457329_Proppant_Optimization_for_Foam_Fracturing_in_Shale_and_Tight_Reservoirs)(дата звернення 18.03.2023)

20. Feng Gao, Chengzheng Cai, Yugui Yang. Experimental research on rock fracture failure characteristics under liquid nitrogen cooling conditions. *Results in Physics*. 2018.Vol. 9. Pp. 252–262.

21. Liew M. S., Kamaluddeen Usman Danyaro, Noor Amila Wan, Abdullah Zawawi. A comprehensive guide to different fracturing technologies: a review. *Energies*, 2020. № 13(13) URL: <https://www.mdpi.com/1996-1073/13/13/3326> (дата звернення 8.03.2023)

22. Zifeng Li, Hongfang Xu, Chaoyue Zhang. Liquid nitrogen gasification fracturing technology for shale gas development. // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2016. Volume 138. P. 253–256. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410515301595> (дата звернення 8.03.2023)

23. Wilk K. Experimental and simulation studies of energized fracturing fluid efficiency in tight gas formations. *Energies*. 2019. № 12(23). URL: <https://www.mdpi.com/1996-1073/12/23/4465/htm#B19-energies-12-04465> (дата звернення 9.03.2023).

24. Luca Gandossi. An overview of hydraulic fracturing and other formation stimulation technologies for shale gas production. *Office of the European Union*. Luxembourg: European Union, 2013. 64 p.

25. Kondrat R. M., Dremliukh N. S., Uhrynovskiy A. V. Study of foam formation process with use of water solutions of foam-forming pairs and foam stabilizers. *Науковий вісник НГУ*. 2017. № 3. С. 20–26.

26. Abdelaal A., Saleh Aljawad M., Zuhair Alyousef, Almajid M. M. A review of foam-based fracturing fluids applications: From lab studies to field implementations. // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2021. № 95. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1875510021004352?via%3Dihub> (дата звернення 10.03.2023).

27. Xiao Sun, Lin Huashen. Calculations for the Rheology of Foam Fracturing Fluid. *Proceedings of the 2015 6th International Conference on Manufacturing Science and Engineering*. Atlantis Press, 2015, Pp. 604-607 URL: <https://www.atlantispress.com/proceedings/icmse-15/25845635> (дата звернення 9.03.2023)

28. Shuzhong Wang, Xiangrong Luo, Zefeng Jing. Rheological properties of BCG-CO<sub>2</sub> fracturing fluid for shale gas. *IOP Conference Series: Earth and environmental science*. 2018. Vol. 186. URL: <https://www.proquest.com/openview/5e4533cf82489b198fa4574b3cd84d2711.pdf?pq-origsite=scholar&cbl=4998669> (дата звернення 9.03.2023)

29. Платонов С. Е. Технология пенного гидроразрыва пласта на территории Западной Сибири. *Научное сообщество студентов XXI столетия. Технические науки: сб. ст. по мат. LIX междунар. студ. науч.-практ. конф.* Ч. 1. № 11(58). URL: [https://sibac.info/archive/technic/11\(58\).pdf](https://sibac.info/archive/technic/11(58).pdf) (дата звернення 18.03.2023).

30. Рудий С. М., Рудий М. І., Федорчак Р. М., Васи́лів О. І. та ін. Пат. 140950, Україна. *Розчин для кислотної дії на пласт*. 2020.

31. Wu T.-J., Zheng L.-J., Zhang T., Zhang R., Jing W. A foamed acid system and its diversion acidizing performance.

*ResearchGate GmbH*. 2013. URL: [https://www.researchgate.net/publication/293346895\\_A\\_foamed\\_acid\\_system\\_and\\_its\\_diversion\\_acidizing\\_performance](https://www.researchgate.net/publication/293346895_A_foamed_acid_system_and_its_diversion_acidizing_performance) (дата звернення 9.03.2023)

32. Рудий С. М., Рудий М. І., Федорчак Р. М., Нікітін В. О. та ін. Пат. 141996, Україна. *Спосіб пінокислотної дії на продуктивний пласт*. 2020.

33. Fredrickson S. E. Pat. 4436156, USA. *Method of treating well formation employing foamed treatment fluids*.

## References

1. Lukin O. Yu. Vuhlevodnevyyi potentsial nadr Ukrainy ta osnovni napriamy yoho osvoinnia [Hydrocarbon potential of the subsoil of Ukraine and the main directions of its development]. *Visnyk NAN Ukrainy* [Bulletin of the National Academy of Sciences of Ukraine]. 2008, no. 4, pp. 56-67.

2. Vdovychenko A. I. Optymalni shliakhy zbilshennia vydobutku hazu v Ukraini [Optimum ways of increasing gas production in Ukraine]. *Naftohazovyi konsultatsiynyi tsentr* [Oil and gas consulting center]. 2014. Available at: <https://old.newfolk.com.ua/ua/stati-nashih-ekspertov-2/optimaln-shlyahi-zb-lshennya-vidobutku-gazu-v-ukrain> (accessed 18.03.2023)

3. Laziebna Yu. V., Zezekalo I. H., Dmytrenko V. I. Perspektyvy poshukiv ta problematyka rozrobky hazu ushchilnennykh kolektoriv Dniprovsko-Donetskoi zapadyny [Prospects of exploration and problems of gas development of compacted reservoirs of the Dnipro-Donetsk basin]. *Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu «KhPI»*. Seriya: *Khimiia, khimichna tekhnolohiia ta ekolohiia* [Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and ecology]. Kharkiv, NTU «KhPI» Publ., 2022, no. 1(7), pp. 55-64.

4. Vakarchuk S. H., Dovzhok T. Ye., Filiushkin K. K., Kabyshev Yu. B. та ін. *Netradytsiini dzhерела vuhlevodniv Ukrainy. Knyha VI. Perspektyvy osvoinnia resursiv hazu ushchilnennykh porid u skhidnomu naftohazonosnomu rehioni Ukrainy* [Unconventional hydrocarbon sources of Ukraine. Book VI. Prospects for the development of gas resources of compacted rocks in the Eastern oil and gas region of Ukraine]. Kyiv: TOV «VTS PRYNT» Publ., 2014. 208 p.

5. Dudnikov M. Perspektyvy naftohazonosnosti pidvudno-skhidnoi chastyny Dniprovsko-Donetskoi zapadyny [Prospects of oil and gas potential in the southeastern part of the Dnipro-Donetsk basin]. *Visnyk Kyivskoho natsionalnoho universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Heolohiia* [Bulletin of Taras Shevchenko Kyiv National University. Geology]. Kyiv, 2012, no. 58, pp. 36-40.

6. Voznyi V. R., Dudra O. V. Analiz metodiv intensyfikatsii pryplyvu vuhlevodniv na rodovyschakh NHVU «Boryslavnaftohaz» i otsinka koefitsiienta naftohazovyvluchennia [Analysis of the methods of intensification of the inflow of hydrocarbons in the fields of Boryslavnaftogaz NGVU and estimation of the oil and gas recovery coefficient]. *Rozvidka ta rozrobka naftovykh i hazovykh rodovysch*. 2013, vol. 1(46), pp. 215–225.

7. Biletskyi V. S., Haiko H. I., Orlovskiy V. M. Istoriia ta perspektyvy naftohazovydobuvannia [History and prospects of oil and gas production]. Lviv, Novyi Svit Publ., 2019. 302 p.

8. Baidak M. V., Budonyi O. P. Suchasni tekhnolohii dobuvannia slantsevoho hazu [Modern technologies of shale gas production]. *Suchasni tekhnolohii u promyslovomu vyrobnytstvi: materialy ta prohrama III Vseukrainskoi mizhvuzivskoi naukovo-tekhnichnoi konferentsii. Ch. 2 (22-25 kvitnia 2014 r., Sumy)*. [Modern technologies in industrial production: materials and program of the 3rd All-Ukrainian interuniversity scientific and technical conference. Part 1. (April 22-25, 2014, Sumy)]. Sumy, Sumy State University Publ., 2014, pp. 27-28.

9. Tkachenko M. V. Novitni rishennia v HRP [The latest solutions in hydraulic fracturing]. *Nafta i haz. Nauka – osvita – vyrobnytstvo: shliakhy intehratsii ta innovatsiinoho rozvytku* [Oil and gas. Science - education - production: ways of integration and innovative development]. Drohobych, TzOV «Trek- LTD» Publ., 2019, pp. 6–9.

10. Abdelaal A., Saleh Aljawad M., Zuhair Alyousef, Almajid M. M. A review of foam-based fracturing fluids applications: From lab studies to field implementations. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2021, vol. 95. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1875510021004352?via%3Dihub> (accessed 08.03.2023).

11. Osoblyvosti HRP dlia ushchilnennykh piskovykiv. Hidrorozryv plasta [Features of hydraulic fracturing for compacted sandstones. Hydraulic fracturing of the formation]. 2013. Available

at: <https://tahobaza.ru/uk/osobennosti-grp-dlya-uplotnennyh-peschani-kov-gidrorazryv-plasta/> (accessed 18.03.2023).

12. Stoiko A. I., Karpenko I. O., Kuzmirchuk P. Vykorystannia vodnykh resursiv pid chas provedennia hidravlichnoho rozryvu plasta [Use of water resources during hydraulic fracturing]. *Rozvidka ta rozrobka naftovykh i hazovykh rodovyshech*. 2015, vol. 3(56), pp. 127-133.

13. Shehzad A. CO<sub>2</sub> Foam as an Improved Fracturing Fluid System for Unconventional Reservoir. *Exploitation of Unconventional Oil and Gas Resources*. 2019. Available at: <https://www.intechopen.com/chapters/66559> (accessed 8.03.2023).

14. Wanniarachchi W. A. M., Ranjith P. G., Perera M. S. A., Lashin A., Arifi N. A., Li J. C. Current opinions on foam-based hydro-fracturing in deep geological reservoirs. Available at: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.springer-doi-10.1007-S40948-015-0015-X> (accessed 8.03.2023)

15. Zezekalo I. H., Dumenko H. A. Problemy vykorystannia pnevmorozryvu dlia intensyfikatsii vydobutku vuhlevodnevoi syrovyny na hazokondensatnykh rodovyshechakh Ukrainy [Problems of using pneumatic fracturing to intensify the production of hydrocarbon raw materials in the gas condensate fields of Ukraine]. *Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu «KhPI». Seriya: Khimiia, khimichna tekhnolohiia ta ekolohiia* [Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: Chemistry, chemical technology and ecology]. Kharkiv, NTU "KhPI" Publ., 2021, no. 1(5), pp. 32-37.

16. Sasarean D., Block S., Lee L.-E. Shale gas and hydraulic fracturing in the us: opportunity or underestimated risk? *Industry in focus unconventional oil & gas*. MSCI ESG Research Publ., 2011, 21 p. Available at: <https://www.msci.com/documents/10199/0060e5a1-1eba-4d36-bb87-248c6d5b2ca3> (accessed 18.03.2023).

17. Ming Gu, Ming Fan, Cheng Chen. Proppant Optimization for Foam Fracturing in Shale and Tight Reservoirs. *The SPE Unconventional Resources Conference held in Calgary*. (15 – 16 February 2017, Alberta, Canada). Alberta, 2017. pp. 1-13. Available at: [https://www.researchgate.net/publication/313457329\\_Proppant\\_Optimization\\_for\\_Foam\\_Fracturing\\_in\\_Shale\\_and\\_Tight\\_Reservoirs](https://www.researchgate.net/publication/313457329_Proppant_Optimization_for_Foam_Fracturing_in_Shale_and_Tight_Reservoirs) (accessed 8.03.2023).

18. Tsyu Pyn, Yakushev V. S. Obosnovanye prymenyemosti tekhnolohiy hidrozazryva plasta dlia razrabotky hazoslantsevikh tolshch basseina Sichuan (po analogii so slantsevymy tolshchamy SShA) [Justification of the applicability of hydraulic fracturing technologies for the development of gas shale formations in the Sichuan Basin (by analogy with the US shale formations)]. Nauchno-tekhnicheskyy sbornyk «Vesty hazovoi nauky» [Scientific and technical collection "News of gas science"]. 2016, Vol. 2(26), pp. 39-46. Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/obosnovanie-primenimosti-tekhnologiy-gidrorazryva-plasta-dlya-razrabotki-gazoslantsevyyh-tolshch-basseyna-sychuan-po-analogii-so> (accessed 18.03.2023)

19. Ming Gu, Ming Fan, Cheng Chen. Proppant optimization for foam fracturing in shale and tight reservoirs. *The SPE Unconventional Resources Conference* (15-16 February 2017, Alberta, Canada). Canada, SPE Publ., 2017, pp. 1-13. Available at: [https://www.researchgate.net/publication/313457329\\_Proppant\\_Optimization\\_for\\_Foam\\_Fracturing\\_in\\_Shale\\_and\\_Tight\\_Reservoirs](https://www.researchgate.net/publication/313457329_Proppant_Optimization_for_Foam_Fracturing_in_Shale_and_Tight_Reservoirs) (accessed 18.03.2023)

20. Feng Gao, Chengzheng Cai, Yugui Yang. Experimental research on rock fracture failure characteristics under liquid nitrogen cooling conditions. *Results in Physics*. 2018, Vol. 9, pp. 252-262.

21. Liew M. S., Kamaluddeen Usman Danyaro, Noor Amila Wan, Abdullah Zawawi. A comprehensive guide to different fracturing technologies: a review. *Energies*, 2020, Vol. 13(13) Available at: <https://www.mdpi.com/1996-1073/13/13/3326> (accessed 8.03.2023)

22. Zifeng Li, Hongfang Xu, Chaoyue Zhang. Liquid nitrogen gasification fracturing technology for shale gas development. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2016, Vol. 138, pp. 253–256. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410515301595> (accessed 8.03.2023)

23. Wilk K. Experimental and simulation studies of energized fracturing fluid efficiency in tight gas formations. *Energies*. 2019, Vol. 12(23). Available at: <https://www.mdpi.com/1996-1073/12/23/4465/htm#B19-energies-12-04465> (accessed 9.03.2023).

24. Luca Gandossi. An overview of hydraulic fracturing and other formation stimulation technologies for shale gas production. *Office of the European Union*. Luxembourg: European Union, 2013, 64 p.

25. Kondrat R. M., Dremlukh N. S., Uhrinovskiy A. V. Study of foam formation process with use of water solutions of foam-forming pairs and foam stabilizers. *Scientific Bulletin of NSU Publ.*, 2017, Vol. 3, pp. 20–26.

26. Abdelaal A., Saleh Aljawad M., Zuhair Alyousef, Almajid M. M. A review of foam-based fracturing fluids applications: From lab studies to field implementations. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2021, Vol. 95. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1875510021004352?via%3Dihub> (accessed 10.03.2023).

27. Xiao Sun, Lin Huashen. Calculations for the Rheology of Foam Fracturing Fluid. *Proceedings of the 2015 6th International Conference on Manufacturing Science and Engineering*. Atlantis Press Publ., 2015, Pp. 604-607. Available at: <https://www.atlantispress.com/proceedings/icmse-15/25845635> (accessed 9.03.2023)

28. Shuzhong Wang, Xiangrong Luo, Zefeng Jing. Rheological properties of BCG-CO<sub>2</sub> fracturing fluid for shale gas. *IOP Conference Series: Earth and environmental science*. 2018, Vol. 186. Available at: <https://www.proquest.com/openview/5e4533cf82489b198fa4574b3cd84d27/1.pdf?pq-origsite=scholar&cbl=4998669> (accessed 9.03.2023)

29. Platonov S. E. Tekhnolohiia penna hydrorozazryva plasta na terytoriyi Zapadnoi Sybyry [Foam hydraulic fracturing technology in Western Siberia]. *Nauchnoe soobshchestvo studentov XXI stoletiya*. Tekhnicheskyye nauky: sb. st. po mat. LIX mezhdunar. stud. nauch.-prakt. konf. Ch. I [Scientific community of students of the XXI century. Technical sciences: Sat. Art. by mat. LIX intl. stud. scientific-practical. conf. Part 1]. Vol. 11(58). Available at: [https://sibac.info/archive/technic/11\(58\).pdf](https://sibac.info/archive/technic/11(58).pdf) (accessed 18.03.2023).

30. Rudyi S. M., Rudyi M. I., Fedorchak R. M., Vasylyv O. I. ta in. Rozchyn dlia kyslotnoi dii na plast [Rozchyn for acid injection on the reservoir]. Patent UK, no. 140950, 2020.

31. Wu T.-J., Zheng L.-J., Zhang T., Zhang R., Jing W. A foamed acid system and its diversion acidizing performance. *ResearchGate GmbH*. 2013. Available at: [https://www.researchgate.net/publication/293346895\\_A\\_foamed\\_acid\\_system\\_and\\_its\\_diversion\\_acidizing\\_performance](https://www.researchgate.net/publication/293346895_A_foamed_acid_system_and_its_diversion_acidizing_performance) (accessed 9.03.2023)

32. Rudyi S. M., Rudyi M. I., Fedorchak R. M., Nikitin V. O. ta in. Sposib pinokyslotnoi dii na produktyvnyi plast [The method of pinoacid injection on a productive formation.]. Patent UK, no. 141996, 2020.

33. Fredrickson S. E. *Method of treating well formation employing foamed treatment fluids*. Patent USA, no. 4436156

Надійшло (received) 24.03.2023

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Лазєбна Юлія Віталіївна (Лазєбна Юлия Витальевна, Laziebna Yuliya Vitaliyivna)** – Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», аспірантка кафедри нафтогазової інженерії та технологій, старший викладач кафедри буріння та геології; м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3863-006X>; e-mail: [jullyu93@gmail.com](mailto:jullyu93@gmail.com)

**Дмитренко Вікторія Іванівна (Дмитренко Виктория Ивановна, Dmytrenko Viktoriia Ivanivna)** – кандидат технічних наук, доцент, Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», доцент кафедри нафтогазової інженерії та технологій; м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000000216782575>; e-mail: [dmytr.v@gmail.com](mailto:dmytr.v@gmail.com)



**СЕЙФ ХУССЕЙН****РЕЖИМНО-ТЕХНОЛОГІЧНА Й АПАРАТУРНО-КОНСТРУКТИВНА ОПТИМІЗАЦІЯ СЕПАРАТОРІВ УСТАНОВКИ ПІДГОТОВКИ ГАЗУ**

В результаті проведеного аналізу було визначено, що актуальним завданням є розробка методик режимно-технологічної та апаратурно-конструктивної оптимізації сепараційного обладнання установок підготовки газу. При цьому слід звернути увагу не лише на емпіричні залежності а й на числові моделювання. Підготовка та переробка нафти і газу – це технологічні процеси, які реалізують за допомогою технологічних ліній, що в свою чергу складаються зі значної кількості основного обладнання. При цьому існуючі установки не завжди є високоефективними та потребують вдосконалення, оскільки з часом кількість цільових компонентів у сировині, що добувається зі свердловини, знижується, а вміст води, парафінів та інших шкідливих домішок зростає. Це змушує підвищувати інтенсивність процесів сепарації та масообміну. Запропонована методика для оптимізаційних технологічних та конструктивних розрахунків сепараційного обладнання (сепараторів I та II ступені) установки підготовки газу, що дозволяє визначити раціональні конструктивні розміри та оптимальні режимні параметри роботи для забезпечення високого ступеня розділення компонентів газової суміші. Для чисельного дослідження та оптимізації хіміко-технологічних процесів установок підготовки газу, призначених для виробництва вуглеводневої продукції були обрані методи статичних та динамічних оптимізаційних моделювань хіміко-технологічних процесів з застосуванням інструментальних засобів САЕ-систем термодинамічного моделювання, що дозволило при використанні відомих математичних моделей швидко та точно обрахувати теплові та матеріальні баланси як окремого технологічного обладнання так і установок в цілому. Це дозволило отримати максимальну ефективність обладнання та ефективність роботи установок в цілому. Змодельована робота установки атмосферної переробки вуглеводнів та установка підготовки вуглеводневого газу для якої визначені оптимальні режими роботи сепараторів I та II ступені установки підготовки вуглеводневого газу.

**Ключові слова:** computer aided process engineering (CAPE), комп'ютерне моделювання, рідке паливо, математичне моделювання, природний газ, проектування процесу, інтенсифікація процесу, переробка сирової нафти, сепаратор, CHEMCAD, програмні комплекси

**SEIF HOUSSEIN****TECHNOLOGICAL AND CONSTRUCTIVE OPTIMIZATION OF SEPARATORS OF THE GAS PREPARATION INSTALLATION**

As a result of the analysis, it was determined that the urgent task is the development of methods for regime-technological and hardware-constructive optimization of the separation equipment of gas preparation plants. At the same time, attention should be paid not only to empirical dependencies, but also to numerical simulations. Preparation and processing of oil and gas are technological processes that are implemented with the help of technological lines, which in turn consist of a significant amount of basic equipment. At the same time, the existing installations are not always highly efficient and require improvement, since over time the amount of target components in the raw materials extracted from the well decreases, and the content of water, paraffins and other harmful impurities increases. This forces to increase the intensity of separation and mass exchange processes. The proposed technique for optimizing technological and structural calculations of separation equipment (separators of the first and second stages) of the gas preparation plant, which allows determining the rational structural dimensions and optimal operational parameters to ensure a high degree of separation of the components of the gas mixture. For the numerical study and optimization of chemical-technological processes of gas preparation plants intended for the production of hydrocarbon products, the methods of static and dynamic optimization simulations of chemical-technological processes were chosen using tools of CAE-systems of thermodynamic modeling, which made it possible to quickly and accurately use known mathematical models calculate heat and material balances of both individual technological equipment and installations as a whole. This made it possible to obtain the maximum efficiency of the equipment and the efficiency of the installations as a whole. The simulated operation of the atmospheric hydrocarbon processing plant and the hydrocarbon gas preparation plant for which the optimal operating modes of the separators of the first and second stages of the hydrocarbon gas preparation plant are determined.

**Keywords:** computer aided process engineering (CAPE), computer simulation, liquid fuels, mathematical modeling, natural gas, process design, process intensification, crude oil processing, separator, CHEMCAD, program complexes

**СЕЙФ ХУССЕЙН****РЕЖИМНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ И АПАРАТУРНО-КОНСТРУКТИВНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ СЕПАРАТОРОВ УСТАНОВКИ ПОДГОТОВКИ ГАЗА**

Актуальной задачей является разработка методик режимно-технологической и апаратурно-конструктивной оптимизации сепарационного оборудования установок подготовки газа. При этом следует учитывать не только эмпирические зависимости, но и численное моделирование. Существующие установки не всегда высокоэффективны и нуждаются в совершенствовании, поскольку со временем количество целевых компонентов в добываемом из скважины сырье снижается, а содержание воды, парафинов и других вредных примесей растет. Это вынуждает повышать интенсивность процессов сепарации и массообмена. Предложена методика для оптимизационных технологических и конструктивных расчетов сепарационного оборудования (сепараторов I и II ступени) установки подготовки газа, что позволяет определить рациональные конструктивные размеры режимные параметры работы для обеспечения высокой степени разделения компонентов газовой смеси. Для численного исследования и оптимизации хіміко-технологіческих процессов установок подготовки газа, предназначенных для производства углеводородной продукции, были выбраны методы статического и динамического оптимизационного моделирования хіміко-технологіческих процессов с применением инструментальных средств САЕ-систем термодинамического моделирования, что позволило при использовании известных математических моделей быстро и точно рассчитывать тепловые и материальные балансы как отдельного технологического оборудования, так и установок в целом. Это позволило получить максимальную эффективность оборудования и эффективность работы установок в целом. Смоделирована работа установки атмосферной переработки углеводородов и установка подготовки углеводородного газа, для которой определены оптимальные режимы работы сепараторов I и II ступени установки подготовки углеводородного газа.

**Ключевые слова:** computer aided process engineering (CAPE), компьютерное моделирование, жидкое топливо, природный газ, проектирование процесса, интенсификация процесса, переработка сырой нефти, сепаратор, CHEMCAD, программные комплексы

© Сейф Хуссейн, 2023

**Вступ.** Процес сепарації використовується у нафто-газовій промисловості для процесів газопідготовки. З нафтових і газових родовищ видобувають багатокомпонентну суміш яка складається з газової та рідкої фази, може містити пластову воду і механічні домішки, які знижують якість продуктів її переробки. На установках підготовки газу з газового потоку відділяють воду і механічні домішки. Природний газ відправляють на подальшу переробку або продають іншим підприємствам як паливо.

Підготовка та переробка нафти і газу – це складні технологічні процеси, які реалізують за допомогою технологічних ліній, що в свою чергу складаються зі значної кількості основного обладнання, багатофазні сепаратори, теплообмінники, ректифікаційні та абсорбційні колони і допоміжного обладнання. При цьому існуючі установки не завжди є високоефективними та потребують вдосконалення, оскільки з часом кількість цільових компонентів у сировині, що добувається зі свердловини, знижується, а вміст води, парафінів та інших шкідливих домішок зростає. Це в свою чергу змушує підвищувати інтенсивність процесів сепарації та масообміну. Також слід зазначити, що видобуток попутного газу неможливо регулювати, так як він виділяється при видобутку нафти з розчиненого в неї стані або відходить з газоконденсатних родовищ.

**Мета роботи.** Метою роботи є моделювання та аналітичне дослідження промислових установок підготовки газу з метою підвищення ефективності та продуктивності їх роботи, що дозволить отримувати продукцію високої якості навіть при низькій якості сировини.

**Сучасний стан установок підготовки вуглеводневої продукції.** Існує велика різноманітність промислових установок в хімічній та нафтовій промисловості. Прикладами можуть слугувати установки підготовки природного газу, установки стабілізації нафти, установки переробки нафти, установки переробки газового конденсату, установки зневоднення нафти.

У багатьох установках нафтової промисловості для розділення гетерогенних систем використовують сепараційне обладнання (рис. 1), але їх розповсюдженням недоліком є брзиковинесення, яке в свою чергу може виникати внаслідок недотримання оптимальних параметрів процесу (тиску та температури). Для вирішення даної проблеми існує ряд шляхів, а також запропоновані не традиційні шляхи вирішення даної проблеми. Необхідно відмітити, що для застосування останніх способів необхідно розробити інженерні методики їх розрахунку. Зважаючи на складність та комплексність процесів що розглядаються для цього доцільно застосовувати засоби математичної ідентифікації за результатами проведених натурних та чисельних експериментів.

Родовища, з часом, втрачають свій ресурс, що в свою чергу погано впливає на ефективність роботи установок. Тому треба модернізувати виробництво та виводити його на інтенсивні режими роботи. Для вирішення цих проблем треба розглянути всю схему та режим установки, від вихідної сировини до кінцевого продукту.

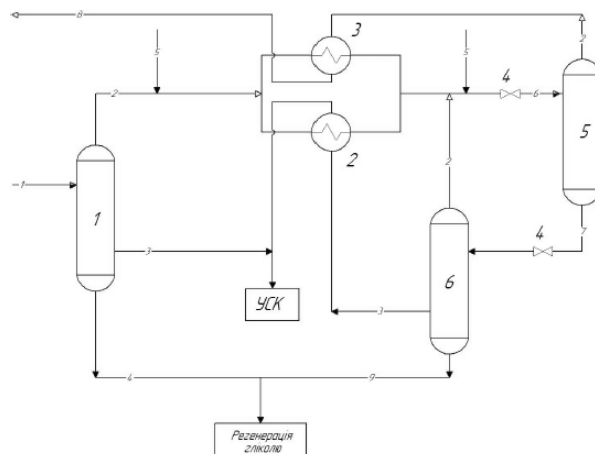


Рисунок 1 – Технологічна схема установки підготовки газу: 1 – сепаратор I ступеня; 2,3 – теплообмінники; 4 – дросель; 5 – сепаратор II ступеня (низько-температурний); 6 – трифазний сепаратор

**Основні фізико-хімічні процеси, що протікають при підготовці газу.** Природний газ часто є побічним газом при видобутку нафти. Природний газ у пластових умовах (умовах залягання в земних надрах) перебуває в газоподібному стані у вигляді окремих скупчень (газові поклади) або у вигляді газової шапки нафтогазових родовищ - це вільний газ, або в розчиненому стані в нафті або воді (у пластових умовах), а в стандартних умовах (0,101325 МПа і 20°C) - тільки в газоподібному стані. Також природний газ може перебувати у вигляді газогідратів.

Основним процесом на промислових установках комплексної підготовки газу (УКПГ) перед подачею її на газопереробні заводи (ГПЗ) є попереднє очищення природного газу від крапельної рідини та механічних домішок. Тому перед фахівцями нафтогазової промисловості постає актуальна задача вдосконалення технологій підготовки газу та розробка ресурсозберігаючого газопромислового обладнання.

Одним з основних апаратів УКПГ є сепаратор II ступеня сепарації, який використовується для очищення природного газу від крапельної рідини та механічних домішок, а також подальшого додаткового виділення газу за рахунок підігріву жаровими трубами. Сепарація газу - у газо- і нафтовидобуванні - це процес розділення твердої, рідкої і газової (парової) фаз потоку природного газу з подальшим вилученням з нього твердої і рідкої фаз. Вона призначена для запобігання потраплянню вологи і твердих частинок у промислові газозбірні

мережі і технологічного обладнання газових і газоконденсатних родовищ.

Недостатній рівень сепарації газу приводить до низької гідравлічної ефективності промислових газопроводів, суттєвих перевитрат енергії, яка витрачається на компримування газу, зростання експлуатаційних витрат, можливості утворення газогідратних пробок у промислових системах збору і транспорту газу, зниження ефективності роботи технологічного обладнання промислів. У конструкціях сепараторів відокремлення газу від рідких і твердих домішок базується на випаданні частинок при малих швидкостях руху газового (газоконденсатного) потоку внаслідок дії сил тяжіння або інерційних (відцентрових) сил, що виникають при криволінійному русі потоку. Крім того в газових сепараторах передбачена коагуляційна секція (екстрактор туману) [1].

У самому процесі сепарації бере участь дуже велика кількість окремих дрібних частинок, серед яких зустрічаються частинки з проміжними властивостями щодо необхідних ознак. З вихідної суміші після промислової сепарації не можуть вийти абсолютно чисті фракції розділюваних компонентів, а лише продукти з переважаючим їх вмістом.

**Способи та методи підвищення ефективності та продуктивності роботи установок підготовки газу.** Одним із сучасних інструментів прогнозування та визначення основних параметрів роботи промислових установок підготовки газу є хіміко-технологічні моделювання за допомогою САЕ-систем термодинамічного моделювання, таких як CHEMCAD, Aspen HYSYS і т.п.

CHEMCAD - це програмний комплекс для моделювання та розрахунку технологічних схем з рециклічними потоками органічних і неорганічних речовин і безперервних сумішей (в разі нафтових фракцій), а також енергетичних потоків. CHEMCAD дозволяє вирішувати завдання розрахунково-технологічного проектування хімічних виробництв і розробки технологічного регламенту для довільного хіміко-технологічного процесу. Програмний комплекс дозволяє створювати, аналізувати і оптимізувати різні варіанти технологічного оформлення виробничих процесів, оцінювати їх ефективність і вибирати найкращий з них [2].

Aspen HYSYS являє собою програмний пакет, призначений для моделювання в стаціонарному режимі, проектування хіміко-технологічних виробництв, контролю продуктивності обладнання, оптимізації і бізнес-планування в області видобутку і переробки вуглеводнів і нафтохімії. HYSYS побудований на основі надійних і перевірених методів розрахунку технологічних процесів.

Програмний комплекс об'єднує в собі зручний інтерфейс і потужні засоби для інженерних розрахунків, що дозволяє інженерам використовувати програмний пакет з максимальною ефективністю і за допомогою нього отримувати додаткові знання про

технологічні процеси. Програмний комплекс HYSYS являє собою ефективний інструмент для комп'ютерного моделювання хіміко-технологічних процесів при розробці, модернізації та оптимізації хімічних, нафтохімічних і нафтопереробних виробництв [2].

Слід зазначити, що одним із головних факторів отримання достовірних результатів моделювань у цих програмних комплексах є вибір термодинамічних моделей розрахунку технологічних процесів. Для дослідження процесів сепарації та тепломасообміну, в яких присутні вуглеводневі компоненти, рекомендується використовувати моделі UNIFAC-value, Soave-Redlich-Kwong (SRK), Rautenbach model та Peng – Robinson, що підходять для обчислення матеріальних і теплових балансів, констант рівноваги вуглеводневих систем при помірних та високих значеннях тисків [3–6].

Рівняння Soave-Redlich-Kwong (SRK) дуже ефективно при прогнозуванні значень  $K$  (константа фазової рівноваги) для вуглеводневих систем при середніх і високих тисках. Хороші результати були отримані при використанні цього методу при обчисленні процесів, що протікають у деметанізаторах, деетанізаторах, депропанізаторах та у дебутанізаторах. Параметри бінарної взаємодії включені для кількох вуглеводнів і неконденсованих газів. Стиснення і коефіцієнти летючості суміші для парової і рідкої фаз рохраховуються з рівняння стану Soave-Redlich-Kwon [6]:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (1)$$

де  $R = 8,31441 \pm 0,00026$  (Дж/(моль·К)) – універсальна газова стала;  $P$  – тиск (Па);  $T$  – абсолютна температура (К);  $V$  – молярний об'єм (моль/м<sup>3</sup>);  $a$  і  $b$  – константи, особливі для кожної речовини, що корегують потенціал взаємодії молекул та об'єм відповідно [6].

$$a = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (2)$$

$a_i, a_j$  – коефіцієнти тяжіння молекул типу  $i$  та типу  $j$  відповідно;  $x_i$  – молярна частка  $i$ -го компонента суміші;  $x_j$  – молярна частка  $j$ -го компонента суміші.

Коефіцієнти летючості [6]:

$$\ln \Phi_i = -\ln(Z - B) + (Z - 1)B_i' - \frac{A}{B} [A_i' - B_i'] \ln \left( 1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (3)$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (4)$$

$$B = \frac{bR}{RT} \quad (5)$$

$$B_i' = \frac{b_i}{b} \quad (6)$$

$$A_i' = \left( \frac{1}{a} \right) \left[ 2a_i^{0.5} \sum_j x_j a_j^{0.5} (1 - k_{ij}) \right] \quad (7)$$

де –  $R = 8,31441 \pm 0,00026$  (Дж/(моль·К)) – універсальна газова стала;  $P$  – тиск, Па;  $T$  – абсолютна температура К;  $a$  і  $b$  – константи, особливі для кожної речовини, що корегують потенціал взаємодії молекул та об'єм відповідно;  $a_i, a_j$  – коефіцієнти тяжіння молекул типу  $i$  та  $j$  відповідно;  $x_j$  – молярна частка  $j$ -го компонента суміші.

Значення  $K$  (константа фазової рівноваги) [6]:

$$K = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\Phi_{iV}}{\Phi_{iL}} \quad (8)$$

Модель Peng – Robinson використовується для систем вуглеводнів, з тиском більше 10 бар та у криогенних процесах. Рівняння стану Peng-Robinson дуже ефективно для прогнозування значень  $K$  (константа фазової рівноваги) для вуглеводневих систем при середніх і високих тисках. Хороші результати були отримані при використанні цього методу для деметанізаторів, деетанізаторів, депропанізаторів, дебутанізаторів, а також є найкращим доступним методом для криогенних систем. Стиснення і коефіцієнти летучості суміші для парової і рідкої фаз отримані з рівняння стану Peng-Robinson [6]:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) - b(V-b)} \quad (9)$$

де –  $R = 8,31441 \pm 0,00026$  (Дж/(моль·К)) – універсальна газова стала;  $P$  – тиск, Па;  $T$  – абсолютна температура, К;  $V$  – молярний об'єм, моль/м<sup>3</sup>;  $a$  і  $b$  – константи, особливі для кожної речовини, що корегують потенціал взаємодії молекул та об'єм відповідно.

Значення  $K$  (константа фазової рівноваги) розраховується як і для моделі SRK. Виходячи з вищесказаного, нафтогазова промисловість постійно потребує модернізацію та оновлення сепараційного обладнання з метою забезпечення високого ступеня розділення фаз та компонентів, внаслідок збільшення концентрації шкідливих домішок (сірководень) та води у вуглеводневих потоках, що надходять зі свердловин. Тому актуальним завданням є розробка методик режимно-технологічних й апаратурно-конструктивних оптимізаційних розрахунків, у тому числі сепараційного обладнання УПН за допомогою сучасних програмних комплексів.

**Опис типової технологічної схеми УПГ та сепараторів.** Типова установка підготовки газу (рис. 2) працює наступним чином: сирий газ надходить на першу ступень сепарації 1, де відділяється рідка фаза (пластова вода з розчиненими інгібіторами і сконденсувалася вуглеводневий конденсат). Очищений газ прямує в рекуперативні теплообмінники 2 і 3 для рекуперації холоду з потоків газу і конденсату. Для попередження гідратуутворення в потік газу перед теплообмінниками впорскують моно, діетілен - гліколь (ДЕГ) або метанол. При наявності вільного перепаду тиску (надлишкового тиску промислового

газу) охолоджений газ з теплообмінників надходить в розширювальний пристрій - дросель або детандер.

Після охолодження в розширювальному пристрої або випарнику газ надходить в низькотемпературний сепаратор 5, де з потоку газу відокремлюються сконденсувати рідкі вуглеводні і водний розчин інгібітору гідратуутворення.

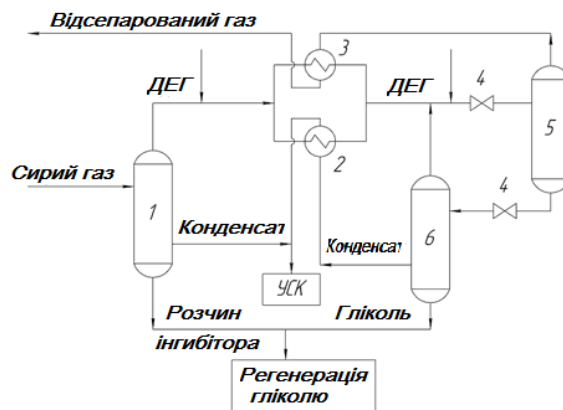


Рисунок 2 – Технологічна схема установки:  
1 – сепаратор I ступеня; 2, 3 – теплообмінники;  
4 – дросель; 5 – сепаратор II ступеня  
(низькотемпературний); 6 – трифазний сепаратор

Газ з сепаратора 5 через теплообмінник 2 подається в магістральний газопровід. Рідка фаза через дросель 4 надходить в трифазний сепаратор 6, звідки газ вивірювання ежектором повертається в основний потік. Водний розчин інгібітору, що виводиться знизу сепаратора 6, направляється на регенерацію, а вивірений конденсат через теплообмінник 3 - на стабілізацію на установку стабілізації конденсату (УСК).

Сепаратор I ступеня (рис. 3) складається з корпусу 1 і двох еліптичних днищ 2. В середині знаходиться тангенціальний патрубок 3, сепараційні відцентрові елементи 4, труби відведення рідини 5, підігрівач 6. Апарат встановлюється на опорах 7.

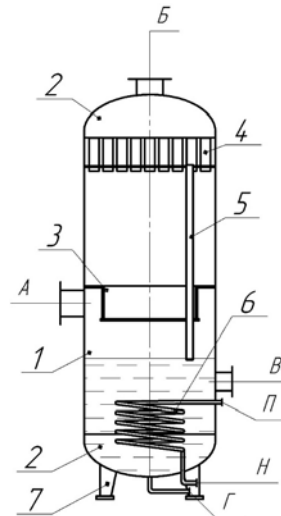


Рисунок 3 – Конструкція сепаратора I ступеня



Сирий газ входить в сепаратор через штуцер А проходить через тангенціальний патрубок, після якого газ підіймається вгору через отвір у верхній стінці каналу, а потім проходить через відцентрові елементи вмонтовані в тарілку у верхній частині сепаратора і виходить з апарату через штуцер Б. Рідина що виділилась під дією відцентрової сили та рідина що стікає з тарілки через труби накопичується в рідинному збірнику і періодично відводиться через штуцер В. Для ремонту апарату рідину зливають через штуцер Г. Для підтримки температури в сепараторі в підігрівач подається гаряча вода через штуцер Н, а відводиться через штуцер П.

Сепаратор II ступені (Рис. 4) складається з корпусу 1, еліптичного днища 2, кришки 3. В середині знаходиться пристрій для підігріву 7, та сепараційні елементи 14.

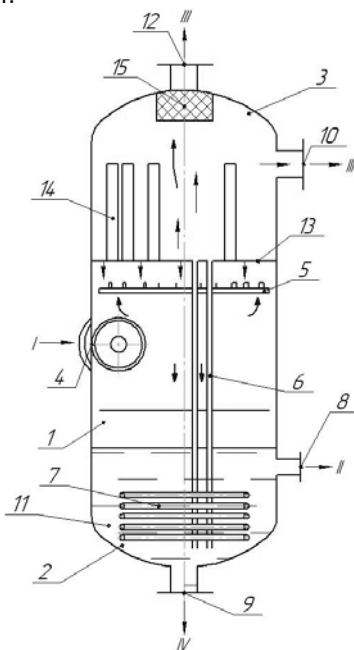


Рисунок 4 – Сепаратор II ступеня сепарації (I – вхід газорідинної суміші (ШФЛВ); II – вихід конденсату; III – вихід газу; IV – дренаж): 1 – корпус; 2 – еліптичне днище; 3 – кришка; 4 – штуцер введення сировини; 5 – перегородка; 6 – труба для стікання рідини; 7 – жарові труби; 8 – штуцер виведення конденсату; 9 – штуцер виведення води (дренаж); 10 – штуцер виведення газу; 11 – секція збору рідинної суміші; 12 – штуцер виведення газу; 13 – тарілка; 14 – відцентровий сепараційний елемент; 15 – жалюзійний краплеуловлювач

Сепаратор працює наступним чином: він являє собою вертикальний циліндричний апарат. Газорідинна суміш (рис. 4) під тиском надходить через штуцер 4 в апарат. Сепарація проходить за рахунок різниці дії відцентрових сил на газову та рідинну фазу в силу їх різної густини, завдяки розміщенню штуцера входу газу в сепаратор вздовж дотичної осі до поперечного перерізу корпусу («тангенціальний вхід гізу»). Далі газова суміш надходить вгору, а рідина стікає вниз. Додатковий об'єм рідини відділяється при проходженні потоком

тарілки 13 у верхній частині сепаратора через вмонтовані в неї відцентрові сепараційні елементи 14. Очищений газ пройшовши повз тарілку видаляється з апарату через штуцери 10 та 12, кожен з яких сполучений з окремою камерою у верхній частині сепаратора. Це дає змогу змінювати навантаження на сепараційні елементи, шляхом задіявання різної їх кількості, та підбору оптимального режиму. До виходу газу з апарату через штуцер 12, газ проходить через жалюзійний краплеуловлювач 15, де з нього видаляються додаткові крапельки рідини та стікають донизу апарату через труби 6. Внизу апарату накопичується рідина 11, та через штуцер 8 конденсат разом з механічними домішками видаляється з апарату. Внизу передбачений дренаж 9 для спуску рідини. Також в апараті присутні жарові труби 7, які використовуються для попереднього підігріву рідини, поглинаючи тепло, та направляючи додатковий потік газу вгору.

**Методика конструктивних та технологічних розрахунків сепараторів.** Необхідне значення діаметра корпусу сепаратора, при розрахунку за газовим потоком.

$$D = \sqrt{\frac{4V_G}{\pi \cdot w}} \quad (10)$$

Обчислюємо припустиму швидкість, газового потоку в сепараторі за формулою Обрядчикова та Хохрякова [8]:

$$w_G = 0,0334 \cdot \sqrt{\rho_L / \rho_G} \quad (11)$$

де  $\rho_G$  – густина газу;  $\rho_L$  – густина рідини.

Дійсна швидкість газу

$$w_G = \frac{V_G}{0,785 \cdot D^2} \quad (12)$$

Визначення висоти апарату. Для можливості регулювання подачі конденсату на УСК рівень рідини в апараті приймаємо в межах;  $h_1 = 0,3 \dots 0,8$  м.

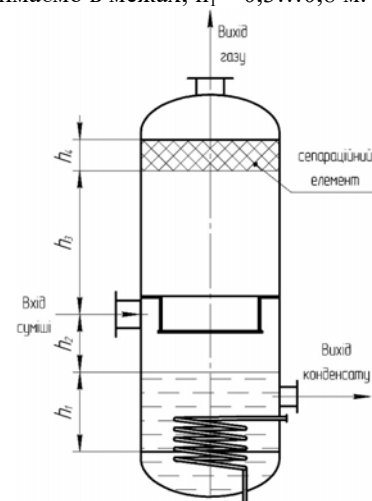


Рисунок 5 – Розрахункова схема висоти апарата

Штуцер, через який надходить вихідна суміш для кращого відділення від рідкої фази газів, які не сконденсувалися, доцільно встановити трохи вище

рівня рідини в апараті. Висота, вільного простору під відбійником для нормальної роботи сепаратора повинна бути не менш  $h_3 \geq 0,5$  м. Висота відбійника залежить від його конструкції. Загальна висота  $H$ , циліндричної частини апарата розраховується за формулою:

$$H = h_1 + h_2 + h_3 + h_4 \quad (13)$$

Розрахунок змійовика. Середня температура:

$$\Delta t_{aver} = \frac{\Delta t_1 - \Delta t_2}{\ln \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2}} \quad (14)$$

де  $\Delta t_1$  – початкова різниця температур;  $\Delta t_2$  – кінцева різниця температур.

Розрахунок коефіцієнта тепловіддачі від підігрівача до суміші має наступний вигляд:

Знаходимо критерій Прандтля,  $Pr$  [7]:

$$Pr = \frac{\mu_{mix} \cdot c}{\lambda_{mix}} \quad (15)$$

де  $\mu_{mix}$  - динамічна вязкість суміші, Па·с;  $c$  - питома теплоємність теплоносія, Дж/(кг·К);  $\lambda_{mix}$  - теплопровідність суміші, Вт/(м·К).

Критерій Грасгофа находимо за залежністю [8]:

$$Gr = \frac{g \cdot d_1^3}{\nu^2} \beta \cdot \Delta t \quad (16)$$

де  $g$  - прискорення вільного падіння, м/с;  $d_1$  - зовнішній діаметр труби, м;  $\nu$  - кінематична в'язкість суміші, м<sup>2</sup>/с;  $\beta$  - коефіцієнт об'ємного розширення, 1/К.

Критерій Нуссельта розраховуємо за формулою,  $Nu$  [8]:

$$Nu = 0,135 \cdot (Gr \cdot Pr)^{0,33} \quad (17)$$

Розраховуємо коефіцієнт тепловіддачі  $\alpha_1$ , Вт/(м<sup>2</sup>·К) [8]:

$$\alpha_1 = \frac{Nu \cdot \lambda_{mix}}{d_1} \quad (18)$$

Коефіцієнт тепловіддачі від гріючої води до змійовика. Критерій Прандтля  $Pr$ , розраховуємо за залежністю (2.6). Знаходимо критерій Рейнольдса [8]:

$$Re = \frac{w \cdot d_2}{\nu} \quad (19)$$

Знаходимо критерій Нуссельта  $Nu$  [8]:

$$Nu = 0,023 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,43} \quad (20)$$

Коефіцієнт тепловіддачі від граючої води до змійовика  $\alpha_2$ , Вт/(м<sup>2</sup>·К)

$$\alpha_2 = \frac{Nu \cdot \lambda_{mix}}{d_2} \quad (21)$$

Розрахунок коефіцієнта теплопередачі:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_2} + \frac{\alpha_2}{2\lambda_{mix}} \ln \frac{d_1}{d_2} + \frac{1}{\alpha_1}} \quad (22)$$

Далі розраховуємо внутрішню та зовнішню поверхню теплообміну змійовикового підігрівача, за якими визначаємо середню поверхню теплообміну і обираємо тип підігрівача зі стандартного ряду.

Загальна методика технологічного та конструктивного розрахунків сепараторів I та II ступені представлені на рисунку 6. Результати розрахунків представлені у таблиці 1.

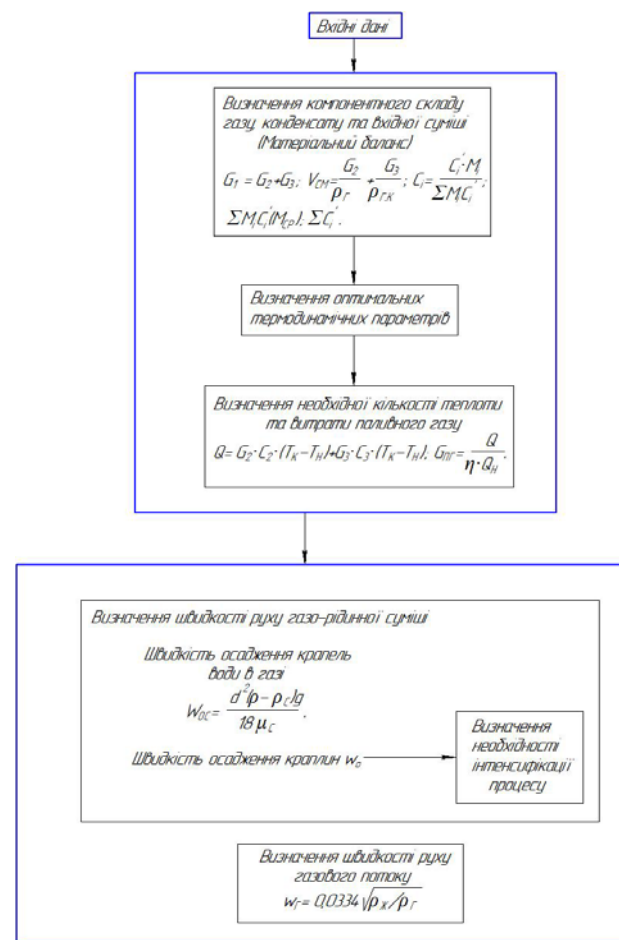


Рисунок 6 – Схема методики технологічного та конструктивного розрахунків сепараторів I та II ступені УПП

Таблиця 1 – Основні розміри та режимні параметри сепараторів

Назва величини	Сепаратор I ступені	Сепаратор II ступені
Діаметр сепаратору, м	1,2	2,6
Висота сепаратору, м	2,6	8,2
Швидкість газового потоку, м/с	0,82	5,76

**Загальна методика проведення числових моделювань.** Одним із способів нарощування об'ємів виробництва вуглеводневих продуктів є вдосконалення та підвищення ефективності роботи в цілому промислових установок підготовки нафти та газу. У зв'язку зі складністю та тривалістю

проведення обстежень та вимірювань показників роботи реальних промислових об'єктів у дослідженнях, пов'язаних із розробкою або вдосконаленням способів отримання вуглеводневих продуктів, часто використовують числові методи та програмні комплекси, що їх реалізують [8–10]. Для дослідження установок підготовки нафти та газу зазвичай застосовуються системи автоматизованого проектування (САПР), а саме технології автоматизованої розробки (CAE). Зазвичай для моделювання режимів роботи технологічних ліній дослідники застосовують програмні комплекси, що дозволяють розрахувати матеріальні та теплові баланси даних технологічних ліній, а саме ChemCAD, AspenHYSYS, MATLAB, Mathcad та ін. [11–13]. Враховуючи складність існуючих промислових установок, для їх дослідження була запропонована методика оптимізаційних моделювань хіміко-технологічних процесів (ХТП) засобами CAE-систем термодинамічного моделювання. Методика оптимізаційних моделювань складається з трьох етапів (рис. 7).

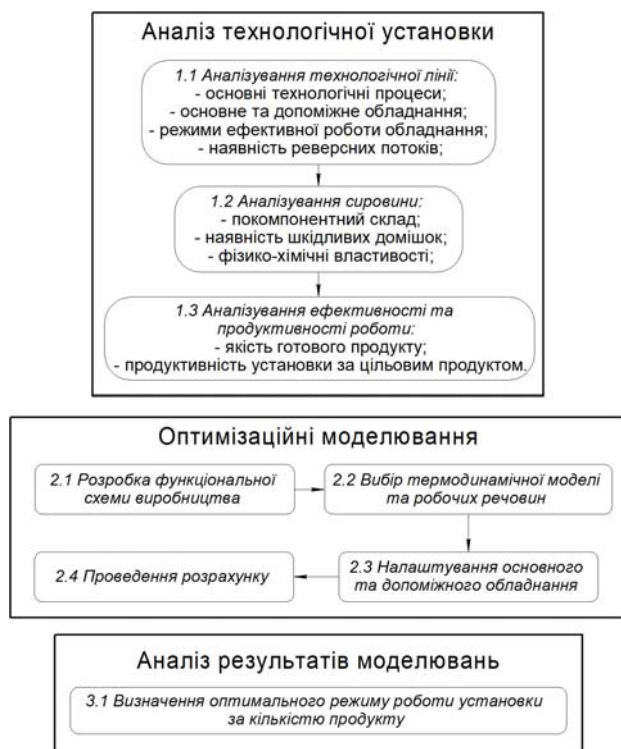


Рисунок 7 – Методика оптимізаційних моделювань хіміко-технологічних процесів засобами CAE-систем термодинамічного моделювання

На першому етапі проводиться аналіз установки, а саме огляд технологічної лінії, аналіз сировини та ефективності і продуктивності роботи уставки в цілому. Метою аналізу установки є виявлення лімітуючих факторів таких як застаріле обладнання, низька інтенсивність та ефективність процесів сепарації та тепломасообміну. Виходячи з

проведеного аналізу установки розробляється завдання для оптимізаційного моделювання, визначаються керуючі фактори, тобто параметри які будуть змінювати на кожному наступному обчисленні (тиск, температура, кількість сепараційних або масообмінних елементів), визначається цільова функція, тобто параметр який буде оптимізований в результаті обчислень (витрата вуглеводневого компоненту, фракційний склад продукту).

На другому етапі проводяться оптимізаційні моделювання хіміко-технологічних процесів, в свою чергу даний етап можна умовно поділити на декілька кроків, розробка функціональної схеми установки, вибір глобальної розрахункової моделі та робочих речовин, налаштування окремих одиниць основного та допоміжного обладнання і проведення розрахунків. Останнім етапом є аналіз результатів розрахунків та надання рекомендацій щодо вдосконалення установки.

**Опис установки атмосферної переробки вуглеводнів та налаштування розрахункової моделі.** Установка атмосферної переробки вуглеводнів складається з стабілізаційної колони, роздільної колони, вертикальних сепараторів I та II ступені, теплообмінного обладнання і насосів.

У якості сировини використовують нафту після ЕЛОУ, покомпонентний та фракційний склади наведені у таблиці 2.

Таблиця 2 – Покомпонентний та фракційний склади сировини

Компонент	Масова доля, %
Метан	2.0336
Етан	2.0336
Пропан	2.0336
iso-бутан	2.4701
Бутан	2.4701
i-пентан	14.9319
Пентан	14.9319
Гексан	9.4753
Гептан	5.8757
n-октан	5.8757
Нонан	5.8757
Декан	5.8757
Додекан	5.8757
Тридекан	5.8757
Тетрадекан	5.8757
Цетан	5.8757
Вода	2.6138

Нафта після знесолення на ЕЛОУ надходить до теплообмінного апарату (Т-1-2/1-2) де нагрівається до температури 55°C і потрапляє до стабілізаційної колони (К-1). З низу колони виходить стабільна нафта з температурою 223,5°C і потрапляє до теплообмінного апарату (Т-1-2/1-2) де віддає тепло сирій нафті. Потім стабільна нафта охолоджується до температури 40°C у теплообміннику (АПО-1) з верху





тиск і фракційний склад вихідних потоків наведені у таблиці 4.

Таблиця 4 – Характеристики вихідних потоків установки стабілізації нафти

Стабільна нафта		Сухий газ		Стабільний бензин	
Назва потоку	13	Назва потоку	19	Назва потоку	20
Температура, С	40	Температура, С	117.664	Температура, С	181.59
Тиск, МПа	0.2	Тиск, МПа	1.2	Тиск, МПа	1.2
Газова фракція, доли	0	Газова фракція, доли	1	Газова фракція, доли	0
Ентальпія, МДж/с	-132.0	Ентальпія, МДж/с	-25.40	Ентальпія, МДж/с	-84.82
Витрата, кг/с	65.3402	Витрата, кг/с	12.66	Витрата, кг/с	45.61
Компоненти, витрата, кг/с					
Метан	0	Метан	0.0326	Метан	5.51e-22
Етан	0	Етан	0.1531	Етан	1.11e-14
Пропан	0	Пропан	0.3754	Пропан	7.69e-10
<i>iso</i> -бутан	7.55e-21	<i>iso</i> -бутан	0.7660	<i>iso</i> -бутан	1.10e-5
Бутан	1.30e-19	Бутан	0.8969	Бутан	1.24e-4
<i>i</i> -пентан	5.79e-15	<i>i</i> -пентан	5.8125	<i>i</i> -пентан	1.9900
Пентан	4.89e-14	Пентан	4.5301	Пентан	6.0511
Гексан	1.58e-9	Гексан	0.0759	Гексан	14.6083
Гептан	2.56e-5	Гептан	2.40e-5	Гептан	1.4020
<i>n</i> -октан	0.5755	<i>n</i> -октан	4.10e-9	<i>n</i> -октан	10.3263
Нонан	9.7125	Нонан	1.20e-13	Нонан	1.4442
Декан	10.5754	Декан	1.49e-17	Декан	0.5923
Додекан	11.0510	Додекан	0	Додекан	0.1186
Тридекан	11.1163	Тридекан	0	Тридекан	0.0534
Тетрадекан	11.1449	Тетрадекан	0	Тетрадекан	0.0248
Цетан	11.1644	Цетан	0	Цетан	0.0053
Вода	0	Вода	0.0247	Вода	1.26e-19

Установка має продуктивність 185.8 кг/с, аналізуючи данні звіту по матеріальному та тепловому балансу маємо загальний вхідний/вихідний потік 190.1 кг/с. Енергетичний баланс дорівнює 461.9 МДж/с з яких на підігрів потрібно 107.7 МДж/с, для охолодження 62.2 МДж/с.

За результатами моделювань ректифікаційна К-1 має наступні характеристики: легка вуглеводнева фракція C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. Вміст легкої фракції зверху колони 77%. Кубовий залишок з витратою 65.3 кг/с складається з C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub>. Вміст цільового компонента близько 90%. За результатами моделювань ректифікаційна К-2 має наступні характеристики: легка вуглеводнева фракція C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>. Вміст легкої фракції зверху колони близько 87%. Кубовий залишок з витратою 45.6 кг/с складається з C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>. Вміст цільового компонента близько 85%. На зрошування в колонну К-2 направляється зріджений газ витратою 37.4 кг/с. Сепараційне обладнання С-1 розділяє багатофазну систему на 3 потоки. Витрата газової фракції – 46.2 кг/с, води – 4.3 кг/с, нафта – 74.2 кг/. З отриманих фізичних властивостей маємо густину нафти при 40°C  $\rho=630$  кг/м<sup>3</sup>. Сепараційне обладнання С-2 розділяє багатофазну систему на 2 потоки. Витрата сухого газу – 12.7 кг/с, зрідженого газу – 16 кг/с. Вміст цільового компонента 80% в газовій фракції.

Таким чином, установка атмосферної переробки вуглеводнів має наступні показники: вміст

компонентів C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub> приблизно 90%, легка вуглеводнева фракція C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> - 87%, кубовий залишок C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>. - близько 85%.

Слід зазначити, що при проведенні оптимізаційних моделювань були зроблені незначні спрощення. Так у розрахунках у складі нафти та газу не використовувалися важкі вуглеводні C<sub>17+</sub>, температура кипіння яких складає 350 - 500°C, це пов'язано з обмеженими можливостями математичних моделей програмного комплексу ChemCAD. При налаштуванні основного технологічного обладнання пропонувалось звужений асортимент конструкцій апаратів та математичних моделей для розрахунку фазової рівноваги та енергетичного і матеріального балансів, що обмежує способи вдосконалення ефективності та процесів що протікають та енергозатрат.

Тому актуальною задачею залишається проведення фізичних та математичних моделювань процесів сепарації і супутніх тепломасообмінних процесів та відповідного технологічного обладнання, розробка нових та узагальнення існуючих теоретичних основ і математичних моделей процесів інерційно-фільтруючої та вібраційно-інерційної сепарації в газодинамічних та динамічно-регульованих сепараційних пристроях, а також створення об'єктів права промислової власності нових способів сепарації та конструкцій сепараційних пристроїв, що в подальшому дозволить комерціалізувати запропоновані наукові розробки.

**Опис установки підготовки газу та налаштування розрахункової моделі.** Моделювання проводилися в програмному комплексі ChemCAD. Як зазначалось установка підготовки газу складається з сепараторів I та II ступеня очищення, трифазного сепаратора, розширювального пристрою (дроселя) та теплообмінників. Функціональна схема установки зображено на рис. 9.

Установка працює наступним чином. Сирий газ подається на сепаратор I ступеня (С-1-1, С-1-2, С-1-3) де відділяється рідка фаза (пластова вода з розчиненими інгібіторами і сконденсувалася вуглеводневий конденсат). Очищений газ прямує в рекуперативні теплообмінники (Т-1, Т-2) для рекуперації холоду з потоків, після дроселювання. Для попередження гідратуутворення в потік газу перед теплообмінниками впорскують моно, діетілен - гліколь (ДЕГ) або метанол. При наявності вільного перепаду тиску (надлишкового тиску промислового газу) охолоджений газ з теплообмінників надходить в розширювальний пристрій – дросель, детандер (Д-1).

Після охолодження в розширювальному пристрої або випарнику газ надходить в сепаратор II ступеня (С-2-1, С-2-2) де з потоку газу відокремлюються сконденсувати рідкі вуглеводні і водний розчин інгібітору гідратуутворення.

Газ з сепаратора II ступеня через теплообмінник Т-2 подається в магістральний газопровід. Рідка фаза через дросель Д-2 надходить в трифазний сепаратор

С-3, звідки газ вивітрювання ежектором повертається в основний потік. Водний розчин інгібітору, що виводиться знизу сепаратора С-3, направляється на регенерацію, а газовий конденсат на стабілізацію на установку стабілізації конденсату (УСК).

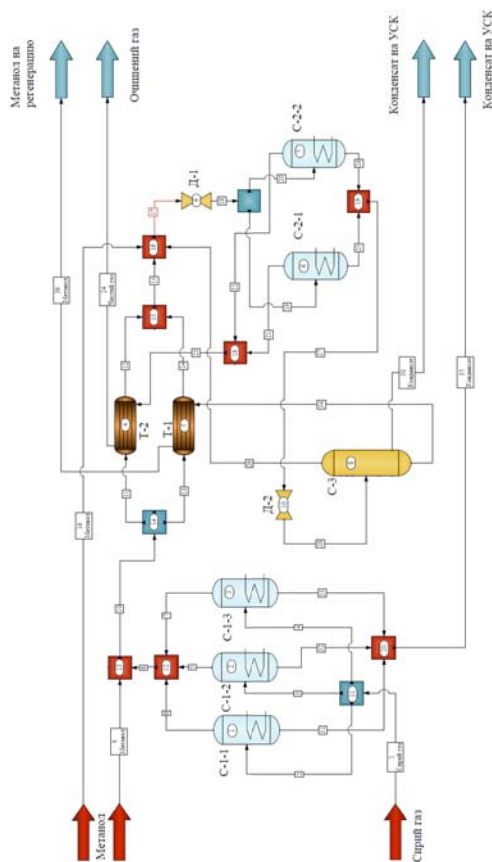


Рисунок 10 – Функціональна схема установки підготовки газу. С-1-1, С-1-2, С-1-3 – сепаратори I ступені; С-2-1, С-2-2 – сепаратори II ступені; С-3 – трифазний сепаратор; Т-1, Т-2 – теплообмінник; Д-1, Д-2 – дросель

Обираємо одиниці виміру в системі СІ. Вибираємо робочі речовини: метан, етан, пропан, бутан, і-бутан, пентан, і-пентан, гексан, вода, метанол. Вибираємо термодинамічну модель Peng-Robinson, тому що ця модель дозволяє з достатньою студійною точністю розрахувати константи фазової рівноваги для вуглеводневих компонентів. Задаємо характеристику вхідного потоку, тиск, температуру, витрату та по компонентний склад (рис. 11).

Для сепаратора I ступеня встановлюємо тиск в сепараторі 9,95 МПа, температуру потоку після сепаратора 45 °С, втрату тиску в сепараторі 0,57 кПа. Фракційний склад нижнього продукту назначаємо шляхом підбору значень при моделюванні (рис. 12). Для теплообмінників встановлюємо температуру газового потоку 5 °С. Температуру було визначено шляхом підбору значень під час моделювання.

Для сепаратору II ступеня встановлюємо тиск в сепараторі 2,5 МПа. Фракційний склад нижнього продукту назначаємо шляхом підбору значень при моделюванні (рис. 13).

Stream No.	1
Stream Name	Сирий газ
Temp C	30
Pres MPa	9.95
Vapor Fraction	0.9718111
Enthalpy MJ/sec	-101.5806
Total flow	101000
Total flow unit	stdV m3/h
Comp unit	mole frac
Methane	0.9327731
Ethane	0.02581032
Propane	0.005002
I-Butane	0.0005002001
N-Butane	0.0006002401
I-Pentane	0.00020008
N-Pentane	0.00010004
N-Hexane	0.03261304
Water	0.002400961
Methanol	0

Рисунок 11 – Характеристика вхідного потоку

Component Separator (CSEP) - ID: 1

Top stream: 6 Mode: Specification 45 C

Bottom stream: 31 Mode: Specification 45 C

Pressure out: 9.95 MPa Pressure drop: 0.00057 MPa

Split basis: 0 Split fractions

Split destination: 1 Specifications (below) refer to bottom stream

Split Fractions:

Methane		I-Pentane	0.5
Ethane		N-Pentane	0.5
Propane	0.2	N-Hexane	0.85
I-Butane	0.3	Water	1
N-Butane	0.3	Methanol	

Рисунок 12 – Налаштування сепаратору I ступеня

Component Separator (CSEP) - ID: 6

Top stream: 21 Mode: Specification C

Bottom stream: 25 Mode: Specification C

Pressure out: 2.5 MPa Pressure drop: MPa

Split basis: 0 Split fractions

Split destination: 1 Specifications (below) refer to bottom stream

Split Fractions:

Methane	0.01	I-Pentane	0.6
Ethane	0.01	N-Pentane	0.6
Propane	0.2	N-Hexane	0.75
I-Butane	0.3	Water	
N-Butane	0.3	Methanol	1

Рисунок 13 – Налаштування сепаратору II ступеня

Для дроселя Д-1 встановлюємо тиск після дроселя 2,5 МПа. Для дроселя Д-2 встановлюємо втрату тиску 0,5 МПа.

**Результати оптимізаційних моделювань.** В результаті розрахунків було отримано очищений газ, конденсат після сепараторів I і II ступеня очищення, та метанол. Характеристика потоків наведена на рис. 14.

Stream No.	24	Stream No.	30	Stream No.	35
Stream Name	Чистий газ	Stream Name	Конденсат	Stream Name	Конденсат
Temp C	14.0417	Temp C	-6.97746	Temp C	45.0001
Pres MPa	2.5	Pres MPa	2	Pres MPa	9.95
Vapor Fraction	1	Vapor Fraction	0	Vapor Fraction	8.08444e-006
Enthalpy MJ/sec	-91.82275	Enthalpy MJ/sec	-0.883737	Enthalpy MJ/sec	-7.808833
Total flow	20.02154	Total flow	0.4380971	Total flow	3.137183
Total flow unit	kg/sec	Total flow unit	kg/sec	Total flow unit	kg/sec
Comp unit	mole frac	Comp unit	mole frac	Comp unit	kg/sec
Methane	0.9680849	Methane	0.1164781	Methane	0
Ethane	0.02661145	Ethane	0.006137549	Ethane	0
Propane	0.00339012	Propane	0.03835192	Propane	0.05521782
i-Butane	0.0002613164	i-Butane	0.01236119	i-Butane	0.01091741
N-Butane	0.000310148	N-Butane	0.01351862	N-Butane	0.01310089
i-Pentane	4.243378e-005	i-Pentane	0.01147162	i-Pentane	0.009034757
N-Pentane	2.110457e-005	N-Pentane	0.005764334	N-Pentane	0.004517378
N-Hexane	0.001278448	N-Hexane	0.766902	N-Hexane	2.990253
Water	0	Water	0	Water	0.05414094
Methanol	0	Methanol	0.02895652	Methanol	0

а) б) в)

Рисунок 14 – Характеристика вихідних потоків:

а) очищений газ; б) конденсат після трифазного сепаратора; в) конденсат після сепаратора I ступеня

Зі звіту створеного програмою отримано матеріальний і енергетичний баланс установки. Матеріальний і тепловий баланс установки наведено в таблиці 5 і 6 відповідно.

Таблиця 5 – Матеріальний баланс установки

Компонент	кмоль/с		кг/с	
	Вхід	Вихід	Вхід	Вихід
Метан	1,168	1,168	18,731	18,731
Етан	0,032	0,032	0,971	0,971
Пропан	0,006	0,006	0,276	0,276
i-Бутан	0,001	0,001	0,036	0,036
Бутан	0,001	0,001	0,044	0,044
i-Пентан	-	-	0,018	0,018
Пентан	-	-	0,009	0,009
Гексан	0,041	0,041	3,518	3,518
Вода	0,003	0,003	0,054	0,054
Метанол	0,468	0,468	15,000	15,000
Всього:	1,720	1,720	38,658	38,658

Таблиця 6 – Енергетичний баланс установки

Параметр	МДж/с	
	Вхід	Вихід
Потоки сировини	-215,146	-
Потоки продукту	-	-214,381
Повний підігрів	0,783443	-
Повне охолодження	-0,017875	-
Додана потужність	0	-
Створена потужність	0	-
Всього:	-214,381	-214,381

За результатами моделювання можна визначити ефективність сепараторів порівнявши фракційний склад вихідних потоків (рисунок 15 б, в) з фракційним складом вхідного потоку (рисунок 15 а).

Stream No.	2	Stream No.	6	Stream No.	31
Stream Name		Stream Name		Stream Name	
Temp C	30	Temp C	45	Temp C	45
Pres MPa	9.95	Pres MPa	9.95	Pres MPa	9.95
Vapor Fraction	0.9718111	Vapor Fraction	1	Vapor Fraction	1.771235e-005
Enthalpy MJ/sec	-33.52159	Enthalpy MJ/sec	-30.68614	Enthalpy MJ/sec	-2.576915
Total flow	7.807179	Total flow	6.771911	Total flow	1.03527
Total flow unit	kg/sec	Total flow unit	kg/sec	Total flow unit	kg/sec
Comp unit	kg/sec	Comp unit	mole frac	Comp unit	kg/sec
Methane	6.181329	Methane	0.9622131	Methane	0
Ethane	0.3205879	Ethane	0.02665261	Ethane	0
Propane	0.0911094	Propane	0.004132188	Propane	0.01822188
i-Butane	0.01200915	i-Butane	0.0003615665	i-Butane	0.003602744
N-Butane	0.01441097	N-Butane	0.0004338798	N-Butane	0.004323293
i-Pentane	0.005962939	i-Pentane	0.0001033047	i-Pentane	0.00298147
N-Pentane	0.002981469	N-Pentane	5.165235e-005	N-Pentane	0.001490735
N-Hexane	1.160922	N-Hexane	0.005051598	N-Hexane	0.9867836
Water	0.01786651	Water	0	Water	0.01786651
Methanol	0	Methanol	0	Methanol	0

а) б) в)

Рисунок 15 – Характеристика потоків сепаратора I ступеня (C-1-1), а) вхідний потік; б) газ; в) конденсат

За результатами проведених моделювань хіміко-технологічних процесів установки підготовки вуглеводневого газу визначені оптимальні режими роботи сепараторів I та II ступені установки підготовки вуглеводневого газу.

**Висновки.** В результаті проведеного аналізу було визначено, що актуальним завданням є розробка методик режимно-технологічної та апаратно-конструктивної оптимізації сепараційного обладнання установок підготовки газу. При цьому слід звернути увагу не лише на емпіричні залежності а й на числові моделювання.

Запропонована методика для оптимізаційних технологічних та конструктивних розрахунків сепараційного обладнання (сепараторів I та II ступені) установки підготовки газу, що дозволяє визначити раціональні конструктивні розміри та оптимальні режимні параметри роботи для забезпечення високого ступеня розділення компонентів газової суміші.

Для чисельного дослідження та оптимізації хіміко-технологічних процесів установок підготовки газу, призначених для виробництва вуглеводневої продукції були обрані методи статичних та динамічних оптимізаційних моделювань ХТП з застосуванням інструментальних засобів САЕ-систем термодинамічного моделювання, що дозволило при використанні відомих математичних моделей швидко та точно обрахувати теплові та матеріальні баланси як окремого технологічного обладнання так і установок в цілому [14]. Це дозволило отримати максимальну ефективність обладнання та ефективність роботи установок в цілому.

Установка атмосферної переробки вуглеводнів має наступні показники: вміст компонентів C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub> приблизно 90%, легка вуглеводнева фракція C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> - 87%, кубовий залишок C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> - близько 85%.

В результаті проведених моделювань хіміко-технологічних процесів установки підготовки вуглеводневого газу визначені оптимальні режими роботи сепараторів I та II ступені установки підготовки вуглеводневого газу. Так для сепаратору I ступені при вказаних умовах отримано очищену

газову вуглеводневу фракцію  $C_1-C_3$  – 99.3 % мас., та конденсат  $C_4-C_8$ , з вмістом води – 1,8 % мас. Для сепаратора II ступені на виході з сепараторів отримано очищений газ  $C_1-C_3$  – 99.8 % мас.

#### Список літератури

- Hassan A.A. Farag, Mustafa Mohamed Ezzat, Hoda Amer, Adel William Nashed, Natural gas dehydration by desiccant materials, Alexandria Engineering Journal, Volume 50, Issue 4, 2011, Pages 431-439, <https://doi.org/10.1016/j.aej.2011.01.020>
- Разработка моделей аппаратов химической технологии в системе компьютерного моделирования HYSYS. [за ред. Н.В. Лисицина]. – СПб: СПБГИ, 2005. – 30 с
- Eniko Haaz, Andras Jozsef Toth, Methanol dehydration with pervaporation: Experiments and modelling, Separation and Purification Technology, Volume 205, 2018, Pages 121-129, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.04.088>.
- Mar Pérez-Fortes, Jan C. Schöneberger, Aikaterini Boulamanti, Evangelos Tzimas, Methanol synthesis using captured CO<sub>2</sub> as raw material: Techno-economic and environmental assessment, Applied Energy, Volume 161, 2016, Pages 718-732, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.07.067>.
- Al-Mhanna, Najah M. 2018. "Simulation of High Pressure Separator Used in Crude Oil Processing" Processes 6, no. 11: 219. <https://doi.org/10.3390/pr6110219>
- CHEMCAD Version 7 User Guide.
- M. Mbodji, J.M. Commenge, L. Falk, D. Di Marco, F. Rossignol, L. Prost, S. Valentin, R. Joly, P. Del-Gallo, Steam methane reforming reaction process intensification by using a millistructured reactor: Experimental setup and model validation for global kinetic reaction rate estimation, Chemical Engineering Journal, Volumes 207–208, 2012, Pages 871-884, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.117>
- Pankrushina, A.V., Gartman, T.N. Process design of complex systems of rectification columns and the evaluation of their effectiveness with the assumption of the range of feed composition. Theor Found Chem Eng 51, 858–866 (2017). <https://doi.org/10.1134/S0040579517050177>
- Nora Meiri, Roman Radus, Moti Herskowitz, Simulation of novel process of CO<sub>2</sub> conversion to liquid fuels, Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, Volume 17, 2017, Pages 284-289, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.12.008>.
- N. Valentinyi, P. Mizsey, Comparison of Pervaporation Models in Flowsheeting Environment, Procedia Engineering, Volume 44, 2012, Pages 2098-2101, <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.09.059>.
- Omar Y. Abdelaziz, Wafaa M. Hosny, Mamdouh A. Gadalla, Fatma H. Ashour, Ibrahim A. Ashour, Christian P. Hulteberg, Novel process technologies for conversion of carbon dioxide from industrial flue gas streams into methanol, Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, Volume 21, 2017, Pages 52-63, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.06.018>.
- Dora-Andreea Chisalita, Letitia Petrescu, Ana-Maria Cormos, Calin-Cristian Cormos, Assessing Energy and CO<sub>2</sub> Emission Reduction from Ammonia Production by Chemical Looping as Innovative Carbon Capture Technology, Editor(s): Anton Friedl, Jiří J. Klemeš, Stefan Radl, Petar S. Varbanov, Thomas Wallek, Computer Aided Chemical Engineering, Elsevier, Volume 43, 2018, Pages 1269-1274, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64235-6.50223-0>
- Dibyó S, Sunaryo GR, Bakhri S, et al (2018) Analysis on Operating Parameter Design to Steam Methane Reforming in Heat Application RDE. Journal of Physics: Conference Series. 962. Pages 012 - 052. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/962/1/012052>
- Liaposhchenko O., Moiseev V., Manoilo E., Houssein Seif. Purification of oilfield waste water by inertial methods. Lecture Notes in Mechanical Engineering. — Springer, 2022. P. 167-176. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-06044-1\\_16](https://doi.org/10.1007/978-3-031-06044-1_16)

#### References (transliterated)

- Hassan A.A. Farag, Mustafa Mohamed Ezzat, Hoda Amer, Adel William Nashed, Natural gas dehydration by desiccant materials, Alexandria Engineering Journal, Volume 50, Issue 4, 2011, Pages 431-439, <https://doi.org/10.1016/j.aej.2011.01.020>
- Razabotka modeley apparatov khimicheskoy tekhnologii v sisteme komp'yuternogo modelirovaniya HYSYS. [za red.. N.V. Lisitsina]. – SPb: SPBGTI, 2005. – 30 s
- Eniko Haaz, Andras Jozsef Toth, Methanol dehydration with pervaporation: Experiments and modelling, Separation and Purification Technology, Volume 205, 2018, Pages 121-129, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.04.088>.
- Mar Pérez-Fortes, Jan C. Schöneberger, Aikaterini Boulamanti, Evangelos Tzimas, Methanol synthesis using captured CO<sub>2</sub> as raw material: Techno-economic and environmental assessment, Applied Energy, Volume 161, 2016, Pages 718-732, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.07.067>.
- Al-Mhanna, Najah M. 2018. "Simulation of High Pressure Separator Used in Crude Oil Processing" Processes 6, no. 11: 219. <https://doi.org/10.3390/pr6110219>
- CHEMCAD Version 7 User Guide.
- M. Mbodji, J.M. Commenge, L. Falk, D. Di Marco, F. Rossignol, L. Prost, S. Valentin, R. Joly, P. Del-Gallo, Steam methane reforming reaction process intensification by using a millistructured reactor: Experimental setup and model validation for global kinetic reaction rate estimation, Chemical Engineering Journal, Volumes 207–208, 2012, Pages 871-884, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.117>
- Pankrushina, A.V., Gartman, T.N. Process design of complex systems of rectification columns and the evaluation of their effectiveness with the assumption of the range of feed composition. Theor Found Chem Eng 51, 858–866 (2017). <https://doi.org/10.1134/S0040579517050177>
- Nora Meiri, Roman Radus, Moti Herskowitz, Simulation of novel process of CO<sub>2</sub> conversion to liquid fuels, Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, Volume 17, 2017, Pages 284-289, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.12.008>.
- N. Valentinyi, P. Mizsey, Comparison of Pervaporation Models in Flowsheeting Environment, Procedia Engineering, Volume 44, 2012, Pages 2098-2101, <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.09.059>.
- Omar Y. Abdelaziz, Wafaa M. Hosny, Mamdouh A. Gadalla, Fatma H. Ashour, Ibrahim A. Ashour, Christian P. Hulteberg, Novel process technologies for conversion of carbon dioxide from industrial flue gas streams into methanol, Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, Volume 21, 2017, Pages 52-63, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.06.018>.
- Dora-Andreea Chisalita, Letitia Petrescu, Ana-Maria Cormos, Calin-Cristian Cormos, Assessing Energy and CO<sub>2</sub> Emission Reduction from Ammonia Production by Chemical Looping as Innovative Carbon Capture Technology, Editor(s): Anton Friedl, Jiří J. Klemeš, Stefan Radl, Petar S. Varbanov, Thomas Wallek, Computer Aided Chemical Engineering, Elsevier, Volume 43, 2018, Pages 1269-1274, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64235-6.50223-0>
- Dibyó S, Sunaryo GR, Bakhri S, et al (2018) Analysis on Operating Parameter Design to Steam Methane Reforming in Heat Application RDE. Journal of Physics: Conference Series. 962. Pages 012 - 052. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/962/1/012052>
- Liaposhchenko O., Moiseev V., Manoilo E., Houssein Seif. Purification of oilfield waste water by inertial methods. Lecture Notes in Mechanical Engineering. — Springer, 2022. P. 167-176. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-06044-1\\_16](https://doi.org/10.1007/978-3-031-06044-1_16)



Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Хуссейн Сейф (Хуссейн Сейф, Houssein Seif)** – аспірант, Сумський державний університет, м. Суми, Україна;  
ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-4975-4869>; e-mail: [housseinseif1@gmail.com](mailto:housseinseif1@gmail.com)

**Т.І. ЧЕРВІНСЬКИЙ, Р.І. ПРОКОП, О.Б. ГРИНИШИН\***

### **ВИКОРИСТАННЯ КАРБАМІДУ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ВІДПРАЦЬОВАНИ НАПІВСИНТЕТИЧНИХ МОТОРНИХ ОЛИВ**

Під час експлуатації автотранспортних засобів з бензиновими чи дизельними двигунами внутрішнього згорання, моторна олива зазнає впливу високих температур, постійно контактує з металами, її вуглеводнева частина зазнає хімічних перетворень, забруднюється продуктами зносу металевих поверхонь, розкладу присадок, залишками неповноти згорання палива. В результаті цього моторна олива зазнає незворотних змін її якісного хімічного складу й втрати експлуатаційних властивостей. У роботі описано результати з вивчення процесу очищення відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив кристалічним карбамідом. Як відпрацьовані напівсинтетичні моторні оливи було вибрано оливу марки Castrol 10W-40, яка використовується у дизельних двигунах вантажних автомобілів та оливу марки ELF Evolution 700 STI, яка використовується у бензинових двигунах легкових автомобілів. Вивчено вплив основних чинників керування процесом (кількості карбаміду, тривалості й температури) на зміну експлуатаційних властивостей очищених моторних олив. Встановлено, що найнижчі значення бракувальних показників (кислотне число, вміст води, зольність, вміст механічних домішок) були отримані за 140 °С, тривалості 80 хв. та 5 % мас. кристалічного карбаміду. Окрім цього, відбувається незначне зростання значень кінематичної в'язкості та індексу в'язкості. Методом рентгенофлуоресцентного аналізу підтверджено, що в очищених карбамідом оливах, порівняно з відпрацьованими, зменшився вміст металів. ІЧ-спектроскопічним дослідженням підтверджено, що за встановлених оптимальних умов процесу очищення кристалічним карбамідом в очищених напівсинтетичних моторних оливах значно зменшився вміст кисневмісних продуктів «старіння» (альдегідів, кетонів, спиртів, етерів, естерів, органічних кислот). Запропоновано процес очищення відпрацьованих моторних напівсинтетичних олив у присутності кристалічного карбаміду використовувати як проміжну стадію комбінованого технологічного циклу регенерації відпрацьованих моторних олив.

**Ключові слова:** напівсинтетична моторна олива; відпрацьована олива; карбамід; старіння оливи; рентгенофлуоресцентний аналіз; ІЧ-спектри

**T.CHERVINSKYI, R. PROCOP, O. GRYNISHYN\***

### **USE OF UREA FOR CLEANING USED SEMI-SYNTHETIC MOTOR OILS**

During the operation of motor vehicles with gasoline or diesel internal combustion engines, motor oil is exposed to high temperatures, is constantly in contact with metals, its hydrocarbon part undergoes chemical transformations, is contaminated by wear products of metal surfaces, decomposition of additives, and residues of incomplete combustion of fuel. As a result, motor oil undergoes irreversible changes in its high-quality chemical composition and loss of operational properties. The paper describes the results of the study of the process of cleaning exhausted semi-synthetic motor oils in the presence of crystalline urea. Castrol 10W-40 oil, widely used in truck diesel engines, and ELF Evolution 700 STI oil, used in passenger car gasoline engines, were chosen as used semi-synthetic motor oils. The influence of the main factors of process control (the amount of urea, duration, and temperature) on the change in the functional properties of refined motor oils was studied. It was established that the lowest values of defective indicators (acid number, water content, ash content, content of mechanical impurities) were obtained at 140 °C, duration of 80 min., and 5 mass. % of crystalline urea. In addition, there is a slight increase in the values of kinematic viscosity and viscosity index. The method of X-ray fluorescence analysis confirmed that the content of metals decreased in urea-treated oils compared to used ones. IR spectroscopic research demonstrated that under the established optimal conditions of the purification process with crystalline urea, the content of oxygen-containing "aging" products (aldehydes, ketones, alcohols, ethers, esters, organic acids) in purified semi-synthetic motor oils significantly decreased. It is proposed to use the process of cleaning used semi-synthetic motor oils in the presence of crystalline urea as an intermediate stage of the combined technological cycle of regeneration of used motor oils.

**Keywords:** semi-synthetic motor oil; exhausted oil; urea; oil aging; X-ray fluorescence analysis; IR spectrum

**Т.И. ЧЕРВИНСКИЙ, Р.И. ПРОКОП, О.Б. ГРИНИШИН\***

### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАРБАМИДА ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАННЫХ ПОЛУСИНТЕТИЧЕСКИХ МОТОРНЫХ МАСЕЛ**

При эксплуатации автотранспортных средств с бензиновыми или дизельными двигателями внутреннего сгорания, моторное масло испытывает влияние высоких температур, постоянно контактирует с металлами, его углеводородная часть испытывает химические превращения, загрязняется продуктами износа металлических поверхностей, разложения присадок, остатками неполноты сгорания топлива. В результате этого моторное масло претерпевает необратимые изменения его качественного химического состава и потери эксплуатационных свойств. В работе описаны результаты изучения процесса очистки отработанных полусинтетических моторных масел кристаллическим карбамидом.

**Ключевые слова:** полусинтетическое моторное масло; отработанное масло; карбамид; старение масла; рентгенофлуоресцентный анализ; ИК-спектры.

© Т. І. Червінський, Р. І. Прокоп, О. Б. Гринишин, 2023

## Вступ

Україна має багаторічну історію видобутку та переробки нафти, природного газу та вугілля. Вищезазначена сировина слугує для одержання продуктів органічного синтезу. Причому нафта є джерелом одержання товарних олив, які знаходять застосування при експлуатації різноманітних механізмів [1-5].

Як відомо, за останнє десятиліття Україна збільшила споживання товарних олив. Оскільки більшу кількість мастильних матеріалів Україна імпортує, важливим є збір та вторинна переробка відпрацьованих мастильних матеріалів. В Україні щорічно накопичуються чималі об'єми відпрацьованих мастильних матеріалів, поводження з якими є однією з найгостріших екологічних проблем, через недостатньо розвинену систему збору та майже не розвинуті потужності з їхньої регенерації чи утилізації [6].

Внаслідок експлуатації автотранспортних засобів з бензиновими, чи дизельними двигунами внутрішнього згорання (ДВЗ), моторна олива піддається безперервному впливу високих температур, постійному контакту з металами, перебігу хімічних процесів (окиснення, термічного розкладу, полімеризації, поліконденсації, ущільнення, тощо), зовнішніх забрудників, каталізаторів (продуктів зносу металевих поверхонь) тощо [7-10]. В результаті цього, у її складі накопичуються продукти розкладу присадок та зношення деталей ДВЗ, продукти окиснення, ущільнення вуглеводневої частини, асфальто-смолисті речовини (АСР), залишки неповноти згорання палива, що спричиняє незворотні зміни її якісного хімічного складу. Численними дослідженнями провідних вчених та наукових організацій встановлено, що хімічний склад моторних олив в процесі їх експлуатації у ДВЗ змінюється незначно, продукти фізико-хімічних перетворень компонентів олив, а також домішки, що потрапляють ззовні та роблять оливи непридатними для подальшої експлуатації, становлять незначну частину від їх загальної маси ~20-25 %, водночас до 75-80 % вуглеводневої складової моторної оливи залишаються незмінними. Завдяки процесам вилучення продуктів старіння з відпрацьованих моторних олив (ВМО) отримують оливи, яка за своїми експлуатаційними властивостями відповідають свіжій оливі, одержаній з нафтової сировини. Тому актуальним є розроблення таких технологій регенерації відпрацьованих олив, які б характеризувались високим виходом регенованої оливи та здатністю їх налагодження на вітчизняних

підприємствах без значної модернізації наявного устаткування [11-14].

У нафтопереробній промисловості для покращення низькотемпературних властивостей палив та олив використовується процес депарафінізації з використанням карбаміду з метою видалення з них n-парафінових вуглеводнів. Комплексотворна здатність карбаміду надихнула дослідників та вчених на можливість його використання у технології очищення ВМО.

Раніше у роботі [15] авторами було встановлено принципову можливість очищення сумішей відпрацьованих олив у присутності карбаміду та встановлено зміну експлуатаційних характеристик очищених олив. Запропонований метод, як зазначили автори, не може мати самостійного застосування, але лише як проміжна стадія комбінованого процесу очищення мінеральних олив. Однак, для відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив цей метод не був вивчений.

## Мета роботи

Встановити можливість використання кристалічного карбаміду для очищення відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив (НПСО) від кисневмісних продуктів старіння, які б характеризувались нижчим значенням кислотного числа, відсутністю води та кращим значенням в'язкісно-температурних властивостей.

## Виклад основного матеріалу

У роботі вихідними об'єктами досліджень було обрано найбільш доступні та найбільш широко вживані моторні оливи. Як відпрацьовані напівсинтетичні моторні оливи було вибрано оливу марки Castrol 10W-40, яка використовується у дизельних двигунах вантажних автомобілів та відпрацьовану напівсинтетичну моторну оливу марки ELF Evolution 700 STI, яка використовується у бензинових двигунах легкових автомобілів. Вище зазначені відпрацьовані моторні оливи були вилучені з картерів бензинового та дизельного ДВЗ після закінчення нормативного терміну їх експлуатації.

Густини вище зазначених олив визначали пікнометричним методом, показник заломлення – за допомогою рефрактометра, в'язкість – віскозиметричним методом, кислотні числа (КЧ) визначали потенціометричним титруванням, вміст води та зольність – за стандартизованими методиками [16].

Рентгенофлуоресцентний спектральний аналіз для визначення елементного складу олив здійснювали на мобільному прецизійному аналізаторі EXPERT 3L, що призначений для визначення масової частки хімічних елементів в однорідних монолітних та порошкоподібних об'єктах [17].

ІЧ-спектроскопічні дослідження відпрацьованої й очищеної олив здійснювали на приладі Spectrum Two FT-IR spectrometer фірми Perkin Elmer в кюветі з селеніду цинку товщиною 0,1036 мм. з допомогою програми Spectrumv.10.03.06.

Очищення ВМО кристалічним карбамідом здійснювали на лабораторній установці. У ємність, обладнану механічним перемішуванням, термометром та дозатором для подачі реагенту, завантажували відпрацьовану моторну оливу, після чого її нагрівали до температури процесу та після її досягнення через дозатор при безперервному перемішуванні додавали кристалічний карбамід через певні однакові проміжки часу рівними порціями. Після додавання останньої порції карбаміду процес здійснювали за раніше встановленої температури та тривалості. Після закінчення процесу реакційну суміш охолоджували й переносили у діляльну воронку для відстоювання, після чого нижній шар осаду вилучали, а верхній шар очищеної олив подавали на фільтрування.

### Обговорення результатів

Для розроблення методики очищення ВМО у присутності кристалічного карбаміду необхідно вивчити вплив основних чинників керування процесом: кількості реагенту, температури та тривалості процесу, на основні експлуатаційні властивості очищених моторних олив. Отримані результати проведених досліджень подано у табл. 1-3.

Таблиця 1 – Вплив кількості карбаміду на експлуатаційні показники очищеної напівсинтетичної моторної олив ELF Evolution 700 STI

Кількість карбаміду, %, мас.	КЧ, мг КОН/г	В'язкість, мм <sup>2</sup> /с		ІВ	Вихід, % мас.
		v <sub>50</sub>	v <sub>100</sub>		
0	2,43	50,74	9,58	90	–
1	1,34	51,24	10,36	91	98,70
3	0,75	51,67	11,11	92	98,42
5	0,35	52,68	11,42	92	97,50
7	0,35	53,24	11,64	92	96,83
9	0,35	53,89	12,74	93	96,34
12	0,34	54,94	12,82	95	96,18

Примітка: тривалість процесу 80 хв., температура – 140 °С.

Як бачимо з табл. 1 із збільшенням кількості карбаміду відбувається зменшення значення кислотного числа, незначне зростання кінематичної

в'язкості та індекса в'язкості (ІВ). Суттєве зниження КЧ досягається при використанні 5 % мас. карбаміду. Водночас, із подальшим збільшенням кількості реагента від 5 % мас. до 12 % мас. значення КЧ майже не змінюється. Збільшення кількості реагента позитивно впливає на зменшення зольності від 0,46 % до 0,36 %, кількості механічних домішок від 0,042 % до 0,028 % та відсутності води.

Отримані результати можна пояснити тим, що карбамід здатен, окрім утворення комплексів з парафіновими вуглеводнями нормальної будови, адсорбувати на своїй поверхні органічні забруднення та осаджувати їх [16]. Утворені таким чином сполуки, знаходячись у товщі оливи, здатні впливати на значення кінематичної в'язкості та індекса в'язкості. Водночас, зниження значень зольності, механічних домішок, на наш погляд, можна пояснити тим, що під час взаємодії ВМО з кристалічним карбамідом, він проявляє коагулюючі властивості по відношенню до механічних забруднень, які надалі вилучаються з олив фільтруванням.

Таблиця 2 – Вплив температури процесу очищення ВМО у присутності карбаміду на експлуатаційні показники очищеної напівсинтетичної моторної олив ELF Evolution 700 STI

Тем-ра, °С	КЧ, мг КОН/г	В'язкість, мм <sup>2</sup> /с		ІВ	Вихід, % мас.
		v <sub>50</sub>	v <sub>100</sub>		
–	2,43	50,74	9,58	90	–
80	1,81	51,22	10,28	91	98,00
100	1,53	51,75	10,42	91	97,73
120	1,15	52,13	11,15	92	97,65
140	0,35	52,68	11,42	92	97,50
160	0,33	52,93	11,89	93	97,30

Примітка: кількість карбаміду – 5% мас., тривалість процесу – 80 хв.

З результатів, поданих у табл. 2, можемо відмітити, що із зростанням температури процесу відбувається зменшення значення КЧ, зменшення кількості води від 0,11 % до <0,03 %, зольності з 0,46 % до 0,36 % та механічних домішок з 0,042 % до 0,03 %. Водночас, спостерігається зростання значень кінематичної в'язкості та ІВ, що також пояснюється вище зазначеним твердженням про адсорбування на поверхні кристалічного комплексу продуктів старіння ВМО кислій основи.

Значення перелічених експлуатаційних показників ВМО за 140 °С і вище незначно відрізняються між собою, що дозволяє встановити оптимальну температуру процесу очищення ВМО кристалічним карбамідом – 140 °С.

На основі отриманих результатів проведених досліджень, поданих у табл. 3, можемо стверджувати,



що зростання тривалості процесу очищення ВМО у присутності карбаміду приводить до зменшення значень КЧ, кількості води з 0,11 % до <0,03 %, зольності 0,46 % до 0,36 % та механічних домішок з 0,042 % до 0,03 %. Водночас, має місце зростання значень кінематичної в'язкості та ІВ.

Однак, від 80 хв. до 100 хв. не спостерігається суттєвої зміни вище зазначених експлуатаційних показників, що дозволяє встановити оптимальну тривалість процесу – 80 хв.

Таблиця 3 – вплив тривалості процесу очищення ВМО у присутності карбаміду на експлуатаційні показники очищеної напівсинтетичної моторної оливи ELF Evolution 700 STI

Тривалість, хв.	КЧ, мг КОН/г	В'язкість, мм <sup>2</sup> /с		ІВ	Вихід, % мас.
		v <sub>50</sub>	v <sub>100</sub>		
–	2,43	50,74	9,58	90	–
30	1,53	51,25	10,42	91	98,21
60	1,15	51,75	10,79	91	97,82
80	0,35	52,68	11,42	92	97,50
100	0,33	52,90	11,83	92	97,30

Примітка: – кількість карбаміду – 5% мас., температура процесу – 140 °С.

За встановлених оптимальних умов було здійснено очищення відпрацьованих напівсинтетичних олив, злитих з бензинових та дизельних двигунів після регламентованого пробігу автотранспортних засобів. Отримані значення експлуатаційних показників очищених олив подано в табл. 4.

Таблиця 4 – Експлуатаційні властивості очищених у присутності карбаміду в оптимальних умовах напівсинтетичних моторних олив

Показник	Castrol 10W-40		ELF 700 STI	
	Відпр.	Очищ.	Відпр.	Очищ.
КЧ, мг КОН/г	2,25	0,38	2,43	0,35
Вміст води, %	0,15	< 0,03	0,11	< 0,03
В'язкість, мм <sup>2</sup> /с				
v <sub>50</sub>	84,86	115,50	50,74	52,68
v <sub>100</sub>	11,97	14,72	9,58	11,42
ІВ	60	60	90	92
Зольність, %	0,470	0,194	0,458	0,369
Вміст мех. домішок, %	1,24	0,51	0,042	0,030
Вихід, % мас.	-	97,00	-	97,50

Примітка: температура процесу – 140 °С тривалість – 80 хв., кількість карбаміду – 5% мас.

Аналіз значень експлуатаційних властивостей відпрацьованих і очищених олив відповідних марок дозволяє стверджувати, що запропонований метод дозволяє очистити ВМО від води, частково від кислих сполук, знизити вміст механічних домішок та зольність.

Відомо, що усі товарні моторні оливи у своєму складі містять значну кількість металовмісних присадок для підвищення, або надання оливам певних властивостей. Під час активного використання оливи у двигунах внутрішнього згорання присадки спрацьовуються, руйнуються та забруднюють оливу продуктами їх розкладу [18-20]. За спрацьованістю присадок можна констатувати про довговічність роботи двигуна й термін використання змащувальних олив. А тому, аналізуючи вміст металів (індикаторів механічного зносу деталей ДВЗ) та закономірності зміни елементного складу оливи, можна ефективно контролювати властивості моторних олив й діагностувати несправні трибологічні вузли двигунів.

Аналіз результатів, поданий у табл. 5 та 6, свідчить про присутність в оливах металовмісних присадок та їх спрацьовання у відпрацьованих оливах.

Таблиця 5 – Елементний склад неорганічної частини моторної напівсинтетичної оливи Castrol 10W-40

Елемент	Вміст металів, ppm		
	Нова	Відпр.	Очищ.
Ca	3528,8	3266,6	2934,1
Zn	1234,7	1169,2	640,1
Cu	10,4	12,2	10,4
Cr	<1,9	<1,9	<1,9
Fe	0,9	10,0	3,1
Mo	115,1	111,3	103,6
Pb	0,5	6,0	1,0

Таблиця 6 – Елементний склад неорганічної частини моторної напівсинтетичної оливи ELF 700 STI

Елемент	Вміст металів, ppm		
	Нова	Відпр.	Очищ.
Ca	4666,7	3354,5	1425,9
Zn	1335,9	1282,2	472,9
Cu	10,4	23,2	11,7
Cr	< 1,9	0,8	0,8
Fe	< 0,9	22,6	18,2
Mo	54,5	15,9	8,6
Pb	<1,1	<1,1	1,1

У працях [18, 19] був поданий детальний опис присутності та зміни кількості вище зазначених металів у вихідних та відпрацьованих моторних оливах вище вказаних марок. Однак, використання запропонованого методу очищення ВМО кристалічним карбамідом, дозволяє, хоча не в повній мірі, вилучати деякі метали з очищених олив. Зокрема, це стосується цинку, кальцію, заліза, свинцю тощо. На наш погляд, вилучення вище перелічених металів відбувається внаслідок їх коагуляції карбамідом, осадження та подальшої фільтрації олив після завершення процесу їх очищення.

Для підтвердження зменшення вмісту кисневмісних продуктів старіння в зразках очищених напівсинтетичних моторних олив кристалічним карбамідом проведено їх ІЧ-спектральний аналіз, результат якого наведено на рис. 1, 2.

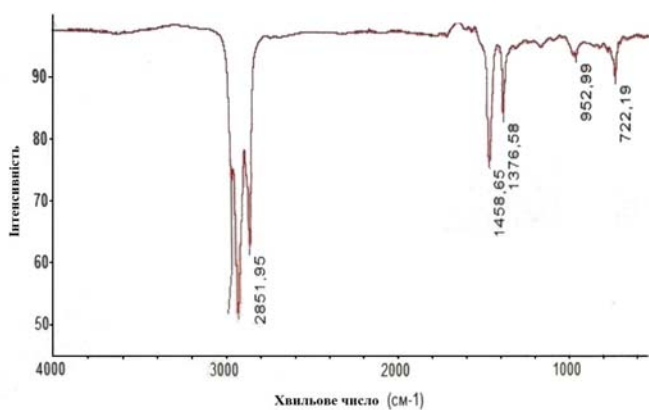


Рис. 1 – ІЧ-спектр відпрацьованої НПСО ELF 700 STI

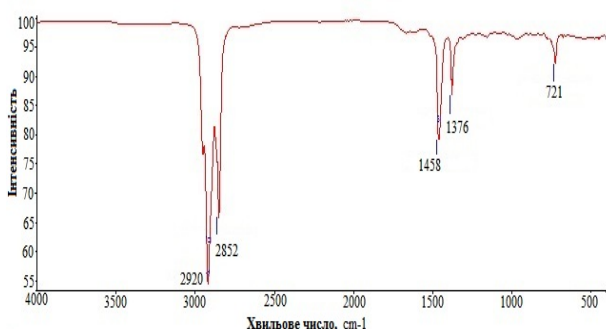


Рис. 2 – ІЧ-спектр очищеної НПСО ELF 700 STI

Аналізуючи вище зображені ІЧ-спектри відпрацьованої та очищеної кристалічним карбамідом напівсинтетичної моторної оливи ELF 700 STI, можемо помітити, що вони мають деякі відмінності.

У зразку відпрацьованої НПСО (рис. 1) виявлено первинні кисневмісні продукти «старіння»

(альдегіди, кетони, спирти, етери, естери та органічні кислоти). Присутність таких продуктів в ІЧ-спектрі відпрацьованої оливи, що містять С=О групу, підтверджені смугами поглинання в області 1740-1690  $\text{cm}^{-1}$ . Однак, у спектрі очищеної НПСО такі смуги присутні, але з дещо меншою інтенсивністю поглинання. Органічні кислоти у відпрацьованій НПСО були ідентифіковані смугами поглинання карбоксильної групи в області 1720-1680  $\text{cm}^{-1}$ . В ІЧ-спектрі очищеної напівсинтетичної моторної оливи інтенсивність смуг поглинання органічних кислот є нижчою.

Етери у ВНСО були ідентифіковані в області смуг поглинання при 1125-1025  $\text{cm}^{-1}$  асиметричними валентними коливаннями С-О-С зв'язку, однак в ІЧ-спектрі очищеної оливи ці коливання мають нижчу інтенсивність. Присутність естерів підтверджується в ІЧ-спектрі відпрацьованої оливи ELF Evolution 700 STI в області смуг поглинання при 1740-1730  $\text{cm}^{-1}$ , що відповідає смугі поглинання С=О групи аліфатичних естерів, а також смугою поглинання при 1235-1225  $\text{cm}^{-1}$ , що є характерно для валентних коливань С-О зв'язку [21]. Водночас, у спектрі очищеної НПСО ELF Evolution 700 STI інтенсивність смуги поглинання естерів є нижчою.

Наявність карбонільної групи, яка міститься в альдегідах, кислотах та спиртах виявлена в ІЧ-спектрі відпрацьованої НПСО та підтверджена смугами поглинання в області 1725-1620  $\text{cm}^{-1}$  та при 1165-1125  $\text{cm}^{-1}$ , що характерно для деформаційних коливань С-О групи [21]. Однак, в ІЧ-спектрі очищеної НПСО виявлено смуги поглинання, що характеризують присутність естерів, але з нижчою інтенсивністю.

Аналогічно до попередньої оливи проводили ІЧ-спектроскопічне дослідження відпрацьованої та очищеної кристалічним карбамідом НПСО для дизельних двигунів марки Castrol 10W-40. При аналізі записаних спектрів були отримані результати, аналогічні до вище описаних.

## Висновки

Вивчено процес очищення відпрацьованих напівсинтетичних моторних олив для бензинових та дизельних двигунів внутрішнього згорання в присутності кристалічного карбаміду.

Встановлено оптимальні параметри процесу: тривалість – 80 хв., температура – 140 °С, кількість кристалічного карбаміду – 5 % мас.

За допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу вивчено неорганічну частину очищених олив. Встановлено, що після проходження процесу очищення ВМО кристалічним карбамідом

відбувається зменшення вмісту металів в очищених оливах.

Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено зменшення кількості кисневмісних продуктів «старіння» в напівсинтетичних моторних оливах.

Процес очищення відпрацьованих моторних напівсинтетичних олив у присутності кристалічного карбаміду доцільно використовувати як проміжну стадію комбінованого технологічного циклу регенерації відпрацьованих моторних олив.

#### Список літератури (Times New Roman 9)

1. Topilnytskyi P., Paiuk S., Stebelska H., Romanchuk V., Yarmola T. Technological Features of High-Sulfur Heavy Crude Oils Processing. *Chem. Chem. Technol.* 2019, № 13, P. 503-509. doi: 10.23939/chcht13.04.503
2. Topilnytskyi P., Romanchuk V., Yarmola T., Stebelska H. Study on Rheological Properties of Extra-Heavy Crude Oil from Fields of Ukraine. *Chem. Chem. Technol.* 2020, № 14, P. 412-419. doi: 10.23939/chcht14.03.412
3. Nagurskyi A., Khlibyshyn Yu., Grynshyn O., Kochubei V. Rubber Crumb Modified Bitumen Produced from Crude Oils Residuals of Ukrainian Deposits. *Chem. Chem. Technol.* 2020, № 14, P. 420-425. doi: 10.23939/chcht14.03.420
4. Topilnytskyi P., Yarmola T., Romanchuk V., Kucinska-Lipka Ju. Peculiarities of Dewatering Technology for Heavy High-Viscosity Crude Oils of Eastern Region of Ukraine. *Chem. Chem. Technol.* 2021, № 15, P. 423-431. doi:10.23939/chcht15.03.423
5. Grynshyn O., Donchenko M., Khlibyshyn Yu., Poliak O. Investigation of Petroleum Bitumen Resistance to Aging. *Chem. Chem. Technol.* 2021, № 15, P. 438-442. doi: 10.23939/chcht15.03.438
6. Korchak B., Hrynshyn O., Chervinskyi T., Polyuzhin I. Application of Vacuum Distillation for the Used Mineral Oils Recycling. *Chem. Chem. Technol.* 2018, № 12, P. 365-371. doi: 10.23939/chcht12.03.365
7. Deef-Allah E., Abdelrahman M., Fitch M., Ragab M., Bose M., He Xi. Balancing the Performance and Environmental Concerns of Used Motor Oil as Rejuvenator in Asphalt Mixes. *Recycling.* 2019. № 11. P. 1-27. doi:10.3390/recycling4010011
8. Boadu K. O., Joel O. F., Essumang D. K., Evbuomwan B. O. A Review of Methods for Removal of Contaminants in Used Lubricating Oil. *Chemical Science International Journal.* 2019. № 4. P. 1-11. doi: 10.9734/CSJI/2019/v26i430101
9. Deef-Allah E., Abdelrahman M. Effect of Used Motor Oil as a Rejuvenator on Crumb Rubber Modifier's Released Components to Asphalt Binder. *Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology.* 2020. № 10. P. 1-28. doi: 10.1177/1477760620918600
10. Jinlong Wu, Bo Li, Wei Wang, Shu Yang, Peng Liu, Bo Zhang, Changyan Yang, Yigang Ding. Green Refining of Waste Lubricating Oil: A China Perspective. *Trends in Renewable Energy.* 2019. No. 2. P. 165-180. doi: 10.17737/tre.2019.5.2.0084
11. Misozi D., Victor M., Ebelia M., Tina Ch. Mineral Base Oil Recovery from Waste Lubricant Grease. *Rwanda Journal of Engineering, Science, Technology and Environment.* 2018. № 1. P. 1-7. doi:10.4314/rjeste.v1i1.7S
12. Lei Wei, Haitao Duan, Dan Jia, Yongliang Jin, Song Chen, Lian Liu, Jianfang Liu, Xianming Sun, Jian Li. Motor oil condition evaluation based on on-board diagnostic system. *Friction.* 2018. № 1. P. 1-12. doi:10.1007/s40544-018-0248-0
13. Pinheiro C., Quina M., Gando-Ferreira L. Management of waste lubricant oil in Europe: A circular economy approach. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology.* 2020. P. 1-36. doi: 10.1080/10643389.2020.1771887
14. Sejkorová M., Hurtová I., Jilek P., Novák M., Voltr O. Study of the Effect of Physicochemical Degradation and Contamination of Motor Oils on Their Lubricity. *Coatings.* 2021, № 11, P. 60. doi: 10.3390/coatings111010060
15. Червінський Т.І., Гринишин О.Б., Корчак Б.О. Регенерація відпрацьованих моторних олив в присутності карбаміду. *Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування».* 2015, № 812, С. 158-162.
16. Братичак М.М., Гунька В.М. *Хімія нафти і газу.* Л.: Видавництво НУ «Львівська політехніка», 2020. 446 с.
17. Беліков К., Юрченко О. *Рентгенофлуоресцентний аналіз.* Х.: Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, 2012. 52 с.
18. Korchak B., Grynshyn O., Chervinskyi T., Shapoval P., Nagurskyi A. Thermooxidative Regeneration of Used Mineral Motor Oils. *Chem. Chem. Technol.* 2020, № 1, P. 129-134. doi: 10.23939/chcht14.01.129
19. Hrynshyn O., Korchak B., Chervinskyi T., Kochubei V. Change in properties of M-10DM mineral motor oil after its using in the diesel engine. *Chem. Chem. Technol.* 2017, № 3, P. 387-391. doi: 10.23939/chcht11.03.387
20. Chervinskyi T., Grynshyn O., Prokop R., Shapoval P., Korchak B. Study on the Properties of Semi-Synthetic Motor Oil Castrol 10W-40 after Use in a Diesel Engine. *Chem. Chem. Technol.* 2021, № 3, P. 432-437. doi:10.23939/chcht15.03.432
21. Parker, F.S. *Applications of Infrared Spectroscopy in Biochemistry, Biology, and Medicine.* Springer: Boston, MA, USA, 1971.

#### References (transliterated)

1. Topilnytskyi P., Paiuk S., Stebelska H., Romanchuk V., Yarmola T. Technological Features of High-Sulfur Heavy Crude Oils Processing. *Chem. Chem. Technol.* 2019, № 13, P. 503-509. doi: 10.23939/chcht13.04.503
2. Topilnytskyi P., Romanchuk V., Yarmola T., Stebelska H. Study on Rheological Properties of Extra-Heavy Crude Oil from Fields of Ukraine. *Chem. Chem. Technol.* 2020, № 14, P. 412-419. doi: 10.23939/chcht14.03.412
3. Nagurskyi A., Khlibyshyn Yu., Grynshyn O., Kochubei V. Rubber Crumb Modified Bitumen Produced from Crude Oils Residuals of Ukrainian Deposits. *Chem. Chem. Technol.* 2020, № 14, P. 420-425. doi: 10.23939/chcht14.03.420

4. Topilnytskyy P., Yarmola T., Romanchuk V., Kucinska-Lipka Ju. Peculiarities of Dewatering Technology for Heavy High-Viscosity Crude Oils of Eastern Region of Ukraine. *Chem. Chem. Technol.* 2021, № 15, P. 423-431. doi:10.23939/chcht15.03.423
5. Grynshyn O., Donchenko M., Khlibyshyn Yu., Poliak O. Investigation of Petroleum Bitumen Resistance to Aging. *Chem. Chem. Technol.* 2021, № 15, P. 438-442. doi: 10.23939/chcht15.03.438
6. Korchak B., Hrynshyn O., Chervinsky T., Polyuzhin I. Application of Vacuum Distillation for the Used Mineral Oils Recycling. *Chem. Chem. Technol.* 2018, № 12, P. 365-371. doi: 10.23939/chcht12.03.365
7. Deef-Allah E., Abdelrahman M., Fitch M., Ragab M., Bose M., He Xi. Balancing the Performance and Environmental Concerns of Used Motor Oil as Rejuvenator in Asphalt Mixes. *Recycling*. 2019. № 11. P. 1-27. doi:10.3390/recycling4010011
8. Boadu K. O., Joel O. F., Essumang D. K., Evbuomwan B. O. A Review of Methods for Removal of Contaminants in Used Lubricating Oil. *Chemical Science International Journal*. 2019. № 4. P. 1-11. doi: 10.9734/CSJI/2019/v26i430101
9. Deef-Allah E., Abdelrahman M. Effect of Used Motor Oil as a Rejuvenator on Crumb Rubber Modifier's Released Components to Asphalt Binder. *Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology*. 2020. № 10. P. 1-28. doi: 10.1177/1477760620918600
10. Jinlong Wu, Bo Li, Wei Wang, Shu Yang, Peng Liu, Bo Zhang, Changyan Yang, Yigang Ding. Green Refining of Waste Lubricating Oil: A China Perspective. *Trends in Renewable Energy*. 2019. No. 2. P. 165-180. doi: 10.17737/tre.2019.5.2.0084
11. Misozi D., Victor M., Ebelia M., Tina Ch. Mineral Base Oil Recovery from Waste Lubricant Grease. *Rwanda Journal of Engineering, Science, Technology and Environment*. 2018. № 1. P. 1-7. doi:10.4314/rjeste.v1i1.7S
12. Lei Wei, Haitao Duan, Dan Jia, Yongliang Jin, Song Chen, Lian Liu, Jianfang Liu, Xianming Sun, Jian Li. Motor oil condition evaluation based on on-board diagnostic system. *Friction*. 2018. № 1. P. 1-12. doi:10.1007/s40544-018-0248-0
13. Pinheiro C., Quina M., Gando-Ferreira L. Management of waste lubricant oil in Europe: A circular economy approach. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2020. P. 1-36. doi: 10.1080/10643389.2020.1771887
14. Sejkorová M., Hurtová I., Jilek P., Novák M., Voltr O. Study of the Effect of Physicochemical Degradation and Contamination of Motor Oils on Their Lubricity. *Coatings* 2021, № 11, P. 60. doi: 10.3390/coatings11010060
15. Chervinsky T.I., Hrynshyn O.B., Korchak B.O. Reheneratsiya vidprats'ovanykh motornykh olyv u prysutnosti karbamidu. *Visnyk NU «L'vivs'ka politekhnika» «Khimiya, tekhnolohiya rehovyn ta yikh zastosovannya»*. 2015. № 812, P. 158-162.
16. Bratychak M.M., Hun'ka V.M. *Khimiya nafty i hazu*. L.: Vydavnytstvo NU «L'vivs'ka politekhnika», 2020. 446 p.
17. Byelikov K., Yurchenko O. Rentheno fluorescentsentnyy analiz. KH.: Kharkivs'kyi natsional'nyy universytet imeni V.N. Karazina, 2012. 52 p.
18. Korchak B., Grynshyn O., Chervinsky T., Shapoval P., Nagursky A. Thermooxidative Regeneration of Used Mineral Motor Oils. *Chem. Chem. Technol.* 2020, № 1, P. 129-134. doi: 10.23939/chcht14.01.129
19. Hrynshyn O., Korchak B., Chervinsky T., Kochubei V. Change in properties of M-10DM mineral motor oil after its using in the diesel engine. *Chem. Chem. Technol.* 2017, № 3, P. 387-391. doi: 10.23939/chcht11.03.387
20. Chervinsky T., Grynshyn O., Prokop R., Shapoval P., Korchak B. Study on the Properties of Semi-Synthetic Motor Oil Castrol 10W-40 after Use in a Diesel Engine. *Chem. Chem. Technol.* 2021, № 3, P. 432-437. doi:10.23939/chcht15.03.432
21. Parker, F.S. *Applications of Infrared Spectroscopy in Biochemistry, Biology, and Medicine*. Springer: Boston, MA, USA, 1971.

#### Відомості про авторів (About authors)

**Червінський Тарас Ігорович (Chervinsky Taras)** – кандидат хімічних наук, Національний університет «Львівська політехніка», доцент кафедри хімічної технології переробки нафти та газу; м. Львів, Україна; ORCID: 0000-0002-0193-1507; e-mail: chervinskijt@gmail.com

**Прокоп Роман Іванович (Prokop Roman)** – аспірант, Національний університет «Львівська політехніка», кафедра хімічної технології переробки нафти та газу; м. Львів, Україна; e-mail: romekprokop@gmail.com.

– postgraduate, Department of chemical technology of oil and gas processing, Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine; e-mail: romekprokop@gmail.com.

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



V. I. BULAVIN, I. N. VYUNNIK, A. V. KRAMARENKO, A. I. RUSINOV

## ION PAIR CONVERSION THERMODYNAMICS IN HYDROGEN BROMIDE ALCOHOL SOLUTIONS

The thermodynamic quantities of dissociation of contact and solvent-separated ion pairs into ions, conversion of contact ion pairs into solvent-separated ion pairs of HBr ionogen in *n*-alcohols from methyl to *n*-octyl have been calculated by the procedure we set forth earlier for the HCl – *n*-alcohol systems in the same solvents at 278.15–328.15 K. The following regularities were established in this work: a) positive values of  $\Delta_{\text{dis}}G^\circ$  of contact and solvent-separated ion pairs increase with increasing temperature, the number of carbon atoms in the *n*-alcohol molecule, and decreasing radius of halide ion, and their sign and magnitude are determined by the entropic component ( $-T\Delta_{\text{dis}}S^\circ$ ). In this case, the values of  $\Delta_{\text{dis}}G^\circ$  of contact ion pairs exceed the same values for solvent-separated ion pairs; b)  $\Delta_{\text{conv}}G^\circ$  values for HCl and HBr are also positive, except for  $\Delta_{\text{conv}}G^\circ$  values in methanol at 278.15–328.15 K and HBr solutions at the same temperatures in ethanol. For these cases, by contrast,  $\Delta_{\text{dis}}G^\circ(\text{RIP}) > \Delta_{\text{dis}}G^\circ(\text{CIP})$  and  $\Delta_{\text{conv}}G^\circ$  are negative. As the temperature and radius of the halide ion increase,  $\Delta_{\text{conv}}G^\circ$  become more negative, and vice versa as the hydrocarbon radical increases; c) the concentration of contact ion pairs increases in the methanol-*n*-octanol series, decreases slightly with increasing temperature and anion radius, and changes within ~30 % (methanol) to 95 % (*n*-octanol) at 278.15 K. In methanol, solvent-separated ion pairs predominate; in ethanol, the concentration of both types of ion pairs is approximately the same; in other *n*-octanols, contact ion pairs predominate.

**Keywords:** ionic pair, proton, conversion, hydrogen bromide, *n*-alcohols, acid ionization

V. I. БУЛАВИН, І. М. В'ЮНИК, А. В. КРАМАРЕНКО, О. І. РУСИНОВ

## ТЕРМОДИНАМІКА КОНВЕРСІЇ ІОННИХ ПАР У СПИРТОВИХ РОЗЧИНАХ БРОМОВОДНЮ

Проведено розрахунок термодинамічних характеристик дисоціації контактних і розділених розчинником іонних пар на іони, конверсії контактних іонних пар у розділені розчинником іонні пари іоногену HBr у *n*-спиртах від метилового до *n*-октилового за методикою, викладеною нами раніше для систем HCl – *n*-спирт у тих самих розчинниках за 278.15–328.15 K. У роботі встановлено закономірності: а) позитивні значення  $\Delta_{\text{dis}}G^\circ$  контактних і розділених розчинником іонних пар зростають у разі збільшення температури, числа атомів карбону в молекулі *n*-спирту, зменшення радіуса галогенід-іону, а їхній знак і величина визначаються ентропійною складовою ( $-T\Delta_{\text{dis}}S^\circ$ ). При цьому значення  $\Delta_{\text{dis}}G^\circ$  контактних іонних пар перевищують ті самі величини для розділених розчинником іонних пар; б) значення  $\Delta_{\text{conv}}G^\circ$  для HCl і HBr також позитивні, за винятком величин  $\Delta_{\text{conv}}G^\circ$  у метанолі за 278.15–328.15 K і розчинів HBr за тих самих температур в етанолі. Для цих випадків, навпаки,  $\Delta_{\text{dis}}G^\circ(\text{РІП}) > \Delta_{\text{dis}}G^\circ(\text{КІП})$ , а  $\Delta_{\text{conv}}G^\circ$  – негативні. Зі зростанням температури та радіусу галогенід-іону  $\Delta_{\text{conv}}G^\circ$  стають більш від'ємними, а зі зростанням вуглеводневого радикалу – навпаки; в) концентрація контактних іонних пар зростає в ряді метанол – *n*-октанол, незначно зменшується зі збільшенням температури й радіуса аніона та змінюється в межах від ~30 % (метанол) до 95 % (*n*-октанол) при 278.15 K. У метанолі переважають розділені розчинником іонні пари, в етанолі концентрація обох типів іонних пар приблизно однакова, в інших *n*-спиртах переважають контактні іонні пари.

**Ключові слова:** іонні пари, протон, конверсія, бромоводень, *n*-спирти, іонізація кислот

V. I. БУЛАВИН, І. Н. В'ЮНИК, А. В. КРАМАРЕНКО, А. І. РУСИНОВ

## ТЕРМОДИНАМІКА КОНВЕРСІЇ ІОННИХ ПАР В СПИРТОВИХ РАСТВОРАХ БРОМОВОДОРОДА

Проведен расчет термодинамических характеристик диссоциации контактных и разделенных растворителем ионных пар на ионы, конверсии контактных ионных пар в разделенные растворителем ионные пары ионогена HBr в *n*-спиртах от метилового до *n*-октилового при методике, изложенной нами ранее для систем HCl – *n*-спирт в тех же растворителях при 278,15–328,15 K. В работе установлены закономерности: а) положительные значения  $\Delta_{\text{dis}}G^\circ$  контактных и разделенных растворителем ионных пар возрастают при увеличении температуры, числа атомов углерода в молекуле *n*-спирта, уменьшении радиуса галогенид-иона, а их знак и величина определяются энтропийной составляющей ( $-T\Delta_{\text{dis}}S^\circ$ ). При этом значения  $\Delta_{\text{dis}}G^\circ$  контактных ионных пар превышают те же величины для разделенных растворителем ионных пар; б) значения  $\Delta_{\text{conv}}G^\circ$  для HCl и HBr также положительны, за исключением величин  $\Delta_{\text{conv}}G^\circ$  в метаноле при 278,15–328,15 K и растворов HBr при тех же температурах в этаноле. Для этих случаев, наоборот,  $\Delta_{\text{dis}}G^\circ(\text{РІП}) > \Delta_{\text{dis}}G^\circ(\text{КІП})$ , а  $\Delta_{\text{conv}}G^\circ$  – отрицательны. С ростом температуры и радиуса галогенид-иона  $\Delta_{\text{conv}}G^\circ$  становятся более отрицательными, а с ростом углеводородного радикала – наоборот; в) концентрация контактных ионных пар возрастает в ряду метанол – *n*-октанол, незначительно уменьшается с увеличением температуры и радиуса аниона и изменяется в пределах от ~30 % (метанол) до 95 % (*n*-октанол) при 278,15 K. В метаноле преобладают разделенные растворителем ионные пары, в этаноле концентрация обоих типов ионных пар примерно одинакова, в остальных *n*-спиртах преобладают контактные ионные пары.

**Ключевые слова:** ионные пары, протон, конверсия, бромоводород, *n*-спирты, ионизация кислот

**Introduction.** One of the fundamental processes of physical chemistry that attract the attention of researchers is the ionization of acids both in water and non-aqueous solvents. It is very important to identify the molecular-level mechanism of acid ionization, proton solvates and ionic pairs (IP) formation. This information gives a key to understanding elementary chemical processes in non-aqueous acid solutions, in biological processes, etc.

Previously [1] we considered the multistep process of hydrogen chloride ionization using the ionization scheme of N.A. Izmailov [2] in *n*-alcohols from methanol

to *n*-octanol, including 10 interrelated equilibria, and established a number of regularities [3–5]. Further in [6] the thermodynamic quantities of the dissociation stages of contact ion pairs (CIP) and solvent-separated ion pairs (SSIP) into ions, conversion of CIP into SSIP, and of the HCl ionization process in *n*-alcohols from methyl to *n*-octyl at 278.15–328.15 K were calculated. However, from our point of view, the equilibrium of CIP to SSIP conversion in the scientific literature is described insufficiently. Practically no experimental data on the conversion constants of CIPs to SSIPs for acids in non-

aqueous solvents are available. In our opinion, it is related to the problem of choosing the primary stable particle in which the proton exists in solution and, consequently, the identification of the ion pair by various experimental methods.

This work is a continuation of systematic studies of the thermodynamics of ion-pair conversion in alcohol solutions of hydrogen halides.

Despite the same electron configuration, HBr differs from HCl, in particular, it has a longer bonding length, a lower (~2.5 times) enthalpy of formation, and better solubility in polar solvents. According to modern studies [7], the ionization constant of HBr in water is ~800 times greater than the ionization constant of HCl ( $pK_i(\text{HBr}) = -8.8$ ;  $pK_i(\text{HCl}) = -5.9$ ), so HCl and HBr are fully ionized into solvated ions in dilute aqueous solutions.

When passing to non-aqueous solvents, for example to *n*-alcohols, the  $pK_i$  values are positive and the difference between them for HBr and HCl does not exceed 0.3  $pK_i$  units [3, 4]. This indicates that in alcohol solutions they form ion pairs along with solvated ions.

The structure and stability of ion pairs depend on the structural quantities of the solvent and ions. In the case of ionogens, the IP can be considered an intermediate between ions and ionogen molecules.

The most commonly used experimental method for characterizing ionic associates (CIP and SSIP) is vibrational spectroscopy: infrared and Raman spectroscopy [8]. The vibrational frequency of the anion is "shifted" during the formation of ion pairs and other associates, and the degree of shift provides information about the nature of ion pair varieties. However, as noted in [8], the ion pairs of single-atom anions containing halide ions cannot be studied by this method. NMR spectroscopy is also inefficient, since the association/dissociation equilibria are rather fast on the NMR time scale. As a result, time-averaged cation and/or anion signals are obtained [8]. In this connection, the modern scientific literature favors theoretical approaches when studying the properties of ionic associates containing halide ions [9-12].

The formation mechanism and structure of IPs in protic solvents with proton participation differ from those for ordinary ions. The ion-ion and ion-molecule interactions of the proton are peculiar due to its small size and specific structure [13]. In contrast to the usual cations, the proton does not contain electrons near the nucleus, but it has a significant charge density. This leads to a strong polarizing effect on the solvent molecules, and as a result, the proton in solution exists exclusively in the form of solvates [13]. The specifics of its behavior in liquid solutions are largely related to the molecular structure of the solvent [13]. Thus, in protolytic solvents, the proton forms charged clusters of the composition  $\text{H}(\text{M})_n^+$  (*M* is a solvent molecule). The simplest of these in composition are the products of the primary solvation of the proton at  $n = 1, 2$  – lyonium  $\text{MH}^+$  and Zundel  $\text{M}_2\text{H}^+$  cations. As a rule, in model problems of physical chemistry, the simplest in composition lyonium ion ( $\text{MH}^+$ ) has been considered as a specific solvate. However, [14] rather

convincingly argues that the most stable cluster is the Zundel cation, and the lyonium ion is formed only in concentrated solutions at an equimolar ratio of  $\text{H}^+$  ions and solvent molecules. The lyonium ion is a component of the Zundel ( $n = 2$ ) and Eigen ( $n = 4$ ) cations. This raises many questions regarding the state of the proton and the transformation of its indicated clusters as the temperature increases.

It seems to us that the specific behavior of the proton in protolytic solvents also determines its state in IPs (CIPs and SSIPs). Obviously, the structure of ion pairs and, consequently, the mechanism of their formation should include (take into account) the simplest products of primary proton solvation [6, 13].

The CIP in alcohol solutions of hydrogen halides can be represented as a neutral particle consisting of a lyonium ion (alkoxonium) and a halogenide ion:  $\text{ROH}_2^+ \dots \text{Hal}^-$ . Such a representation of the CIP is in agreement with the generally accepted one [15, 16]. In this case, the H-bond in such a formation is asymmetric. The electron cloud density is shifted toward the  $\text{Hal}^-$  ion [16]. SSIP can be viewed as a formation consisting of a Zundel cation and a H-bonded halide ion:  $(\text{ROH})_2 \text{H}^+ \dots \text{Hal}^-$ .

**Methods.** The electrostatic and non-Coulomb interactions act between ions in protolytic solvents [17]. Taking the latter into account is fraught with difficulties in describing the discrete structure of the solvent and with strong ion-molecule interactions at short distances.

In connection with the above, we used the Ebeling equation [18] (1) to calculate CIP dissociation constants:

$$K_{\text{dis}}^{\text{CIP}} = \frac{1000}{8\pi N_A a^3} \cdot \left( \sum_{m=2}^{\infty} \frac{b^{2m}}{(2m)!(2m-3)} \right)^{-1} \quad (1)$$

According to [19], equation (1) implicitly takes into account the short-range repulsive forces between the ions in the IP and the dispersion interactions between the solvent molecules. Among the known equations of this type, it is the most acceptable for describing such systems at different temperatures.

We have calculated  $K_{\text{dis}}(\text{SSIP})$  according to [20]:

$$-\ln K_{\text{dis}}^{\text{SSIP}} = \left[ \left( \frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon a R T} \right) \cdot \left( 1 + \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial \ln T} \right) + \left( \frac{1}{2} + \frac{\partial \ln V_f}{\partial \ln T} \right) \right] - \left[ \left( \frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon a R} \right) \cdot \left( \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \right) \right] \quad (2)$$

where  $\epsilon_0$  is the dielectric constant of vacuum;  $R$  is the molar gas constant; for the SSIP  $\text{MH}_{\text{solv}}^+ \parallel \text{Br}_{\text{solv}}^-$  the three radii of the solvent molecule ( $a = r(\text{Br}^-) + 3r(\text{S})$ ) were added to the crystallographic radius of the  $\text{Br}^-$  ion. In equation (6), the first term is equal to  $\Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{SSIP}) / RT$ , the second one is  $\Delta_{\text{dis}} S^\circ(\text{SSIP}) / R$ .

The dielectric permittivity of alcohols is taken from [21]. The radius of the alcohol molecules was calculated from the solvent density data given in the monograph [22]. The free volume ( $V_f$ ) was calculated by the Prigozhin formula [23]:

$$V_f = \frac{R\beta_T}{\alpha_p}$$

where  $\beta_T$  is the isothermal compressibility,  $\alpha_p$  is the thermal expansion. These values are also taken from the monograph [22].

The choice of equation (2) to calculate  $K_{\text{dis}}(\text{SSIP})$  is due to the fact that the ions in the ion pair are bound together predominantly by Coulomb forces. In addition, taking into account the free volume of the solvent and its isothermal compressibility reflects the structural features of  $n$ -alcohols under the influence of temperature and dielectric permittivity.

The conversion constants ( $K_{\text{conv}}$ ) [1], the values of which are given in Table 1, were calculated from the data on the dissociation constants of the CIP and SSIP by relationship (3):

$$K_{\text{conv}} = \frac{K_{\text{dis}}(\text{CIP})}{K_{\text{dis}}(\text{SSIP})} \quad (3)$$

From the ion pair dissociation constants (IP) data of the CIP and SSIP, their thermodynamic quantities (thermodynamic quantities) ( $\Delta G_{\text{dis}}(\text{IP})$ ,  $\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{IP})$ ,  $\Delta_{\text{dis}}S^\circ(\text{IP})$ ) were determined from equations (4), (5) and (6) (see Tables 2 and 3).

$$\Delta_{\text{dis}}G^\circ(\text{IP}) = -RT \ln K_{\text{dis}}(\text{IP}) \quad (4)$$

$$\Delta_{\text{dis}}S^\circ(\text{IP}) = - \left( \frac{\partial \Delta_{\text{dis}}G^\circ(\text{IP})}{\partial T} \right) \quad (5)$$

$$\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{IP}) = \Delta_{\text{dis}}G^\circ(\text{IP}) + T \Delta_{\text{dis}}S^\circ(\text{IP}) \quad (6)$$

The thermodynamic quantities of CIP to SSIP conversion were calculated using expression (7) derived from the thermodynamic cycle

$$\Delta_{\text{conv}}Y^\circ = \Delta_{\text{dis}}Y^\circ(\text{CIP}) - \Delta_{\text{dis}}Y^\circ(\text{SSIP}) \quad (7)$$

Here  $Y = G, H, S$ .

The values of  $\Delta_{\text{conv}}H^\circ$  and  $\Delta_{\text{conv}}S^\circ$  are shown in Table 4.

**Results and discussion.** From the analysis of the obtained data on the thermodynamic quantities of the stages of CIP dissociation, SSIP dissociation and CIP to SSIP conversion of HBr ionization process in  $n$ -alcohols from methanol to  $n$ -octanol at 278.15–328.15 K the following regularities were established:

1. The values of  $\Delta_{\text{dis}}G^\circ(\text{CIP})$  and  $\Delta_{\text{dis}}G^\circ(\text{SSIP})$  (Tables 2 and 3) are positive for both HBr and HCl [8], increasing with increasing temperature and the number of carbon atoms in the  $n$ -alcohol molecule. In this case  $\Delta_{\text{dis}}G^\circ(\text{CIP}) > \Delta_{\text{dis}}G^\circ(\text{SSIP})$ .

2. The values of  $\Delta_{\text{conv}}G^\circ$  for HCl [8] and HBr (Table 4) are also positive, except for the values of  $\Delta_{\text{conv}}G^\circ$  in methanol at 278.15–328.15 K and HBr solutions at 298.15–328.15 K in ethanol. For these cases,  $\Delta_{\text{dis}}G^\circ(\text{SSIP}) > \Delta_{\text{dis}}G^\circ(\text{CIP})$  and  $\Delta_{\text{conv}}G^\circ$  are negative. As the temperature increases,  $\Delta_{\text{conv}}G^\circ$  become more

exothermic, and vice versa as the hydrocarbon radical increases.

3. The values of  $\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{CIP})$ ,  $\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{SSIP})$ ,  $\Delta_{\text{conv}}H^\circ$ ,  $\Delta_{\text{dis}}S^\circ(\text{CIP})$ ,  $\Delta_{\text{dis}}S^\circ(\text{SSIP})$ ,  $\Delta_{\text{conv}}S^\circ$  of both ionogens are negative, except the values of  $\Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{SSIP})$  in methanol ([8] and Table 4). As the length of the alkyl group of  $n$ -alcohol increases, the enthalpy quantities of the above processes become more exothermic, while the opposite is true as the radius of  $\text{Hal}^-$  increases.

4. The values and sign of the change in  $G^\circ$  for the dissociation stages of CIP and SSIP into ions and the conversion of CIP into SSIP are determined by the entropic component ( $-T\Delta S^\circ$ ), except for those cases for which  $\Delta G_{\text{conv}}^\circ < 0$  (methanol, ethanol) ([8] and Table 4). In these cases, the value and sign of  $\Delta_{\text{conv}}G^\circ$  are determined by the enthalpic component.

The conversion process of CIP and SSIP for in methanol and partially in ethanol proceeds spontaneously. The differences in the signs of  $\Delta_{\text{conv}}G^\circ$  in methanol and ethanol and other  $n$ -alcohols are due to the opposite sign contribution from the short-acting component of the ion-molecule interaction to the non-Coulomb ion-ion potential  $d_{ij}$  [24]. In the case of methanol and ethanol  $\Delta_{\text{im}}G^* < 0$ , and for other  $n$ -alcohols  $\Delta_{\text{im}}G^* > 0$ . The contribution of  $\Delta_{\text{im}}G^* < 0$  to  $\Delta_{ij}G^*$  seems to prevent the formation of ion pairs, while at  $\Delta_{\text{im}}G^* > 0$  it promotes their formation.

The exothermicity of the dissociation of CIP and SSIP into ions ( $\Delta_{\text{dis}}H^\circ < 0$ ) is due to the excess of the exothermic contribution from the solvation of ions formed in solution compared to the energy required for the separation of charges in the ion pairs. In this case, despite the increase in the number of particles due to the formation of two ions from one IP, the entropy of the system decreases due to the decrease in mobility and polarization of the solvent molecules during the formation of the solvation shells of ions.

The negative sign of the change  $\Delta_{\text{conv}}S^\circ$  indicates, apparently, the ordering of the structure during the conversion of CIP to SSIP, which is due to the strong coordinating effect of  $\text{ROH}_2^+$  cations and  $(\text{ROH})_2\text{H}^+$  cations. The latter is explained by additional solvation with energy release ( $\Delta_{\text{conv}}H^\circ < 0$ ). However, the sign of  $\Delta_{\text{conv}}G^\circ$ , except for methanol and ethanol, is determined by the entropic component, which indicates a structural rearrangement in the conversion process of CIP to SSIP under the influence of the solvent. Since in the process of structural rearrangement in all alcohols the proton can form no more than two bonds as a coordinating center,  $\Delta_{\text{conv}}H^\circ$  will vary depending on the alcohol and the halide-ion.

Table 1 – Conversion constants ( $K_{\text{conv}}$ ) CIP to SSIP for HBr

T, K	$K_{\text{conv}}, \text{mol/dm}^3$							
	methanol	ethanol	$n$ -propanol	$n$ -butanol	$n$ -pentanol	$n$ -hexanol	$n$ -heptanol	$n$ -octanol
278.15	2.18	0.96	0.46	0.26	0.150	0.096	0.062	0.037
288.15	2.25	1.00	0.51	0.28	0.183	0.109	0.075	0.042
298.15	2.32	1.07	0.55	0.31	0.199	0.128	0.087	0.049
308.15	2.43	1.16	0.58	0.34	0.218	0.142	0.100	0.058
318.15	2.45	1.24	0.65	0.37	0.247	0.183	0.120	0.071
328.15	2.62	1.34	0.70	0.45	0.288	0.192	0.143	0.089

Table 2 – Thermodynamic quantities of the CIP dissociation process for HBr in *n*-alcohols

<i>T</i> , K	$\Delta_{\text{dis}}G$ , kJ/mol							
	methanol	ethanol	<i>n</i> -propanol	<i>n</i> -butanol	<i>n</i> -pentanol	<i>n</i> -hexanol	<i>n</i> -heptanol	<i>n</i> -octanol
278.15	5.71	8.42	10.0	11.9	13.5	15.2	16.4	18.1
288.15	6.17	9.02	10.7	12.8	14.4	16.3	17.6	19.6
298.15	6.66	9.65	11.5	13.5	15.4	17.5	19.1	21.3
308.15	7.17	10.3	12.3	14.7	16.6	18.9	20.6	23.1
318.15	7.83	11.0	13.1	15.9	17.9	19.9	22.4	25.1
328.15	8.27	11.8	14.1	16.8	19.3	22.2	24.4	27.2
<i>T</i> , K	$\Delta_{\text{dis}}H$ , kJ/mol							
278.15	-7.27	-7.95	-8.72	-10.7	-9.56	-9.20	-14.9	-21.9
288.15	-7.88	-8.52	-10.3	-12.8	-13.3	-14.3	-20.2	-26.1
298.15	-8.40	-9.70	-11.9	-14.7	-17.1	-19.7	-25.6	-30.5
308.15	-9.13	-10.9	-13.5	-17.0	-21.1	-25.2	-31.2	-35.0
318.15	-9.65	-12.3	-15.2	-19.1	-25.2	-31.6	-36.9	-39.7
328.15	-10.4	-13.9	-16.9	-21.7	-29.5	-37.0	-42.8	-44.4
<i>T</i> , K	$-T\Delta_{\text{dis}}S$ , kJ/mol							
278.15	12.98	16.37	18.72	22.60	23.06	24.40	31.30	40.00
288.15	14.05	17.54	21.00	25.60	27.70	30.60	37.80	45.70
298.15	15.06	19.35	23.40	28.20	32.50	37.20	44.70	51.80
308.15	16.30	21.20	25.80	31.70	37.70	44.10	51.80	58.10
318.15	17.48	23.30	28.30	35.00	43.10	51.50	59.30	64.80
328.15	18.67	25.70	31.00	38.50	48.80	59.20	67.20	71.60

Table 3 – Thermodynamic quantities of the SSIP dissociation process for HBr in *n*-alcohols

<i>T</i> , K	$\Delta_{\text{dis}}G$ , kJ/mol							
	methanol	ethanol	<i>n</i> -propanol	<i>n</i> -butanol	<i>n</i> -pentanol	<i>n</i> -hexanol	<i>n</i> -heptanol	<i>n</i> -octanol
278.15	7.51	8.32	8.23	8.76	9.11	9.77	9.96	10.4
288.15	8.11	9.03	9.06	9.70	10.2	11.0	11.4	12.0
298.15	8.75	9.82	9.96	10.6	11.3	12.4	12.9	13.8
308.15	9.44	10.7	10.9	11.9	12.7	14.0	14.7	15.8
318.15	10.2	11.6	11.9	13.3	14.2	15.4	16.8	18.1
328.15	10.9	12.6	13.1	14.6	15.9	17.7	19.1	20.6
<i>T</i> , K	$\Delta_{\text{dis}}H$ , kJ/mol							
278.15	0.81	-0.08	-1.65	-3.51	-5.10	-6.53	-9.04	-10.6
288.15	0.79	-0.19	-1.87	-3.88	-5.56	-7.15	-9.93	-11.7
298.15	0.73	-0.32	-2.12	-4.18	-6.12	-7.89	-11.0	-12.9
308.15	0.66	-0.46	-2.39	-4.81	-6.78	-8.75	-12.2	-14.3
318.15	0.55	-0.63	-2.70	-5.40	-7.53	-9.34	-13.5	-15.8
328.15	0.50	-0.81	-3.05	-5.81	-8.38	-10.8	-15.0	-17.4
<i>T</i> , K	$-T\Delta_{\text{dis}}S$ , kJ/mol							
278.15	6.70	8.40	9.88	12.27	14.21	16.30	19.00	21.00
288.15	7.32	9.22	10.93	13.58	15.76	18.15	21.33	23.70
298.15	8.02	10.14	12.08	14.78	17.42	20.29	23.90	26.70
308.15	8.78	11.16	13.29	16.71	19.48	22.75	26.90	30.10
318.15	9.65	12.23	14.60	18.70	21.73	24.74	30.30	33.90
328.15	10.40	13.41	16.15	20.41	24.28	28.50	34.10	38.00

The same electron configuration and slight differences in anion size have little effect on  $\Delta_{\text{conv}}H^\circ$ . As the radius of the anion increases, the exothermicity of  $\Delta_{\text{conv}}H^\circ$  decreases slightly.

The increase in exothermicity  $\Delta_{\text{conv}}H^\circ$  and  $\Delta_{\text{conv}}S^\circ$  in the series of *n*-alcohols is more significant:  $\Delta_{\text{conv}}H^\circ \approx 2$  times, and  $\Delta_{\text{conv}}S^\circ \approx 3.5$  times. The latter is associated with an increase in the electron-donating ability of alcohol molecules with the growth of the alkyl group. The enthalpic component ( $\Delta_{\text{conv}}H^\circ$ ) in all alcohols promotes, and the entropic component ( $-T\Delta_{\text{conv}}S^\circ$ ) hinders conversion. The change in the entropic component indicates that the ordering in the system increases as the alkyl group of the alcohol increases and as the temperature

increases. This effect of solvent and temperature can be attributed to the stability of both types of IPs. Their dissociation depends on those factors that affect ion-molecule and ion-ion interactions. The drop in relative permittivity contributes to the ion-ion interaction, i.e., the stability of the IP. The increase in the size of the alkyl radical sterically prevents solvation, thus, the above factors as if promote the formation of an IP. It seems that the energy of attraction between oppositely charged  $\text{ROH}_2^+$  ions,  $(\text{ROH})_2\text{H}^+$  and  $\text{Hal}^-$  is largely influenced by their specific structure and solvation [10].  $\text{ROH}_2^+$  cations and  $(\text{ROH})_2\text{H}^+$  are solvated negatively, indicating that the solvent molecules easily exchange the primary solvate shell [10]. The dynamic instability of these cations is due

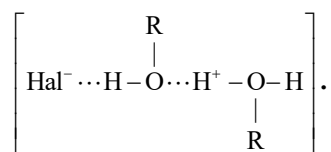


Table 4 – Thermodynamic quantities of the process conversion CIP into SSIP for HBr in *n*-alcohols

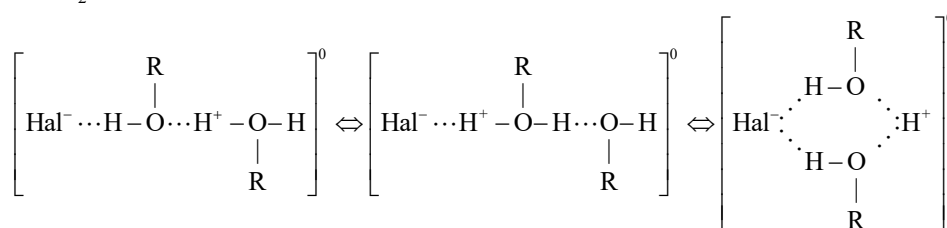
<i>T</i> , K	$\Delta_{\text{conv}}G$ , kJ/mol							
	methanol	ethanol	<i>n</i> -propanol	<i>n</i> -butanol	<i>n</i> -pentanol	<i>n</i> -hexanol	<i>n</i> -heptanol	<i>n</i> -octanol
278.15	-1.80	0.10	1.77	3.14	4.39	5.43	6.44	7.70
288.15	-1.94	-0.01	1.64	3.10	4.20	5.30	6.20	7.60
298.15	-2.09	-0.17	1.54	2.90	4.10	5.10	6.00	7.50
308.15	-2.27	-0.40	1.40	2.80	3.90	4.90	5.90	7.30
318.15	-2.37	-0.60	1.20	2.60	3.70	4.50	5.60	7.00
328.15	-2.63	-0.80	1.00	2.20	3.40	4.40	5.30	6.60
<i>T</i> , K	$\Delta_{\text{conv}}H$ , kJ/mol							
278.15	-8.08	-7.87	-7.07	-7.19	-4.46	-2.67	-5.86	-11.3
288.15	-8.67	-8.33	-8.43	-8.92	-7.74	-7.15	-10.3	-14.4
298.15	-9.13	-9.38	-9.78	-10.5	-11.0	-11.8	-14.6	-17.6
308.15	-9.79	-10.2	-11.1	-12.2	-14.3	-16.5	-19.0	-20.7
318.15	-10.2	-11.7	-12.5	-13.7	-17.7	-22.3	-23.4	-23.9
328.15	-10.9	-13.1	-13.9	-15.9	-21.1	-26.2	-27.8	-27.0
<i>T</i> , K	$-T\Delta_{\text{conv}}S$ , kJ/mol							
278.15	6.28	7.97	8.84	10.33	8.85	8.10	12.30	19.00
288.15	6.73	8.32	10.07	12.02	11.94	12.45	16.50	22.00
298.15	7.04	9.21	11.32	13.40	15.10	16.90	20.60	25.10
308.15	7.52	9.80	12.50	15.00	18.20	21.40	24.90	28.00
318.15	7.83	11.10	13.70	16.30	21.40	26.80	29.00	30.90
328.15	8.27	12.30	14.90	18.10	24.50	30.60	33.10	33.60

to the internal features of their structure and the of a proton presence in their composition as very reactive particles. The presence of “free” solvent molecules in hydroxyl-containing solvents [13, 25] causes negative solvation, which is one of the reasons for the anomalous proton mobility in such solvents. It can be assumed that not only the “free” solvent molecules, but also the anions influence the stability of the above cations. Under certain conditions, the latter can exchange with the molecules of the primary solvate shell of the proton, i.e., participate in the re-solvation of the negatively solvated Zundel cation as the most stable proton particle in the solution [25]. When one solvent (alcohol) molecule is replaced with a  $\text{Hal}^-$  anion in the primary solvation shell of the proton, a CIP is formed:  $\text{ROH}_2^+ \dots \text{Hal}^-$ . The factors listed above

will contribute to the stability of such a particle. SSIP formation can be viewed as the addition of  $\text{Hal}^-$  to the Zundel cation:



We hypothesize that with an appropriate value of relative permittivity and dynamic mobility of solvent molecules and under the influence of external conditions (thermal motion of molecules, external environment of the solvate) the given structure will undergo a transformation resulting in the formation of a more stable structure:



For some time it will behave as a kinetically stable formation, the stability of which depends on the factors mentioned above. In addition to the conversion of CIPs to SSIPs, ionic pairs can undergo dissociation into free ions. The concentration of the latter is also determined by many factors and is quantitatively described, like the concentration of IP, by the usual ionogen total ionization process constant [2]. Conducting particles are formed as a result of IP dissociation.

The  $K_{\text{conv}}$  CIP in SSIP values we calculated were used to estimate the ratio of CIP and SSIP concentrations in alcoholic solutions of halogenated hydrocarbons at 278.15–328.15 K. From the analysis of the data obtained

on the concentrations of CIP and SSIP the following regularities were established:

The concentration of CIP (SSIP) in alcohol solutions depends on the temperature, the length of the alkyl radical of the alcohol, and the radius of the  $\text{Hal}^-$  anion.

1. In methanol, SSIPs are predominant among IPs, in ethanol the concentration of SSIPs and SSIPs is approximately the same, and in other alcohols, SSIPs predominate (Table 5). The concentration of CIPs increases from methanol to *n*-octanol from 30 to 95 %, respectively, as the alkyl radical of the alcohol increases.

2. The ratio of enthalpic ( $\Delta_{\text{conv}}H^\circ$ ) and entropic ( $-T\Delta_{\text{conv}}S^\circ$ ) factors in methanol and ethanol ensures the spontaneous conversion of the CIP to SSIP, while in other

Table 5 – Mole fraction of CIP ( $f$ ) HBr in  $n$ -alcohols;  $f = 1/(1 + K_{\text{conv}})$  [20]

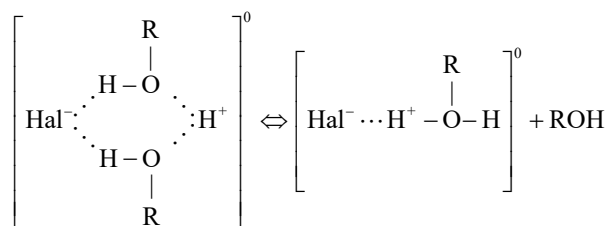
$T, K$	$f(\text{CIP})$							
	methanol	ethanol	$n$ -propanol	$n$ -butanol	$n$ -pentanol	$n$ -hexanol	$n$ -heptanol	$n$ -octanol
278.15	0.3145	0.5102	0.6849	0.7937	0.8696	0.9124	0.9416	0.9643
288.15	0.3077	0.5000	0.6623	0.7813	0.8453	0.9017	0.9302	0.9597
298.15	0.3012	0.4831	0.6452	0.7634	0.8340	0.8865	0.9200	0.9533
308.15	0.2915	0.4630	0.6329	0.7463	0.8210	0.8757	0.9091	0.9452
318.15	0.2899	0.4464	0.6061	0.7299	0.8019	0.8453	0.8929	0.9337
328.15	0.2762	0.4274	0.5882	0.6897	0.7764	0.8389	0.8749	0.9183

alcohols there is deconversion. The latter is largely due to a decrease in the relative permittivity in the series of alcohols (from 32.6 to 9.7), which increases the attraction between oppositely charged ions and enhances their association.

3. The formation of IPs and the increase in their stability is also influenced by the solvatability of the ions.  $\text{ROH}_2^+$  cations and  $(\text{ROH})_2\text{H}^+$  are negatively solvated, and their negative solvation increases as the alkyl group of the alcohol increases [13]. The latter indicates a weaker proton retention of the solvent molecule. Among  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Br}^-$  -ions (both solvated positively in alcohols), the most solvated is  $\text{Cl}^-$ , which contributes to SSIP stabilization and gives a lower  $K_{\text{conv}}$  value for the smaller anion. As the radius of the anion increases, the translational motion of the alcohol molecules near the ion will increase, which leads to an increase in  $K_{\text{conv}}$ . The strengthening of the Coulomb interaction between the counterions in the SSIP under the influence of the solvent will certainly lead to the reorganization of the solvent near the IP, i.e., the  $\text{Hal}^-$  accession product to the Zundel cation. The resulting SSIP can dissociate into  $\text{Hal}^-$  ions and  $(\text{ROH})_2\text{H}^+$  (or  $\text{ROH}_2^+$ ).

This process is facilitated by high relative permittivity and solvatability of the ions.

When the dielectric constant of the solvent is low, the SSIP can turn into a CIP:



Thus, as a result of deconversion (conversion of SSIPs to CIPs), CIPs prevail in higher  $n$ -alcohols (Table 5).

#### References

- Булавин В. И., Вьюнник И. Н. Равновесия ионизации HCl в разбавленных спиртовых растворах. Укр. хим. журн. 2005. Том 71. № 2. С. 84–89.
- Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. Изд. 3-е, испр., М.: Химия. 1976. 488 с.
- Булавин В. И., Вьюнник И. М., Берегова Н. П. Електрична провідність і асоціація хлороводню в ряду  $n$ -спиртів. Вісн. Львівськ. ун-ту. Сер. хім. 2002. Вип. 42. Ч. 1. С. 52–55.
- Булавин В. И., Вьюнник И. Н., Берегова Н. П., Крамаренко А. В. Электрическая проводимость и ионизация бромоводорода в ряду  $n$ -спиртов. Вісн. Харьк. нац. ун-ту. 2006. № 731. Хімія. Вип. 14(37). С. 201–205.
- Булавин В. И., Вьюнник И. Н., Берегова Н. П., Крамаренко А. В. Термодинамика ионизации галогеноводородов в  $n$ -спиртах. Вопр. химии и хим. технологии. 2007. № 3. с. 22–26.
- Bulavin V. I., Vyunnik I. N., Kramarenko A. V., Rusinov A. I. Thermodynamics of ion pair conversion in alcohol solutions of hydrogen chloride. Bull. Nation. Technical Un-ty "KhPI". Series: Chemistry, Chem. Technology and Ecology. 2022. № 2(8)'2022. P. 3–10.
- Trummal A., Lipping L., Kaljurand I., Koppel I. A., Leito I. Acidity of strong acids in water and dimethyl sulfoxide. J. Phys. Chem. A, 2016. V. 120. № 20. P. 3663–3669.
- Шварц М. Ионы и ионные пары в органической химии. М.: Мир, 1975. 424 с.
- Wick C.D. A comparison of sodium and hydrogen halides at the air-water interface. J. Chem. Phys. 2017. V. 147. № 16. P. 161703–8
- Feng G., Chen M., Bi S., Goodwin Z. H. N., Postnikov E. B., Brilliantov N., Urbakh M., Kornyshev A. A. Free and bound states of ions in ionic liquids, conductivity, and underscreening paradox// Phys. Rev. X. 2019. № 2. P. 021024–22
- Sin J-S. Effect of Bjerrum pairs on the electrostatic properties of an electrolyte solution near charged surfaces: a mean-field approach. Phys. Chem. Chem. Phys., 2021. V. 23. № 21. P. 12296–12308.
- Artemov V., Ryzhov A., Ouerdane H., Stevenson K. J. Ionization difference between weak and strong electrolytes as perturbed by conductivity spectra analysis. J. Phys. Chem. B, 2023. V. 127. № 1. P. 261–268.
- Булавин В. И., Вьюнник И. Н. Ближняя сольватация и подвижность ионов в предельно разбавленных спиртовых и водных растворах галогеноводородов. Укр. хим. журн., 2012. Том 78. № 8. С.82–91.
- Юхневич Г. В., Тараканова Е. Г., Майоров В. Д., Либрович Н. Б. Структура сольватов протона и их колебательные спектры. Успехи химии, 1995. Том 64(10). С. 963–974
- Walewski L., Forbert H., Marx D. Aggregation-induced chemical reactions: acid dissociation in growing water clusters. J. Phys. Chem. Lett., 2011. V. 2. P. 3069–3074
- Fulton J. L., Balasubramanian M. Structure of hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ )/Chloride ( $\text{Cl}^-$ ) contact ion pairs in aqueous hydrochloric acid solutions: a Zundel-like local configuration. J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 12597–12604.
- Юхновский И. П., Курьяк И. И. Электролиты. К.: Наукова думка, 1988. 168 с.
- Ebeling W., Grigo M. An analytical calculation of the equation of state and the critical point in a dense classical fluid of charged hard spheres. Ann. Phys. 1980. B. 37, H. 1. S. 21–30.
- Krienke H., Barthel J., Holovko M. et al. Osmotic and activity coefficients associated electrolytes over large concentration ranges from chemical model calculations. J. Mol. Liq., 2000. V. 87. P. 191–216.
- Шварц М. Анионная полимеризация. Карбанионы, живущие полимеры и процессы с переносом электрона. М.: Мир, 1971. 642 с.
- Булавин В. И. Физико-химические свойства предельных одноатомных спиртов нормального строения. Вестн. Харьк. гос. политехн. ун-та. Сб. научн. трудов. Вып. 26. с. 37–44. Харьков ХГПУ, 1999
- Хасаншин Т. С.: Теплофизические свойства предельных одноатомных спиртов при атмосферном давлении. Минск.: Наука і тэхніка, 1992. 256 с.
- Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. М., Наука, 1966. 501 с.
- Булавин В. И., Вьюнник И. Н. Межионные взаимодействия в спиртовых растворах электролитов. Ж. физ. химии, 2008. Т. 82, № 9. С. 1681–1684.

25. Hills G. J., Ovenden P. J., Whitehouse D. R. Proton migration in aqueous solutions. *Disc. Faraday Soc.*, 1965. V. 39. P. 207–215.

#### References (transliterated)

- Bulavin V. I., V'yunnik I. N. Ravnovesiya ionizatsii HCl v razbavlennykh spirtovykh rastvorakh. *Ukr. khim. zhurn.* 2005. Vol. 71. no. 2. S. 84–89.
- Izmaylov N. A. *Elektrokhimiya rastvorov*. Izd. 3-e, ispr., M.: Khimiya. 1976. 488 s.
- Bulavin V. I., V'yunik I. M., Beregova N. pp. Elektrichna providnist' i asotsiatsiya khlorovodnyu v ryadi n-spirtiv. *Visn. L'vivsk. un-tu. Ser. khim.* 2002. Vip. 42. Ch. 1. S. 52–55.
- Bulavin V. I., V'yunnik I. N., Beregovaya N. pp., Kramarenko A. V. Elektricheskaya provodimost' i ionizatsiya bromovodoroda v ryadu n-spirtov. *Visn. Khar'k. nats. un-tu.* 2006. no. 731. *Khimiya. Vip.* 14(37). S. 201–205.
- Bulavin V. I., V'yunnik I. N., Beregovaya N. pp., Kramarenko A. V. Termodinamika ionizatsii galogenovodorodov v n-spirtakh. *Vopr. khimii i khim. tekhnologii.* 2007. no. 3. s. 22–26.
- Bulavin V. I., Vyunnik I. N., Kramarenko A. V. Rusinov A. I. Thermodynamics of ion pair conversion in alcohol solutions of hydrogen chloride. *Bull. Nation. Technical Un-ty "KhPI". Series: Chemistry, Chem. Technology and Ecology.* 2022. no. 2(8)2022. pp. 3–10.
- Trummal A., Lipping L., Kaljurand I., Koppel I. A., Leito I. Acidity of strong acids in water and dimethyl sulfoxide. *J. Phys. Chem. A*, 2016. V. 120. no. 20. pp. 3663–3669.
- Shvarts M. Iony i ionnye pary v organicheskoy khimii. M.: Mir, 1975. 424 c.
- Wick C.D. A comparison of sodium and hydrogen halides at the air-water interface. *J. Chem. Phys.* 2017. V. 147. no. 16. pp. 161703–8
- Feng G., Chen M., Bi S., Goodwin Z. H. N., Postnikov E. B., Brilliantov N., Urbakh M., Kornyshev A. A. Free and bound states of ions in ionic liquids, conductivity, and underscreening paradox// *Phys. Rev. X*. 2019. no. 2. pp. 021024–22
- Sin J-S. Effect of Bjerrum pairs on the electrostatic properties of an electrolyte solution near charged surfaces: a mean-field approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021. V. 23. no. 21. pp. 12296–12308.
- Artemov V., Ryzhov A., Ouerdane H., Stevenson K. J. Ionization difference between weak and strong electrolytes as perturbed by conductivity spectra analysis. *J. Phys. Chem. B*, 2023. V. 127. no. 1. pp. 261–268.
- Bulavin V. I., V'yunnik I. N. Blizhnyaya sol'vatatsiya i podvzhnost' ionov v predel'no razbavlennykh spirtovykh i vodnykh rastvorakh galogenovodorodov. *Ukr. khim. zhurn.*, 2012. Vol. 78. no. 8. S.82–91.
- Yukhnevich G. V., Tarakanova E. G., Mayorov V. D., Librovich N. B. Struktura sol'vatov protona i ikh kolebatel'nye spektry. *Uspekhi khimii*, 1995. Vol. 64(10). S. 963–974
- Walewski L., Forbert H., Marx D. Aggregation-induced chemical reactions: acid dissociation in growing water clusters. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011. V. 2. pp. 3069–3074
- Fulton J. L., Balasubramanian M. Structure of hydronium (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)/Chloride (Cl<sup>-</sup>) contact ion pairs in aqueous hydrochloric acid solutions: a Zundel-like local configuration. *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. pp. 12597–12604.
- Yukhnovskiy I. R., Kurylyak I. I. *Elektrolity*. K.: Naukova dumka, 1988. 168 s.
- Ebeling W., Grigo M. An analytical calculation of the equation of state and the critical point in a dense classical fluid of charged hard spheres. *Ann. Phys.* 1980. B. 37, H. 1. S. 21–30.
- Krienke H., Barthel J., Holovko M. et al. Osmotic and activity coefficients associated electrolytes over large concentration ranges from chemical model calculations. *J. Mol. Liq.*, 2000. V. 87. pp. 191–216.
- Shvarts M. Anionnaya polimerizatsiya. Karbaniony, zhivushchie polimery i protsessy s perenosom elektrona. M.: Mir, 1971. 642 s.
- Bulavin V. I. Fiziko-khimicheskie svoystva predel'nykh odnoatomnykh spirtov normal'nogo stroeniya. *Vestn. Khar'k. gos. politekhn. un-ta. Sb. nauchn. trudov. Vyp.* 26. s. 37–44. Khar'kov KhGPU, 1999
- Khasanshin V. S.: *Teplofizicheskie svoystva predel'nykh odnoatomnykh spirtov pri atmosferom davlenii*. Minsk.: Nauka i tekhnika, 1992. 256 s.
- Prigozhin I., Defey R. *Khimicheskaya termodinamika*. M., Nauka, 1966. 501 s.
- Bulavin V. I., V'yunnik I. N. Mezhhionnye vzaimodeystviya v spirtovykh rastvorakh elektrolitov. *Zh. fiz. khimii*, 2008. V. 82, no. 9. S. 1681–1684.
- Hills G. J., Ovenden pp. J., Whitehouse D. R. Proton migration in aqueous solutions. *Disc. Faraday Soc.*, 1965. V. 39. pp. 207–215.

Received 20.03.2023

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Булавін Віктор Іванович (Булавин Виктор Иванович, Bulavin Viktor Ivanovich)** – кандидат хімічних наук, професор кафедри загальної та неорганічної хімії НТУ «ХПІ», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3451-1613>; e-mail: [viktor.bulavin@khp.edu.ua](mailto:viktor.bulavin@khp.edu.ua)

**В'юник Іван Миколайович (Вьюник Иван Николаевич, Vyunnik Ivan Nikolaevich)** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії ХНУ імені В. Н. Каразіна, м. Харків, Україна; e-mail: [inchem@karazin.ua](mailto:inchem@karazin.ua)

**Русінов Олександр Іванович (Русинов Александр Иванович, Rusinov Alexander Ivanovich)** – кандидат технічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії НТУ «ХПІ», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6744-1298>; e-mail: [oleksandr.rusinov@khp.edu.ua](mailto:oleksandr.rusinov@khp.edu.ua)

**Крамаренко Андрій Вікторович (Крамаренко Андрей Викторович, Kramarenko Andrii Viktorovich)** – старший викладач кафедри загальної та неорганічної хімії НТУ «ХПІ», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5479-7532>; e-mail: [andrii.kramarenko@khp.edu.ua](mailto:andrii.kramarenko@khp.edu.ua)

*Е. Б.ХОБОТОВА, В. В. ДАЦЕНКО, Д. А.ГОРБАНЬ*

### **СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКИСЛЕНОГО І НЕОКИСЛЕНОГО АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ ЩОДО ІОНІВ МІДІ(II)**

Проблема отримання ефективних сорбційних матеріалів є актуальною у зв'язку зі зростаючими об'ємами промислових стічних вод і розробкою індивідуальних технологій їх очищення, включаючи сорбційні методи. Активоване вугілля зарекомендувало себе як унікальний сорбент, що має високу сорбційну ємність по відношенню до сполук різної природи. Модифікація його поверхні, її окиснення призводить до зростання адсорбційної активності. Метою роботи є порівняння сорбційних властивостей окисленого і неокисленого активованого вугілля щодо іонів міді(II). Концентрація іонів Cu(II) у розчині визначалася методом атомно-абсорбційного аналізу на спектрометрі «МГА-915». Ступінь окисненості вугілля характеризувався величиною статичної обмінної ємності. Дослідження на модельному синтетичному азотовмісному вугіллі СКН показали наявність різної кількості оксигенвмісних поверхневих функціональних груп: слабокислотних (лактонні) –COO–; сильнокислотних (карбоксильних) –COOH; фенольних –OH. Показано, що без доступу кисню механізми взаємодії активованого вугілля різного ступеню окисненості з іонами Cu(II) різні: при використанні слабоокисленого вугілля перебігає відновлювальна сорбція, якщо сорбентом слугує сильноокислене вугілля – іонний обмін. Знайдено, що для вугілля СКН з малим вмістом кисню гранична сорбція іонів Cu(II) в деаерованому середовищі складає близько 40 мг/г, в присутності кисню вона зменшується до 6 мг/г. Збільшення доли карбоксильних і фенольних груп призводить до збільшення сорбції іонів Cu(II). Відновлювальна сорбція міді(II) із аерованих розчинів термодинамічно заборонена. Рекомендовано використовувати додаткове окиснення вугілля з метою підвищення вмісту поверхневих функціональних груп сорбційної здатності сорбенту. Для вилучення міді(II) із технологічних водних розчинів найбільш ефективні вуглецеві матеріали з достатньою кількістю оксигенвмісних функціональних груп різної природи.

**Ключові слова:** сорбція; активоване вугілля; статична обмінна ємність; іони міді(II); відновлювальна сорбція; іонний обмін.

*Е. В. KHOBOTOVA, V. V. DATSENKO, D. A. GORBAN*

### **SORPTION PROPERTIES OF OXIDIZED AND NON-OXIDIZED ACTIVATED CARBON FOR COPPER(II) IONS**

The problem of obtaining effective sorption materials is relevant in connection with the growing volumes of industrial wastewater and the development of individual technologies for their purification, including sorption methods. Activated carbon has established itself as a unique sorbent with a high sorption capacity for compounds of various nature. Modification of its surface, its oxidation leads to an increase in adsorption activity. The aim of this work is to compare the sorption properties of oxidized and non-oxidized activated carbon with respect to copper(II) ions. The concentration of Cu(II) ions in the solution was determined by atomic absorption analysis on an MGA-915 spectrometer. The degree of coal oxidation was characterized by the value of the static exchange capacity. Studies on the model synthetic nitrogen-containing carbon SKN showed the presence of different amounts of oxygen-containing surface functional groups: weakly acidic (lactonic) –COO–; strongly acidic (carboxylic) –COOH; phenolic –OH. It is shown that without access to oxygen, the mechanisms of interaction of activated carbon of different oxidation states with Cu(II) ions are different: when weakly oxidized carbon is used, reductive sorption occurs, and if highly oxidized carbon serves as a sorbent, ion exchange occurs. It was found that for SKN coal with a low oxygen content, the boundary sorption of Cu(II) ions in a deaerated medium is about 40 mg/g; in the presence of oxygen, it decreases to 6 mg/g. An increase in the proportion of carboxyl and phenolic groups leads to an increase in the sorption of Cu(II) ions. Reductive sorption of copper(II) from aerated solutions is thermodynamically prohibited. It is recommended to use additional oxidation of coal to increase the content of PFG and the sorption capacity of the sorbent. For the extraction of copper(II) from aqueous technological solutions, carbon materials with a sufficient amount of oxygen-containing functional groups of various nature are most effective.

**Key words:** sorption, activated carbon, static exchange capacity, copper(II) ions, reductive sorption, ion exchange.

*Е. Б.ХОБОТОВА, В. В. ДАЦЕНКО, Д. А.ГОРБАНЬ*

### **СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКИСЛЕННОГО И НЕОКИСЛЕННОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ПО ИОНАМ МЕДИ(II)**

Проблема получения эффективных сорбционных материалов актуальна в связи с растущими объемами промышленных сточных вод и разработкой индивидуальных технологий их очистки, включая сорбционные методы. Активированный уголь зарекомендовал себя как уникальный сорбент, обладающий высокой сорбционной емкостью по отношению к соединениям различной природы. Модификация его поверхности, ее окисление приводит к росту адсорбционной активности. Целью работы является сравнение сорбционных свойств окисленного и неокисленного активированного угля по отношению к ионам меди(II). Концентрация ионов Cu(II) в растворе определялась методом атомно-абсорбционного анализа на спектрометре МГА-915. Степень окисленности угля характеризовалась величиной статической обменной емкости. Исследования на модельном синтетическом азотсодержащем угле СКН показали наличие разного количества оксигенсодержащих поверхностных функциональных групп: слабокислотных (лактонных) –COO–; сильнокислотных (карбоксильных) –COOH; фенольных –OH. Показано, что без доступа кислорода механизмы взаимодействия активированного угля разной степени окисленности с ионами Cu(II) разные: при использовании слабоокисленного угля происходит восстановительная сорбция, если сорбентом служит сильноокисленный уголь – ионный обмен. Найдено, что для угля СКН с малым содержанием кислорода граничная сорбция ионов Cu(II) в деаэрированной среде составляет около 40 мг/г, в присутствии кислорода она уменьшается до 6 мг/г. Увеличение доли карбоксильных и фенольных групп приводит к увеличению сорбции ионов Cu(II). Восстановительная сорбция меди(II) из аэрированных растворов термодинамически запрещена. Рекомендуется использовать дополнительное окисление угля для повышения содержания поверхностных функциональных групп и сорбционной способности сорбента. Для извлечения меди(II) из водных технологических растворов наиболее эффективны углеродные материалы с достаточным количеством оксигенсодержащих функциональных групп различной природы.

**Ключевые слова:** сорбция; активированный уголь; статическая обменная емкость; ионы меди(II); восстановительная сорбция; ионный обмен

© Е. Б.Хоботова, В. В. Даценко, Д. А.Горбань, 2023

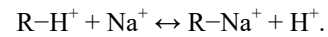
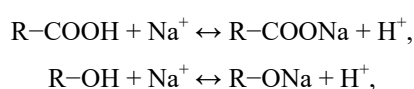


**Вступ.** Інтенсивний розвиток промисловості спричинює зростання кількості стічних вод. В промисловості використовують механічні, хімічні, фізико-хімічні, біохімічні і термічні методи очищення, розподілені на рекупераційні і деструктивні. Схеми очищення повинні забезпечувати використання очищених стічних вод в технологічних процесах і мінімальне їх скидання. Для глибокого очищення стічних вод застосовують адсорбційні процеси. В якості адсорбентів використовують активоване вугілля, силікагель, цеоліти, а також відходи виробництва.

Залежно від видів модифікації текстури та структури поверхні активованого вугілля змінюються його адсорбційні характеристики щодо сорбтивів неорганічної та органічної природи [1–3]. Поверхневі властивості активованого вугілля змінюються за певних режимів окислювальної обробки [4]. Запропоновано [5] модифікувати поверхню вугілля концентрованою сульфатною кислотою, після чого його можна ефективно використовувати у технологіях очищення стічних вод. Показано [6], що такі фізико-хімічні характеристики активованого вугілля як гранулометричний склад та гідрофільність змінюються при УЗ опроміненні, що передує безпосередній активації. Авторами роботи [7] показано можливість використання окисленого вугілля у технологіях пом'якшення води. При певному попередньому просоченні активованого вугілля даний сорбент показав високу ефективність вилучення ціанід-іонів з водних розчинів [8]. Активоване вугілля, модифіковане оксидами металів, проявляє високу сорбційну активність щодо сульфанілової кислоти та Купрум(II) іонів [9]. При використанні активованого вугілля з введеними в його структуру модифікуючими агентами: вуглецевими нанотрубками в присутності або без поліаніліну, а також різнорадикальним фосфіноксидом, можливе вилучення скандію з кислих розчинів різної природи [10].

Сучасними методами можна отримати вуглецеві сорбенти з відходів. Якщо температура обробки 200 °С і вище, то утворюється окисленевугілля, яке володіє селективними сорбційними властивостями по відношенню до домішок, в тому числі іонів важких металів. При цьому вугілля зв'язує до 15–25 % кисню у вигляді поверхневих оксидів кислотного характеру. Окиснення вугілля може бути проведене окисниками: нітратною кислотою, гіпохлоритом натрію, пероксидом водню та повітрям.

Окислене вугілля поглинає з розчинів катіони електролітів, причому у розчин виділяються іони водню. Іонний обмін на окисленому вугіллі можна відобразити схемою



Катіонний обмін обумовлений кислотними групами трьох типів – карбоксильними, фенольними і відносно вільними іонами Гідрогену.

Якщо через колонки з окисленим вугіллем пропускати суміш іонів з різними концентраціями, то після встановлення рівноваги частки компонентів, що поглинаються, близькі до 1. При заміщенні іонів Гідрогену декількох карбоксильних або карбоксильних і фенольних груп можуть утворитися поверхневі комплекси типу хелатів.

У практиці очищення стічних вод адсорбційні методи використовують для локального очищення стічних вод, які утворюються в окремих цехах. У технологічних схемах передбачена попередня обробка води вапном для виділення основної маси колоїдних сполук та аміаку, осадження карбонату кальцію, фільтрування крізь фільтри із зернистим завантаженням. Далі йде адсорбційне очищення води та знезараження води хлором. Для адсорбційного очищення стічних вод на різних установках використовують апарати з рухомим, нерухомим або псевдорідким шаром сорбенту.

На стадії сорбції важких металів можливе використання вугілля, яке отримане соактивацією суміші низькосортного природного вугілля і різних відходів: рисового лущиння, кокосових горіхів, бітумного вугілля, торф'яних мохів, деревної тирси, твердих промислових відходів. Низькотемпературна карбонізація і наступна високотемпературна соактивація суміші відходів водяним паром дозволяє отримати вугілля, адсорбційна ємність якого по відношенню до важких металів значно перевищує показники комерційного вугілля.

Об'єктом дослідження були сорбційні властивості модифікованого окисленого вугілля. В роботі використовували синтетичне азотовмісне вугілля СКН. Методика отримання його окислених форм описана в роботах [11, 12].

**Мета роботи** – порівняння сорбційних властивостей окисленого і неокисленого активованого вугілля щодо іонів міді.

**Методи.** Сорбційні властивості окисленого вугілля визначалися по зменшенню концентрацій іонів міді(II) у розчині. Концентрації Cu(II) визначалися методом атомно-абсорбційного аналізу на спектрометрі «МГА-915». Розбавлення модельних розчинів 1:10 або 1:50.

Для характеристики ступеню окисленості вугілля використовували величину статичної обмінної ємності (СОЄ)

$$\text{СОЄ} = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m}, \text{ ммоль / л}, \quad (1)$$

де  $C_1$  і  $C_2$  – концентрації  $\text{Cu}^{2+}$  до та після окислення вугілля, мг/дм<sup>3</sup>;  $V$  – об'єм розчину, л;  $m$  – маса вугілля, г.

**Результати та обговорення.** Для визначення механізму взаємодії іонів Cu(II) з вуглецевими сорбентами попередньо була досліджена сорбція міді з водних розчинів на модельному вугіллі СКН з різною кількістю кисневмісних поверхневих функціональних груп (ПФГ): слабокислотних (лактонні) –COO–; сильнокислотних (карбокислих) –COOH; фенольних –OH.

При внесенні слабоокисленого активованого вугілля (СОЕ ~ 0,2 ммоль/г) в деаерований купрумівмісний розчин концентрація Cu(II) в ньому швидко зменшується, на поверхні вугільних гранул спостерігається утворення металічної плівки. При взаємодії сильноокисленого активованого вугілля (СОЕ > 2,0 ммоль/г) з розчинами сульфату міді розчин світлішає. Але мідне покриття на вугіллі не утворюється. Це свідчить про те, що без доступу кисню механізми взаємодії активованого вугілля різного ступеню окиснення з катіонами міді різні: в першому випадку має місце відновлювальна сорбція, а в другому – переважно іонний обмін. Знайдено, що для вугілля СКН з малим вмістом кисню гранична сорбція іонів міді в деаерованому середовищі складає близько 40 мг/г, в присутності кисню вона зменшується до 6 мг/г.

В таблиці 1 представлені дані про склад протоногенних кисневмісних груп на поверхні активованого вугілля в залежності від ступеню його окиснення в аерованих умовах. Видно, що збільшення долі карбокислих і фенольних груп (зростання СОЕ) призводить до збільшення сорбції Cu<sup>2+</sup>.

Таблиця 1 – Взаємозв'язок між ПФГ активованого вугілля і статичною обмінною ємністю за іонами міді(II)

СОЕ, ммоль/г	–COO–, ммоль/г	–COOH, ммоль/г	–OH, ммоль/г	Cu <sup>2+</sup> , мг/г
0,2	0,0	0,0	0,2	7
0,4	0,0	0,0	0,4	17
0,5	0,0	0,0	0,5	23
1,6	0,4	0,8	0,4	28
1,9	0,4	0,8	0,7	31
2,2	0,4	0,9	0,9	36
2,5	0,4	1,0	1,1	39

Враховуючи результати взаємодії Cu(II) з активованим вугіллем різного ступеню окиснення в присутності і відсутності кисню та дані таблиці 1, можна зробити припущення, що механізм сорбції включає такі стадії: іонний обмін, поверхнєве комплексоутворення ПФГ, відновлювальну сорбцію. Процес самовільного електрохімічного відновлення іонів міді термодинамічно можливий, якщо рівноважний потенціал відновлення Cu<sup>2+</sup> більш позитивний, ніж потенціал поверхні вугілля:  $E_{M^+/M}^0 > E_{AB}$ . Стандартний потенціал пари Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>0</sup> дорівнює 0,34 В, у розбавлених розчинах він ще нижчий. Потенціал газового кисневого

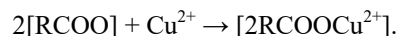
електроду, який встановлюється на поверхні вугілля в присутності розчиненого у воді кисню, згідно з результатами дослідження кінетики формування безструмових потенціалів активованого вугілля у фонових розчинах, складає  $E_{ст} \sim 0,770$  В. Отже, відновлювальна сорбція міді(II) в присутності кисню повітря термодинамічно заборонена.

При взаємодії окисленого активованого вугілля з Cu<sup>2+</sup> в деаерованому середовищі необхідно враховувати, що поверхня такого вугілля покрита кисневмісними функціональними групами. Вугілля з високим вмістом таких груп має більше значення окисно-відновного потенціалу, ніж поверхня неокисленого вугілля [12], і не може відновлювати іони міді до металу. Підтвердженням цього є зміна потенціалу поверхні активованого вугілля, що спостерігається, в присутності Cu(II): при взаємодії з міддю величина потенціалу поверхні сильноокисленого активованого вугілля практично не змінюється (див. табл. 2).

Таблиця 2 – Безструмові потенціали E, В слабо- і сильноокисленого вугілля СКН у деаерованому 0,1 М розчині сульфату міді

t, год	Слабоокислене вугілля	Сильноокислене вугілля
0	0,11	0,60
1	0,12	0,61
2	0,11	0,60
3	0,10	0,60
3,5	0,22	0,61
4	0,28	0,62
5	0,30	0,63
6	0,30	

Таким чином, стає зрозумілою здатність тільки слабоокисленого вугілля, що не володіє надлишком ПФГ, відновлювати іони міді до металічного стану в деаерованому середовищі. В аерованих розчинах мідь(II) може вилучатися на активованому вугіллі за іонообмінним механізмом із можливим утворенням комплексів з поверхневими кисневмісними групами [12], що являється в цьому випадку визначальним у механізмі сорбції Cu(II):



**Висновки.** Дослідження сорбції Cu<sup>2+</sup> на вугіллі СКН з різною кількістю кисневмісних ПФГ показали, що в реальних водних розчинах, включаючи технологічні, для вилучення міді(II) найбільш ефективні вуглецеві матеріали з достатньою кількістю кисневмісних функціональних груп. Рекомендовано використовувати додаткове окислення вугілля з метою підвищення вмісту ПФГ і сорбційної здатності сорбенту.

## Список літератури

- Chingombe P., Saha B., Wakeman R.J. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. *Carbon*. 2005. pp. 3132–3143.
- Seke M.D., Sandenbergh R.F., Vegter N.M. Effects of the textural and surface properties of activated carbon on the adsorption of gold di-cyanide/ *Minerals Engineering*. 2000. Vol. 13. pp. 527–540.
- Zhao N., Na W., Li J. Surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption rate of Cr(VI). *Chemical Engineering Journal*. 2005. Vol. 115. pp. 133–138.
- Domingo-Garcia M., Lopez-Garzon F.J., Perez-Mendoza M. Effect of some oxidation treatment on the textural characteristics and surface chemical nature of an activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2000. Vol. 222. pp. 233–240.
- Jiang Z., Liu Y., Sun X. Activated carbons chemically modified by concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for the adsorption of the pollutants from wastewater and the dibenzothiophene from fuel oils. *Langmuir*. 2003. Vol. 19(3). pp. 731–736.
- Бордун І.М., Корецький Р.М., Пташник В.В., Садова М.М. Зміна гранулометричного складу та гідрофільності активованого вугілля після УЗ опромінення у докавітаційному режимі. *Фізична інженерія поверхні*. 2014. Т. 12, № 2. С. 246–252.
- Войтко І.І., Денисович В.О., Кібальник Т.В., Сопрук О.А., Бондар Р.В. Окиснене вугілля як сорбент для зм'якшення води. *Поверхня*. 2021. Вип. 13(28). С. 188–196.
- Adhoum N., Monser L. Removal of cyanide from aqueous solution using impregnated activated carbon. *Chemical Engineering and Processing*. 2002. Vol. 41. pp. 17–21.
- Косогина І.В., Клименко Н.А., Савчина Л.А., Кирий С.А., Астрелин І.М., Самсонов-Тодорова Е.А. Сорбция сульфаниловой кислоты и ионов меди активированным углем, модифицированным оксидами металлов. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2019. № 3. С. 83–91.
- Трошкина І.Д., Вей Мое Аунг, Пьяе По Аунг, Буракова І.В., Жукова О.А. Сорбция скандия модифицированными углеродными материалами. *Успехи в химии и химической технологии*. 2019. Т. 33, № 1. С. 71–73.
- Тарковская І.А. *Окисленный уголь*. К.: Наукова думка, 1981. 200 с.
- Strelko V.V. Synthetic active carbons as new type of carbon sorbents. *Proc. Intern. Conf. "Carbon-90"*. Paris, 1990. pp. 16–17.
- Seke M.D., Sandenbergh R.F., Vegter N.M. Effects of the textural and surface properties of activated carbon on the adsorption of gold di-cyanide/ *Minerals Engineering*. 2000. Vol. 13. pp. 527–540.
- Zhao N., Na W., Li J. Surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption rate of Cr(VI). *Chemical Engineering Journal*. 2005. Vol. 115. pp. 133–138.
- Domingo-Garcia M., Lopez-Garzon F.J., Perez-Mendoza M. Effect of some oxidation treatment on the textural characteristics and surface chemical nature of an activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2000. Vol. 222. pp. 233–240.
- Jiang Z., Liu Y., Sun X. Activated carbons chemically modified by concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for the adsorption of the pollutants from wastewater and the dibenzothiophene from fuel oils. *Langmuir*. 2003. Vol. 19(3). P. 731–736.
- Bordun I.M., Koretskyi R.M., Ptashnyk V.V., Sadova M.M. Zmina hranulometrychnoho skladu ta hidrofilynosti aktyvovanoho vuhillia pislia UZ oprominennia u dokavitatsiinomu rezhymi [Changing the granulometric structure and hydrophilicity of the activated coal after ultrasonic testing in the pre-cavitation mode]. *Fizychna inzheneriia poverkhni*. 2014. vol. 12, no 2. pp. 246–252.
- Voitko I.I., Denysovych V.O., Kibalnyk T.V., Sopruk O.A., Bondar R.V. Okysnene vuhillia yak sorbent dlia zmiakshennia vody [Oxidized coal as a sorbent for softening water]. *Poverkhnia*. 2021. vol. 13(28). pp. 188–196.
- Adhoum N., Monser L. Removal of cyanide from aqueous solution using impregnated activated carbon. *Chemical Engineering and Processing*. 2002. vol. 41. pp. 17–21.
- Kosohyna Y.V., Klymenko N.A., Savchyna L.A., Kyryi S.A., Astrelyn Y.M., Samsony-Todorova E.A. Sorbtysia sulfanylovoikysloty y yonov medy aktyvovannym uglem, modyfytyrovannym oksydami metallov [Sorption of sulfanilic acid and copper ions by activated carbon modified with metal oxides]. *Visnyk Cherkaskoho derzhavnoho tekhnolohichnoho universytetu*. 2019. № 3. С. 83–91.
- Troshkina I.D., Vei Moe Aung, Pyae Po Aung, Burakova I.V., Zhukova O.A. Sorbtysia skandiyu modyfityrovannymi materialami [Sorption of scandium by modified carbon materials]. *Uspokhiv khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2019. Т. 33, № 1. С. 71–73.
- Tarkovskaya I.A. *Okislennii ugol* [Oxidized coal]. К.: Naukovadumka, 1981. 200 p.
- Strelko V.V. Synthetic active carbons as new type of carbon sorbents. *Proc. Intern. Conf. "Carbon-90"*. Paris, 1990. pp. 16–17.

## References (transliterated)

- Chingombe P., Saha B., Wakeman R.J. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. *Carbon*. 2005. pp. 3132–3143.

## Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Хоботова Еліна Борисівна (Хоботова Элина Борисовна, Khobotova Elina Borysivna)** – докт. хім. наук, професор, професор кафедри хімії та хімічної технології Харківського національного автомобільно-дорожнього університету (ХНАДУ), м. Харків, Україна, тел. +38(095)880-44-19, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6377-5186>, e-mail: [elinahobotova@gmail.com](mailto:elinahobotova@gmail.com)

**Даценко Віта Василівна (Даценко Вита Васильевна, Datsenko Vita Vasylyivna)** – канд. хім. наук, доцент, доцент кафедри хімії та хімічної технології Харківського національного автомобільно-дорожнього університету (ХНАДУ), м. Харків, Україна; тел. +38(097)880-92-95; ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8331-8863>; e-mail: [dacenvovita14@gmail.com](mailto:dacenvovita14@gmail.com)

**Горбань Дмитро Андрійович (Горбань Дмитрий Андреевич, Gorban Dmytro Andriyovych)** – студент дорожньо-будівельного факультету Харківського національного автомобільно-дорожнього університету (ХНАДУ), м. Харків, Україна, тел. +38(095)875-04-73, e-mail: [vstupms14@ukr.net](mailto:vstupms14@ukr.net).

## ЗМІСТ

<b>В. Ф. Моїсєєв, Є. В. Манойло, Ю. О. Манойло, К. Ю. Ренко, О. О. Жуга, Д. В. Давидов</b> Гідравлічний опір та бризковіднесення у стабілізованому трифазному пінному шарі	3
<b>В. В. Лебедєв, Д. В. Мірошніченко, Д. О. Савченко, Г. М. Черкашина, Є. І. Литвиненко</b> Технологія гібридної модифікації гуміновими кислотами бурого вугілля плівок гідроксипропілметилцелюлози	10
<b>Т. Е. Рymar</b> Застосування нвч установок для виготовлення формових теплоізоляційних виробів на основі рідинного скла	15
<b>Ю. В. Лазєбна, В. І. Дмитренко</b> Пінокислотний розрив пласта як альтернатива стандартному грп та безрідинним методам розуцільнення гірських порід	21
<b>Сейф Хуссейн</b> Режимно-технологічна й апаратурно-конструктивна оптимізація сепараторів установки підготовки газу	29
<b>Т. І. Червінський, Р. І. Прокоп, О. Б. Гринишин</b> Використання карбаміду для очищення відпрацьованих напівсинтетичних моторних олів	42
<b>В. І. Булавін, І. М. В'юник, А. В. Крамаренко, О. І. Русинов</b> Термодинаміка конверсії іонних пар у спиртових розчинах броморководню	49
<b>Е. Б. Хоботова, В. В. Даценко, Д. А. Горбань</b> Сорбційні властивості окисленого і неокисленого активованого вугілля щодо іонів міді(II)	56



## ABSTRACT

<i>V. F. Moiseev, E. V. Manoilo, Y. O. Manoilo, K. Y. Repko, O. O. Zhuha, D. V. Davydov</i> Hydraulic resistance and spray removal in stabilized three-phase foam layer .....	3
<i>V. V. Lebedev, D. V. Miroshnichenko, D. O. Savchenko, H. M. Cherkashina, E. I. Lytvynenko</i> Technology of hybrid modification with humic acids of brown coal hydroxypropylmethyl cellulose films .....	10
<i>T. E. Rymar</i> Application of uhf installations for the manufacture of molded thermal insulation products based on liquid glass.....	15
<i>Yu. V. Laziebnna, V. I. Dmytrenko</i> Foam acid fracture as an alternative to standard fracking and liquid-less methods of rocks liquidation .....	21
<i>Seif Houssein</i> Technological and constructive optimization of separators of the gas preparation installation.....	29
<i>T. Chervinsky, R. Procop, O. Grynshyn</i> Use of urea for cleaning used semi-synthetic motor oils .....	42
<i>V. I. Bulavin, I. N. Vyunnik, A. V. Kramarenko, A. I. Rusinov</i> Ion pair conversion thermodynamics in hydrogen bromide alcohol solutions.....	49
<i>E. B. Khototova, V. V. Datsenko, D. A. Gorban</i> Sorption properties of oxidized and non-oxidized activated carbon for copper(ii) ions .....	56

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК НАЦІОНАЛЬНОГО ПОЛІТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ  
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ».

СЕРІЯ: ХІМІЯ, ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ТА ЕКОЛОГІЯ

Збірник наукових праць

№ 1(9)'2023

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

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

Відповідальний за випуск В. П. Шайда, канд. техн. наук

**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).

Свідоцтво про державну реєстрацію КВ №23780-13620Р від 14.02.2019

Підп. до друку 07.05.2023. Формат 60×80 1/8. Папір офсетний.  
Друк офсетний. Гарнітура Times. Умов. друк. арк. 6,17. Облік.-вид. арк. 8,88  
Тираж 100 прим. Зам. №59. Ціна договірна.

Друк ФОП Шейніна О.В., м. Харків, вул. Плеханівська, 16  
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи  
до Державного реєстру видавців, виготовників та розповсюджувачів  
видавничої продукції ДК № 2779 від 28.02.2007р.