

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(7)'2022

Збірник наукових праць

Видання засноване у 1961 р.

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

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

№ 1(7)'2022

Collection of Scientific papers

The edition was founded in 1961

Харків
НТУ «ХПІ», 2022

Kharkiv
NTU “KhPI”, 2022

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», 2022. – № 1(7) 2022. – 80 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 і Crossref; зареєстрований у світовому католозі періодичних видань бази даних Ulrich's Periodicals Directory (New Jersey, USA).

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

Засновник Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут».

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;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Fischer, Hans-Bertram, Dr.-Ing., Professor Werkstoffe des Bauens-Betriebsleiter, Bauhaus-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;

Biletskyi 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 habilitat în Științe tehnice, Profesor, Universitatea Tehnică a Moldovei, Republica Moldova;

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

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

Рекомендовано до друку Вченою Радою НТУ «ХПІ»
Протокол № 5 від 01 липня 2022 р.

Ю. М. КРАСНОПОЛЬСЬКИЙ, Д. М. ПИЛИПЕНКО, Г. С. ГРИГОР'ЄВА

НАНОМЕДИЦИНА У ПРОТИПУХЛИННІЙ ТЕРАПІЇ

Використання ліпосомальних наночастинок як drug delivery system сьогодні є перспективним напрямком сучасної нанофармакології, зокрема у розробці протипухлинних лікарських препаратів. Ліпосомальні форми протипухлинних активних фармацевтичних інгредієнтів характеризуються зниженням токсичності, забезпеченням стабільності та підвищенням протипухлинної активності інкапсульованого у наночастинок протипухлинного агента, пролонгованістю дії препарату. Представлені на ринку ліпосомальні протипухлинні засоби є препаратами із пасивним націлюванням, які накопичуються у клітинах шляхом пасивної дифузії пухлини завдяки EPR-ефекту судинної системи. У даному огляді представлені дані вивчення протипухлинної активності ліпосомальних препаратів, проведених українськими вченими протягом останніх десятиліть. Сьогодні доведена протипухлинна активність ліпосомальних форм терапевтичних агентів різної природи: антрациклінові антибіотики, препарати платини, напівсинтетичні похідні алкалоїдів, природні поліфенольні антиоксиданти, тощо. Так, інкапсуляція доксорубіцину гідрохлориду у ліпосоми дозволило знизити його кардіотоксичність та інші побічні ефекти, забезпечити можливість лікування резистентних до доксорубіцину пухлин. Ліпосомальні форми комплексних сполук платини, зокрема цисплатину, у порівнянні із вільними формами цитостатиків показали більшу ефективність при лікуванні резистентного до цисплатину раку яєчників. Застосування поліфенольних антиоксидантів, кверцетину та куркумін, у комплексній терапії дозволяє не лише посилити протипухлинний ефект, але й виявляють протективний ефект на здорові тканини та органи.

Ключові слова: ліпосомальні препарати; протипухлинні препарати; антиоксиданти; антрациклінові антибіотики; доцетаксел; препарати платини; іринотекан; кверцетин; куркумін.

Ю. М. КРАСНОПОЛЬСКИЙ, Д. М. ПИЛИПЕНКО, А. С. ГРИГОРЬЕВА

НАНОМЕДИЦИНА В ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ ТЕРАПИИ

Использование липосомальных наночастиц как drug delivery system сегодня является перспективным направлением современной нанофармакологии, в частности, в разработке противоопухолевых лекарственных препаратов. Липосомальные формы противоопухолевых активных фармацевтических ингредиентов характеризуются снижением токсичности, обеспечением стабильности и повышением противоопухолевой активности инкапсулированного в наночастицы противоопухолевого агента, пролонгированностью действия препарата. Представленные на рынке липосомальные противоопухолевые средства являются препаратами с пассивным нацеливанием, которые накапливаются в клетках путем пассивной диффузии опухоли благодаря EPR-эффекту сосудистой системы. В данном обзоре представлены данные по изучению противоопухолевой активности липосомальных препаратов, проведенных украинскими учеными на протяжении последних десятилетий. Сегодня доказана противоопухолевая активность липосомальных форм терапевтических агентов разной природы: антрациклиновые антибиотики, препараты платины, полусинтетические производные алкалоидов, природные полифенольные антиоксиданты и т.д. Так, инкапсуляция гидрохлорида доксорубицина в липосомы позволила снизить его кардиотоксичность и другие побочные эффекты, обеспечить возможность лечения резистентных к доксорубицину опухолей. Липосомальные формы комплексных соединений платины, в частности цисплатина, по сравнению со свободными формами цитостатиков показали большую эффективность при лечении резистентного к цисплатину рака яичников. Применение полифенольных антиоксидантов, кверцетина и куркумина, в комплексной терапии позволяет не только усилить противоопухолевый эффект, но и оказывать протективный эффект на здоровые ткани и органы.

Ключевые слова: липосомальные препараты; противоопухолевые препараты; антиоксиданты; антрациклиновые антибиотики; доцетаксел; препараты платины; иринотекан; кверцетин; куркумин.

YU. KRASNOPOLSKY, D. PYLYPENKO, G. GRIGORYEVA

NANOMEDICINE IN ANTICANCER THERAPY

The use of liposomal nanoparticles as a drug delivery system today is a promising area of modern nanopharmacology, in particular in the development of antitumor drugs. Liposomal forms of antitumor active pharmaceutical ingredients are characterized by reduced toxicity, stability, and increased antitumor activity of nanoparticle-encapsulated antitumor agent, prolonged action of the drug. Commercially available liposomal anticancer drugs are passively targeted drugs that accumulate in cells by passive diffusion in tumor cells due to the EPR effect of the vascular system. This review presents data from the study of antitumor activity of liposomal drugs conducted by Ukrainian scientists in recent decades. Today, the antitumor activity of liposomal forms of therapeutic agents of various natures has been proven, among them are anthracycline antibiotics, platinum drugs, semisynthetic alkaloid derivatives, natural polyphenolic antioxidants, etc. Thus, the encapsulation of doxorubicin hydrochloride in liposomes has reduced its cardiotoxicity and other side effects, provided an opportunity to treat doxorubicin-resistant tumors. Liposomal forms of complex platinum compounds, in particular cisplatin, have been shown to be more effective than free forms of cytostatics in the treatment of cisplatin-resistant ovarian cancer. The use of polyphenolic antioxidants, quercetin and curcumin, in complex therapy can not only enhance the antitumor effect, but also have a protective effect on healthy tissues and organs.

Keywords: liposomal drugs; anticancer drugs; antioxidants; anthracycline antibiotics; docetaxel; platinum drugs; irinotecan; quercetin; curcumin.

© Ю. М. Краснопольский, Д. М. Пилипенко, Г. С. Григор'єва, 2022

Вступ. Інтерес до нанопродуктів, зокрема до ліпосомальних препаратів (Ls-drug) сьогодні цілком зрозумілий – ці засоби, маючи широкий спектр дії, використовуються як система доставки ліків – «Drug Delivery System» [1, 2]. Створення Ls-drug є одним із перспективних напрямків сучасної нанофармакології [2–5]. На світовому фармацевтичному ринку представлено близько 50-ти Ls-drug. З них в онкологічній практиці застосовують більше 10-ти Ls-drug з пасивним націлюванням, які містять протипухлинні фармацевтично активні інгредієнти (API) [6–8]. Ряд API (антрациклінові антибіотики, цитарабін, іринотекану гідрохлорид (Iri), вінкрисин, препарати платини (Pt), мураміл-трипептиду та ін.) демонструють високу ефективність при лікуванні хворих з пухлинними захворюваннями різної локалізації. Використання Ls-drug при лікуванні раку базується на можливості покращення ефективності відомих API за рахунок зміни їх фармакокінетики, що призводить до підвищення протипухлинної активності та зниження токсичності. Повільне вивільнення API з Ls-drug забезпечує пролонгованість дії та перенесення нестабільних API, наприклад, препаратів Pt або антрациклінових антибіотиків [7].

При розробці Ls-drug великі надії покладаються на відмінності у фізіології судин нормальних та пухлинних тканин, що зумовлюють підвищений рівень поглинання пухлинними тканинами Ls-drug, які містять API. Інтерес до Ls обумовлений надією на інтенсивніше накопичення API у пухлинній тканині, яке обумовлене швидким ростом пухлини, і при цьому не відбувається повноцінного розвитку ендотелію стінок кровоносних судин пухлин [9]. У кровоносних судинах пухлин утворюються пори розміром 0,3-0,4 мкм. Крім того, величина міжклітинного інтервалу в пухлинній тканині більша, ніж у здорових тканинах. Внаслідок цього Ls з розміром менше 200–250 нм можуть проникати та накопичуватися у пухлинній тканині, що зменшує їх накопичення у здорових тканинах організму. Цей процес відомий як ефект підвищеної проникності та накопичення – EPR-ефект (Enhanced Permeability and Retention). За допомогою пасивного націлювання Ls можуть концентруватися в пухлині зазвичай через 24–48 годин завдяки ефекту судинної системи (EPR). Ряд авторів підтверджує можливість доставки Ls-drug до пухлин за допомогою EPR-ефекту і вказують на поліпшення стану пацієнтів. Інші автори вважають, що у клініці EPR-ефект у людини підтверджується меншою мірою на відміну від досліджень на тваринах (щури, миші), у яких цей ефект активно виявляється. EPR-ефект набагато більш виражений для пухлин гризунів, ніж для пухлини людини, тому що пухлини у гризунів ростуть набагато швидше за рахунок швидкого росту судин пухлини. При цьому утворюється дефектна судинна структура пухлини, через яку легше проникають Ls. Класичним прикладом пухлини людини є саркома Капоші, яка характеризується безліччю кровоносних судин і добре піддається лікуванню за допомогою Ls-drug [10, 11].

За минулі роки проведено низку досліджень з метою створення нових форм добре відомих протипухлинних API, інкапсульованих у Ls, які характеризуються вищою терапевтичною ефективністю та зниженою токсичністю порівняно з вільними формами API. Ls-drug є найбільш вивченою системою нанотехнологій, що обумовлено їх біодеградацією, високою протипухлинною ефективністю, зниженням токсичної дії API на здорові клітини. Великий обсяг досліджень пов'язаний із відносно простими методами отримання Ls та наявністю вискоелективного технологічного обладнання [1–3, 8]. У даному огляді наведено дослідження українських вчених (1991–2021 рр.), спрямовані на створення Ls-drug для використання у протипухлинній терапії.

Ls-drug антрациклінових антибіотиків. Доксорубіцину гідрохлорид (Dox) – один з найефективніших цитостатиків, що використовуються в клінічній практиці для лікування хворих із злоякісними новоутвореннями лімфоїдної та кровотворної тканини, епітеліальних та сполучних ракових утворень різної локалізації. Основним недоліком антирадикальних антибіотиків є кардіотоксичність. Поясненням цьому може бути той факт, що серцева тканина збагачена мітохондріями, які містять високий рівень аніонного фосфоліпиду дифосфатидилгліцерину, який взаємодіє з позитивно зарядженим Dox. Це може привести до перекисного окиснення ліпідів у серцевій тканині. У даний час проведено вивчення механізму дії Dox на ракові клітини [12], яка починається з його пасивної дифузії через фосфоліпідну бішарову мембрану злоякісних клітин у цитоплазму, де Dox перетворюється на семіхінон і генерує активні форми кисню, викликаючи утворення вільних радикалів та оксидативний стрес. У цитозолі Dox потрапляє в мітохондрії, викликаючи пошкодження ДНК та енергетичний стрес, в результаті чого мітохондрії вивільняють цитохром, запускаючи каскад каспаз, що призводить до загибелі клітин. Із цитозолу Dox проникає в ядро, де він інтеркалює між спіралями дволанцюжкової ДНК та інгібує ферменти топоізомерази I і II. Отримане пошкодження ДНК призводить до утворення вільних радикалів, алкілювання та активації шляху p53, інгібуючи проліферацію клітин та викликаючи апоптоз. Dox також може гіперактивувати ядерний фермент полі-АДФ-рибозо-полімерази (RAP)–1, призводячи до виснаження енергії та аутофагії.

В Україні з 1992 року розпочато роботи зі створення Ls форми Dox, проведено доклінічні [13–15] та клінічні дослідження [16, 17], які завершилися у 1998 році реєстрацією препарату під назвою «Ліподокс» [18–21]. З 1998 року розпочато використання «Ліподоксу» в клініці [22–26]. Клінічні дослідження підтвердили відносно низький рівень токсичності Ls-Dox, що дозволило застосовувати «Ліподокс» хворими на фоні вираженої загальної інтоксикації як пухлинного генезу, так і пов'язаної з супутніми патологіями. Ступінь прояву кардіотоксичності та мієлосупресії при використанні «Ліподоксу» був менш виражений. Дослідники дійшли висновку, що за ефективністю «Ліпо-

докс» перевершує вільний Dox, зокрема при лікуванні резистентних та агресивних форм злоякісних лімфом, а також при істинних рецидивах, що розвинулися у зоні виражених фіброзних змін. Зниження побічних ефектів (мієлосупресії, гематологічної токсичності, кардіотоксичності) при використанні «Ліподоксу» дозволило рекомендувати препарат у схеми лікування хворих на лімфогранулематоз та неходжкінські лімфоми. «Ліподокс» добре зарекомендував себе у хворих похилого віку із порушеннями серцевої діяльності. За рахунок невеликого діаметру (150 ± 40 нм) Ls «Ліподоксу», ймовірно, можуть проникати через стінки капілярів, що живлять пухлину, проникність яких підвищена. Після проникнення Ls у пухлину відбувається руйнування мембрани Ls і вивільнення Dox. При порівнянні ефективності та безпечності використання вільної форми Dox та «Ліподоксу» встановлено, що «Ліподокс» за рядом параметрів перевершує препарат порівняння. Так, при більш пролонгованій дії рівень гепато- та нефротоксичності «Ліподоксу» є нижчим, що дозволяє зменшити спектр протипоказань до його використання [22–26]. Проведено лікування пацієнток із резистентними до Dox формами раку молочної залози [23, 24]. У всіх випадках спостерігали позитивну динаміку. У хворих діагностували усунення плевриту, стабілізацію асциту, зменшення кількості метастаз у лімфатичних вузлах. Імовірно Ls форма Dox дозволяє проникати молекулам препарату безпосередньо в пухлину. Повільне вивільнення Dox з Ls дозволяє уникнути виникнення пікової концентрації препарату в плазмі, що сприятливо позначається на профілі безпеки. Проведено вивчення впливу «Ліподоксу» на ефект променевої передопераційної терапії, яка проводилася через 21 день після закінчення 4 курсів неоад'ювантної хіміотерапії у двох групах жінок, хворих на місцево-поширений рак молочної залози. Проведені дослідження продемонстрували модифікуючий вплив неоад'ювантної хіміотерапії Ls-Dox при місцево-поширеному раку молочної залози.

Проведено клінічні дослідження хворих на лімфогранулематоз та неходжкінські лімфоми [18]. Схеми поліхіміотерапії хворих основної групи включали «Ліподокс», а хворим контрольної групи вводили вільну форму Dox. Застосування «Ліподоксу» забезпечувало безперервну стійку позитивну динаміку регресії лімфатичних вузлів та дозволило досягти ремісії навіть за рефрактерних форм. При лікуванні хворих на рак молочної залози показано покращення стану хворих та зниження токсичності при лікуванні «Ліподоксом». Також показано можливість подолання резистентності до вільного Dox [23–27]. Проведені дослідження продемонстрували модифікуючий вплив неоад'ювантної хіміотерапії Ls-Dox при місцево-поширеному раку молочної залози.

Клінічні дослідження підтвердили ефективність препарату «Ліподокс» у порівнянні з вільною формою Dox, що проявляється у зниженні токсичності та, що особливо важливо, «Ліподокс» дозволяє з позитивною динамікою проводити хіміотерапію хворих з різними формами раку з резистентністю до Dox.

Ls-drug комплексних сполук платини. Препарати комплексних сполук Pt відносяться цитостатичних засобів, які широко застосовуються при злоякісних новоутвореннях. В даний час похідними Pt, які найбільш широко застосовуються в клінічній практиці, є цисплатин (CPt), карбоплатин і оксалиплатин (OPt). Показаннями до застосування препаратів Pt є метастатичні пухлини яєчка, поширений рак яєчників, сечового міхура, плоскоклітинний рак голови та шиї, рак шийки матки, метастатична карцинома молочної залози, рак легень. Резистентність до препаратів Pt призводить до зниження внутрішньоклітинного накопичення цитостатика, що зумовлює велику кількість невдач у клінічній практиці. При цьому збільшення дози Pt неминує призводити до збільшення токсичних ефектів (нефротоксичність, нейротоксичність, нудота та блювання). Саме резистентність та висока токсичність комплексних сполук Pt призвели до численних спроб створення Ls форм сполук Pt та їх використання в експерименті та клініці [28–30].

В Україні у 2000–2007 роках проведено дослідження зі створення технології отримання Ls-CPt («Ліпоплат»). Включення CPt в Ls становило щонайменше 60 %, а після видалення вільного CPt ультрафільтрацією – щонайменше 87 %, розмір наночастинок знаходився у межах до 180 нм [31]. Проведено доклінічні та клінічні дослідження Ls-CPt. Визначення параметрів гострої токсичності Ls-CPt проводили при внутрішньочеревному введенні мишам. Для вивчення протипухлинної активності використовували дві моделі пухлинного росту: саркому 180 і саркому 45. Згідно з отриманими даними максимальна доза, при якій усі миші залишаються живими, для препарату порівняння («Ебеве») становила 7,5 мг/кг та для «Ліпоплату» – 10 мг/кг. Мінімальна доза, що викликала загибель 60% мишей для препарату «Ебеве» – 10 мг/кг та 40% мишей для «Ліпоплату» – 20 мг/кг; 100 % загибель тварин викликала доза 30 мг/кг для препарату порівняння та 50 мг/кг для «Ліпоплату». Розрахунок LD_{50} становив 29,91 мг/кг для «Ліпоплату» та 13,62 мг/кг для препарату фірми «Ебеве». Також було проведено вивчення маси тіла, клінічних ознак токсичності, маси внутрішніх органів та їх мікроскопічне вивчення. При вивченні протипухлинної активності встановлено, що показники зниження росту пухлини при використанні «Ліпоплату» та препарату порівняння ідентичні для штаму саркоми 45. На стійкому до похідних Pt штамі саркоми 180 відзначено протипухлинну ефективність двох форм препаратів Pt, причому у «Ліпоплату» вона була вища (39,6 %), ніж у препараті порівняння (13,5 %). Враховуючи, що при близькій протипухлинній активності, «Ліпоплат» має практично вдвічі меншу токсичність у порівнянні з препаратом порівняння, були проведені клінічні випробування Ls-CPt – препарату «Ліпоплат». Проведено вивчення подолання резистентності до CPt на щурах з первинним підштамом, резистентним до CPt, карциноми Герена. Показана більш рання та стабільна ефективність при застосуванні «Ліпоплату» виробництва ЗАТ «Біолік». Дослідниками показана можли-

вість подолання резистентності до СРt у Ls формі при зараженні шурів первинним підштамом (карциною Герена), резистентним до СРt. Клінічні випробування препарату «Ліпоплат» були проведені на 30 хворих на рак яєчників III–V стадії або рецидив у порівнянні з препаратом СРt («Mili Healthcare») у вільній формі. Лікування проводили за загальноприйнятою комбінованою схемою (препарати Pt та циклофосфану). Встановлено досить високу ефективність Ліпоплату у досліджуваній групі хворих: у 46,6 % повна або часткова ремісія, у 43,4 % стабілізація пухлинного процесу, всього 90 % порівняно з ефективністю СРt (у групі СРt 40,0 %, 30,0 % і 70 % відповідно). Привертає увагу велика різниця прогресування захворювання у досліджуваних групах: при використанні «Ліпоплату» – у трьох хворих, що становить 10 %, а при використанні препарату порівняння – у 9 хворих, що становить – 30 %. У хворих контрольної групи з прогресуючим процесом через 2 місяці після проведення курсу СРt було проведено лікування «Ліпоплатом» в аналогічній дозі та режимі. Виявлено часткову ремісію у 6 хворих, стабілізацію у 2 хворих, подальше прогресування процесу у 1 хворого з метастазами в печінку. Необхідно зазначити, що термін позитивної динаміки пухлинного процесу після лікування «Ліпоплатом» у цих хворих був у межах від 2 до 8 місяців (в середньому $4,5 \pm 1,88$ місяців). Повторний курс лікування СРt (по 2 курси) у 2 хворих після отримання часткової ремісії до «Ліпоплату» знову призвів до прогресування хвороби. Повторне проведення на цьому негативному фоні 2-х курсів «Ліпоплату» забезпечував стабілізацію пухлинного процесу. Таким чином, при проведенні клінічних випробувань було встановлено, що при резистентності до вільної форми СРt використання Ls-СРt може призводити до позитивного ефекту [32, 33]. Слід зазначити, що після 2008 року в Україні припинено роботи в цьому напрямку. Ефективність Ls-СРt підтверджено та іншими авторами [34].

Одночасно зі створенням Ls-СРt проводиться розробка Ls-drug на основі Opt [35–38]. Показано, що Ls-ORt пригнічує ріст пухлини більш ефективно, ніж вільний Opt. У 2011–2017 роках нами проведено дослідження розробки технології одержання Ls-Opt [8, 39–42], а також доклінічні дослідження Ls-drug, що містять Opt. Встановлено зниження токсичності Ls-ORt у порівнянні з вільним Opt.

Ls-drug доцетакселу (Doc). Doc, ліпофільна напівсинтетична сполука групи таксоїдів, отримана з біомаси голк тиса. Doc застосовується при місцево-прогресуючому або метастазуючому раку молочної залози, легень та метастазуючій карциномі яєчників. Побічні ефекти: нейтропенія, тромбоцитопенія, стоматит, блювання, нудота, алопеція, діарея, артеріальна гіпертензія, затримка рідини в організмі, набряки. Висока токсичність Doc призвела до спроб створення Ls-Doc та його використання в експерименті та клініці. В даний час проводяться різні фази клінічних досліджень Ls-Doc.

В Україні у 2002–2007 роках проводилися роботи із створення Ls форми Doc. Проведено вивчення

залежності включення Doc у Ls різного складу [2, 8]. У першій групі експериментів були отримані Ls з мембраноутворюючих ліпідів яєчного фосфатидилхоліну (ЕРС) та кардіоліпіну, кріопротектор – лактоза. Співвідношення «фосфоліпіди : Doc» становило 1 : 10, при цьому в бішар Ls було включено 80–87 % Doc (препарат «Ліпотакс»). Проведено дослідження зразків Ls-Doc на базі інституту експериментальної патології, онкології та радіології ім. Р.Є. Кавецького НАН України. Як препарати порівняння використовували вільну форму Doc: «Таксотер» виробництва «Aventis Pharma S. A.» та «Таксолік» виробництва ЗАТ «Біолік». Дослідження були проведені на лінійних мишах С57В1, DBA з перевитими міжнародними штамами пухлин: метастазуюча карцинома Льюїса, солідний рак Ерліха та лімфолейкоз L1210. Встановлено, що препарати вільного Doc у терапевтичній дозі пригнічували зростання основної пухлини карциноми Льюїса на 42–44 %, тоді як «Ліпотакс» пригнічував зростання пухлини на 56 %. Різниця в антиметастатичній активності «Ліпотаксу» порівняно зі вільним Doc не виявлено – середній об'єм метастазів під впливом всіх препаратів знижувався однаково на 79–77 %. Гальмування росту солідної карциноми Ерліха під впливом «Таксотера» становило 85%, «Таксоліку» – 80 %, «Ліпотаксу» – 89 %. Тривалість життя мишей лінії DBA з лімфолейкозом L1210 під впливом «Ліпотаксу» була найбільшою (79 %) у порівнянні з вільною формою Doc (67–58 %). Дослідники дійшли висновку, що «Ліпотакс» має більшу статистично достовірну протипухлинну активність. Відомо, що токсичність, яка лімітує дозу Doc, є мієлосупресією. При вивченні токсикологічних показників результат був інший: «Ліпотакс» знижував кількість лейкоцитів у порівнянні з контролем у мишей з карциною Льюїса на 75 %, «Таксолік» – на 67 %, «Таксотер» – на 58 %. У мишей з карциною Ерліха «Ліпотакс» знижував кількість лейкоцитів на 83,6 %, «Таксолік» – на 52 %, «Таксотер» – на 23,5 %. Тільки у мишей з лейкозом L1210 «Ліпотакс» трохи менше впливав на лімфопоез у порівнянні з референтними препаратами. Так, під впливом «Ліпотаксу» кількість лейкоцитів зменшувалася на 87,3 %, «Таксоліку» – на 92,3%, «Таксотер» – на 90,7 % [43].

У 2011–2014 роках нами запропоновано технологію отримання Ls-Doc при співвідношенні ЕРС : Doc – 18 : 1. Ls ліофілізували з лактозою, при цьому в бішар Ls було включено 96–98 % Doc [44, 46]. Проведені дослідження виявили менш виражений токсичний вплив на організм Ls-Doc за фізіологічними, біохімічними, гематологічними і патоморфологічними показниками у порівнянні з вільною формою Doc. Наприклад, кількість лейкоцитів при використанні препаратів вільного Doc знижувалася на 67–65 %, Ls-Doc – на 15–35 %; кількість еритроцитів знижено при використанні вільного Doc на 10–20 %, Ls-Doc – на 5–15 %; зниження гемоглобіну на 10–15 % при використанні вільного Doc та 3–13 % для Ls-Doc. Зменшення масових коефіцієнтів при використанні вільної форми Doc спостерігалось у тимусі на 35–40 % та селезінці на

33–35 %, а при використанні Ls-Doc – у тимусі на 25–30 %, селезінці на 20–23 % порівняно з інтактною групою тварин [46].

Ls-drug іринотекану. Iri, також відомий як СРТ-11, являє собою водорозчинний напівсинтетичний аналог природного алкалоїда камптотецина. Він запобігає розкручуванню та реплікації ДНК за рахунок інгібування топоізомерази-1. В даний час в онкологічній практиці застосовується Ls-Iri – «Opivude», схвалений FDA для лікування метастатичної аденокарциноми підшлункової залози у поєднанні з 5-фторурацилом. Застосування Ls-Iri збільшує біодоступність Iri, покращує фармакокінетичні параметри хіміотерапії, не призводять до серйозних побічних ефектів (найчастіші – нудота, блювання, діарея).

У 2011–2017 роках проведено роботу зі створення в Україні Ls-Iri. Запропоновано технологію отримання ліофілізованого Ls-Iri з використанням методу градієнта [40, 47–52]. Проведено доклінічні дослідження Ls-Iri: фармакокінетика, протипухлинна активність, загальна та імунотоксичність, алергізуюча активність та ін. Отримано дозвіл на проведення клінічних досліджень Ls-Iri.

Ls-drug кверцетину (Quer). Quer є одним з найвідоміших природних антиоксидантів, що має проти-запальну, протиракову та антиалергічну активність [53–64].

Встановлено, що протипухлинний ефект Quer може бути пов'язаний із зміною розвитку клітинного циклу, інгібуванням проліферації клітин, стимуляцією апоптозу, інгібуванням ангиогенезу; обмеженням прогресування метастазоутворення, впливом на аутофагію. Важливу роль у механізмах протипухлинної дії Quer грає інгібування проліферації пухлинних клітин, що передусім пов'язано з інгібуванням біохімічних реакцій, які зумовлюють ріст клітин і стимуляцію апоптозу. Необхідно враховувати, що апоптоз є комплексним запрограмованим процесом, що включає два основні механізми: зовнішній (рецептор-залежний) і внутрішній (мітохондріальний) сигнальні шляхи. Зовнішній шлях забезпечується лігандами та трансмембранними рецепторами смерті, які через стимуляцію внутрішньоклітинних адаптерних білків зумовлюють активацію ініціаторних каспаз, формуючи сигнальний комплекс. Експерименти *in vivo* та *in vitro* показують, що Quer має цитотоксичні властивості на ракові клітини яєчників [59, 61], молочної залози [56], легень [58], колоректального раку [61] та інших видів пухлин [57, 60, 64]. Однією з важливих особливостей Quer є вплив на механізми запального процесу, а саме на відповідні запальні ферменти: циклооксигенази, ліпоксигенази, які інгібуються Quer, а також інші медіатори запалення, включаючи простагландини та лейкотрієни. Quer стимулює в організмі підвищення протизапальних функцій. Доклінічні дослідження показали, що Quer може значно знижувати рівень запалення, включаючи NO-синтазу. У Quer виявлені протиінфекційні, антиреплікаційні властивості, у тому числі й противірусні. До вірусів, які зазвичай реагують на флавоноїди, відносяться аденовіруси, вірус простого герпесу,

вірус японського енцефаліту, а також респіраторно-синцитіальні віруси. Необхідно відзначити високу протиалергічну дію Quer за рахунок інгібування вивільнення гістаміну з тучних клітин разом з іншими алергічними речовинами. Quer грає роль природного антигістамінного засобу. У Quer є потенціал при лікуванні та профілактиці астми та бронхіту.

Quer здатний послаблювати спричинену антрациклінами кардіотоксичність. Крім того, комбінація обробки Quer та опромінення помітно пригнічує ріст пухлини з подальшою індукцією p53.

Враховуючи всі вищевказані властивості, Quer може бути перспективним кандидатом для лікування раку, особливо у поєднанні з іншими хіміотерапевтичними препаратами, через його потенційні синергетичні властивості. Водночас застосування Quer як лікарського препарату обмежено ліпофільністю молекули і низькою біодоступністю, навіть при введенні великих доз *per os*.

Незважаючи на значну кількість доклінічних даних про ефективність Ls-Quer у різних напрямках фармакології: онкології, вірусології, кардіології та ін., на сьогоднішній день запропоновано єдиний ліцензований Ls-drug, який містить Quer – «Ліпофлавіон» [65, 66], який зареєстрований в Україні та використовуються протягом 15 років у кардіології, онкології, офтальмології та інших напрямках медицини. Препарат, розроблений українськими вченими, пройшов доклінічні [67–72] та клінічні дослідження [71–73]. В онкології «Ліпофлавіон» використовується як кардіопротектор при кардіоміопатії, що виникає внаслідок застосування Dox, з метою попередження розвитку кардіологічних ускладнень у хворих на операбельний рак молочної залози, які отримували лікування антрацикліновими антибіотиками [71–73].

Ls-drug куркуміну (Cur). Інтерес викликає природний антиоксидант поліфенольного походження – Cur. Протиракова дія Cur продемонстрована проти багатьох видів раку: молочної залози, печінки, простати та ін. [74]. Первинний механізм дії Cur проти ракових клітин полягає у блокуванні трансляції білків, таких як Dcl-x1, та регуляції апоптозу, впливаючи на процес, контролюючи вивільнення активних форм кисню та цитохрому, регулюючи молекулярні фактори, такі як циклін, та впливаючи на клітинний цикл. З іншого боку, Cur може пошкоджувати ядерну та мітохондріальну структуру ДНК ракових клітин печінки, тим самим порушуючи їхню функцію. У порівнянні з вільним Cur, застосування Ls-Cur покращує фармакокінетику та фармакодінаміку Cur, знижуючи дозу, необхідну для впливу на пухлини. Використання Ls-Cur доцільно при прийомі протипухлинних препаратів як антиоксиданта для стабілізації мембран кардіоміоцитів. Нами запропонований комплексний Ls-drug, який містить Quer та Cur. Його використання в експерименті на моделі ішемічної хвороби серця у щурів продемонструвало синергічну антиоксидантну та мембранопротекторну дію Ls-Cur/Quer [75, 76]. Враховуючи отримані дані, ми покладаємо надію на

використання комплексного препарату при протипухлинній терапії.

Висновки. У клінічних дослідженнях накопичені дані, що підтверджують ефективність застосування протипухлинних Ls-drug: Dox, Pt, Iri, Doc, вінкристину та ін. Ls-drug, які містять протипухлинні АРІ, забезпечують низку переваг: захищають нормальні клітини організму від токсичної дії лікарських засобів; дозволяють зменшити множинну лікарську резистентність; Ls-drug менш токсичні, ніж розчини ліків та мають кращі фармакокінетичні параметри; дозволяють створити гідрофільну форму ліпофільних АРІ, підвищуючи тим самим їх біодоступність та ефективність.

Необхідно відзначити, що всі використовувані сьогодні Ls-drug належать до 1-го покоління Ls-drug, які проникають у пухлину за рахунок пасивного націлювання. До Ls с пасивним націлюванням можна віднести Ls *per se* [77]. Серед ліцензованих Ls-drug відсутні препарати з активним націлюванням.

Існує два основних принципи створення Ls з активним націлюванням [78–80]:

1) націлювання на рецептори пухлинних клітин та ракових тканин – це метод, заснований на кон'югуванні визначених молекул з поверхнею мембрани Ls, що дозволяє їм зв'язуватися зі специфічним рецепторами ракових клітин;

2) використання мікрооточення пухлини як мішені – змінена поверхня Ls дозволяє впливати на сигнальні пептиди або інші рецептори в мікрооточенні ракових клітин. Цей активний механізм націлювання може пригнічувати ріст пухлинних клітин та метастазів, запобігати генотиповим і фенотиповим варіаціям у неоваскулярних ендотеліальних клітинах та контролювати лікарську резистентність [79]. Деякі рецептори в мікрооточенні пухлини, такі як фактор росту ендотелію судин, білок адгезії, матриксні металопротеази та інтегрини є мішенями для цього механізму.

На сьогоднішній день на другій фазі клінічних випробувань перебувають два препарати з активним націлюванням – це Ls-OPt з націлюванням за допомогою трансферину, рецептори якого експресуються на поверхні ракових клітин, і Ls-Dox – анти-HER2. До першої фази клінічних випробувань підійшли ще два Ls-drug, націлені на рецептор трансферину, які призначені для генної терапії раку: катіонні Ls з антитілом до рецептора трансферину, що несуть ген p53 (препарат SGT-53) і Ls з плазмідною ДНК RB94 (SGT-94) [81].

При розробці Ls-drug необхідно також враховувати можливість взаємодії Ls частинок з біологічними рідинами *in vivo* та *in vitro*, що призводить до адсорбції білків, які змінюють хімічні та фізичні характеристики частинок, та появи поверхневого покриття, яке в області наномедицини називають «білковою короною» [82]. На думку авторів, «білкова корона» може представляти складну проблему для спрямованої внутрішньосудинної доставки терапевтичних Ls-drug, наприклад, до пухлинних клітин, тому що Ls швидко покриваються опсонінами, включаючи комплемент,

що призводить до поглинання фагоцитарними клітинами.

В даний час проводиться розробка та вдосконалення Ls-drug. Так, лише за останні роки запропоновані оригінальні продукти: «Doxolipad» – пегільована Ls форма Dox (TLC Biopharmaceuticals B.V., Нідерланди), «Lipusu» – перша ліцензована Ls форма паклітакселу (Nanjing Luye Pharmaceutical Co.Ltd, Китай), Ls-Срт, Ls-Doc та ін. [83–85].

Використання Drug Delivery Systems в онкології підвищує ефективність відомих АРІ за рахунок зміни їхньої фармакокінетики, що призводить до високої протипухлинної активності та зниження токсичності. Необхідно відзначити повільне вивільнення лікарського засобу з Ls, що сприяє пролонгуванню дії АРІ.

Список літератури

- Rommasi F., Esfandiari N. Liposomal nanomedicine: applications for drug delivery in cancer therapy. *Nanoscale Research Letters*. 2021. V. 16, № 1. P. 95-104.
- Швец В.И., Краснополяский Ю.М., Сорокоумова Г.М. *Липосомальные формы лекарственных препаратов: технологические особенности получения и применение в клинике*. М.: Ремедиум, 2016. 200 с.
- Хромов А.С. Липосомальные препараты – реализация нанотехнологии в медицине. *Фармакология та лікарська токсикологія*. 2016. Т. 2, № 48. С. 14-23.
- Krasnopolskii Yu.M., Grigor'eva A.S., Katsai A.G. et al. Technologies and perspectives of liposomal drug application in clinical practice. *Nanotechnology in Russia*. 2017. V. 12, № 7-8. P. 461-470.
- Bubake U., Doppalapudi S., Kommineni N., Khan W. Liposomal formulation in clinical use: an updated review. *Pharmaceutics*. 2017. V.9, № 2. P. 12-26.
- Allen T.M., Cullis P.R. Liposomal drug delivery systems: from concept to clinical application. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2013. V. 65, № 1. P. 36-48.
- Anchordoquy T.I., Barenholz Y., Boraschi D. et al. Mechanisms and barriers in cancer nanomedicine: addressing challenges, looking for solutions. *ACS Nano*. 2017. V. 11, № 1. P. 12-18.
- Стадниченко А.В., Дудниченко А.С., Краснополяский Ю.М. *Липосомальные противоопухолевые препараты*. Х.: «Мадрид», 2018. 256 с.
- Golombek S.K., May J.N., Theek B., et al. Tumor targeting via EPR: strategies to enhance patient responses. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2018. V. 130. P. 17-38.
- Danhier F.J. To exploit the tumor microenvironment: Since the EPR effect fails in the clinic, what is the future of nanomedicine? *Journal of Control Release*. 2016. V. 244. P. 108-121.
- Olusanya T.O.B., Ahmad R.R.H., Ibegbu D.M. et al. Liposomal drug delivery systems and anticancer drug. *Molecules*. 2018. V. 23, № 4. P. 907-914.
- Franco Y.L., Vaidya T.R., Ait-Oudhia S. Anticancer and cardioprotective effects of liposomal doxorubicin in the treatment of breast cancer. *Breast Cancer*. 2018. V. 10, № 2. P. 131-141.
- Дранов О.Л., Дудниченко А.С., Бутенко К.А. та ін. Липосомальні форми цитостатиків – новий напрямок в хіміотерапії раку. *Вісник фармації*. 1994. № 3. С. 88-92.
- Дудниченко А.С., Краснополяский Ю.М. Результаты экспериментальных исследований липосомальных форм антрациклинов и 5-фторурацила. *Экспериментальная онкология*. 1996. Т. 18, № 2. С. 125-129.

15. Краснопольский Ю.М., Дранов А.Л., Степанов А.Е., Швець В.И. Липосомальные формы цитостатиков в онкологии. *Вестник Российской Академии Медицинских Наук*. 1998. № 5. С. 35-40.
16. Шальков Ю.Л., Дудниченко А.С., Краснопольский Ю.М. Опыт и перспективы использования липосомальных форм противоопухолевых препаратов в клинической онкологии. *Клиническая хирургия*. 1995. № 5. С. 21-23.
17. Дудниченко О.С. *Липосомальні препарати та інші модифікатори при раку кишково-шлункового тракту IV стадії: автореф. дис. ... д. мед. н.*, Київ, 1996. 32 с.
18. Пономарева О.В., Киндзельский Л.П., Кулик Г.И. Липосомальная форма доксорубицина гидрохлорида «Липодокс» в лечении лимфогранулематоза и неходжкинских лимфом. *Врачебное дело*. 2001. № 1. С. 112-117.
19. Пономарева О.В., Кулик Г.И., Бондарук О.С. и др. Липосомальная форма доксорубицина (Липодокс) в лечение больных раком молочной железы. *Онкология*. 2004. Т. 6. С. 211-214.
20. Дудниченко О.С., Бутенко К.А., Краснопольский Ю.М., Теміров Ю.П. Патент України № 14629. *Способ одержання ліпосомальної форми протипухлинного препарату*. 1997.
21. Дудниченко А.С., Теміров Ю.П., Швець В.И., Краснопольский Ю.М. Патент України № 64591. *Способ одержання ліпосомальної форми протипухлинного антибіотика*. 2006.
22. Кулик Г.И., Пономарева О.В., Король В.И., Чехун В.Ф. Токсичность и противовоспалительная активность липосомальной лекарственной формы доксорубицина. *Онкология*. 2004. Т. 6, № 3. С. 207-210.
23. Анікусько М.Ф., Краснопольский Ю.М., Кулик Г.И. и др. Використання ліпосомальних форм для хіміотерапії у хворих на резистентній до доксорубіцину рак молочної залози. *Онкологія*. 2007. Т. 9, № 2. С. 56-61.
24. Півнюк В.М., Тимовська Ю.О., Пономарева О.В. та ін. Використання ліпосомальних форм хіміопрепаратів у хворих на резистентний до доксорубіцину рак молочної залози. *Онкологія*. 2007. Т. 9, № 2. С. 120-124.
25. Півнюк В.М., Пономарева О.В., Юрченко О.В. и др. Терапия пациентов со злокачественными лимфомами с использованием липосомальной формы доксорубицина: результаты 15-летнего наблюдения. *Онкология*. 2013. Т. 15, № 2. С. 136-140.
26. Белецкий В.Е., Дудниченко А.С. Отдаленные результаты лечения солидных опухолей у детей с использованием свободного и липосомального доксорубицина. *Проблеми безперервної медичної освіти та науки*. 2017. № 1. С. 44-48.
27. Дудниченко А.С., Гончаров В.И., Белозор Н.В. и др. Модифицирующее влияние липосомального доксорубицина на эффект лучевой терапии. *Материалы 5 съезда онкологов и радиологов СНГ*. Ташкент, 2008. С. 473-474.
28. Аранцева Д.А., Водовозова Е.Л. Противоопухолевые препараты на основе платины и их липосомальные формы в клинических исследованиях. *Биоорганическая химия*. 2018. Т. 44, № 6. С. 619-630.
29. Zahednezhad F., Zakari-Milani P., Mojarrad J.S., Valizadeh H. The latest advances of Cisplatin liposomal formulations: essentials for preparation and analysis. *Expert opinion on drug delivery*. 2020. V. 17, № 4. P. 523-541.
30. Liu V., Hu F., Zhao L. Effect of nano-platinum on proliferati and apoptosis of non-small cell lung cancer cells via P53 pathway. *Journal of nanoscience and nanotechnology*. 2021. V.21, № 2. P. 903-908.
31. Дудниченко О.С., Теміров Ю.П., Швець В.И. та ін. Патент України № 66633. *Способ одержання ліпосомальної форми протипухлинного препарату платини*. 2006.
32. *Звіт про створення та передачу науково-технічної продукції під назвою «Відкрите дослідження по вивченню ефективності та переносимості препарату Ліноплат - ліофілізований порошок, для приготування розчину для ін'єкцій по 0.01 г у пляшках виробництва ЗАТ «Біолік» в порівнянні з препаратом Цисплатин, концентратом для інфузії по 0.01 г у флаконах виробництва фірми «Mili Healthcare» у пацієнток на рак яєчників, первинним та рецидивом III-IV стадії, II клінічної групи»*. Інститут експериментальної патології, онкології і радіобіології ім. Р.С. Кавецького, 2007. 22 с.
33. Кулик Г.И., Чехун В.Ф., Тодор И.Н. и др. Липосомальные препараты: путь к преодолению лекарственной устойчивости к цисплатину. *Онкология*. 2009. Т. 11, № 1. С. 76-80.
34. Xu B., Zeng M., Zang J. et al. Meta-analysis of clinical trials comparing the efficacy and safety of liposomal cisplatin versus conventional nonliposome cisplatin nonsmall cell lung cancer and squamous cell carcinoma of the head and neck. *Medicina*. 2018. V. 97, № 46. e13169.
35. Sarkar A. Novel platinum compounds and nanoparticles as anticancer agents. *Pharmaceutical patent analyst*. 2018. V. 7, № 1. P. 33-46.
36. Yang C., Liu H., Fu Z.X. PEG-liposomal oxaliplatin induces apoptosis in human colorectal cancer via Fas/FasL and caspase-8. *Cell biology international*. 2012. V. 36, № 3 P. 289-296.
37. Li Z., Hai Ying M. Preparation of oxaliplatin long circulating liposomes and their pharmacodynamics in mice. *Pharmaceutical Care and Research*. 2015. V. 15, № 1. P. 27-30.
38. Shi M., Fortin D., Paquette B., Sanche L. Convection – enhancement delivery of Liposomal formulation of oxaliplatin show less toxicity than oxaliplatin eyet maintains a similar medion servival time in E98 glioma-bearing rat model. *Investigational new drugs*. 2018. V. 34, № 3. P. 269-276.
39. Стадниченко О.В., Краснопольский Ю.М., Ярних Т.Г. Технологические параметры производства липосом с оксалиплатином. *Фармацевтичний часопис*. 2018. № 1. С. 57-62.
40. Stadnichenko O.V., Krasnopolsky Yu. M., Yarnykh T.G. et al. The Concept “Quality by Design” in development of liposomal cytostatics. *Research Journal of Pharmacy and Technology*. 2020. V.13, № 2. P. 674 – 678.
41. Стадниченко О.В., Краснопольский Ю.М., Ярних Т.Г. Патент України № 113456. *Способ отримання ліпосомального лікарського засобу з оксалиплатином*. 2017.
42. Шоболов Д.Л., Краснопольский Ю.М., Ульянов А.М. и др. Евразийский патент № 023757. *Способ получения липосомальной формы оксалиплатина*. 2016.
43. Краснопольский Ю.М., Дудниченко А.С., Швець В.И. *Фармацевтическая биотехнология: Бионанотехнология в фармации и медицине*. Х.: НТУ «ХПИ», 2011. С. 97-102.
44. Krasnopolsky Y.M., Dudnichenko A.S. Experimental study of liposomal docetaxel incorporation and stability. *Experimental Oncology*. 2017. V. 39, № 2. P. 121-123.
45. Шоболов Д.Л., Краснопольский Ю.М., Ульянов А.М. и др. Евразийский патент № 022182. *Способ получения липосомальной формы доцетаксела*. 2015.
46. Седова С.В., Авдеев О.И., Балабаньян В.Ю. и др. Сравнительное экспериментальное токсикологическое исследование цитостатиков из группы таксанов и их наноразмерные лекарственные формы. *Российский биотерапевтический журнал*. 2013. № 4. С. 33-37.

47. Стадниченко А.В., Краснополяский Ю.М., Швець В.И., Ярних Т.Г. Исследование стабильности иринотекана при использовании различных методов активной загрузки липосом. *Scientific Journal ScienceRise: Pharmaceutical Science*. 2016. V. 2(2). С. 30-35.
48. Стадниченко О.В., Краснополяський Ю.М., Ярних Т.Г. Вивчення оптимальних параметрів екструзії у разі створення ліпосом із іринотеканом. *Фармацевтичний журнал*. 2016. № 2. С.77-82.
49. Стадниченко А.В., Краснополяский Ю.М., Швець В.И., Ярних Т.Г. Определение внутреннего объема липосом с иринотеканом. *Український біофармацевтичний журнал*. 2016. Т. 46. № 5. С. 64-67.
50. Стадниченко О.В., Краснополяський Ю.М., Ярних Т.Г. Дослідження складу ліпідної мембрани при створенні ліпосом з іринотеканом. *Фармацевтичний часопис*. 2017. № 1. С. 22-26.
51. Stadnichenko O.V., Krasnopolsky Yu. M., Yarnykh T.G. The study of liophilization parameters in the liposomal irinotecan development. *Visnik Farmacii*. 2017. V. 92, № 4. P. 45-49.
52. Шоболов Д.Л., Краснополяский Ю.М., Ульянов А.М. и др. Евразийский патент № 023179. *Способ получения липосомальной формы иринотекана*. 2016.
53. Huc I., Brovkovich V., Nanobash Vili J. et al. Bioflavonoides quercetin scavenges superoxide and increases nitric oxide concentration in ischemic-reperfusion injury: an experimental study. *The British journal of surgery*. 1998. V. 85, № 8. P. 1080-1085.
54. Moibenko A.A., Maхyutina N.P., Parchomtnko A.N. Lipoxygenase and NO-synthase activities following acute myocardial infarction, new aspects of treatment. *III International congress of pathophysiology*. Lahti, Finland, 1998. P. 9-10.
55. Sans S., Kesteloot H., Kromhout D. The burden of cardiovascular diseases mortality in Europe. Task Force of the European Society of Cardiology on Cardiovascular Mortality and Morbidity Statistics in Europe. *European heart journal*. 1997. V. 18, № 11. P. 1231-1248.
56. Li X., Zhou N., Wang J. et al. Quercetin suppresses breast cancer stem cells (CL44+/CD24-) by inhobiting the P13K/Akt/mNOR-signaling pathway. *Life Sciences*. 2018. V. 196, № 1. P. 56-62.
57. Baby B., Antony P., Vijayan R. Interactions of quercetin with receptor tyrosine Kinases associated with human lung carcinoma. *Natural product research*. 2018. V. 34, № 24. P. 2928-2931.
58. Зверев Я.Ф. Противоопухолевая активность флавоноидов. *Бюллетень сибирской медицины*. 2019. Т. 18, № 2. С. 181-194.
59. Vafadar A., Shabaninejad Z., Movahedpour A. et al. Quercetin and cancer: new insights into its therapeutic effects on ovarian cancer cells. *Cell and Bioscience*. 2020. V. 10, 32.
60. Hashemzaei M., Far A.D., Yari A. et al. Anticancer and apoptosis inducing effects of quercetin in vitro and in vivo. *Oncology Report*. 2017. V. 38, № 2. P. 819-828.
61. Liu Y., Gong W., Yang Z. et al. Quercetin induces protective autophagy and apoptosis through ER-stress via the p-STAT3/Dcl-2 axis in ovarian cancer. *Apoptosis*. 2017. V. 22, № 4. P. 544-547.
62. Yang Y., Wang T., Chen D. et al. Quercetin preferentially induces apoptosis in KRAS –mutant colorectal cancer cell via JNK signaling pathways. *Cell biology international*. 2019. V. 43, № 2. P. 117-124.
63. Gong C., Yang Z., Zhang L. et al. Quercetin suppresses DNA-double-strand break repair and enhances the radiosensitivity of human ovarian cancer cells via p53 dependent endoplasmic reticulum stress pathway. *OncoTargets and therapy*. 2018. V. 11. P. 17-27.
64. Hemati M., Haghirsadat F., Vazdian F. et al. Development and characterization of a novel cationic PEGylated noisome-encapsulated forms of doxorubicin, quercetin siRNA for the treatment of cancer by using combination therapy. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*. 2019. V. 47, № 1. P. 1295-1311.
65. Стефанов О.В., Григор'єва Г.С., Солов'єв О.І. и др. Патент України № 76393. *Способ отримання ліпосомального засобу, що містить кверцетин*. 2006.
66. Григор'єва Г.С., Краснополяський Ю.М., Конахович Н.Ф., Пасечнікова Н.В. Патент № 111762 України. *Способ отримання фармакологічно активного ліпосомального засобу, що містить кверцетин*. 2016.
67. Белік Г.В., Григор'єва Г.С., Горбань Е.М., Деримедвідь Л.В. Особливості дії ліпосомальної форми кверцетину на моделі доксорубіцинової кардіоміопатії. *Ліки*. 2004. № 5-6. С. 60-63.
68. Ель Аараж Ахмад, Зупанець І.А., Шебеко С.К., Отрішко І.А. Вплив комбінації кверцетину з похідним глюкозаміну на перебіг доксорубіцинової кардіоміопатії у щурів. *Клінічна фармація*. 2012. Т. 16, № 3. С. 24-27.
69. Белік Г.В., Дрововоз С.М., Григор'єва Г.С. Патент України № 79900. *Способ корекції кардіотоксичної дії доксорубіцину кверцетином*. 2007.
70. Хавич О.А. Расширение показателей для применения липосомальных средств при опухолевом росте. *Фармакологія та лікарська токсикологія*. 2016. №3(49). С. 99-103.
71. Антипова С.В., Шепилов О.Д., Рябцева О.Д. Опыт применения Липофлавона для предупреждения развития кардиологических осложнений у больных операбельным раком молочной железы, получавших лечение антрациклинами. *Проблемы современной медицины науки та освіти*. 2009. № 2. С. 44-46.
72. Щетинина Т.А., Шепиль А.В. Оценка эффективности применения Липофлавона для предупреждения развития кардиологических осложнений у больных операбельным раком молочной железы, получающих лечение антрациклинами. *Український медичинський альманах*. 2008. Т. 11, № 5. С. 207-208.
73. Узленкова Н.С., Григор'єва Г.С., Конахович Н.Ф. та ін. Експериментальна оцінка ефективності ліпосомального препарату для профілактики пом'якшення радіаційних ускладнень. *Матеріали науково-практичної конференції товариства радіаційних онкологів. Український радіологічний журнал (Додаток)*. Полтава, 2019. С. 57-58.
74. Feng T., Wei Y., Lee R.J., et al. Liposomal curcumin and its application in cancer. *International journal of nanomedicine*. 2017. V.12. P. 6027-6044.
75. Pylypenko D.M., Gorbach T.V., Katsai O.G. et al. A study of oxidative stress markers when using the liposomal antioxidant complex. *Pharmakeftiki*. 2019. V. 31, № 1. P. 40-47.
76. Pylypenko D., Gorbach T., Krasnopolsky Yu. Study of antioxidant activity of liposomal forms of quercetin and curcumin ischemic heart disease. *BioTechnologia*. 2020. V. 101, № 4. P. 273-282.
77. Григор'єва Г.С., Краснополяський Ю.М. Ліпосоми per se фармакотерапевтичний статус. *Фармакологія та лікарська токсикологія*. 2020. Т. 14, № 4. С. 264-271.
78. Allen T. Ligant-targeted therapeutics in anticancer therapy. *Nature Reviews Cancer*. 2002. V. 2, № 10. P. 750-763.
79. Liechty W.B., Peppas N.A. Expert opinion: responsive polymer nanoparticles in cancer therapy. *European journal of pharmaceutics and biopharmaceutics*. 2012. V. 80, № 2. P. 241-246.

80. Deshpande P.P., Biswas S., Torchilin V.P. Current trends in the use of liposomes for tumor targeting. *Nanomedicine*. 2013. V. 8, № 9. P. 1509-1528.
81. Алексеева А.С. *Механизмы взаимодействия с клетками противоопухолевых липосом с липофильными пролекарствами: дис. ... канд. хим. наук*. Москва, 2018. 105 с.
82. Ke P.C., Lin S., Parak W.L. et al. A decade of the protein corona. *ACS Nano*. 2017. V. 11, № 12. P. 11773-11776.
83. Fleishher B., Lezeau S., Werkman C. et al. In vitro to clinical translation of combinatorial, effects of doxorubicin and abemaciclib in rb-positive triple negative breast cancer: a system-based pharmacokinetic pharmacodynamic modeling approach. *Breast Cancer*. 2021. V. 19 P. 87-105.
84. Zheng J., Pan Y., Shi Q. et al. Paclitaxel liposome for injection (Lipusu) plus cisplatin versus gemcitabine plus cisplatin in the first-line treatment of locally advanced or metastatic lung squamous cell carcinoma: A multicenter, randomized, open-label, parallel controlled clinical study. *Cancer Communications*. 2022. V. 42, № 1. P. 3-6.
85. Zawilska P., Machowska M., Wisniewski K. et al. Novel pegylated liposomal formulation of docetaxel with 3-n-pentadecylphenol derivate for cancertherapy. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2021. V. 163. 105838.
- References**
1. Rommasi F., Esfandiari N. Liposomal nanomedicine: applications for drug delivery in cancer therapy. *Nanoscale Research Letters*. 2021, vol. 16, no. 1. pp. 95-104.
2. Shvets V.I., Krasnopolsky Yu.M., Sorokoumova G.M. *Liposomal forms of drugs: technological features of production and use in the clinic*. Moscow: Remedium, 2016. 200 p.
3. Khromov A.S. Liposomal drugs - implementation of nanotechnology in medicine. *Pharmacology and drug toxicology*. 2016, vol. 2, no. 48. pp. 14-23.
4. Krasnopolskii Yu.M., Grigor'eva A.S., Katsai A.G. et al. Technologies and perspectives of liposomal drug application in clinical practice. *Nanotechnology in Russia*. 2017, vol. 12, no. 7-8. pp. 461-470.
5. Bubake U., Doppalapudi S., Kommineni N., Khan W. Liposomal formulation in clinical use: an updated review. *Pharmaceutics*. 2017. V.9, no. 2. pp. 12-26.
6. Allen T.M., Cullis P.R. Liposomal drug delivery systems: from concept to clinical application. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2013, vol. 65, no. 1. pp. 36-48.
7. Anchordoquy T.I., Barenholz Y., Boraschi D. et al. Mechanisms and barriers in cancer nanomedicine: addressing challenges, looking for solutions. *ACS Nano*. 2017, vol. 11, no. 1. pp. 12-18.
8. Stadnichenko A.V., Dudnichenko A.S., Krasnopolsky Yu.M. *Liposomal anticancer drugs*. Kharkiv: "Madrid", 2018. 256p.
9. Golombek S.K., May J.N., Theek B., et al. Tumor targeting via EPR: strategies to enhance patient responses. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2018, vol. 130. pp. 17-38.
10. Danhier F.J. To exploit the tumor microenvironment: Since the EPR effect fails in the clinic, what is the future of nanomedicine? *Journal of Control Release*. 2016, vol. 244. pp. 108-121.
11. Olusanya T.O.B., Ahmad R.R.H., Ibegbu D.M. et al. Liposomal drug delivery systems and anticancer drug. *Molecules*. 2018, vol. 23, no. 4. pp. 907-914.
12. Franco Y.L., Vaidya T.R., Ait-Oudhia S. Anticancer and cardioprotective effects of liposomal doxorubicin in the treatment of breast cancer. *Breast Cancer*. 2018, vol. 10, no. 2. pp. 131-141.
13. Dranov O.L., Dudnichenko A.S., Butenko K.A. et al. Liposomal forms of cytostatics - a new direction in cancer chemotherapy. *News of pharmacy*. 1994, vol. 3. pp. 88-92.
14. Dudnichenko A.S., Krasnopolsky Yu.M. Results of experimental studies of liposomal forms of anthracyclines and 5-fluorouracil. *Experimental oncology*. 1996, vol. 18, no. 2. pp. 125-129.
15. Krasnopolsky Yu.M., Dranov A.L., Stepanov A.E., Shvets V.I. Liposomal forms of cytostatics in oncology. *Bulletin of Russian Academy of Medical Sciences*. 1998, vol. 5. pp. 35-40.
16. Shalkov Yu.L., Dudnichenko A.S., Krasnopolsky Yu.M. Experience and prospects for the use of liposomal forms of anticancer drugs in clinical oncology. *Clinical Surgery*. 1995, vol. 5. pp. 21-23.
17. Dudnichenko O.S. Liposomal preparations and other modifiers for stage IV gastrointestinal cancer: Abstract of Dr. med.sci. dis., Kyiv, 1996. 32 p.
18. Ponomareva O.V., Kindzelsky L.P., Kulik G.I. Liposomal form of doxorubicin hydrochloride "Lipodox" in the treatment of lymphogranulomatosis and non-Hodgkin's lymphomas. *Medical Affairs*. 2001, vol. 1. pp. 112-117.
19. Ponomareva O.V., Kulik G.I., Bondaruk O.S. et al. Liposomal form of doxorubicin (Lipodox) in the treatment of patients with breast cancer. *Oncology*. 2004, vol. 6. pp. 211-214.
20. Дудниченко О.С., Бутенко К.А., Кrasнопольський Ю.М., Теміров Ю.П. Pat. Ukraine No. 14629. *Спосіб одержання ліпосомальної форми протипухлинного препарату*. 1997.
21. Dudnichenko A.S., Temirov Y.P., Shvets V.I., Krasnopolskiy Y.M. Pat. Ukraine No. 64591. *Method for obtaining liposomal form of antitumor antibiotic*. 2006.
22. Kulik G.I., Ponomareva O.V., Korol V.I., Che-hun V.F. Toxicity and anti-inflammatory activity of the liposomal dosage form of doxorubicin. *Oncology*. 2004. T. 6, no. 3. C. 207-210.
23. Anikusko M.F., Krasnopolsky Yu.M., Kulik G.I. et al. The use of liposomal forms for chemotherapy in patients with doxorubicin-resistant breast cancer. *Oncology*. 2007, vol. 9, no. 2. pp. 56-61.
24. Pivnyuk V.M., Timovska Y.O., Ponomareva O.V. et al. Use of liposomal forms of chemotherapeutics in patients with doxorubicin-resistant breast cancer. *Oncology*. 2007, vol. 9, no. 2. pp. 120-124.
25. Pivnyuk V.M., Ponomareva O.V., Yurchenko O.V. et al. Therapy of patients with malignant lymphomas using the liposomal form of doxorubicin: results of a 15-year follow-up. *Oncology*. 2013, vol. 15, no. 2. pp. 136-140.
26. Beletsky V.E., Dudnichenko A.S. Long-term results of treatment of solid tumors in children using free and liposomal doxorubicin. *Problems of uninterrupted medical training and science*. 2017, vol. 1. pp. 44-48.
27. Dudnichenko A.S., Goncharov V.I., Belozor N.V. et al. Modifying effect of liposomal doxorubicin on the effect of radiation therapy. *Materials of the 5th Congress of Oncologists and Radiologists of the CIS*. Tashkent, 2008. pp. 473-474.
28. Arantseva D.A., Vodovozova E.L. Anticancer drugs based on platinum and their liposomal forms in clinical trials. *Bioorganic chemistry*. 2018, vol. 44, no. 6. pp. 619-630.
29. Zahednezhad F., Zakeri-Milani P., Mojarrad J.S., Valizadeh H. The latest advances of Cisplatin liposomal formulations: essentials for preparation and analysis. *Expert opinion on drug delivery*. 2020, vol. 17, no. 4. pp. 523-541.
30. Liu V., Hu F., Zhao L. Effect of nano-platinum on proliferati and apoptosis of non-small cell lung cancer cells via P53 pathway. *Journal of nanoscience and nanotechnology*. 2021. V.21, no. 2. pp. 903-908.
31. Dudnichenko O.S., Temirov Y.P., Shvets V.I. et al. Pat. Ukraine No. 66633. *Method for obtaining liposomal form of platinum antitumor drug*. 2006.

32. Report on the creation and transfer of scientific and technical products entitled "Open study of the effectiveness and tolerability of the drug Lipoplat - lyophilized powder for preparation of solution for injection of 0.01 g in bottles of "Biolik" in comparison with Cisplatin, concentrate for infusion 0.01 g in vials manufactured by "Mili Healthcare" in patients with ovarian cancer, primary and recurrence of stage III-IV, clinical group II". Kavetsky Institute of Experimental Pathology, Oncology and Radiobiology, National Academy of Sciences of Ukraine, 2007. 22 p.
33. Kulik G.I., Chekhun V.F., Todor I.N. Liposomal preparations: a way to overcome drug resistance to cisplatin. *Oncology*. 2009, vol. 11, no. 1. pp. 76-80.
34. Xu B., Zeng M., Zang J. et al. Meta-analysis of clinical trials comparing the efficacy and safety of liposomal cisplatin versus conventional nonliposome cisplatin nonsmall cell lung cancer and squamous cell carcinoma of the head and neck. *Medicina*. 2018, vol. 97, no. 46. e13169.
35. Sarkar A. Novel platinum compounds and nanoparticles as anticancer agents. *Pharmaceutical patent analyst*. 2018, vol. 7, no. 1. pp. 33-46.
36. Yang C., Liu H., Fu Z.X. PEG-liposomal oxaliplatin induces apoptosis in human colorectal cancer via Fas/FasL and caspase-8. *Cell biology international*. 2012, vol. 36, no. 3. pp. 289-296.
37. Li Z., Hai Ying M. Preparation of oxaliplatin long circulating liposomes and their pharmacodynamics in mice. *Pharmaceutical Care and Research*. 2015, vol. 15, no. 1. pp. 27-30.
38. Shi M., Fortin D., Paquette B., Sanche L. Convection – enhancement delivery of Liposomal formulation of oxaliplatin show less toxicity than oxaliplatin eye and maintains a similar median survival time in E98 glioma-bearing rat model. *Investigational new drugs*. 2018, vol. 34, no. 3. pp. 269-276.
39. Stadnichenko O.V., Krasnopolsky Yu.M., Yarnikh T.G. Technological parameters for the production of liposomes with oxaliplatin. *Pharmaceutical Review*. 2018, vol. 1. pp. 57-62.
40. Stadnichenko O.V., Krasnopolsky Yu. M., Yarnikh T.G. et al. The Concept "Quality by Design" in development of liposomal cytostatics. *Research Journal of Pharmacy and Technology*. 2020. V.13, no. 2. pp. 674 – 678.
41. Стадніченко О.В., Краснопольський Ю.М., Ярних Т.Г. Пат. Україна No. 113456. Спосіб отримання ліпосомального лікарського засобу з оксалиплатином. 2017.
42. Shobolov D.L., Krasnopolsky Yu.M., Ulyanov A.M. et al. Eurasian patent No. 023757. *Method for obtaining the liposomal form of oxaliplatin*. 2016.
43. Krasnopolsky Yu.M., Dudnichenko A.S., Shvets V.I. *Pharmaceutical biotechnology: Bionanotechnology in pharmacy and medicine*. Kharkiv: NTU "KhPI", 2011. pp. 97-102.
44. Krasnopolsky Y.M., Dudnichenko A.S. Experimental study of liposomal docetaxel incorporation and stability. *Experimental Oncology*. 2017, vol. 39, no. 2. pp. 121-123.
45. Shobolov D.L., Krasnopolsky Yu.M., Ulyanov A.M. et al. Eurasian patent No. 022182. *Method for obtaining the liposomal form of docetaxel*. 2015.
46. Sedova S.V., Avdeev O.I., Balabanyan V.Yu. et al. Comparative experimental toxicological study of cytostatics from the group of taxanes and their nanoscale dosage forms. *Russian biotherapeutic journal*. 2013, vol. 4. pp. 33-37.
47. Stadnichenko A.V., Krasnopolsky Yu.M., Shvets V.I., Yarnikh T.G. Study of the stability of irinotecan using various methods of active loading of liposomes. *Scientific Journal ScienceRise: Pharmaceutical Science*. 2016, vol. 2(2). pp. 30-35.
48. Stadnichenko O.V., Krasnopolsky Y.M., Yarnikh T.G. Study of optimal extrusion parameters in creation liposome with irinotecan. *Pharmaceutical Journal*. 2016, vol. 2. C.77-82.
49. Stadnichenko A.V., Krasnopolsky Yu.M., Shvets V.I., Yarnikh T.G. Determination of the internal volume of liposomes with irinotecan. *Ukrainian Biopharmaceutical Journal*. 2016, vol. 46, no. 5. pp. 64-67.
50. Stadnichenko OV, Krasnopolsky YM, Yarnikh TG Study of the composition of the lipid membrane in the creation of liposomes with irinotecan. *Pharmaceutical Review*. 2017, vol. 1. pp. 22-26.
51. Stadnichenko O.V., Krasnopolsky Yu. M., Yarnikh T.G. The study of liophilization parameters in the liposomal irinotecan development. *Visnik Farmacii*. 2017, vol. 92, no. 4. pp. 45-49.
52. Shobolov D.L., Krasnopolsky Yu.M., Ulyanov A.M. et al. Eurasian patent No. 023179. *Method for obtaining the liposomal form of irinotecan*. 2016.
53. Huc I., Brovkovich V., Nanobash Vili J. et al. Bioflavonoides quercetin scavenges superoxide and increases nitric oxide concentration in ischemic-reperfusion injury: an experimental study. *The British journal of surgery*. 1998, vol. 85, no. 8. pp. 1080-1085.
54. Moibenko A.A., Maxyutina N.P., Parchomtnko A.N. Lipoxigenase and NO-synthase activities following acute myocardial infarction, new aspects of treatment. *III International congress of pathophysiology*. Lahti, Finland, 1998. pp. 9-10.
55. Sans S., Kesteloot H., Kromhout D. The burden of cardiovascular diseases mortality in Europe. Task Force of the European Society of Cardiology on Cardiovascular Mortality and Morbidity Statistics in Europe. *European heart journal*. 1997, vol. 18, no. 11. pp. 1231-1248.
56. Li X., Zhou N., Wang J. et al. Quercetin suppresses breast cancer stem cells (CL44+/CD24-) by inhibiting the P13K/Akt/mNOR-signaling pathway. *Life Sciences*. 2018, vol. 196, no. 1. pp. 56-62.
57. Baby B., Antony P., Vijayan R. Interactions of quercetin with receptor tyrosine Kinases associated with human lung carcinoma. *Natural product research*. 2018, vol. 34, no. 24. pp. 2928-2931.
58. Zverev Ya.F. Antitumor activity of flavonoids. *Bulletin of Siberian Medicine*. 2019, vol. 18, no. 2. pp. 181-194.
59. Vafadar A., Shabaninejad Z., Movahedpour A. et al. Quercetin and cancer: new insights into its therapeutic effects on ovarian cancer cells. *Cell and Bioscience*. 2020, vol. 10, 32.
60. Hashemzaei M., Far A.D., Yari A. et al. Anticancer and apoptosis inducing effects of quercetin in vitro and in vivo. *Oncology Report*. 2017, vol. 38, no. 2. pp. 819-828.
61. Liu Y., Gong W., Yang Z. et al. Quercetin induces protective autophagy and apoptosis through ER-stress via the p-STAT3/Dcl-2 axis in ovarian cancer. *Apoptosis*. 2017, vol. 22, no. 4. pp. 544-547.
62. Yang Y., Wang T., Chen D. et al. Quercetin preferentially induces apoptosis in KRAS-mutant colorectal cancer cell via JNK signaling pathways. *Cell biology international*. 2019, vol. 43, no. 2. pp. 117-124.
63. Gong C., Yang Z., Zhang L. et al. Quercetin suppresses DNA-double-strand break repair and enhances the radiosensitivity of human ovarian cancer cells via p53 dependent endoplasmic reticulum stress pathway. *OncoTargets and therapy*. 2018, vol. 11. pp. 17-27.
64. Hemati M., Haghirsadat F., Vazdian F. et al. Development and characterization of a novel cationic PEGylated noisome-encapsulated forms of doxorubicin, quercetin siRNA for the treatment of cancer dy using combination therapy. *Artificial*

- cells, nanomedicine, and biotechnology. 2019, vol. 47, no. 1. pp. 1295-1311.
65. Stefanov O.V., Grigorieva G.S., Soloviev O.I. et al. Pat. Ukraine No. 76393. *The method of obtaining liposomal agent containing quercetin*. 2006.
 66. Grigorieva G.S., Krasnopolsky Yu.M., Konakhovich N.F., Pasechnikova N.V. Pat. Ukraine No. 111762. *A method of obtaining a pharmacologically active liposomal agent containing quercetin*. 2016.
 67. Belik G.V., Grigorieva G.S., Gorban E.M., Derimedvid L.V. Peculiarities of the action of the liposomal form of quercetin on the model of doxorubicin cardiomyopathy. *Medicines*. 2004, vol. 5-6. pp. 60-63.
 68. El Aaraj Ahmad, Zupanets I.A., Shebeko S.K., Otrishko I.A. The effect of the combination of quercetin with a glucosubstitute derivative on the course of doxorubicin cardiomyopathy in rats. *Clinical pharmacy*. 2012, vol. 16, no. 3. pp. 24-27.
 69. Belik G.V., Drovovoz S.M., Grigorieva G.S. Pat. Ukraine No. 79900. *Method of correcting cardiotoxic action of doxorubicin by quercetin*. 2007.
 70. Хавич О.А. Expansion of indicators for the use of liposomal agents in tumor growth. *Pharmacology and drug toxicology*. 2016, vol. 3(49). pp. 99-103.
 71. Antipova S.V., Shepilov O.D., Ryabtseva O.D. Experience of using Lipoflavone to prevent the development of cardiac complications in patients with operable breast cancer treated with anthracyclines. *Problems of modern medicine, science and education*. 2009, vol. 2. pp. 44-46.
 72. Shchetinina T.A., Shepil A.V. Evaluation of the effectiveness of the use of Lipoflavone to prevent the development of cardiac complications in patients with operable breast cancer receiving anthracycline treatment. *Ukrainian Medical Almanac*. 2008, vol. 11, no. 5. pp. 207-208.
 73. Uzenkova N.E., Grigorieva G.S., Konakhovich N.F. et al. Experimental evaluation of the effectiveness of liposomal preparation for the prevention of mitigation of radiation complications. *Proceedings of the scientific-practical conference of the Society of Radiation Oncologists. Ukrainian Radiological Journal (Appendix)*. Poltava, 2019. pp. 57-58.
 74. Feng T., Wei Y., Lee R.J., et al. Liposomal curcumin and its application in cancer. *International journal of nanomedicine*. 2017. V.12. pp. 6027-6044.
 75. Pylypenko D.M., Gorbach T.V., Katsai O.G. et al. A study of oxidative stress markers when using the liposomal antioxidant complex. *Pharmakeftiki*. 2019, vol. 31, no. 1. pp. 40-47.
 76. Pylypenko D., Gorbach T., Krasnopolsky Yu. Study of antioxidant activity of liposomal forms of quercetin and curcumin ischemic heart disease. *BioTechnologia*. 2020, vol. 101, no. 4. pp. 273-282.
 77. Grigorieva G.S., Krasnopolsky Yu.M. Liposomes per se pharmacotherapeutic status. *Pharmacology and drug toxicology*. 2020, vol. 14, no. 4. pp. 264-271.
 78. Allen T. Ligand-targeted therapeutics in anticancer therapy. *Nature Reviews Cancer*. 2002, vol. 2, no. 10. pp. 750-763.
 79. Liechty W.B., Peppas N.A. Expert opinion: responsive polymer nanoparticles in cancer therapy. *European journal of pharmaceuticals and biopharmaceutics*. 2012, vol. 80, no. 2. pp. 241-246.
 80. Deshpande P.P., Biswas S., Torchilin V.P. Current trends in the use of liposomes for tumor targeting. *Nanomedicine*. 2013, vol. 8, no. 9. pp. 1509-1528.
 81. Alekseeva A.S. *Mechanisms of interaction with cells of antitumor liposomes with lipophilic prodrugs: candidate of chem. sci. dis.* Moscow, 2018. 105 p.
 82. Ke P.C., Lin S., Parak W.L. et al. A decade of the protein corona. *ACS Nano*. 2017, vol. 11, no. 12. pp. 11773-11776.
 83. Fleishher B., Lezeau S., Werkman C. et al. In vitro to clinical translation of combinatorial, effects of doxorubicin and abemaciclib in rb-positive triple negative breast cancer: a system-based pharmacokinetic pharmacodynamic modeling approach. *Breast Cancer*. 2021, vol. 19. pp. 87-105.
 84. Zheng J., Pan Y., Shi Q. et al. Paclitaxel liposome for injection (Lipusu) plus cisplatin versus gemcitabine plus cisplatin in the first-line treatment of locally advanced or metastatic lung squamous cell carcinoma: A multicenter, randomized, open-label, parallel controlled clinical study. *Cancer Communications*. 2022, vol. 42, no. 1. pp. 3-6.
 85. Zawilska P., Machowska M., Wisniewski K. et al. Novel pegylated liposomal formulation of docetaxel with 3-n-pentadecylphenol derivate for cancertherapy. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2021, vol. 163. 105838.

Надійшла (received)

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Краснопольський Юрій Михайлович (Краснопольский Юрий Михайлович, Krasnopolsky Yuriy) – доктор фармацевтичних наук, професор. Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедра біотехнології, біофізики та аналітичної хімії, м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0003-3469-5827. e-mail: yuriykrasnopolsky@gmail.com.

Пилипенко Дар'я Михайлівна (Пилипенко Дарья Михайловна, Pylypenko Daria) – PhD. Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», кафедра біотехнології, біофізики та аналітичної хімії, м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-4727-0476. e-mail: pdmforwork@gmail.com.

Григор'єва Ганна Савівна (Григорьева Анна Саввична, Grigoryeva Ganna) – доктор хімічних наук, професор. Державна установа «Інститут фармакології та токсикології НАМН України», м. Київ, Україна; ORCID: 0000-0001-6144-1924.

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

ПОРІВНЯННЯ ТЕМПЕРАТУРНИХ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ ЕНЕРГІЙ АКТИВАЦІЇ ДЛЯ ТЕЧІЇ ТА ДИФУЗІЇ У ЧИСТІЙ ВОДІ

Розглядаються проблеми розрахунків та природи сил міжмолекулярних взаємодій у рідинах, як їхньої енергії активації, у широкому інтервалі температур існування рідкої фази на прикладі чистої води. Головною методичною проблемою у стандартних розрахунках енергії активації є відсутність збереження числа молекул у системі під час зміни температури та тиску. Проблема вирішується записом співвідношення Ареніуса та розрахунком енергії активації через кінематичну в'язкість, для якої число молекул у системі зберігається. При розрахунках енергії активації для процесу дифузії запропоновано альтернативний метод розрахунку за даними про в'язкість даної рідини, яка визначається значно точніше, ніж дифузія. Проведено розрахунки величин енергій активації у чистой воді на лінії насичення для процесів течії та дифузії у області існування її рідкої фази – від точки плавлення до критичної температури. Отримано для них апроксимуючі формули, що містять ступеневі та експонентні вклади. Спостерігається гарна згода апроксимацій з розрахунками для температур від 0 °С до 230 °С. Показано, що різниця між енергіями активації процесів обумовлена відмінностями їх фізичних механізмів. Величина енергії активації для процесу дифузії більша за величиною і повільніше зменшується з нагріванням, ніж для процесу течії, оскільки для дифузії всі зв'язки молекул тривимірні та ізотропні у просторі. Процес течії зумовлено зовнішніми силами, що стимулюють розриви міжмолекулярних зв'язків між шарами течії рідини, і ці взаємодії стають квазидвумірними. В результаті енергія активації для процесу дифузії зменшується у бік критичної температури повільніше, як корінь другого ступеня, тоді як для течії – лінійно. Для обох енергій активації поблизу точки плавлення (0...90 °С) спостерігаються експонентні вклади. Вони зумовлені руйнуванням залишків кристалічної структури льоду у воді у вигляді водних кластерів. Для них і в рідкій фазі води зберігаються сильніші і стійкіші міжмолекулярні зв'язки молекул, що спостерігаються у замкнутих гексагональних кільцях структури води, та які експонентне руйнуються з нагрівом.

Ключові слова: течія, дифузія, енергія активації, температурні залежності, кінематична в'язкість, апроксимація, водні кластери

Н. Т. МАЛАФАЄВ, Е.А.ГАПОНОВА, Т.В. ШКОЛЬНИКОВА

СРАВНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ЭНЕРГИЙ АКТИВАЦИИ ДЛЯ ТЕЧЕНИЯ И ДИФФУЗИИ В ЧИСТОЙ ВОДЕ

Рассматриваются проблемы расчетов и природы сил межмолекулярных взаимодействий в жидкостях, как их энергии активации, в широком интервале температур существования жидкой фазы на примере чистой воды. Главной методической проблемой в стандартных расчетах энергии активации является отсутствие сохранения числа молекул в системе при изменениях температуры и давления. Проблема решается записью соотношения Арениуса и расчетом энергии активации через кинематическую вязкость, для которой число молекул в системе сохраняется. При расчетах энергии активации для процесса диффузии предложен альтернативный метод расчета по данным о вязкости данной жидкости, которая определяется значительно точнее, чем диффузия. Проведены расчеты величин энергий активации в чистой воде на линии насыщения для процессов течения и диффузии в области существования ее жидкой фазы – от точки плавления до критической температуры. Получены для них аппроксимирующие формулы, содержащие степенные и экспоненциальные вклады. Наблюдается хорошее согласие аппроксимаций с расчетами для температур от 0 °С до 230 °С. Показано, что различие между энергиями активации процессов обусловлено отличиями их физических механизмов. Величина энергии активации для процесса диффузии больше по величине и медленнее убывает с нагревом, чем для процесса течения, поскольку для диффузии все связи молекул трехмерные и изотропны в пространстве. Процесс течения обусловлен внешними силами, стимулирующими разрывы межмолекулярных связей между слоями течения жидкости, и эти взаимодействия становятся квазидвумерными. В результате энергия активации для процесса диффузии убывает к критической температуре более медленно, как корень второй степени, тогда как для течения – линейно. Для обеих энергий активации вблизи точки плавления (0...90 °С) наблюдаются экспоненциальные вклады. Они обусловлены разрушением остатков кристаллической структуры льда в воде в виде водных кластеров. Для них и в жидкой фазе воды сохраняются более сильные и устойчивые во времени межмолекулярные связи молекул, наблюдаемые в замкнутых гексагональных кольцах структуры воды, и которые экспоненциально разрушаются с ростом температуры.

Ключевые слова: течение, диффузия, энергия активации, температурные зависимости, кинематическая вязкость, аппроксимация, водные кластеры

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

COMPARISON OF TEMPERATURE DEPENDENCES OF ACTIVATION ENERGIES FOR FLOW AND DIFFUSION IN PURE WATER

The problems of calculations and the nature of intermolecular interactions forces in liquids, as their activation energies, in a wide range of temperatures of the existence of the liquid phase are considered by example of pure water. The main methodological problem in standard calculations of the activation energy is the lack of conservation of the number of molecules in the system where temperature and pressure changes. The problem is solved by writing down the Arrhenius correlation and calculating the activation energy through the kinematic viscosity, for which the number of molecules in the system is conserved. When calculating the activation energy for the diffusion process, an alternative calculation method is proposed. It's based on the viscosity of a given liquid, which is determined much more accurately than diffusion. The calculations of the activation energies in pure water are carried out on the saturation line for the processes of flow and diffusion in the region of existence of its liquid phase, from the melting point till the critical temperature. Approximating formulas containing power and exponential contributions are obtained for them. Good correlation of the approximations with the calculations for temperatures from 0 °C to 230 °C is observed. It is shown that the difference between the activation energies of the processes is due to the differences in their physical mechanisms. The activation energy for the diffusion process is larger and decreases more slowly with heating than for the flow process, since all the bonds of molecules for diffusion are three-dimensional and isotropic in space. The flow process is caused by external forces that stimulate the rupture of intermolecular bonds between the layers of the fluid flow, and these interactions become quasi-two-dimensional. As a result, the activation energy for the diffusion process decreases to the critical temperature more slowly, like a root of the second degree, while for a flow it decreases linearly. For both activation energies, exponential contributions are observed near the melting point (0 ... 90 °C). They are caused by the destruction of the remains of the crystal structure of ice in water in the form of water clusters. In the liquid phase of water, stronger and more stable in time intermolecular bonds of molecules, observed in closed hexagonal rings of water structure, which exponentially decay with increasing temperature, are retained for them.

Key words: flow, diffusion, activation energy, temperature dependence, kinematic viscosity, approximation, water clusters

© М. Т. Малафаєв, О. О. Гапонава, Т.В. Школьнікова, 2022

Вступ. Міжмолекулярні сили визначають рухливість молекул у рідині. Рухливість молекул визначається як плинність (в'язкість) для процесу їх течії та як дифузія молекул для процесів їх переміщення в інших випадках. Течія рідини під дією зовнішніх сил йде пошарово, рух молекул є колективізованим. Дифузія йде для кожної молекули окремо, тому слід чекати, що величини міжмолекулярних сил у цих процесах можуть бути різними.

Проблема визначення величин сил міжмолекулярних взаємодій у рідинах та розчинах залишається завжди актуальною для їхнього взаємного порівняння. Теоретично ці сили визначаються як енергія активації течії за температурною залежністю в'язкості із співвідношення Ареніуса – Ейрінга – Френкеля [1, 2]. Однак на практиці при цьому спостерігається чимало проблем. Під час розрахунків, особливо у широкому інтервалі температур, виникає головна методична проблема – відсутності збереження числа молекул під час змін температури і тиску. Оскільки енергія активації визначається диференціюванням, похибки розрахунку її величини значно зростають унаслідок похибок визначення вихідних величин в'язкості та температури.

Найбільш повно сили міжмолекулярних взаємодій у рідинах проявляються під час дифузії, коли відсутні зовнішні сили. Оскільки в багатьох хімічних процесах звичайно працює дифузія, визначення її енергії активації теж має великий практичний інтерес. На жаль, дифузія експериментально визначається для окремих температур та зі значною похибкою, що, мабуть, звичайно виключає її енергію активації з розгляду. Тому для підвищення точності її визначення бажано зіставити її з в'язкістю, що визначається із значно вищою точністю. Це дозволить більш точно визначити величину дифузії та порівняти її енергію активації з енергією активації для процесу течії.

Сили зв'язків молекул у воді. Вода є для нас найбільш важливою і дослідженою рідиною [3]. Для практично чистої та знегаженої води, що застосовується в теплоенергетиці, досить добре вивчені її теплофізичні властивості [4], які можна розглядати як "ідеальні", порівнюючи їх із реальною водою або її розчинами. Ці узгоджені міжнародні дані про властивості води [4] (похибка менше 0,1 % величини) дозволяють якнайточніше розрахувати та проаналізувати для неї величини її енергії міжмолекулярних взаємодій.

Молекули речовини в рідкій фазі знаходяться в конденсованому стані і число найближчих сусідів для них аналогічне їх твердій фазі до плавлення, хоча сили міжмолекулярних зв'язків ослаблені. Молекули здійснюють широкий спектр різних коливань поблизу тимчасових положень рівноваги. Вплив коливань атомів і молекул на їхню рухливість і фазовий стан речовин розглядається у теорії ефекту Яна-Телера [5]. У ній із хаосу всіх коливань виділяють ті колективізовані моди (типи) коливань, поява яких відповідає за переходи речовини у новий фазовий стан, який су-

проводжується зміною всіх сил міжмолекулярних взаємодій.

У роботі [6] показано, що найбільш важливими з мод коливань для води під час плавлення льоду і переходу його в рідкий стан є обертальні моди коливань молекул (лібраційні, «заморожені обертання» [3]). Вони призводять до появи в рідкій фазі води незатухаючих колективізованих обертальних коливань молекул, наявність яких зумовлює появу динамічно вигнутих водневих зв'язків. Якщо раніше [7] вважалося, що вигини водневих зв'язків у воді є випадковими, то в [6] показано, що це результат появи в ній нових колективізованих обертальних коливань молекул. У льоді ці моди коливань не є колективізованими – вони більш високочастотні і швидко загасають. Наявність великої кількості мод коливань молекул у воді (і відповідних ступенів свободи молекул), включаючи нові лібраційні, сприяє їх високій рухливості та аномально високій теплоємності води [3, 4, 6]. Наявність динамічних вигинів водневих зв'язків, зростання вигинів з нагріванням, веде до зближення сусідніх молекул, зростання густини води порівняно з льодом та появі максимуму густини води при 4 °С.

У фізичних процесах течії та дифузії, на відміну від хімічних, діють більш слабкі сили міжмолекулярних взаємодій, тому їх зменшення з нагрівом більш значне. Під час зміщення молекул у нові положення їм треба подолати потенціальні бар'єри, що утворені цими силами. У критичній точці рідини, коли молекули стають вільними, потенціальні бар'єри для руху молекул повинні зменшитися до нуля. Це відбувається як за рахунок росту теплової енергії молекул, так і за рахунок теплового розширення, яке веде до зменшення сил зв'язків. Значний вклад у це зменшення біля точки плавлення у воді відбувається унаслідок зростання вигинів водневих зв'язків. Зазначимо, що для енергій активації течії рідини або дифузії молекул не потрібно розривати всіх зв'язків молекул, і тому вона менша від повної енергії зв'язків молекул, що дорівнює теплоті пароутворення [6].

Значні похибки розрахунків, спостереження зростання енергії активації, а не його зменшення з нагріванням, призвели до того що, що енергія активації не вважається надійною, а лише якісною характеристикою рідини. Якщо похибки вимірів можна зменшити із допомогою математичної обробки, то методичні проблеми розрахунків необхідно обговорити. Було запропоновано ряд більш складніших моделей опису енергії активації в'язкості [8, 9]. Однак вони не дозволили вирішити проблему розрахунків цієї енергії, яка у різних рідинах також обумовлена взаємодіями різної фізичної природи та їх величинами. На жаль, панує думка, що енергія активації в рідинах одна (за в'язкістю), постійна і не залежить від температури [10, 11]. Тому назріла необхідність розгляду та вирішення наявних проблем з визначенням величин енергій активації та їх температурних залежностей для процесів течії та дифузії у рідинах на прикладі води, дані для якої найбільш точніші серед рідин [4].

Мета та завдання дослідження. Метою роботи є вирішення проблеми фізично несуперечливого розрахунку енергії активації для процесів течії рідини і дифузії її молекул та їх взаємне порівняння.

Для досягнення цієї мети були поставлені такі завдання:

– аналіз та вирішення методичних проблем з розрахунків енергії активації у рідинах на прикладі води;

– розрахунок енергій активації для процесів течії та дифузії у воді у всьому інтервалі температур існування її рідкої фази (на лінії насичення);

– порівняння енергій активації для процесів течії та дифузії, відмінностей та особливостей їх механізмів.

Основна частина. Розрахунок енергії активації для течії. Розчинені у рідині речовини можуть зміцнювати чи послаблювати її структуру, посилюючи чи послаблюючи середні енергії зв'язків між молекулами. Ці енергії пов'язують з величиною енергії активації E_a рідини (енергії розриву зв'язків молекули для переміщення її в сусідню вільну позицію). Величину середньої для даної рідини мольної енергії активації E_a в'язкої течії можна визначити з температурної залежності динамічної в'язкості рідини η , як активаційного процесу, із співвідношення Арреніуса – Ейрінга – Френкеля [1, 2]:

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

де T – абсолютна температура, R – універсальна (мольна) газова стала.

Однак дана формула спочатку має методичні проблеми: енергія активації в ній мольна, а динамічна в'язкість – об'ємна. Оскільки в'язкість пропорційна числу взаємодіючих молекул у системі, треба пам'ятати та враховувати, що у 1 м^3 їх кількість не постійна, а залежить як від температури, так і від тиску.

Хоча коефіцієнт A в (1) має різний вигляд у різних моделях, було показано, що він пропорційний густині ρ [1, 2]. Але тільки в [6] запропоноване формулу (1) переписати пропорційною кінематичної в'язкості $\nu = \eta / \rho$. Це узгоджується з фізичним змістом кінематичної в'язкості: з формули Пуазейля для процесу витікання рідини через капіляр випливає, що витікання одиниці її об'єму обернено пропорційно до динамічної в'язкості η , а одиниці маси – кінематичної ν . Таким чином, динамічна в'язкість описує в'язкість для молекул в об'ємі (1 м^3), а кінематична – в'язкість для 1 кг рідини, тобто для постійного числа молекул даного розчину. Це узгоджується за фізичним змістом, зі збереженням числа молекул в рідині у процесу течії та з її енергією активації E_a (мольної). Про непорозуміння цієї проблеми свідчить і те, що в довідкових таблицях, включаючи і міжнародні дані для води [4], найчастіше не наводяться окремо величини кінематичної в'язкості рідини і тому її треба розраховувати.

Таким чином, за умови збереження постійного числа молекул у рідині при змінах температури і тис-

ку в ній, для проведення розрахунків енергії активації течії необхідно проведення модифікації формули Арреніуса – Ейрінга – Френкеля (1), записавши її через кінематичну в'язкість [6]:

$$\nu = \eta / \rho = A' \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1,а)$$

Звідси розраховуємо середню ефективну енергію зв'язку (активації) молекул за формулою дискретного диференціювання для двох близьких абсолютних температур T_i та відповідних величин їх кінематичних в'язкостей ν_i (за умови $A' = A/\rho = \text{const}$):

$$E_a = R \frac{d \ln \nu}{d(1/T)} \approx R \frac{\ln \nu_2 - \ln \nu_1}{1/T_2 - 1/T_1} \quad (2)$$

Абсолютно правильно проводити розрахунок енергії активації за мольною в'язкістю $\eta_\mu = \mu \nu$ (де μ – молекулярна маса), коли кількість молекул розчину, що витікає, дорівнює числу Авогадро. Однак розрахунок енергії активації течії можна вести і за кінематичною в'язкістю (2), оскільки для двох температур T_i відношення величин їх в'язкостей – мольних та кінематичних: $\eta_{\mu 2} / \eta_{\mu 1} = \nu_2 / \nu_1$ співпадає.

Результати розрахунку величини енергії активації течії E_a за найбільш точними стандартними даними для в'язкості води на лінії насичення від точки плавлення до критичної [4] (крок температур $\Delta T = 10^\circ \text{C}$) представлені на рис. 1, крива 1 [6]. На даному графіку простежується досить лінійне зменшення енергії E_a в області $80 \dots 250^\circ \text{C}$ у бік критичної температури, а поблизу точки плавлення – наявність суттєвої експонентної добавки. Проведено апроксимацію енергії активації E_a у припущенні, що енергія активації лінійно прагне до нуля у критичній точці води $t_{кр} = 374^\circ \text{C}$, аналогічно поверхневому натягу в рідинах [4] та існує експонентна температурна добавка. Для інтервалу температур $0 \dots 200^\circ \text{C}$ отримана апроксимуюча залежність:

$$E_{ao}(\nu) = 15,36(1 - t/374) + 6,16 \exp(-t/25,4) \quad (3)$$

[кДж/моль],

де t – температура води [$^\circ \text{C}$]. Середньоквадратичне відхилення даної лінії апроксимації (3) від розрахункових точок на інтервалі температур до 200°C становить менше $0,6\%$ від розрахованих значень енергії активації E_a , що вказує на надійність отриманого результату.

Розрахунок енергії активації течії $E_a(\eta)$ за динамічною в'язкістю η веде до зростання її величини вище температури 250°C (Рис. 1, крива 3). Це пов'язано з тим, що кількість взаємодіючих молекул в заданому об'ємі, та пропорційні їм густина і динамічна в'язкість рідини, починають зменшуватися при наближенні до критичної температури. Це призводить до помилкового висновку про зростання енергії активації течії $E_a(\eta)$. Цей факт суперечить фізичним уявленням про зменшення середніх сил міжмолекулярних зв'язків до

нуля для критичної температури. Кінематична же в'язкість при цьому монотонно зменшується з нагріванням до постійної величини, а розрахована по ній енергія активації $E_a(v)$ – до малих значень. Слабка залежність енергія активації $E_a(\eta)$ в інтервалі температур 50...300 °С (Рис. 1, крива 3) сприяє помилковій думці, що енергія активації в рідинах не залежить від температури. Цьому може сприяти й похибка під час визначення в'язкості і температури у вимірах.

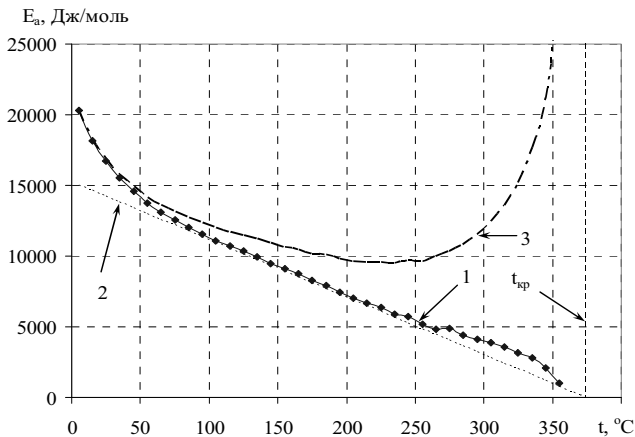


Рис. 1. Температурні залежності енергії активації течії води на лінії насичення: крива 1 – енергія активації $E_a(v)$, 2 – лінія апроксимації лінійним членом, 3 – енергія активації $E_a(\eta)$ за динамічною в'язкістю η .

У [6] вказувалося, що експонентний ("ентропійний") член в енергії активації (3), згідно з теорією ефекту Яна-Теллера (ЯТ) [5], є обумовленим руйнуванням залишків кристалічної гексагональної структури льоду, у вигляді водних кластерів. Найбільш сильні зв'язки у льоду мають кільця з шістьох молекул води зі структурою типу «крісло» у гексагональних шарах [3]. У рідкій фазі води поблизу точки плавлення ці замкнені гексагональні кільця з молекул також зберігають більш сильні зв'язки, ніж інші молекули, і утворюють більш стійкіші за часом існування комплекси – водні кластери [3, 12]. У процесі замерзання ці кластери будуть швидко зростати і тому, можна чекати, що вони є основою появи гексагональної, а не кубічної структури у льоду.

Альтернативний розрахунок енергії активації для дифузії. Для багатьох хімічних процесів їх активність залежить від величини коефіцієнта дифузії D молекул води. Для розрахунку енергії активації дифузії E_D та порівняння сил зв'язків у різних рідинах та розчинах треба застосувати формулу, що аналогічна співвідношенню Арреніуса – Ейринга – Френкеля для в'язкості [1, 2]:

$$D = A \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (1,6)$$

Але для підвищення точності визначення енергії активації дифузії E_D бажано зіставити дифузю з в'язкістю, яка визначається на один-два порядки точніше

та досліджена у значно більшому інтервалі температур. Такий альтернативний розрахунок енергії активації за даними в'язкості дозволить також визначити з кращою точністю величини середньої енергії зв'язків між молекулами води як їх енергію активації дифузії. Для визначення коефіцієнта дифузії використаємо зв'язок дифузії з в'язкістю в рідинах за формулою Стокса-Ейнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} = \frac{k}{6\pi r} \cdot \left(\frac{T}{\eta}\right) \quad (4)$$

де k – стала Больцмана, r – середній радіус (розмір) молекули.

Із співвідношення (4) бачимо, що температурна залежність для дифузії пропорційна температурі і обернено пропорційна в'язкості, тобто, відношенню T/η . В [3] зазначається, що величина добутку $D\eta/T$ для води залишається практично постійною в значному інтервалі температур, що узгоджується з цим висновком.

Однак, як і у формулах (1,а) і (2) для збереження постійного числа молекул у рідині під час змін тиску та температури в ній, також необхідно замість динамічної в'язкості використати кінематичну в'язкість ν . Однак для дифузії є й інші причини для цього. Коефіцієнт дифузії D згідно із законом Фіка представляє відношення потоку маси за секунду до градієнта концентрації. Оскільки розмірності концентрації та густини однакові, то наявність концентрації веде до компенсації впливу густини на перенос маси та коефіцієнт дифузії. В результаті маємо, що розмірності коефіцієнтів дифузії D та кінематичної в'язкості ν також є однаковими – $[m^2/s]$.

Для розрахунку енергії активації дифузії E_D використано температурну залежність зведеної кінематичної в'язкості (ν/T) для води на лінії насичення за даними [4]. За формулою (2) та залежністю (ν/T) , підставленої у неї замість в'язкості ν , було розраховано ефективну величину енергії активації дифузії E_D (рис.2, крива 1) [13].

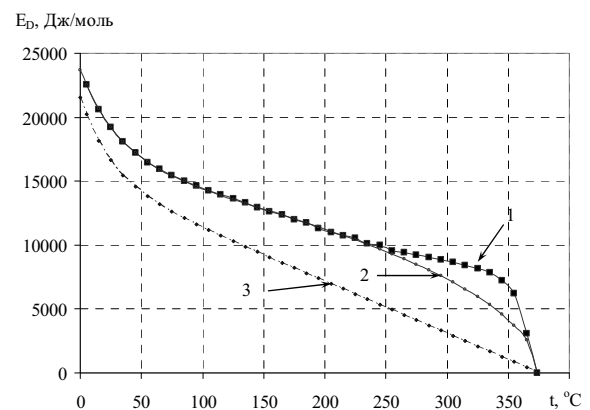


Рис 2. Температурні залежності енергії активації дифузії у воді на лінії насичення: крива 1 – розрахунок енергії активації $E_D(\nu/T)$, 2 – лінія апроксимації енергії активації для

дифузії (5), 3 – лінія апроксимації енергії активації для течії (3).

Бачимо, що так само, як і для енергії активації в'язкості, вище за точку плавлення спостерігається експонентний внесок, а загальна температурна залежність стала нелінійною і близька до кореня квадратного. Апроксимація даних розрахунку для того ж інтервалу температур 0...200 °C дала співвідношення [13]:

$$E_{D_0} (vT, t) = 16,50 (1 - t/374)^{0,5} + 7,20 \exp(-t/32,0) \quad [\text{кДж/моль}] \quad (5)$$

Величина похибки апроксимації між (5) та даними розрахунку по [4] у даному інтервалі температур апроксимації дає менше 0,3 % від величини E_D , що вдвічі менше, ніж спостерігалось для течії (3).

Розрахунок енергії активації дифузії $E_D (\eta/T)$ за динамічною в'язкістю η , аналогічно залежності $E_a (\eta)$ для течії (рис. 1, крива 3), також веде до швидкого зростання її величини вище 250 °C, що вказує на методичну помилку такого розрахунку. На кривій 3 рис. 2 наведено, для порівняння, лінія апроксимації енергії активації для процесу течії (3), яка завжди менша та швидше зменшується за величиною до нуля у критичній точці води.

Обговорення результатів. У таблиці 1 наведено величини змін параметрів апроксимації енергії активації дифузії (5) порівняно з енергією активації в'язкої течії (3) для параметрів апроксимації в загальному вигляді:

$$E_a = A(1 - t/t_{кр})^n + B \exp(-t/t_{ЯТ}). \quad (6)$$

Таблиця 1 – Відносна зміна (в %) величин параметрів апроксимації (6) енергії активації дифузії (5) порівняно з течією (3).

Параметр	A	$t_{кр}$	n	B	$t_{ЯТ}$	A+B
Зміна, %	7,2 %	0,0 %	50,0 %	16,8 %	26,3 %	10,0 %

Основна відмінність величин вкладів у (3) і (5) полягає у показнику n при основному ступеневому члені, що призводить до відносно повільнішого зменшення енергії активації дифузії з температурою, ніж для в'язкості (рис.2, криві 2 і 3). Зазначимо, що розрахунки за експериментальними даними мають хорошу згоду для обох апроксимацій (3) і (5) енергій активації. Це може свідчити про сталість величини коефіцієнта A' в модифікованій формулі (1,а) для даного інтервалу температур для течії і дифузії та про надійність отриманих результатів.

Найбільшу величину збільшення серед параметрів для дифузії має температура $t_{ЯТ}$ експонентного члена (на 26,3 %, табл. 1). Це збільшення свідчить про більшу силу та стабільність міжмолекулярних зв'язків молекул в водних кластерах, які у процесі течії постійно рвуться зовнішніми силами [1, 2]. При цьому течія рідини йде не тільки вимушено, а й по найслаб-

шим зв'язкам і шарам рідини, що виникають внаслідок як процесу течії, так і теплового руху молекул.

Експонентний член свідчить про наявність додаткової енергії зв'язку в водних кластерах. Даний член є відповідним за аномально швидке зменшення в'язкості у воді поблизу температури плавлення. Оскільки енергія активації усереднена за всіма молекулами, цей внесок для молекул у водних кластерах може бути ще більшим. Мала величина внеску вище 100 °C свідчить про термічне руйнування водних кластерів. Можна припустити, що у водних розчинах, де структура більш складніша і неупорядкована, внесок цього члена буде зменшуватися.

Слід зазначити, що вода, як особливий універсальний розчинник із підвищеною розчинністю різних речовин, застосовується в хімії та технології до температур 60–70 °C. Саме на цій межі внесок експонентного члена ще великий, хоча й зменшується майже на порядок. Тому можна вважати про важливість цього експонентного внеску для властивостей води як універсального розчинника. Ймовірно, що цей ефект зв'язаний як наявністю локальних зарядів її молекул, так і з спектром лібраційних коливань молекул у водних кластерах.

Розрахунки показують, що значний вплив на величину енергії активації у багатьох рідинах та у воді вище 230 °C надає не тільки їхня густина, а й їх стисливість і залежність в'язкості від тиску. Роль цих вкладів зростає як з нагріванням, так і з одночасним швидким зростанням при цьому тиску насичення. Це не дозволяє визначити їх енергію активації за формулою (2) з достатньою точністю. У воді стисливість найменша серед рідин і помітне зростання енергії активації, яка нам здається, спостерігається лише вище температури 230 °C (рис. 1–2, криві 1). Тому можна вважати, що надійний інтервал температур, у якому добре узгоджуються результати розрахунків енергії активації у воді та їх апроксимації (3) і (5), складає до 230 °C (до 0,6 $t_{кр}$).

Порівняємо температурні ходи енергій активації. Крива 1 на рис. 3 показує у скільки разів енергія активації для процесу дифузії більша за енергію активації течії за однакових температур для розрахованих точок цих енергій $\varepsilon = E_D / E_a$, а крива 2 – відношення апроксимацій (3) і (5) цих енергій $\varepsilon_0 = E_{D_0} / E_{a_0} = "(3)"/"(5)"$. Бачимо, що величина енергії активації дифузії зростає порівняно з течією – при 0 °C у 1,1 рази ($A+B$, табл. 1), а вище 270 °C – більше ніж у 2 рази (рис. 3). В інтервалі температур 120...345 °C для величин відношень цих енергій маємо $\varepsilon < \varepsilon_0$. Поблизу і вище 345 °C величина відношення енергій ε починає швидко зростати (рис. 3, крива 1) і відношення для цих параметрів вище 345 °C змінюється на протилежне: $\varepsilon > \varepsilon_0$.

Відмінність між рухом кривих 1 і 2 на рис. 3 можна пояснити так. Насправді при проведенні апроксимацій величину критичної температури води $t_{кр} = 374$ °C ми задали постійною. Це пов'язано з тим, що при проведенні апроксимації за умови мінімальної загальної похибки ми отримуємо, що для течії $t_{крV}^* > 374$ °C, а для дифузії $t_{крD}^* < 374$ °C. Зменшення величини температури $t_{крD}^*$ можна пояснити тим, що зі

зростанням температури та відповідного тиску насичення водневї зв'язки у водї будуть все більше викривлятися. Це веде до додаткового зменшення енергїї зв'язку для дифузїї, а для процесу апроксимацїї – до зменшення величини температури t_{kpD}^* .

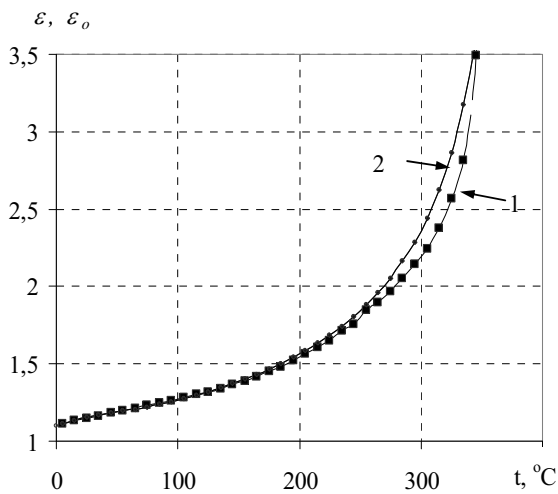


Рис 3. Температурні залежності відношень енергїї активацїї дифузїї та течїї на лїнії насичення води: крива 1 – відношення розрахункових енергїї активацїї $\varepsilon = E_D / E_a$, 2 – відношення їх апроксимацїї $\varepsilon_0 = E_{D_0} / E_{a_0}$.

Під час течїї напрями зв'язків молекул постійно змінюються, вони постійно рвуться та знов відновлюються. Розірвані зв'язки можуть потрапляти в порожнечї структури (у водї ці порожнини складають до 40...50 % об'єму – так лїд VII представляє двї вкладенї зі зміщенням структури льоду I_c). Це буде призводити до більшого зближення молекул під час течїї і, відповідно, до більш сильної взаємодїї молекул води. Розташування розірваних зв'язків у порожнечях структури є не вигідним, і вони прагнуть швидко переключення на новї молекули, сприяючи процесу течїї. Можна чекати, що це зближення молекул й призводитиме до зростання розрахункової енергїї активацїї течїї, а для апроксимацїї – до зростання величини критичної температури t_{kpV}^* .

Для температури вище 100 °C, коли вкладами експонентних членів у (3) і (5) можна знехтувати, отримуємо апроксимуючу формулу для відношення енергїї активацїї течїї та дифузїї ε_0 :

$$\varepsilon_0 = \frac{E_{D_0}}{E_{a_0}} \approx 1,072 \frac{\left(1 - \left(\frac{t}{t_{kpD}^*}\right)^{0.5}\right)}{1 - \left(\frac{t}{t_{kpV}^*}\right)}. \quad (7)$$

Зменшення відношення енергїї активацїї ε в інтервалї температур вище 120 °C порівняно з апроксимацїєю (7) для ε_0 на рис. 3, крива 2 пов'язане як із зменшенням температури t_{kpD}^* , так й із зростанням t_{kpV}^* . Але точність розрахунків енергїї активацїї вище 230 °C стає недостатньою для обговорення подальшого ходу цих кривих.

Розглянемо фізичну відмінність енергїї активацїї для процесів дифузїї та в'язкої течїї (рис. 2). Для

процесу дифузїї всі зв'язки у всіх напрямках простору ізотропні, однаково сильні і додатково не послаблюються. Течїя шарів рїдини йде вздовж площин течїї та зв'язки, що перпендикулярні до них, легко рвуться (локальний модуль зсуву завжди менший модуля пружності, тим більше, що середній модуль зсуву в рїдинах нульовїй). Порівняно мале зменшення енергїї активацїї в'язкої течїї щодо дифузїї поблизу 0 °C можна зв'язати із посиленням сил зв'язків усерединї шарів під час течїї, зокрема, з можливим вкладом від водних кластерів, що мають структуру подібну до льоду з більш міцними зв'язками, та з можливою орієнтацїєю їх площин у шарах площин течїї води.

Лїнійне зменшення енергїї активацїї в'язкої течїї до критичної температури свїдчить про те, що під час течїї шарів рїдини діючі сили в нїй за структурою ближче до сил поверхневого натягу, які теж лїнійно зменшуються до критичної температури [4]. Для поверхневого натягу відсутні зв'язки з одного боку поверхні рїдини, а для течїї спостерігаються постійні розриви зв'язків із двох сторін щодо площини течїї. Оскільки у процесї течїї число розривів зв'язків велике, можлива часткова передача пружної енергїї між молекулами при розривах і відновленнях зв'язків. Це, мабуть, може бути причиною зменшення до нуля модуля зсуву у рїдинах, зменшення релаксацїйних втрат енергїї зв'язків під час течїї, що не веде до додаткових втрат енергїї зв'язків молекул, але веде до зменшення середньої величини енергїї міжмолекулярних взаємодїї під час течїї порівняно з дифузїєю.

Для основного ступеневого температурного члена апроксимацїї енергїї активацїї для процесу дифузїї (5) маємо ступїнь $n = 0,5$. Тому напрошується його порівняння з температурним ходом теплоти пароутворення води. Однак для неї апроксимацїя температурної залежності дає меншу величину ступеня – $n_n \approx 1/3$, а для внутрїшньої теплоти пароутворення (без роботи розширення пари) – $n_{ne} \approx 0,4$. Тобто, енергїя активацїї дифузїї змінюється з температурою більш швидко. Дана відмінність ступеня у енергїї зв'язку між молекулами при дифузїї може бути пов'язана з тим, що до неї вносять вклади як трансляцїйні зсуви, так і обертальні. Під час переміщення молекули води в сусїдню позицїю вона повертається щодо початкового положення та сусїдів на кут близький до тетраедричного $\theta \approx 109,5^\circ$, що, видимо, потребує додаткової локальної обертальної енергїї. Під час випаровування молекул із зовнїшньої поверхні рїдини такої додаткової обертальної енергїї не потрібно. Сили зв'язків на поверхні рїдини будуть відносно слабкїшими, ніж в її об'ємі для процесу дифузїї та, відповідно, для них ступїнь буде більшою. Можливим внеском у ступїнь n може бути зміна розміру молекул r у формулї (4), яким ми знехтували. Але оцїнка його вкладу у ступїнь з температурного ходу густини ($n_c \approx 0,2$) для енергїї активацїї дифузїї мабуть не перевищує $\Delta n = n_c / 3 \approx 0,07$. Тому є можливим варіант, що $n_{ne} = n - \Delta n \approx 0,4$.

Постає питання: чому для теплоти пароутворення ми не бачимо експонентного внеску? Насправдї, з даних [4] він є, але досить малий (близько 0,5%).

Причиною цього, мабуть, є те, що молекули на межі зовнішньої поверхні води мають розірвані зв'язки з одного боку і тому мають більшу середню теплову енергію, а отже, і більш високу ефективну температуру, ніж молекули в об'ємі. Тому структура поверхні води більш сильно термічно хаотизована і на ній практично не залишається замкнених гексагональних кілець водних кластерів.

Показник ступеневого члена в (5) відповідає ступеню для параметра порядку ($n = 0,5$) феноменологічної теорії фазових переходів другого роду моделі Ландау [14]. Роль параметра порядку у даному випадку грає енергія міжмолекулярних взаємодій – енергія активації дифузії. Таким чином, поблизу критичної точки води поведінка сил зв'язків для дифузії добре узгоджується з теорією Ландау. Це може говорити як про можливість застосування теорії фазових переходів другого роду до фазового перетворення рідкої фази води в газоподібну в критичній точці, так і про її можливу застосовність до процесів дифузії у воді для високих температур.

Висновки. Аналіз проблеми розрахунків енергії активації у воді дозволяє зробити наступні висновки:

– під час розрахунків енергії активації у рідинах необхідно стежити за збереженням числа молекул (маси) у системі. Це веде до необхідності модифікації формули Ареніуса – Ейрінга – Френкеля та розрахунків енергії активації для процесів течії та дифузії за мольною або кінематичною в'язкістю, а не за динамічною;

– запропоновано альтернативну методику розрахунку енергії активації дифузії води за більш точними даними про її в'язкість. Розраховано температурні залежності величин енергії активації для процесів дифузії та течії на лінії насичення у воді, визначено параметри їх апроксимацій. Спостерігається добра згода розрахунків та апроксимацій енергії активації у воді до температури 230 °C (до $0,6 t_{кр}$);

– головною відмінністю процесів дифузії і течії становить те, що під час дифузії взаємодії молекул є об'ємними – тривимірними, тоді як під час течії постійно рвуться зв'язки між шарами рідини та взаємодії стають квазидвовимірними і тому більш слабкішими. Таким чином, сили міжмолекулярних взаємодій під час дифузії більші за величиною і зменшуються зі зростанням температури у бік критичної точки води повільніше – як корінь другого ступеня, тоді як під час течії – лінійно;

– наявність експонентних членів в енергіях активації свідчить про наявність та руйнування залишків кристалічної гексагональної структури льоду у вигляді водних кластерів, що зберігають більш сильніші міжмолекулярні зв'язки у замкнутих гексагональних кільцях навіть у рідкій фазі води (до 90 °C);

– застосування перемішування в хімічних процесах дозволяє не тільки збільшити ймовірність зустрічі молекул, а й зменшити при цьому величину енергії активації – з процесу дифузії на процес течії, причому з нагріванням виражає у енергії активації зростає.

Оскільки вода є аномальною рідиною, тому, мабуть, не всі ці висновки можна застосувати до інших

рідин. Вірогідно, що аномальність властивостей води значною мірою пов'язана з наявністю в спектру коливань її молекул високочастотних лібраційних мод.

Список літератури

1. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. *Теория абсолютных скоростей реакций*. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1948. 584 с.
2. Френкель Я. И. *Кинетическая теория жидкостей*. Л.: Изд-во АН СССР, 1959. 253 с.
3. Эйзенберг Д., Кауцман В. *Структура и свойства воды* – пер. с англ. Л.: Гидрометеоздат, 1975. 280 с.
4. Ривкин С. А., Александров А. А. *Теплофизические свойства воды и водяного пара*, 2–е изд., М.: Энергия, 1980. 422 с.
5. Берсукер И. Б. *Эффект Яна – Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии* – пер. с англ. М.: Наука, 1987. 344 с.
6. Малафаев Н. Т. О взаимодействиях и динамике молекул в чистой воде Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2011, Т. 52, №4/8. С. 48–58. – Режим доступу: <http://journals.uran.ua/ejet/article/view/1465/1363>.
7. Popl J.A. Proc. Roy. Soc. London, 1951, V. A 205, 163
8. Панченков Г. М. *Теория вязкости жидкостей* М.–Л., Гостехиздат, 1947, 158 с.
9. Фогельсон Р. П., Лихачев Е. Р. Температурные зависимости вязкости ЖТФ, 2001, 71, №8, с. 128–131.
10. Kholmansky A. Synergism of the dynamics of tetrahedral hydrogen bonds of liquid water Physics of Fluids 33,067120 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0052566>
11. В.В.Калінчик *Хімічна кінетика та масообмін*. Навчальний посібник, Одеса, ОНУ, 2017.
12. Воронцова, Ж. В., Малафаев М. Т. Кластери у воді Вісник НТУ «ХП», 36. наук. праць. Тематичний вип. «Нові рішення в сучасних технологіях». – Харків: НТУ «ХП», 2011. № 43. С. 3–7.
13. Малафаев М. Т. Розрахунок температурної залежності енергії активації самодифузії у воді Наука та виробництво, 36. наук. праць, ДВНЗ «ПДТУ» – Маріуполь, 2021, вип. 24, с. 252–260.
14. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц *Статистическая физика*, Ч. 1. М.: Физматлит, 2002. с. 508–528.

References (transliterated)

1. Glesston S., Leidler K. J., Eyring H. *The theory of rate processes*. McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, N. Y., 1941. 557 p.
2. Frenkel' YA. I. *Kineticheskaya teoriya zhidkostey* [Kinetic theory of liquids]. Izd-vo AN SSSR, 1959. 253 p.
3. Eisenberg, D., Kauzmann W. *The structure and properties of water*. Oxford University press, 2005. 308 p.
4. Rivkin S. A., Aleksandrov A. A. *Teplofizicheskiye svoystva vody i vodyanogo para* [Thermophysical properties of water and steam] 2–e izd., Moscow: Energiya, 1980. 422 p.
5. Bersuker I. *The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry*. New York: Plenum Press, 1984. 319 p.
6. Malafayev N. T. O vzaimodeystviyakh i dinamike molekul v chistoy vode [Interactions and dynamics of molecules in pure water] Vostochno-yevropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy. 2011, V. 52, №4/8. pp. 48–58. Access mode: <http://journals.uran.ua/ejet/article/view/1465/1363>.

7. Popl J. A. Proc. Roy. Soc. London, 1951, V. A 205, 163 p.
8. Panchenkov G. M. *Teoriya vyazkosti zhidkostey* [The theory of the viscosity of liquids] Moscow, Gostekhizdat, 1947, 158 p.
9. Fogelson RP, Likhachev ER Temperature dependences of viscosity ZhTF, 2001, 71, No. 8, p. 128-131.
10. Kholmansky A. Synergism of the dynamics of tetrahedral hydrogen bonds of liquid water Physics of Fluids 33,067120 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0052566>.
11. V.V.Kalinchyk *Khimichna kinetyka ta masoobmin*. Navchal'nyy posibnyk, Odesa, ONU, 2017.
12. Vorontsova, Zh. V., Malafayev M. T. Klastery u vodi [Clusters in water] Visnyk NTU «KHPi», Zb. nauk. prats'. Tematychnyy vyp. «Novi rishennya v suchasnykh tekhnolohiyakh». Kharkiv: NTU «KHPi» 2011, № 43. pp. 3–7.
13. Malafayev M. T. Rozrakhunok temperaturnoyi zalezhnosti enerhiyi aktyvatsiyi samodifuziyi u vodi [Calculation of the temperature dependence of the activation energy of self-diffusion in water] Nauka ta vyrobnytstvo, Zb. nauk. prats', DVNZ «PDTU», Mariupol, 2021, vyp. 24, pp. 252–260.
14. Landau L. D. , Lyfshyts E. M. *Statystycheskaya fizyka* [Statistical physics], Ch. 1, Moscow: Fyzmatlyt, 2002. pp.508-528.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Малафаяв Микола Тимофійович (Малафаяв Николай Тимофеевич, Malafayev Nikolay Timofeevich) – кандидат фізико-математичних наук – доцент кафедри енергетики і фізики, Харківський державний університет харчування та торгівлі – м. Харків – Україна – Телефон: (050) 967-03-94 – ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1829-089X> – e-mail: mnt949@gmail.com

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

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

НАБІЛЬ АБДЕЛЬ САТЕР А. Б. ГРИГОРОВ**ДИЕЛЕКТРОМЕТРИЧНИЙ КОНТРОЛЬ СТУПЕНЯ ПІДГОТОВЛЕННІСТІ НАФТОВОЇ СИРОВИНИ**

В статті розглянуто можливість змінення сукупності показників якості, які сьогодні використовують для визначення ступеня підготовленості нафтової сировини (нафти або газового конденсату на інтегральний показник відносної діелектричної проникності (ϵ), що характеризує електричні властивості нафтової сировини та продуктів її переробки. Використання цього показника дозволить здійснювати оперативний контроль за роботою установок підготовки нафтової сировини, які мають ключове значення в ланцюзі технологічних операцій, спрямованих на отримання товарних нафтопродуктів.

Експериментально встановлено, що на збільшення величини показника (ϵ) істотно впливає наявність в нафтовій сировині пластової води, з розчиненими в ній хлористими солями та напівпровідні механічні домішки, що представлені часточками Fe_2O_3 – продуктами корозії технологічного обладнання. І навпаки, наявність в нафтовій сировині діелектричних механічних домішок породи (SiO_2) сприяє зниженню величини показника (ϵ). А це, у свою чергу, необхідно враховувати під час встановлення сумарного впливу забруднюючих домішок на показник (ϵ) нафтової сировини.

Реалізація запропонованого підходу спирається на використання двохсекційних смісних датчиків, які монтуються на трубопроводі з основним матеріальним потоком установки – знесоленою та зневодненою нафтовою сировиною, за допомогою відвідних патрубків та муфтових з'єднань.

На підставі проведених лабораторних досліджень з використанням модельних середовищ, було отримано рівняння множинної лінійної регресії, за якими, в залежності від вмісту мінералізованої води та механічних домішок (напівпровідникової та діелектричної природи) в нафті або газовому конденсаті, розраховується величина показника (ϵ) з середньою похибкою A на рівні 1,39 % і 2,06 %, відповідно.

Ключові слова: нафта, газовий конденсат, ступінь підготовленості, вода, механічні домішки, діелектрична проникність, оперативний контроль, датчик

НАБІЛЬ АБДЕЛЬ САТЕР А.Б. ГРИГОРОВ**ДИЕЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ СТЕПЕНИ ПОДГОТОВЛЕННОСТИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ**

В статье рассмотрена возможность замены совокупности показателей качества, используемых сегодня для определения степени подготовленности нефтяного сырья (нефти или газового конденсата) на интегральный показатель относительной диэлектрической проницаемости (ϵ), характеризующий электрические свойства нефтяного сырья и продуктов его переработки. Использование этого показателя позволит осуществлять оперативный контроль за работой установок подготовки нефтяного сырья, имеющих ключевое значение в цепи технологических операций, направленных на получение товарных нефтепродуктов.

Экспериментально установлено, что на увеличение величины показателя (ϵ) оказывает существенное влияние наличие в нефтяном сырье пластовой воды, с растворенными в ней хлористыми солями и механические примеси, представленные полупроводниковыми частичками Fe_2O_3 – продуктами коррозии технологического оборудования. И напротив, наличие в нефтяном сырье диэлектрических механических примесей породы (SiO_2) способствует понижению величины показателя (ϵ). А это, в свою очередь, необходимо учитывать при установлении суммарного воздействия загрязняющих примесей на показатель (ϵ) нефтяного сырья.

Реализация предлагаемого подхода опирается на использование двухсекционных емкостных датчиков, которые монтируются на трубопроводе с основным материальным потоком установки – обессоленным и обезвоженным нефтяным сырьем с помощью отводных патрубков и муфтовых соединений.

На основании проведенных лабораторных исследований с использованием модельных сред, были получены уравнения множественной линейной регрессии, по которым, в зависимости от содержания минерализованной воды и механических примесей (полупроводниковой и диэлектрической природы) в нефти или газовом конденсате, рассчитывается величина показателя (ϵ) с средней ошибкой A на уровне 1,39% и 2,06% соответственно.

Ключевые слова: нефть, газовый конденсат, степень подготовленности, вода, механические примеси, диэлектрическая проницаемость, оперативный контроль, датчик

NABIL ABDEL SATER ANDRIY BORYSOVYCH GRIGOROV**DIELECTROMETRIC CONTROL OF THE DEGREE OF PREPAREDNESS CRUDE OIL**

The article considers the possibility of changing the set of quality indicators that are currently used to determine the degree of readiness of crude oil (oil or gas condensate for the integrated relative dielectric constant) (ϵ), which characterizes the electrical properties of crude oil and refined products. Control over the operation of crude oil treatment plants, which are of key importance in the chain of technological operations aimed at obtaining marketable petroleum products.

It has been experimentally established that the increase in the value of (ϵ) is significantly influenced by the presence of formation water in the crude oil, with dissolved chloride salts and semiconductor mechanical impurities, represented by Fe_2O_3 particles - corrosion products of process equipment. Conversely, the presence of dielectric mechanical impurities in the crude oil (SiO_2) reduces the value of the indicator (ϵ). This, in turn, must be taken into account when establishing the total impact of pollutants on the indicator (ϵ) of crude oil.

The implementation of the proposed approach is based on the use of two-section capacitive sensors, which are installed on the pipeline with the main material flow of the installation - desalinated and dehydrated crude oil, using outlets and couplings.

Based on laboratory studies using model media, a multiple linear regression equation was obtained, which, depending on the content of mineralized water and mechanical impurities (semiconductor and dielectric nature) in oil or gas condensate, calculates the value (ϵ) with the average slope at the level of 1.39% and 2.06%, respectively.

Keywords: oil, gas condensate, degree of readiness, water, mechanical impurities, dielectric constant, operational control, sensor

© Набіль Абдель Сатер, А. Б. Григоров, 2022

Вступ

Стадія підготовки нафтової сировини до переробки є першою і ключовою стадією ланцюга технологічних операцій, спрямованих на отримання товарних нафтопродуктів. Вона впливає на складність і тривалість технологічних операцій, пов'язаних з переробкою нафтової сировини, з забезпеченням надійної експлуатації технологічного обладнання, а також на якість отриманих нафтопродуктів. Таким чином, роботи, що пов'язані з підвищенням ступеня підготовленості нафтової сировини до переробки та оперативним його моніторингом відрізняються своєю актуальністю.

Постановка проблеми

На сьогоднішній день, в Україні діє міжнародний стандарт [1], за яким нафта за ступенем своєї підготовленості поділяється на 3 групи: I, II та III. Цей поділ відбувається за значенням показників вмісту води ($X_{\text{вод.}}$, %), хлористих солей ($X_{\text{хл.с.}}$, %) та механічних домішок ($X_{\text{м.д.}}$, %). Значення цих показників отримують за результатами лабораторного дослідження спеціально відібраних з діючої установки проб нафтової сировини. При цьому, ці дослідження потребують наявності спеціального лабораторного обладнання, хімічних реактивів, штату кваліфікованого персоналу та характеризуються значними витратами часу (понад

3 годин) на свою реалізацію [2-4]. Пошук альтернативного показника, використання якого дозволило позбавитися усіх перерахованих недоліків на даний час, залишається відкритим питанням.

Аналіз останніх джерел

Показник, який адекватно характеризував би ступінь підготовленості нафтової сировини, на нашу думку, слід вибирати з огляду на її природу, тобто у відповідності до її електричних властивостей. Відомо, що нафта та продукти її технологічної переробки відносяться до класу неполярних діелектриків, а основною характеристикою їх електричних властивостей є відносна діелектрична проникність (ϵ) [5, 6]. Саме тому, останнім часом, на базі цього показника для визначення якості нафти та продуктів її переробки розроблено ряд методів [7-13].

Метою роботи є: дослідження можливості використання показника (ϵ) для моніторингу ступеня підготовленості нафтової сировини в умовах нафтопереробного заводу (НПЗ).

Виклад основного матеріалу

Дослідження впливу різних видів забруднюючих домішок на величину показника (ϵ) встановлювалося нами в лабораторних умовах з використанням модельних середовищ (див. рис. 1).

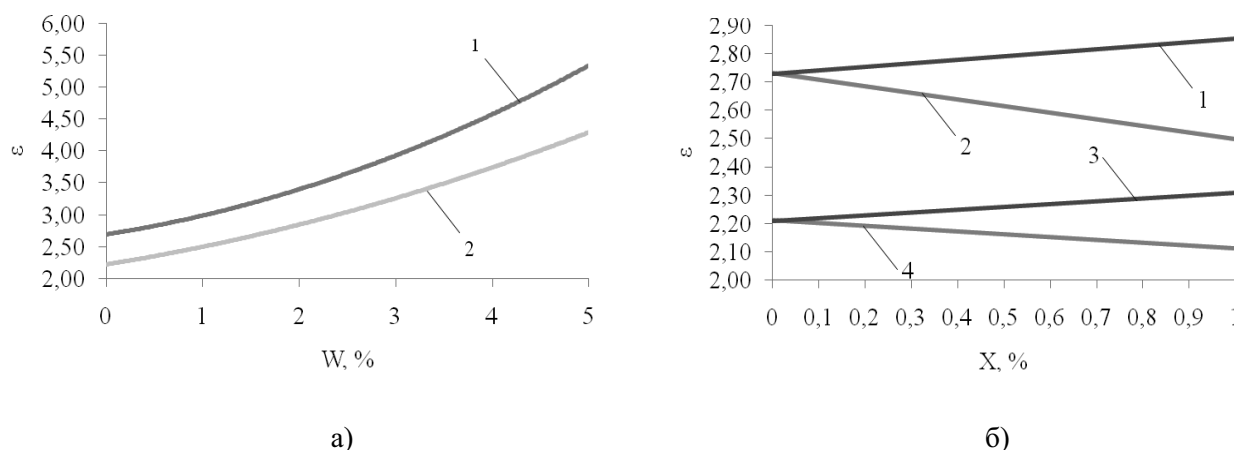


Рис. 1. Залежність величини показника (ϵ) від вмісту (W , % та X , %) забруднюючих домішок:

а) вода: 1- нафта, 2 – газовий конденсат, б) механічні домішки: 1- нафта + Fe_2O_3 , 2 – нафта + SiO_2 , 3 – газовий конденсат + Fe_2O_3 , 4 – газовий конденсат + SiO_2

Одні середовища представляли собою емульсії, що склалися з нафти або газового конденсату з диспергованої в них води. Інші проби – це суспензії, що представлені нафтою або газовим конденсатом з диспергованими в їх об'ємі механічними домішками: часточками Fe_2O_3 і SiO_2 . Диспергація домішок в нафті і газовому конденсаті відбувалася за допомогою ультразвукового диспергатора марки УЗД-22/44 протягом 60 хв. при частоті 44 кГц.

Аналізуючи залежності, наведені на рис. 1, зрозуміло, що на збільшення величини показника (ϵ) нафти або газового конденсату в більшому ступені впливає вміст води, в меншому Fe_2O_3 – продукт корозії технологічного обладнання, який відноситься до класу напів-

провідників [14]. Така механічна домішка як часточки породини, представлені часточками SiO_2 , є діелектриком [15] та сприяє поліпшенню діелектричних властивостей середовища, у якому знаходиться. Деяко нижчі значення величини показника (ϵ) для проб з газовим конденсатом в порівнянні з пробами нафти пояснюються меншим значенням в'язкості системи, яка сприяє більш швидкому осадженню забруднюючих домішок і їх виводу з об'єму проби, яка досліджується.

Розраховані рівняння регресії, що описують експериментально отримані залежності показника (ϵ) від вмісту різних видів забруднюючих домішок, представлені в табл. 1.

Таблиця 1 – Рівняння регресії для отриманих залежностей

№ п/п	Склад суміші	Рівняння регресії для отриманих залежностей при $p=0,95$	R^2
1	Нафта + вода	$\varepsilon = 0,0584 \times W^2 + 0,2372 \times W + 2,6918$	0,9974
2	Газовий конденсат + вода	$\varepsilon = 0,0339 \times W^2 + 0,2446 \times W + 2,2207$	0,9948
3	Нафта + Fe_2O_3	$\varepsilon = 0,1241 \times X + 2,7279$	0,9931
4	Газовий конденсат + Fe_2O_3	$\varepsilon = 0,0983 \times X + 2,2089$	0,9527
5	Нафта + SiO_2	$\varepsilon = -0,2328 \times X + 2,7324$	0,9545
6	Газовий конденсат + SiO_2	$\varepsilon = -0,1 \times X + 2,212$	0,9864

Використання показника (ε) для моніторингу ступеня підготовленості нафтової сировини передбачає використання датчиків ємнісного типу, схема монтування яких представлена на рис. 2, а.

Для підвищення точності вимірювання показника (ε) необхідно запобігати утворенню турбулентного режиму руху ($Re > 2300$) нафтової сировини крізь датчик (5). Для цього датчик (5) монтується на відвід-

ному патрубку (3), на якому розташована запірна арматура – вентилі (2), за допомогою яких регулюється швидкість потоку нафтової сировини крізь датчик. Власне датчик (5) закріплений на відвідному патрубку (3) за допомогою фланцевих з'єднань (4). Перенаправлення потоку нафтової сировини з основного трубопроводу (1) здійснюється за допомогою засувки (6).

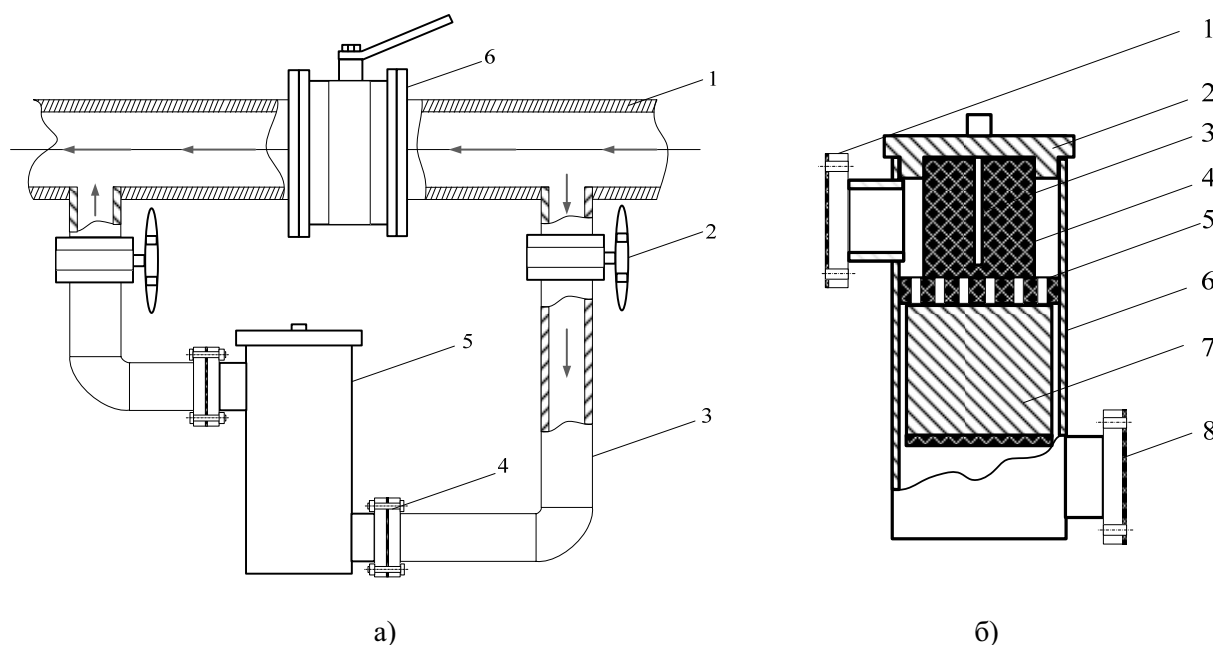


Рис. 2. Схема монтування (а) та конструкція ємнісного датчика (б): а) 1- трубопровід, 2 – вентиль, 3 – відвідний патрубок, 4 – фланцеве з'єднання, 5 – датчик; б) 1– вихідний патрубок, 2 – кришка, 3 – термопара, 4 – ізоляційна муфта, 5 – перфорована діафрагма, 6 – корпус (зовнішній електрод), 7 – внутрішній (вимірювальний) електрод, 8 – вхідний патрубок

Для вимірювання показника (ε) в потоці нафтової сировини використовується двохсекційний ємнісний датчик спеціальної конструкції (див. рис. 2, б). Підготовлена нафтова сировина заходить до вхідного патрубка (8) та поступає до вимірювальної секції датчика. В цій секції розташовано два електрода – зовнішній електрод (6), що представлений металевим корпусом датчика, та внутрішнім – вимірювальним електродом (7), який має циліндричну форму. Сировина заповнює міжелектродний простір (відстань між електродами повинна бути не менше ніж 2 мм) та поступає крізь перфоровану діафрагму (5) до другої секції датчика. В цій секції датчика розташована термопара (3) для вимірювання температури рідини та ізоляцій-

на муфта (4) для ізоляції кріплення електроду (7) до кришки (2). Дана секція відокремлена від вимірювальної секції перфорованою діафрагмою (5), що зроблено з метою підвищення точності вимірювання. Це відбувається за рахунок мінімізації впливу на електричне поле, що встановлюється між вимірювальним і зовнішнім електродом, побічних електричних явищ, які можуть виникати при використанні термопари (3), або між кріпленням вимірювального електроду і корпусом датчика – зовнішнім електродом. Після цього рідина надходить до вихідного патрубка (1) і далі до трубопроводу на змішування з основним потоком нафтової сировини. Для зручності використання та проведення профілактичного обслуговування і ремон-

тів датчик має розбірну конструкцію, а його корпус, з метою запобігання корозії, виконано з нержавіючої сталі марки AISI 309. У якості ізоляційного матеріалу у конструкції датчика використовується фторопласт «30».

Враховуючи той факт, що величина параметру (ϵ) залежить від температури вимірювання [16], то при її відхиленні від стандартного значення (це значення встановлюється окремо для кожного матеріаль-

ного потоку виключно у відповідності до температурного режиму технологічного процесу) відбувається корекція величини (ϵ) за температурою.

На практиці, з метою моніторингу ступеня підготовленості нафтової сировини можна використовувати рівняння множинної лінійної регресії (див. табл. 2), які отримані на базі проведених експериментальних досліджень з використанням модельних середовищ.

Таблиця 2 – Рівняння множинної лінійної регресії

№ п/п	Найменування середовища	Рівняння множинної регресії для прогнозування показника (ϵ) при $p=0,95$	R^2	RS	A, %
1	Нафта	$\epsilon = 2,73 - 0,3497 \times W(H_2O) - 0,7857 \times X(Fe_2O_3) + 5,6086 \times X(SiO_2)$	0,9954	2,869	1,39
2	Газовий конденсат	$\epsilon = 2,18 + 0,012 \times W(H_2O) + 0,1 \times X(Fe_2O_3) + 2,06 \times X(SiO_2)$	0,9878	2,931	2,06

Отримані рівняння враховують сумісний вплив на значення величини (ϵ) нафтової сировини таких шкідливих домішок, як вода та механічні домішки, що представлені діелектриками та напівпровідниками. Вплив хлористих солей в цьому рівнянні, з огляду на їх повну розчинність в воді, враховується в величині (W , %). Отримані рівняння дозволяють адекватно, з середньою похибкою A (1,39 % і 2,06 %), визначити величину показника (ϵ), про що свідчать високі значення коефіцієнту детермінації R^2 (0,9878 і 0,9954).

Висновки

Проведені експериментальні дослідження показали принципову можливість використання показника (ϵ) для визначення ступеня підготовленості нафтової сировини до технологічної переробки. Встановлено, що зі збільшенням вмісту забруднюючих домішок (води і механічних домішок, представлених напівпровідниками) відбувається збільшення величини показника (ϵ), а збільшення вмісту механічних домішок, представлених діелектриками, призводить до зменшення цього ефекту.

Запропоновано конструкцію двохсекційного датчику для вимірювання величини (ϵ) та схему його монтування на відвідних патрубках, використовуючи муфтові з'єднання. Дана конструкція датчику дозволяє отримувати стабільний результат вимірювання показника (ϵ) нафтової сировини в потоці.

Застосувавши методи статистичного аналізу до експериментальних даних, було отримано рівняння множинної лінійної регресії, які дозволяють з середньою похибкою A (1,39 % і 2,06 %) визначити величину показника (ϵ) та можуть використовуватися у системі моніторингу роботи установок підготовки нафтової сировини до технологічної переробки.

Список літератури

- ГОСТ 31378-2009. МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ. НЕФТЬ. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2012. Дата введения 01.01.2013. – 8с.
- ASTM D6470-99(2015). Standard Test Method for Salt in Crude Oils (Potentiometric Method). ASTM International, 2020. Publication Date: May 1, 2020. – 6p.
- ASTM D4006-81 (Reapproved 2000). Standard Test Method for Water in Crude Oil by Distillation. An American

National Standard, 2000. – 10p.

4. ГОСТ 31378-2009. МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ. НЕФТЬ, НЕФТЕПРОДУКТЫ И ПРИСАДКИ. Метод определения механических примесей. – М.: Стандартинформ, 2007. Дата введения 01.01.2007. – 5с.

5. Heléne Vralstad. Dielectric Properties of Crude Oil Components / Heléne Vralstad, Oyvind Spets, Cédric Lesaint, Lars Lundgaard, Johan Sjöblom // Energy Fuels. - 2009. - № 23(11). – P. 5596–5602.

6. Jose Oliverio Alvarez. Dielectric Properties of Aromatic Components of Crude Oil / Jose Oliverio Alvarez // Energy & Fuels. – 2020. - № 34 (1). – P. 270-277.

7. Akinnifesi J.O. Dielectric characterization of crude oil extracts obtained from different oil fields in Nigeria, intended for utility exploitation in electrical power transformers / J.O. Akinnifesi, F.M. Adebisi, K.F. Olafisan // Ife Journal of Science. – 2016. - Vol. 18. - №. 3. P. 605-611.

8. Mingfang Wu. The oil product moisture meter based on the electromagnetic resonance / Wu Mingfang, Tang Dedong // J Instrument Technique and Sensor. – 2008. - №4. – p. 16-18.

9. Guan L. Determination of octane numbers for clean gasoline using dielectric spectroscopy / L. Guan, X.L. Feng, Z.C. Li, G.M. Lin // Fuel. – 2009. – №88(8). – p. 1453-1459.

10. Sifeddine Abdi. The Correlation of Transformer Oil Electrical Properties with Water Content Using a Regression Approach / Sifeddine Abdi, Nouredine Harid, Leila Safeddine, Ahmed Boubakeur, Abderrahmane (Manu) Haddad // Energies. – 2021. – №14. – 2089. <https://doi.org/10.3390/en14082089>

11. Guan L. Determination of octane numbers for clean gasoline using dielectric spectroscopy / L. Guan, X.L. Feng, Z.C. Li, G.M. Lin // Fuel. – 2009. – № 88(8). – P. 1453-1459.

12. Hunter Woodward W. H. Method for Estimating Oil Viscosity via Dielectric Spectroscopy / W. H. Hunter Woodward, Hagar Zohar, Robbyn Prange, Rakesh Srivastava, David Brennan, Suraj Deshmukh, and Jeff Mitchell // Energy & Fuels. – 2014. - № 28 (9). – P. 5707-5713.

13. Kshetri Safal. Development of dielectric spectroscopic sensor for contaminant detection in a hydraulic fluid and a compressed air stream / Safal Kshetri. - Iowa State University. Ames, Iowa, 2015. – 84p.

14. Flaka D. Electronic structure and surface properties of nonstoichiometric Fe_2O_3-x (I and U) and its application in gas Sensing / D. Flaka, A. Braumb, B.S. Munc, M. Döbelie, T. Grauleb, M. Rekasa // Procedia Engineering. – 2012. - № 47. – P. 257 – 260.

15. Kousik Dutta. Electrical conductivity and dielectric properties of SiO_2 nanoparticles dispersed in conducting polymer matrix / Kousik Dutta, S. K. De // Journal of Nanoparticle Research. – 2007. – № 9. – P. 631–638.

16. S. Rubalya Valentina. Modelling, characterization and quality analysis of heated oil using electric moment and chemical properties / S. Rubalya Valentina, S. Uma, B.G. Jeya Prakash, D. R. Phebee Angeline, A. Alfred Maxwell, R. Aravindhhan // *J Food Sci Technol.* – 2019. - №56(2). – P. 571–579.

References (transliterated)

1. GOST 31378-2009. MEZHGOSUDARSTVENNIY STANDAR. NEFT'. Obshchiye tekhnicheskiye usloviya. – M.: Standartinform, 2012. Data vvedeniya 01.01.2013. – 8s.2. ASTM D6470-99(2015). Standard Test Method for Salt in Crude Oils (Potentiometric Method). ASTM International, 2020. Publication Date: May 1, 2020. – 6p.

3. ASTM D4006-81 (Reapproved 2000). Standard Test Method for Water in Crude Oil by Distillation. An American National Standard, 2000. – 10p.

4. GOST 31378-2009. MEZHGOSUDARSTVENNIY STANDAR. NEFT', NEFTEPRODUKTY I PRISADKI. Metod opredeleniya mekhanicheskikh primesei. – M.: Standartinform, 2007. Data vvedeniya 01.01.2007. – 5s.

5. Heléne Vralstad. Dielectric Properties of Crude Oil Components / Heléne Vralstad, Oyvind Spets, Cédric Lesaint, Lars Lundgaard, Johan Sjöblom // *Energy Fuels.* - 2009. - № 23(11). – P. 5596–5602.

6. Jose Oliverio Alvarez. Dielectric Properties of Aromatic Components of Crude Oil / Jose Oliverio Alvarez // *Energy & Fuels.* – 2020. - № 34 (1). – P. 270-277.

7. Akinnifesi J.O. Dielectric characterization of crude oil extracts obtained from different oil fields in Nigeria, intended for utility exploitation in electrical power transformers / J.O. Akinnifesi, F.M. Adebisi, K.F. Olafisan // *Ife Journal of Science.* – 2016. - Vol. 18. - №. 3. P. 605-611.

8. Mingfang Wu. The oil productmoisture meter based on the electromagnetic resonance / Wu Mingfang, Tang Dedong // *J Instrument Technique and Sensor.* – 2008. - №4. – p. 16-18.

9. Guan L. Determination of octane numbers for clean gasoline using dielectric spectroscopy / L. Guan, X.L. Feng, Z.C. Li, G.M. Lin // *Fuel.* – 2009. –№88(8). – p. 1453-1459.

10. Sifeddine Abdi. The Correlation of Transformer Oil Electrical Properties with Water Content Using a Regression Approach / Sifeddine Abdi, Nouredine Harid, Leila Safiddine, Ahmed Boubakeur, Abderrahmane (Manu) Haddad // *Energies.* – 2021. – №14. – 2089. <https://doi.org/10.3390/en14082089>

11. Guan L. Determination of octane numbers for clean gasoline using dielectric spectroscopy / L. Guan, X.L. Feng, Z.C. Li, G.M. Lin // *Fuel.* – 2009. – № 88(8). – P. 1453-1459.

12. Hunter Woodward W. H. Method for Estimating Oil Viscosity via Dielectric Spectroscopy / W. H. Hunter Woodward, Hagar Zohar, Robbyn Prange, Rakesh Srivastava, David Brennan, Suraj Deshmukh, and Jeff Mitchell // *Energy & Fuels.* – 2014. - № 28 (9). – P. 5707-5713.

13. Kshetri Safal. Development of dielectric spectroscopic sensor for contaminant detection in a hydraulic fluid and a compressed air stream / Safal Kshetri. - Iowa State University. Ames, Iowa, 2015. – 84p.

14. Flaka D. Electronic structure and surface properties of nonstoichiometric Fe₂O₃-i (I and U) and its application in gas Sensing / D. Flaka, A. Braumb, B.S. Munc, M. Döbelie, T. Grauleb, M. Rekasa // *Procedia Engineering.* – 2012. - № 47. – P. 257 – 260.

15. Kousik Dutta. Electrical conductivity and dielectric properties of SiO₂ nanoparticles dispersed in conducting polymer matrix / Kousik Dutta, S. K. De // *Journal of Nanoparticle Research.* – 2007. – № 9. – P. 631–638.

16. S. Rubalya Valentina. Modelling, characterization and quality analysis of heated oil using electric moment and chemical properties / S. Rubalya Valentina, S. Uma, B.G. Jeya Prakash, D. R. Phebee Angeline, A. Alfred Maxwell, R. Aravindhhan // *J Food Sci Technol.* – 2019. - №56(2). – P. 571–579.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Набіль Абдель Сатер (Набіль Абдель Сатер, Nabil Abdel Sater) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4819-4663>; e-mail: nabil.abdelsater@outlook.com

Григоров Андрій Борисович, (Григоров Андрей Борисович, Grigorov Andriy Borysovych) – доктор технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технологія переробки нафти, газу та твердого палива; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5370-7016>; e-mail: grigorovandrey@ukr.net.

К. Є. РУДНЕВА

ВИЗНАЧЕННЯ МЕХАНІЗМУ ВЗАЄМОДІЇ Cu^{2+} , Pb^{2+} МЕТОДОМ ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ У СЕРЕДНЬОЇ ОБЛАСТІ

Об'єктом дослідження є визначення взаємодії іонів міді та свинцю в водних слабокислих розчинах. Як показує аналіз сучасних наукових робіт, останнім часом не достатньо приділяється уваги дослідженню сорбційних властивостей гуматів після регенерації, тому для подальшого використання гумінових кислот як сорбентів у тому числі регенованих має значення отримання даних про стехіометричну взаємодію гумінових кислот з різними металами. В даній роботі гумінові кислоти виділялися з комерційного гумату калію виробництва Китаю. При проведенні досліджень використовувалися модельні розчини сульфату міді (II) та ацетату свинцю (II). Точний вміст міді та свинцю для кінцевих розчинів, приготовлених з модельних з подальшою регенерацією комплексів гумат-метал визначався методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-AES). Регенерація здійснювалась за рахунок зниження кислотності шляхом додавання 1 н нітратної кислоти. Реєстрація спектрів проводилася методом ІЧ-спектроскопії в середній області. Інтерпретація спектрів вихідних гумінових кислот, гуматів калію, а також гуматів міді та свинцю здійснювалась коригуючись літературними даними. Дослідження структури гумінових кислот та гуматів металів таким методом показало активне залучення карбоксильних груп до утворення зв'язків гумат-метал. Гумінові кислоти після регенерації (відновлення) містять карбоксильні групи в димеризованому стані, на відміну від свіжоприготовлених гумінових кислот. В гуматах свинцю повторюється вищенаведений для гуматів міді загальний характер зміни спектральної картини від гумінових кислот до гуматів свинця, що можливо пояснити в рамках загальної теорії ІЧ-спектроскопії збільшенням приведеної маси групи атомів, що приймають участь в коливаннях, за рахунок суттєво більшої атомної маси свинцю, у порівнянні з міддю. Також було встановлено, що сорбція відбувається в результаті стехіометричної реакції, за рахунок якої утворюються хелатні комплекси міді та свинцю шляхом взаємодії з атомами кисню в карбоксильних групах молекул гуматів.

Ключові слова: ІЧ-спектроскопія, гумати лужних металів, гумінові кислоти, сорбція металів, регенерація гуматів, виділення міді.

К. Е. РУДНЕВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВЗАЕМОДЕЙСТВИЯ Cu^{2+} , Pb^{2+} МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ В СРЕДНЕЙ ОБЛАСТИ

Объектом исследования является определение взаимодействия ионов меди и свинца в водных слабокислых растворах. Как показывает анализ современных научных работ, в последнее время недостаточно уделяется внимания исследованию сорбционных свойств гуматов после регенерации, поэтому для дальнейшего использования гуминовых кислот в качестве сорбентов в том числе регенерируемых имеет значение получение данных о стехиометрическом взаимодействии гуминовых кислот с разными металлами. В данной работе гуминовые кислоты выделялись из коммерческого гумата калия производства Китая. При проведении исследований использовались модельные растворы сульфата меди (II) и ацетата свинца (II). Точное содержание меди и свинца для конечных растворов, приготовленных из модельных с дальнейшей регенерацией комплексов гумат-металл определялся методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES). Регенерация осуществлялась за счет снижения кислотности путем добавления 1 н нитратной кислоты. Регистрация спектров производилась методом ИК-спектроскопии в средней области. Интерпретация спектров исходных гуминовых кислот, гуматов калия, а также гуматов меди и свинца осуществлялась, опираясь на литературные данные. Исследование структуры гуминовых кислот и гуматов металлов меди таким методом показало активное вовлечение карбоксильных групп к образованию связей гумат-металл. Гуминовые кислоты после регенерации (восстановления) содержат карбоксильные группы в димеризованом состоянии, в отличие от свежеприготовленных гуминовых кислот. В гуматах свинца повторяется вышеприведенный для гуматов меди общий характер изменения спектральной картины от гуминовых кислот к гуматам свинца, что поясняется в рамках общей теории ИК-спектроскопии увеличением приведенной массы группы атомов, которые принимают участие в колебаниях, за счет существенно большей атомной массы свинца, по сравнению с медью. Также было установлено, что сорбция происходит в результате стехиометрической реакции, за счет которой образуются хелатные комплексы меди и свинца путем взаимодействия с атомами кислорода в карбоксильных группах молекул гуматов.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, гуматы щелочных металлов, гуминовые кислоты, сорбция металлов, регенерация гуматов, выделение меди.

К. Е. RUDNIEVA

DETERMINATION OF THE MECHANISM OF INTERACTION OF Cu^{2+} , Pb^{2+} + METHOD OF FTIR SPECTROSCOPY IN THE MIDDLE REGION

The object of the study is to determine the interaction of copper and lead ions in aqueous weakly acidic solutions. According to the analysis of modern scientific works, recently not enough attention is paid to the study of sorption properties of humates after regeneration, so for further use of humic acids as sorbents, including regenerated, it is important to obtain data on stoichiometric interaction of humic acids with various metals. In this work, humic acids were isolated from commercial potassium humate produced in China. Model solutions of copper (II) sulfate and lead (II) acetate were used in the research. The exact content of copper and lead for the final solutions prepared from model with subsequent regeneration of humate-metal complexes was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). Regeneration was carried out by reducing the acidity by adding 1 n nitric acid. The spectra were recorded by FTIR spectroscopy in the middle region. Interpretation of the spectra of the starting humic acids, potassium humates, as well as copper and lead humates was carried out by adjusting the literature data.

Studies of the structure of humic acids and humates of metals and by this method have shown the active involvement of carboxyl groups in the formation of humate-metal bonds. Humic acids after regeneration (reduction) contain carboxyl groups in the dimerized state, in contrast to freshly prepared humic acids. In lead humates, the above general nature of changes in the spectral pattern from humic acids to lead humates is repeated for copper humates, which can be explained in the general theory of FTIR spectroscopy by increasing the reduced mass of a group of atoms involved in oscillations due to significantly higher atomic mass of pigs. compared to copper.

It was also found that sorption occurs as a result of stoichiometric reaction, due to which chelate complexes of copper and lead are formed by interaction with oxygen atoms in the carboxyl groups of humate molecules.

Key words: FTIR-spectroscopy, alkali metal humates, humic acids, metal sorption, humate regeneration, copper release

© К. Є. Руднева, 2022

Вступ. Проведення бойових дій на сході та півдні України спричинило великомасштабні забруднення навколишнього середовища, які подекуди межують з тотальною екологічною катастрофою. Зруйновані технологічні об'єкти (заводи, склади, тощо) містять в своєму складі високі концентрації важких металів (Cu, Zn, Cd, Pb, Fe, Ni, Co, Be, As).

Взаємодія важких металів, які потрапляють в оточуюче середовище з природними водами (атмосферними опадами, поверхневими та підземними потоками) призводить до виникнення високомінералізованих техногенних розчинів з високими концентраціями важких металів, у тому числі першого класу небезпеки As, Hg, Pb, Zn, фонові значення яких перевищують гранично допустимі концентрації.

Гумінові речовини (ГР) здавна відомі як хімічно активні, біодоступні органічні сполуки, що формуються у ґрунтах, бурому вугіллі, торфі в результаті мікробіологічного розкладання рослинних залишків [1]. Гумінові кислоти (ГК), що входять до складу гумінових речовин, є досить відомим природним сорбентом важких металів [2]. Україна володіє великими запасами бурового вугілля як джерела гумінових кислот. Однак дані про повторне застосування гумінових кислот як сорбентів у літературі практично відсутні. Важливе значення при використанні гумінових кислот як сорбентів має отримання даних про стехіометричну взаємодію гумінових кислот з різними металами.

Для забезпечення екологічно безпечного майбутнього важливий пошук нових шляхів, та вдосконалення сучасних методів зниження негативного впливу важких металів, які б були економічно доцільними в умовах теперешнього часу.

Аналіз основних досягнень і літератури. На теперішній час використовуються багато технологій, щоб вирішити проблему забруднення важкими металами навколишнього середовища, наприклад, такі як хімічне осадження, іонний обмін, хімічне окислення або відновлення, екстракція розчинником, зворотний осмос, електродіалітичне відновлення, коагуляція, адсорбція тощо. Вибір методу методи залежить від концентрації відходів і вартості обробки.

В сучасних наукових джерелах значно зросла увага до використання гумінових речовин в якості природних сорбентів.

Гумінові речовини являють собою полідисперсні, поліфункціональні поліелектроліти, які класифікуються на основі їх розчинності у воді на три окремі групи при різному рН: фульвокислоти (розчинні в лугах та кислотах), гумінові кислоти (розчинні в лугах і нерозчинні в кислотах), і гумін (нерозчинний у всьому діапазоні рН). Ці компоненти є найбільшими складовими ґрунтів і є значною частиною вуглецевого резерву планети [3].

Гумінові кислоти є одною із складових цієї групи та являють собою темнозбарвлені складні органічні сполуки які вилучаються слабкими розчинами лугів та випадають у осад при додаванні низько концентрованих мінеральних кислот.

Гумінові кислоти завдяки своїй структурі з великою молекулярною масою можуть допомогти перенесенню поживних речовин рослинам і збільшенню утримання води в ґрунті. Крім того, вони також мають інші промислові застосування, такі як добавки для контролю швидкості осідання бетону, барвники для обробки шкіри, засоби в деревообробній промисловості, добавки для збільшення механічної міцності кераміки, а також медичне та екологічне застосування. Однак однією з найбільших цінних властивостей ГК є здатність до зв'язування з катіонами металів з утворенням стабільних комплексів. В останній час було проведено багато вітчизняних та мирових досліджень гумінових кислот ціллю яких було створення ефективних та економічних сорбентів-поглиначів, які б надавали змогу очищувати стічні води від важких металів, нафтопродуктів, барвників та інших шкідливих домішок [4-5].

Взаємодія іонів металів з гуматами не має єдиного чіткого механізму. Цьому сприяють складність та різноманітність структури ГК, а також різні умови протікання реакцій в лабораторних та природних умовах. Дослідження структури ГК та гуматів металів, міді тощо, методом ІЧ-спектрометрії показало активне залучення карбоксильних груп до утворення зв'язків гумат-метал (Г-Ме) [6-8]. Так, в зазначених роботах акцентується увага на зниженні інтенсивності (до зникнення) смуги поглинання близько 1720 см^{-1} , специфічної для карбоксильних груп $-\text{COOH}$ при поглинанні металів та збільшенні інтенсивності смуги при 1640 см^{-1} , специфічної для групи $-\text{COO}^-$.

Підвищення ефективності сорбції при збільшенні концентрації ГК пов'язують зі збільшенням концентрації функціональних груп, що приймають участь в утворенні зв'язків з іонами металів [9-10]. В цій роботі пояснюється збільшення ефективності сорбції при високих значеннях рН – при переході від кислого до лужного середовища відбувається депротонування функціональних груп, що відповідають за утворення зв'язків з металами.

Дослідження структури та властивостей гуматів здійснюється різними методами, у тому числі молекулярними зокрема методом ІЧ-спектроскопії. Слід зазначити, що єдиного погляду стосовно ефективності ІЧ-спектрометрії для дослідження гуматів немає. В роботі [11] показано скептичне відношення щодо застосування методу ІЧ-спектроскопії при дослідженні гумінових речовин через складність розшифровки спектрів, хоча відмічено, що в деяких випадках такі спектри можуть мати цінність. Але в роботі [12] з використанням ІЧ-спектрометрії в середній області приведено пояснення механізму взаємодії та зміни структури гуматів при поглинанні іонів Pb^{2+} .

Метою роботи є перевірка та оцінка змін складу та (або) структури ГК (гуматів) на різних етапах циклів сорбції й десорбції по результатам ІЧ-спектрометрії в середній області.

В даній роботі зв'язування іонів металів проводилося при максимальній сорбційній ємності гуматів. Для цього використовувалися розчини, які

містили завідомо більшу кількість металів, ніж здатна поглинути взята навеска гуматів. Це необхідно для встановлення фактичної сорбційної ємності гуматів.

Методи дослідження. Вибір металів для зв'язування. В даній роботі для дослідження використовувалися комплекси гумат-метал для міді та свинцю, іони яких утворюють найбільш стабільні сполуки з гуматами [13-14]

Експериментальна частина.

Приготування модельних сумішей.

При дослідженні використовувалися модельні розчини сульфату міді (II) та ацетату свинцю (II) з розрахунковою концентрацією в перерахунку на мідь та свинець близько 400 та 1000 мг/дм³ відповідно. Розчин ацетату свинцю перед використанням фільтрувався. Точний вміст міді та свинцю визначався методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-AES) [15] для кінцевих розчинів, приготування з модельних.

Приготування гуматів.

Виділення гумінових кислот з сировинного матеріалу (комерційний гумат калію виробництва Китай) здійснювалося згідно з роботами [16-19].

Навіски гумату калію 50 мг китайського виробництва (в перерахунку на органічну складову) розчинялися в 2 см³ деіонізованої води.

Визначення вологості та зольності гумінових кислот. Для дослідження використовували ГК, виділені з комерційного гумату калію. Враховуючи деякі відмінності в умовах досліджень в зазначених роботах, в даній роботі вологість визначалася ваговим методом при 105 °C на протяжці 6 годин (до постійної маси), зольність – шляхом витримання в муфельній печі при 800 °C протягом 2 годин (до постійної маси). В подальших розрахунках використовувалися значення маси органічної частини ГК та гуматів калію.

Методологія дослідження.

Проведення експерименту здійснювалося поетапно:

1. По 50 см³ модельних розчинів переносилося в колби на 250 см³, добавлялося 150 см³ деіонізованої води, потім добавлялися розчини гуматів (див. нижче), об'єм розчину доводився водою до мітки й перемішувався. Значення рН розчину сульфату міді (до додавання гуматів) складало 4,40, ацетату свинцю – 5,94. Значення рН після додавання гуматів до розчину сульфату міді складало 4,5-4,6, після додавання до розчину ацетату свинцю – 6,0-6,18.

2. Отримані суміші витримувалися протягом 5 годин, потім відфільтровувалися при атмосферному тиску через паперові фільтри з розміром пор 3-5 мкм.

3. Гумінові залишки на фільтрах промивалися деіонізованою водою та змивалися в скляний стакан об'ємом ~ 200 см³, кислотність знижалася шляхом додавання 1 н HNO₃ до значення рН=2,1-2,2. Об'єм розчину доводився деіонізованою водою до об'єму 250 см³, розчин витримувався 5 годин, після чого відфільтровувався згідно наведеної вище методології. З фільтратів відбиралося по 50 см³ для визначення вмісту виділених Cu²⁺, Pb²⁺. Залишок з фільтру кількісно переносився для проведення наступного циклу сорбції-десорбції.

Наведені етапи 1-3 складають один цикл сорбції та регенерації. Всього проводилося три циклу. Вихідні концентрації робочих розчинів складали: Cu²⁺ – 84 мг/дм³, Pb²⁺ – 216 мг/дм³.

ІЧ-спектроскопія в середній області

Реєстрація спектрів в середній ІЧ-області вихідних ГК, гуматів калію, а також гуматів міді та свинцю показало, коригуючись з літературними даними, наступне:

- основні зміни в спектрах гумінових кислот й гуматів калію спостерігалися у діапазоні хвильових чисел 1750-1500 см⁻¹ (см. рис. 1);

- у спектрі вихідних гумінових кислот присутня інтенсивна смуга (тут і далі – смуга поглинання) при 1720-1730 см⁻¹, що характеризує вільну карбоксильну групу, а також інтенсивна смуга при 1600-1610 см⁻¹ (за рахунок наявності ароматичних сполук, присутніх в результаті біодеградації гумінових речовин);

- у спектрах гуматів натрію присутня слабка смуга у вигляді плеча при 1730 см⁻¹, яка свідчить про наявність залишкових концентрацій вільних карбоксильних груп або їх появу в результаті гідролізу, а також тих, що залишилися після випаровування (всі спектри реєструвалися після висушування речовин (сумішей) при 60 °C). Враховуючи лужне середовище водних розчинів гуматів, найбільш ймовірно уявляється поява цієї смуги в результаті гідролізу. В спектрі також присутня інтенсивна смуга поглинання при 1550-1560 см⁻¹, яка відноситься до карбоксил-аніону, що утворився. Смуги поглинання при 1660 см⁻¹ (характерно для карбоксил-аніону) і 1600-1610 см⁻¹ (ароматичні сполуки) відсутні (або маскуються інтенсивною смугою при 1550-

1570 см⁻¹). Наявність смуги при 1550-1570 см⁻¹ в спектрах гуматів металів відповідає хелатній координації при утворенні зв'язку –COOMe (де Me – іон металу), в якій один іон металу зв'язаний з обома атомами кисню, що входять до однієї карбоксильної групи

- ІЧ-спектри гуматів калію в діапазоні 1750-1500 см⁻¹ мають дві слабкі смуги у вигляді «плеча» при 1730 та 1700 см⁻¹ (вільні та димеризовані за рахунок водневих зв'язків карбоксильної групи, відповідно);

- в гуматах міді в діапазоні 1750-1500 см⁻¹ спостерігається наявність слабкої смуги при 1700 см⁻¹, характерної для димеризованих карбоксильних груп, а також інтенсивної широкої смуги поглинання з максимумом при 1570-1550 см⁻¹, що повторює спектральну картину, характерну для гуматів натрію, що знаходяться в хелатній координації з утворенням зв'язків з атомами кисню однієї карбоксильної групи (рис. 3); - в гуматах свинцю повторюється вищенаведений для гуматів міді загальний характер зміни спектральної картини від гумінових кислот до гуматів свинця. Зсув смуги 1550-1570 см⁻¹ до 1530-1540 см⁻¹ можливо пояснити в рамках загальної теорії ІЧ-спектроскопії збільшенням приведеної маси (reduced mass) групи атомів, що приймають участь в коливаннях, за рахунок суттєво більшої атомної маси свинцю, у порівнянні з міддю;

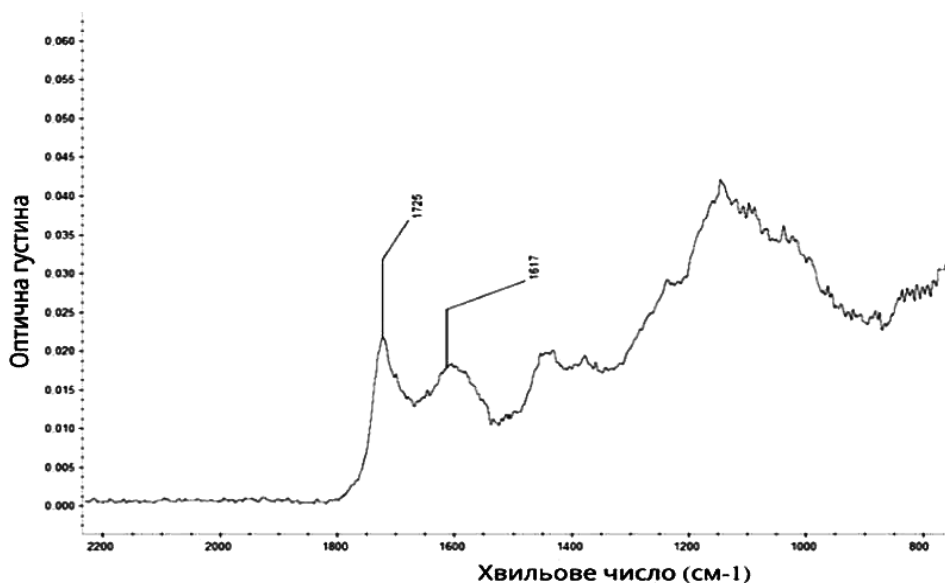


Рис. №1. ІЧ-спектр гліцину

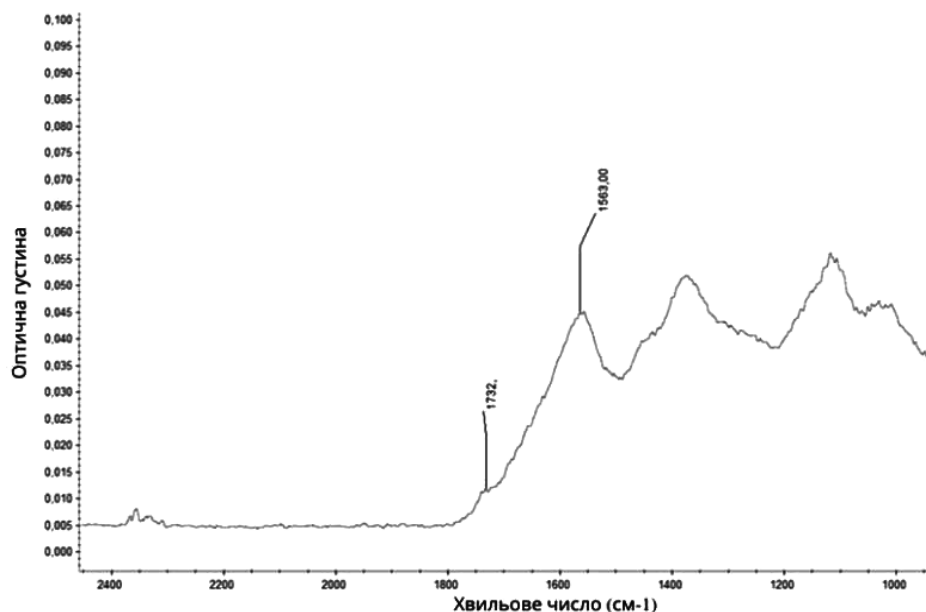


Рис. №2. ІЧ-спектр гліцину кальцію

- в спектрах гліцинових кислот, виділених після проведення циклу сорбції-десорбції, присутня інтенсивна смуга близько 1700 см^{-1} , характерна для димеризованих карбоксильних груп. Полоса при $1720\text{-}1730\text{ см}^{-1}$ не спостерігалася (може маскуватися через незначну інтенсивність смугою 1700 см^{-1}).

Резюмуючи результати ІЧ-спектроскопії, можливо запропонувати наступний основний механізм взаємодії гліцинів різного походження з іонами міді (II) й свинцю (II) та структуру сполук:

- вихідні гліцинові кислоти містять переважно вільні карбоксильні групи;

- ГК після регенерації (відновлення) містять карбоксильні групи в димеризованому стані, на відміну від свіжоприготовлених ГК;

- при переході від ГК до гліцинів лужних металів в водному середовищі (після випаровування при

$65\text{ }^{\circ}\text{C}$) відбувається утворення хелатних зв'язків Cu^{2+} , Pb^{2+} з атомами кисню карбоксильної групи. При цьому в суміші, що утворилася, присутня залишкова кількість вільних карбоксильних груп. В гліцинах присутня також залишкова кількість димеризованих карбоксильних груп;

- внаслідок сорбції міді та свинцю утворюються хелатні комплекси типу $-\text{COOMe}$, а залишкові карбоксильні групи присутні в димеризованій формі. Враховуючи, що сорбція відбувається в слабкокислому середовищі, збереження спектральної картини при переході від лужних розчинів гліцинів натрію (калію) до слабкокислих гліцинів міді (свинцю) свідчить про те, що тип сполуки, яка утворилася, не є наслідком первісної реакції ГК з лугом, а є кінцевим продуктом сорбції Cu^{2+} , Pb^{2+} ;

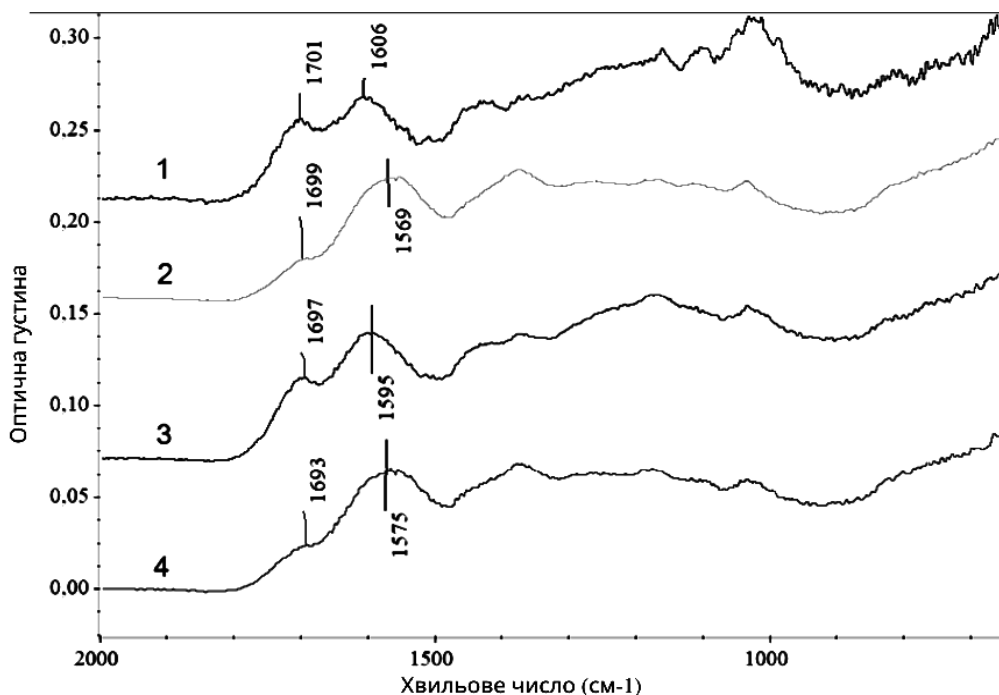


Рис. № 3. ІЧ-спектри ГК після регенерації після циклів 1 і 2 (спектри 1, 3) та гумати міді, отримані під час циклів 2 і 3 (спектри 2, 4)

- після видалення іонів Cu^{2+} , Pb^{2+} за рахунок подальшого зниження рН хелатні комплекси руйнуються, а утворюються ГК з димерними формами карбоксильних груп $-\text{COOH}$. В результаті руйнування комплексів в ІЧ-спектрі з'являється смуга при $1600\text{--}1610\text{ см}^{-1}$, яка раніше маскувалася інтенсивною смугою хелатного комплексу.

Висновки. Проведені дослідження показали, що запропонований механізм сорбції Cu^{2+} , Pb^{2+} гуматами включає, як мінімум, відтворення стехіометричної хімічної реакції, в результаті якої утворюється хелатний комплекс типу $-\text{COOMe}$ (де $\text{Me} = \text{Cu}^{2+}$, Pb^{2+}), в якому катіон зв'язаний з двома атомами кисню, що містяться в складі карбоксильного аніону.

Список літератури

1. Perminova, I.V., Frimmel, F.H., Kudryavtsev, A.V., Kulikova, N.A., Abbt-Braun, G., Hesse, S., Petrosyan, V.S. Molecular Weight Characteristics of Humic Substances from Different Environments As Determined by Size Exclusion Chromatography and Their Statistical Evaluation *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37 (11), 2477–2485.
2. Tipping E. Cation binding by humic substances Cambridge 2004
3. Ivana S. Kostić, Tatjana D. Anđelković, Ružica S. Nikolić 1 Comparative study of binding strengths of heavy metals with humic acid *Hem. ind.* 67 (5) 773–779 (2013)
4. da Silva R. Lucena G. Spectroscopic and elementary characterization of humic substances in organic substrates *Communicata Scientiae* 9 (2): 264–274, 2018
5. Очищення стічних вод // Словник-довідник з екології : навч.-метод. посіб. / уклад. О. Г. Лановенко, О. О. Остапівшина. — Херсон : ПП Вишемирський В. С., 2013. — С. 134.
6. Л.А. Кульський. Основы химии и технологии воды. - Киев: Наук.думка, 1991.-568 с.
7. Очищення стічних вод природними дисперсними сорбентами : [монографія] / М. С. Мальований, І. М.

Петрушка ; М-во освіти і науки, молоді та спорту України, Нац. ун-т "Львів. політехніка". — Л. : Вид-во Львів. політехніки, 2012. — 180 с. : іл. — Бібліогр.: с. 160-174 (171 назва).

8. Humic Consortium for Carbon Sequestration. Why use Humic Substances for Carbon Sequestration. 2008 [retrieved in October 2013], available online from <http://ihccs.org/humic.htm>.

9 Tatzber, M., Stemmer, M., Spiegel, H., Katzlberger, C., Haberhauer, G., Mentler, A. & Gerzabek, M. H. 2007 FTIR-spectroscopic characterization of humic acids and humin fractions obtained by advanced NaOH , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, and Na_2CO_3 extraction procedures. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 170, 522–529.

10. Terkhi, M. C., Taleb, F., Gossart, P., Semmoud, A. & Addou, A. 2008 Fourier transform infrared study of mercury interaction with carboxyl groups in humic acids. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 198 (2–3), 205–214.

11. Amir, S., Jouraiphy, A., Meddich, A., Gharous, M. E., Winterton, P. & Hafidi, M. 2010 Structural study of humic acids during composting of activated sludge-green waste: elemental analysis, FTIR and C NMR. *Journal of Hazardous Materials* 177 (1–3), 524–529.

12. wang2016 Wang S., Liu Y., Fan Q., Zhou A., Fan L., Mu Y.. Removal of Hg(II) from aqueous solution using sodium humate as heavy metal capturing agent // *Water Science & Technology*.2016.

13. kim2005 H. Kim, K.Baek, B. Kim, J. Yang. Humic substance-enhanced ultrafiltration for removal of cobalt // *Journal of Hazardous Materials*. 2005 V. 122. P. 131-136.

14. Tuhkanen2018 T. Tuhkanen, A. Ignatev. Humic and Fulvic Compounds // 2018. *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*. 2005. P.288-298.

15. ДСТУ ISO 11885:2005 Якість води. Визначання 33 елементів методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою. / Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України Дата початку дії 01.01.2008. — 18 с.

16. Li J 2019(2020) Li, J., Ding, Y., Wang, K., Li, N., Qian, G., Xu, Y., Zhang, J., Comparison of humic and fulvic acid on remediation of arsenic contaminated soil by electrokinetic technology, *Chemosphere* (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125038>.

17. liu2000 A. Liu, R. D. Gonzalez. Modeling Adsorption of Copper(II), Cadmium(II) and Lead(II) on Purified Humic Acid // *Langmuir*. 2000 V. 16 P. 3902 - 3909.

18. Waller2015 P.A. Waller, W.F. Pickering. The lability of zinc humate species // *Chemical Speciation & Bioavailability*. 2015.V. 3 P. 9-21.

19. Chu2010 C. Mo, H. Zhanbin, X. Bang, F. Tao, D. Hui. Preparation, characterization and salt-resistance of a coal based super absorbent composite// *MINING SCIENCE AND TECHNOLOGY*.2010. V. 20, P. 0864–0871.

References (transliterated)

1. Perminova, I.V., Frimmel, F.H., Kudryavtsev, A.V., Kulikova, N.A., Abbt-Braun, G., Hesse, S., Petrosyan, V.S, Molecular Weight Characteristics of Humic Substances from Different Environments As Determined by Size Exclusion Chromatography and Their Statistical Evaluation *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37 (11), 2477–2485.

2. Tipping E. Cation binding by humic substances Cambridge 2004

3. Ivana S. Kostić, Tatjana D. Anđelković, Ružica S. Nikolić 1 Comparative study of binding strengths of heavy metals with humic acid *Hem. ind.* 67 (5) 773–779 (2013)

4. da Silva R. Lucena G. Spectroscopic and elementary characterization of humic substances in organic substrates *Comunicata Scientiae* 9 (2): 264-274, 2018

5. Ochyschennia stichnykh vod // *Slovnnyk-dovidnyk z ekolohii : navch.-metod. posib. / ukklad. O. H. Lanovenko, O. O. Ostapishyna. — Kherson : PP Vyshemyrskiy V. S., 2013. — S. 134.*

6. L.A. Kulskeyi. Основы khymyy y tekhnolohyy vody. - Kyev: Nauk.dumka, 1991.-568 s.

7. Ochyschennia stichnykh vod pryrodnykh dyspersnykh sorbentamy : [monohrafiia] / M. S. Malovanyi, I. M. Petrushka ; M-vo osvity i nauky, molodi ta sportu Ukrainy, Nats. un-t "Lviv. politekhnika". – L. : Vyd-vo Lviv. politekhniky, 2012. – 180 s. : il. – Bibliohr.: s. 160-174 (171 nazva).

8. Humic Consortium for Carbon Sequestration. Why use Humic Substances for Carbon Sequestration. 2008 [retrieved in October 2013], available online from <http://ihccs.org/humic.htm>.

9. Tatzber, M., Stemmer, M., Spiegel, H., Katzlberger, C., Haberhauer, G., Mentler, A. & Gerzabek, M. H. 2007 FTIR-spectroscopic characterization of humic acids and humin fractions obtained by advanced NaOH, Na₄P₂O₇, and Na₂CO₃ extraction procedures. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 170, 522–529.

10. Terkhi, M. C., Taleb, F., Gossart, P., Semmoud, A. & Addou, A. 2008 Fourier transform infrared study of mercury interaction with carboxyl groups in humic acids. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 198 (2–3), 205–214.

11. Amir, S., Juraiphy, A., Meddich, A., Gharous, M. E., Winterton, P. & Hafidi, M. 2010 Structural study of humic acids during composting of activated sludge-green waste: elemental analysis, FTIR and C NMR. *Journal of Hazardous Materials* 177 (1–3), 524–529.

12. wang2016 Wang S., Liu Y., Fan Q., Zhou A., Fan L., Mu Y.. Removal of Hg(II) from aqueous solution using sodium humate as heavy metal capturing agent // *Water Science & Technology*.2016.

13. kim2005 H. Kim, K.Baek, B. Kim, J. Yang. Humic substance-enhanced ultrafiltration for removal of cobalt // *Journal of Hazardous Materials*. 2005 V. 122. P. 131-136.

14. Tuhkanen2018 T. Tuhkanen, A. Ignatev. Humic and Fulvic Compounds // 2018. *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*. 2005. P.288-298.

15. DSTU ISO 11885:2005 Yakist vody. Vyznachannia 33 elementiv metodom atomno-emisiinoi spektrometrii z induktyvno-zv`iazanoi plazmoi. / Instytut tsyntylyatsiinykh materialiv NAN Ukrainy Data pochatku diyi 01.01.2008. – 18 s.

16. Li J 2019(2020) Li, J., Ding, Y., Wang, K., Li, N., Qian, G., Xu, Y., Zhang, J., Comparison of humic and fulvic acid on remediation of arsenic contaminated soil by electrokinetic technology, *Chemosphere* (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125038>.

17. liu2000 A. Liu, R. D. Gonzalez. Modeling Adsorption of Copper (II), Cadmium (II) and Lead (II) on Purified Humic Acid // *Langmuir*. 2000 V. 16 P. 3902 - 3909.

18. Waller2015 P.A. Waller, W.F. Pickering. The lability of zinc humate species // *Chemical Speciation & Bioavailability*. 2015.V. 3 P. 9-21.

19. Chu2010 C. Mo, H. Zhanbin, X. Bang, F. Tao, D. Hui. Preparation, characterization and salt-resistance of a coal based super absorbent composite// *MINING SCIENCE AND TECHNOLOGY*.2010. V. 20, P. 0864–0871.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Руднева Катерина Євгенівна (Руднева Екатерина Евгеньевна, Rudneva Kateryna Yevhenivna)

– старший судовий експерт сектору фізичних та хімічних досліджень лабораторії криміналістичних досліджень Національний науковий центр «Інститут судових експертиз ім. Засл. проф. М.С. Бокаріуса», Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; м. Харків, Україна; ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7676-749X>; e-mail: rudneva770@ukr.net.

*А.В. ДЖЕНЮК, М.Д. САХНЕНКО, Г.В. КАРАКУРКЧИ, О.В. ГАЛАК,
С.М. ИНДИКОВ., Г.Ш. ЯР-МУХАМЕДОВА*

ФИЗИКО-ХИМИЧНЕ ПІДГРУНТЯ ІННОВАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ В ЦАРИНІ ФОТОКАТАЛІЗУ

Проаналізовано фізико-хімічне підґрунтя синтезу фотокаталітичних матеріалів на металевих платформах в термінах перебудови промислового виробництва країни згідно до нової парадигми Індустрії 4.0. Визначено імовірні шляхи підвищення функціональних властивостей таких матеріалів на прикладі діоксиду титану, як найбільш ефективного і доступного матеріала для створення фотокаталізаторів, шляхом допущення сполуками неметалів і металів або створення композитів і нестехіометричних оксидів. Запропоновано варіативний шлях створення гетерооксидних композитів шляхом інверсії елементів структуротвірних матриць і зміцнювальної фази. Наведено ґрунтовний аналіз проблем, які виникають при поверхневій обробці високолегованих сплавів вентильних металів за електрохімічними технологіями, та визначено напрямки розв'язання таких проблем за рахунок гомогенізації поверхневих шарів оброблюваних матеріалів. Запропоновано технологічну схему реалізації такої методології за варіативними сценаріями із застосуванням плазмо-електролітного оксидування. Встановлено відмінність електрохімічних характеристик гетерооксидних композитів залежно від природи допувальних елементів, що цілком узгоджується з природою допантів.

Ключові слова: високолеговані сплави, вентильні метали, гетерооксидні композити, діоксид титану, плазмо-електролітне оксидування, фізико-хімічні властивості, фотокаталіз

*А.В. ДЖЕНЮК, Н.Д. САХНЕНКО, А.В. КАРАКУРКЧИ, А.В. ГАЛАК,
С.М. ИНДИКОВ., Г.Ш. ЯР-МУХАМЕДОВА*

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ОБЛАСТИ ФОТОКАТАЛИЗА

Приведен анализ физико-химических основ синтеза фотокаталитических материалов на металлических платформах в терминах перестройки промышленного производства страны согласно новой парадигме Индустрии 4.0. Определены возможные пути повышения функциональных свойств таких материалов на примере диоксида титана, как наиболее эффективного и доступного материала для создания фотокаталитических катализаторов путем допирования соединениями неметаллов и металлов или создания композитов и нестехиометрических оксидов. Предложен вариативный путь создания гетерооксидных композитов путем инверсии элементов структурообразующих матриц и упрочняющей фазы. Приведен детальный анализ проблем, возникающих при поверхностной обработке высоколегированных сплавов вентильных металлов с использованием электрохимических технологий, определены направления решения таких проблем за счет гомогенизации поверхностных слоев обрабатываемых материалов. Предложена технологическая схема реализации такой методологии по вариативным сценариям с применением плазмо-электролитного оксидирования. Установлено различие электрохимических характеристик гетерорезистивных композитов в зависимости от природы допантов, что полностью согласуется с природой последних.

Ключевые слова: высоколегированные сплавы, вентильные металлы, гетерооксидные композиты, диоксид титана, плазмо-электролитное оксидирование, физико-химические свойства, фотокатализ,

*A. V. DJENYUK, M. D. SAKHNENKO, A. V. KARAKURKCHI,
A. V. GALAK, S. M. INDYKOV., G. Sh. YAR-MUKHAMEDOVA*

PHYSICO-CHEMICAL FOUNDATIONS OF INNOVATIVE TECHNOLOGIES IN THE FIELD OF PHOTOCATALYSIS

An analysis of the physical and chemical foundations of the synthesis of photocatalytic materials on metal platforms was carried out in terms of the restructuring of the country's industrial production according to the new Industry 4.0 paradigm. Possible ways to improve the functional properties of such materials are determined using titanium dioxide as the most effective and accessible material for creating photocatalysts by doping with non-metal and metal compounds or creating composites and non-stoichiometric oxides as an example. A variant way of creating heterooxide composites by inversion of the elements of the structure-forming matrices and the strengthening phase is proposed. A detailed analysis of the problems arising during the surface treatment of high-alloy valve metal alloys by electrochemical technologies is given, and directions for solving such problems due to the homogenization of the surface layers of the processed materials are determined. A technological scheme for the implementation of such a methodology for variable scenarios using plasma-electrolyte oxidation is proposed. The difference in the electrochemical characteristics of heterooxide composites depending on the nature of the dopants was established, which is fully consistent with the nature of the latter.

Key words: high-alloyed alloys, valve metals, heterooxide composites, titanium dioxide, plasma-electrolyte oxidation, physical-chemical properties, photocatalysis

© А.В. Дженюк, М.Д. Сахненко, Г.В. Каракуркчі, О.В. Галак, С.М. Індіков., Г.Ш. Яр-Мухамедова, 2022

Вступ. До актуальних проблем сьогодення науковою спільнотою віднесено проблему створення високоефективних інноваційних технологій, яка є світовим трендом та наріжним каменем електрохімічного матеріалознавства і набула особливого значення в наслідок декількох обставин. Для нашої країни головним чинником, який спонукає до розробки і впровадження високоефективних технологій в різноманітних галузях промисловості, став воєнний стан в Україні, зумовлений російською навалою. З огляду на тимчасово обмежені енергоресурси країни та необхідність в подальшому переходити на енергоощадні технології, особливу актуальність набуває саме такий напрямок трансформація економіки. По-друге, перебудова промислового виробництва має здійснюватись відповідно до вимог Індустрії 4.0, як світового тренду сучасності. Цілком істотно, що створення новітніх енергоефективних технологій зумовлює залучення фундаментальних знань до обґрунтування шляхів вирішення спектру взаємопов'язаних завдань, що постають перед розробниками, значна кількість яких позиціонується в царині проблем хіміко-технологічного спрямування і потребує фізико-хімічного підґрунтя. З огляду на вищенаведене проблема розроблення інноваційних технологій, зокрема енерго- та ресурсоощадного спрямування, набула в поточний час актуальності та має бути поставлена в ряд пріоритетних як головне завдання сучасного електрохімічного матеріалознавства.

Теоретичне підґрунтя.

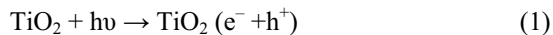
В теперішній час реалії перебудови економік багатьох країн відбивають той факт, що за участі кіберфізичних систем створюються віртуальні копії фізичних об'єктів, здійснюється контроль перебігу процесів і приймаються децентралізовані рішення. Такі системи здатні об'єднуватись в одну мережу, взаємодіяти в режимі реального часу, самоналаштовуватись і самонавчатись. За такого підходу важливу роль відіграють інтернет-технології, які забезпечують комунікацію між персоналом підприємств і роботизованими виробничими комплексами, що дозволяє виготовляти продукцію відповідно до вимог індивідуальних замовників і гнучко перебудовувати та оптимізувати собівартість виробництва [1]. Саме на засадах Індустрії 4.0 має ґрунтуватись і спектр сучасних електрохімічних технологій із залученням великих баз даних, хмарних та інтернет-технологій, засобів штучного інтелекту та інших сучасних засобів організації електрохімічних систем і промислового виробництва. Методологічне підґрунтя такого напрямку еволюції електрохімічних технологій ґрунтується на здобутках наукових шкіл країни, зокрема і харківських політехніків в царині енерго-, матеріало- та ресурсозаощадження, серед яких гальванохімія багатокомпонентних і синергетичних сплавів та нанорозмірних композитів з металеву і оксидною матрицями та ін. [2–6]. В той же час потребують подальшого вдосконалення технології гетерооксидних покриттів з широким спектром функціональних властивостей різноманітного призначення, які можуть скласти підґрунтя до вирішення численних проблем, що зумовлюють екологічну, енергетич-

ну і економічну безпеку держави. Зосередимо увагу лише на деяких взаємопов'язаних аспектах електрохімічного матеріалознавства, актуальними в поточний час.

При створенні наукоємної продукції, до якої за системотвірними ознаками підпадають і інноваційні технології електрохімічного синтезу матеріалів і покриттів, пріоритет віддають функціональним властивостям останніх, серед яких електро- і фотокаталітичні, протикорозійні, трибологічні, магнітні та ін. Необхідно звертати увагу і на способи керування топографією осадів для створення напередзаданого ступеня розвитку поверхні і рівня кристалічності, текстуру, морфологію, поруватість та інші важливі параметри, що саме і зумовлюють інноваційність технологій.

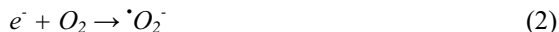
Як зазначалось, значну увагу привертають гетерооксидні покриття, які в багатьох випадках за функціональними властивостями не поступаються матеріалам на основі коштовних металів, але перевершують їх за вартісними показниками, наявністю в Україні сировинної бази та іншими техніко-економічними показниками. Як приклади сфер застосування таких матеріалів можна відзначити фотовольтаїку [7], серед численних галузей якої енергогенерувальні агрегати, а отже і шлях до вирішення проблеми одержання водню, фотокаталіз, застосування якого дозволяє розв'язувати численні екологічні проблеми, сенсорика і моніторинг довкілля, та багато чого іншого. Серед відомих фотокаталітичних матриць значну увагу привертають матеріали на основі гетерооксидних сполук, зокрема на основі титан(IV) оксиду, тому є сенс проаналізувати перспективу їхнього удосконалення для розв'язання потреб фотокаталізу.

Зазвичай застосування фотокаталітичних реакцій для знешкодження токсикантів або одорантів ґрунтується на опроміюванні реактанта світлом з довжиною хвилі λ та його поглинанні. За присутності фотокаталізатора, зокрема TiO_2 , при поглинанні кванта світла відбувається утворення вільних електронів (e^-) і електронних вакансій – дірок (h^+), які можуть рекомбінувати в об'ємі напівпровідника або мігрувати, частково локалізуючись на структурних дефектних центрах його кристалічної ґратки.



Відомо [8], що TiO_2 являє собою ефективний фотокаталізатор для води і очищення повітря, є одним з найкращих матеріалів для розкладання органічних речовин. Діоксиду титану притаманні відносно висока реакційна здатність і хімічна стабільність при дії ультрафіолетового світла ($\lambda < 385$ нм), енергія якого перевищує ширину щілини 3,3 eV в кристалічній фазі анатазу. Зазначимо, що інтервал між зонами провідності (CB) та валентною зоною (VB) становить для анатаза 3,2 eV, для рутила 3,02 eV, а для брукіта 2,96 eV, тому світло з довжиною хвилі $\lambda < 385$ нм збуджує електрон з валентної зони в зону провідності з утворенням пари електрон – дірка (рис.1).

В подальшому ці носії заряду, в свою чергу, сприяють утворенню реакційно-активних частинок – радикалів, серед яких $\cdot O_2^-$, що утворюється за реакцією



та $\cdot OH$, що утворюється за реакцією



де M – метали із змінним ступенем окиснення, та ін. (рис.1).

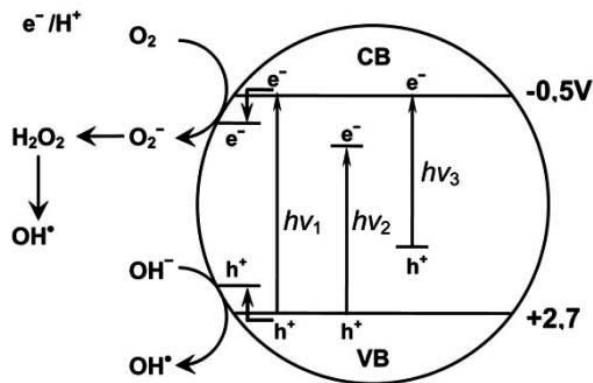


Рисунок 1 – Механізм фотокаталітичної дії діоксиду титану при опроміненні ультрафіолетовим світлом: $h\nu_1$ – нелегований TiO_2 ; $h\nu_2$ – допований металами; $h\nu_3$ – допований неметалами.

Існує декілька підходів до підвищення ефективності фотокаталізу на TiO_2 шляхом його модифікації із застосуванням перехідних металів (Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, V, Fe, Au, Ag, Pt), створення нестехіометричних оксидів TiO_x та легування TiO_2 неметалами (N, S, C, B, P) або застосування композитів TiO_2 з напівпровідниками [9]. Аналіз фізико-хімічного підґрунтя вищенаведених способів підвищення ефективності фотокаталізу на TiO_2 і зумовив сенс та доцільність даної роботи.

Методика експерименту.

При виконанні досліджень було використано сучасні фізичні та фізико-хімічні методи. Зразки промислових сплавів алюмінію і титану анодно оксидували в різних за складом розчинах електролітів. Застосовували кислі (H_2SO_4), лужні (KOH) і дифосфатні ($K_4P_2O_7$) розчини варійованої концентрації. Попередня обробка зразків включала механічне очищення від технологічних забруднень, знежирення в 0.2–0.3 М розчинах NaOH, травлення в суміші кислот 0.1–0.3 М HF і 0.3–0.9 М HNO_3 , промивання в дистильованій воді. Розчини для попередньої підготовки поверхні та електроліти оксидування готували з сертифікованих реактивів марок "хч" і "чда" на дистильованій воді.

Оксидування проводили як в класичному варіанті доіскрового фарадеївського анодування, так і в режимі плазмо-електролітного оксидування (ПЕО).

ПЕО проводили в термостатованій електрохімічній комірці при гальваностатичній поляризації густиною струму 500...2000 А/м², до максимальної напруги 300 В з використанням джерела струму Б5-50. Оксидування здійснювали із застосуванням примусового охолодження до температури робочого розчину 20 – 25 °С. Максимальна тривалість обробки сплавів складала 30-60 хв.

Поляризаційні дослідження проводили із застосуванням потенціостату VersaSTAT 4 (Princeton Applied Research). Швидкість сканування потенціалу варіювали в межах $s = 10^{-3} - 10^{-1}$ В/с. З аналізу вольтамперограм визначали головні кінетичні параметри електродних реакцій. Дослідження функціональних властивостей покриттів проводили методом імпедансної спектроскопії також з використанням потенціостату VersaSTAT 4 в діапазоні частот 0.10–1·10⁵ Гц в 0.1 М розчині NaCl з використанням у ролі протиелектродів копланарних пластин зі сталі X18H10T.

Поверхню зразків досліджували сканівним електронним мікроскопом ZEISS EVO 40XVP. Зображення поверхні зразків отримували за допомогою реєстрації вторинних електронів (BSE) шляхом сканування електронного пучка по поверхні. Світлини поверхні отримували при збільшеннях 100...2000, для обробки зображень використовували програмне середовище Smart SEM. Хімічний склад поверхні досліджували за характеристичним рентгенівським спектром, який реєстрували енерго-дисперсійним спектрометром INCA Energy 350. Збудження рентгенівського випромінювання здійснювали опроміненням зразків пучком електронів з енергією 15 кеВ. Елементний склад покриттів визначали також рентгенівським флуоресцентним методом із застосуванням портативного рентгенівського універсального спектрометра "Спрут" з відносним стандартним відхиленням 10^{-3} – 10^{-2} .

Морфологію поверхні покриттів оцінювали контактним методом з використанням сканівного зондового мікроскопу ACM NT-206 (Microtestmashine Co). Зразки сканували зондом CSC-37 (кантилівер В, латеральна роздільна здатність 3 нм) не менше, ніж у трьох точках поверхні з усередненням результатів. За 2D- і 3D-картами поверхні оцінювали розмір зерен кристалітів та рівень шорсткості поверхні покриттів.

Формування гетерооксидних систем

Вищенаведені варіанти підвищення фотокаталітичної активності матеріалів на основі TiO_2 відкривають широке поле в електрохімічному матеріалознавстві для вирішення означеного завдання. Проаналізуємо головні. Можна виокремити сукупність гальванохімічних методів – катодне осадження, анодне оксидування, зокрема і плазмо-електролітне, електрофорез та ін., візитівкою яких є одностадійність, можливість реалізації на серійному обладнанні, високий рівень адаптації до автоматизації та робототехніки, гнучке керування перебігом процесу, висока продуктивність та інші, не менш значущі елементи, які роблять такі технології майже безальтернативними. Такі риси, притаманні переліченим електрохімічним технологіям, повною мірою відповідають вимогам Індустрії 4.0, що

суттєво полегшує їх адаптацію до потреб такої технічної революції. Відзначимо ще одну, майже не реалізовану можливість таких технологій, – здатність до інтеграції в одному технологічному циклі різних гальванохімічних способів синтезу. Як приклад, наведемо реалізований нами при створенні магнітоелектричних наноламінатів технологічний ланцюг, до складу якого входили окиснення в режимі ПЕО та електрофоретичне осадження [10].

Наведені тези є елементами логічного кортежу, що складає підґрунтя до нової парадигми електрохімічного матеріалознавства в царині створення smart-матеріалів – інверсія природи структурних елементів металоксидних композитів за рахунок варіації технологічних засад [11]. Так, для модифікації із застосуванням перехідних металів (Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, V, Fe, Au, Ag, Pt) цілком природним вбачається запропонований нами спосіб формування композитів за участі титану, як представника родини вентильних металів, із застосуванням методології інверсії матриць. Як приклад можна розглядати такі системи, як Ni-TiO₂, Ni-Al₂O₃, Fe-ZrO₂ та ін. [12], в яких структурні елементи «матриця» і «друга фаза» можна інвертувати за рахунок зміння режимів і параметрів електролізу та компонентного складу електролітів. Саме на таких засадах можна докорінно змінювати вміст та співвідношення окремих фаз, формувати наперед задану геометрію поверхні – від майже дзеркально блискучої до рівномірно поруватої або з високою питомою площею. Системне дослідження інверсії структури металоксидних композитів дозволить одержати нові знання щодо чинників впливу на тонку структуру матеріалів, виявити квантові ефекти в нанорозмірних шарах покривів [13, 14], здійснювати легування таких струк-

тур в широких межах варіювання компонентів, а також проводити цільовий пошук високоєфективних матеріалів і структур для потреб багатьох галузей промислового комплексу.

На наш погляд узагальнену схему інверсії двокомпонентної біметалевої (M1 і M2) системи можна надати орієнтованим графом, що дозволяє наочно відобразити природу перетворень і встановити кількісні параметри динаміки означених процесів (інтенсивності переходів між окремими станами системи) [11]. З урахуванням викладеного, вузли графу станів складуть наступні структурні елементи:

$$(M1), (M2), (M1M2), (M1O_x), (M2O_y), (M1O_x \cdot M2O_y), \quad (4)$$

до яких віднесено як індивідуальні метали (M1) і (M2) та їх сплав (інтерметалід) (M1M2), так і монооксиди (M1O_x) і (M2O_y), та гетерооксид (M1O_x·M2O_y).

Вочевидь, відповідні ланки графа, що відображають динаміку переходів між його структурними елементами (4), дозволяють сформувати двовимірний графічний образ в формі циклічної фігури. У той же час називати її графом певною мірою не зовсім коректно, оскільки в 2D форматі графічний образ матиме ребра, які перетинаються, тоді як за правилами побудови графів така процедура є неприпустимою. Однак цей аспект запропонованої схеми саме і відображає головну ідею – інверсію структурних матриць КЕП, а враховуючи можливість введення ще одного універсального елемента графа – інтермедіата Im, який відповідає сукупності проміжних станів на всіх етапах трансформації металоксидної системи (сплавотворення, формування композитного електрохімічного або гетерооксидного покриву і т.і.), узагальнена схема набуває завершеного вигляду

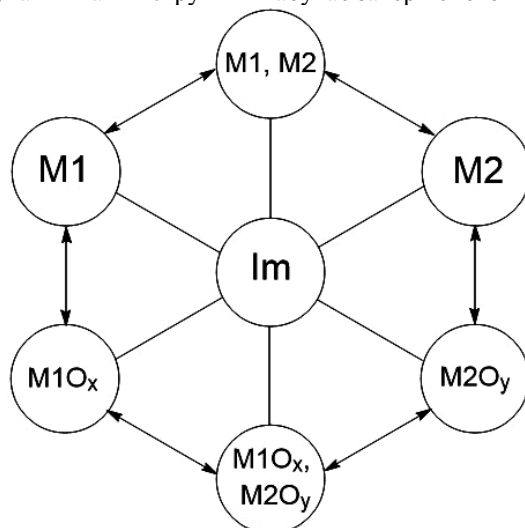


Рисунок 2 – Граф станів біметалевої металоксидної системи

Інтенсивності переходів між окремими вершинами графа на рис. 2 – це саме електрохімічні реакції, швидкості яких обумовлюються значною кількістю чинників, серед яких природа, склад і співвідношення компонентів електролітів, природа поляризації (анодна, катодна, реверсивна), режим електролізу (стаціонарний, нестаціонарний, імпульсний і т.п.), а також

його амплітудні і часові параметри [15]. Саме сукупність перелічених та значна кількість інших чинників в підсумку визначають не тільки склад консолідованого матеріалу або покриву, але і його структуру та морфологію, ступінь локалізації окремих фаз, їх розподіл по товщині матеріалу, та врешті решт властивості і галузі практичного застосування. Зрозуміло, що

для формалізації поліметалевих тернарних систем, як у [16]. візуалізацію в означений спосіб зробити складно, тут в нагоді стане науковий доробок фізичної хімії з топологічного опису багатокомпонентних силікатних систем. Наведена на рис. 2 схема має і глибокий філософський підтекст, оскільки являє собою деяку фізико-хімічну «аватару», як втілення взаємозв'язку і взаємозумовленості процесів з їх внутрішнім змістом і красою зовнішнього прояву.

За результатами наших попередніх досліджень вбачається цілком обгрунтованою гіпотеза про синтез гетерооксидних покривів на сплавах металів вентиляної групи за технологією плазмо-електролітного оксидування. Дійсно, синтез TiO_2 в умовах ПЕО повинен, по-перше, завдяки високій температурі в каналах пробою оксидної плівки сприяти утворенню оксиду саме в формі анатазу; по-друге, створення гетерооксидних композицій з перехідними металами також знаходиться в межах цільового впливу на склад фотокаталітичного матеріалу; по-третє, при ПЕО процесах до складу покриву інкорпуються переплави компонентів електроліту – головним чином неметалів S, C, P, що також може сприяти позитивному впливу на якість матеріалу; та, по-четверте, цілком імовірним виглядає утворення нестехіометричних оксидів TiO_x внаслідок реалізації процесу з високою швидкістю у високоенергетичних полях.

Але ПЕО-обробка поверхні висококолегованих сплавів, яка має забезпечувати відповідну морфологію носіям каталітичних покривів або інкорпорацію в поверхневі оксидні шари легувальних компонентів для створення електро- і фотокаталітичних систем, стикається з проблемою високого хімічного опору

означених матеріалів і гетерорезистивністю оброблюваної поверхні. Цей факт суттєво ускладнює застосування електрохімічних технологій, як найменш вартісних, для розв'язання завдань інженерії поверхні. Одним з найефективніших шляхів подолання перелічених перешкод ми вважаємо гомогенізацію оброблених поверхонь і суттєве зниження їх гетерорезистивності за рахунок забезпечення умов для паралельного перебігу анодних реакцій розчинення легувальних елементів з поверхневих шарів з одночасним оксидуванням сплаву. Додамо, що гомогенізація поверхневих шарів носіїв каталітичного матеріалу ще не є остаточним кінцевим результатом, оскільки потребує завершальної стадії – або просочення поруватої матриці сполуками визначених елементів з наступним формуванням фотокаталітичного шару, зокрема термообробкою, або за іншим сценарієм – інкорпорацію допантів до складу матриці з безпосереднім модифікуванням поверхні і створенням фотокаталізатора безпосередньо в процесі ПЕО. Істотно, обидва підходи можна реалізувати залежно від конкретних завдань, тому, як приклад, розглянемо поверхневу обробку висококолегованого сплаву Д16 з метою зменшення гетерорезистивності оброблюваної поверхні.

Так, при анодній обробці означеного сплаву в режимі ПЕО із застосуванням дифосфатного електроліту встановлено, що в продовж перших 10 хвилин відбувається майже повне вилучення легувальних елементів з поверхневого шару (рис. 3). Це є свідченням формування на поверхні виробів майже ювенільної матриці Al_2O_3 , придатної для подальшої обробки залежно від поставлених завдань.

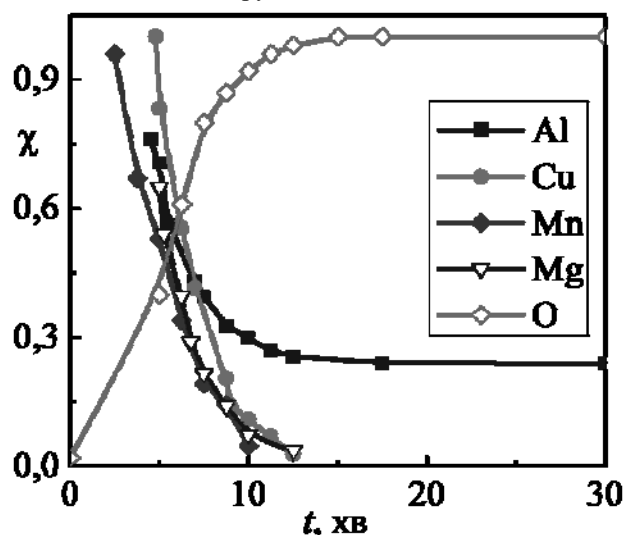


Рисунок 3 – Хронограми питомого вмісту компонентів у поверхневому шарі сплаву Д16 при ПЕО у дифосфатному електроліті.

З урахуванням одержаних результатів формалізований опис поверхневої обробки сплавів, що використовуються в ролі платформ для формування фотокаталітичного покриву, можна надати структурною схемою технологічного процесу (рис. 4), який реалізують або керованою хімічною взаємодією вихідного

матеріалу S_0 з компонентами розчинів електролітів $\mu(t)$ шляхом саморозчинення ($\Delta G < 0$), або під дією зовнішньої поляризації $j(t)$ в розчинах електролітів ($\Delta G > 0$) з отриманням кінцевого продукту S_n . Варіативну частину технології складають параметричні вектори $A_1 \dots A_4$, що відбивають внесок складу і співвідно-

шення компонентів розчину (A1), електричні і часові параметри зовнішньої поляризації (A2), параметри поверхневої обробки – питому площу гомогенізованої

поверхні Θ_n та її граничний рівень k_p (A3), а також хімічну природу металу або склад сплаву (A4).

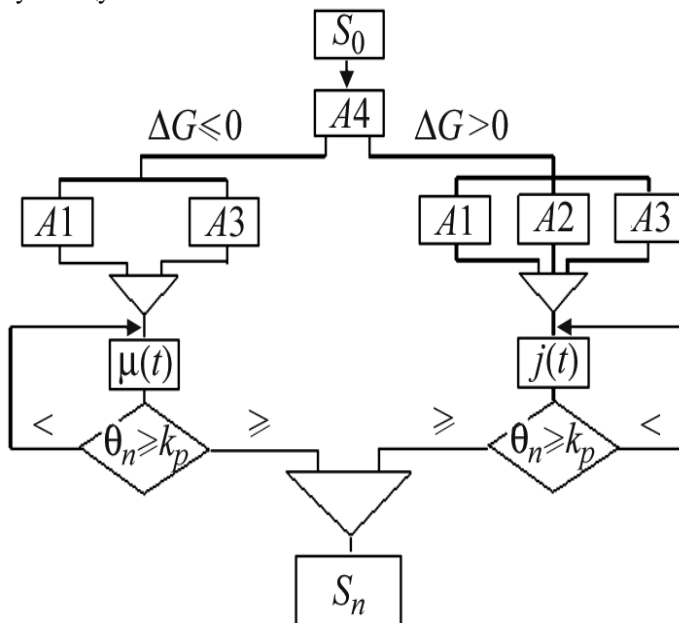


Рисунок 4 – Структурна схема поверхневої обробки металевих носіїв фотокаталітичних матеріалів

Введення до складу дифосфатного електроліту оксидування сполук допантів з метою одержання гетерооксидних покривів, що виявляють електро-, гетеро- або фотокаталітичну активність, суттєво не змінює перебіг процесу, але дозволяє реалізувати другий з вищенаведених сценаріїв ПЕО – інкорпорацію допантів до складу матриці з безпосереднім модифікуванням поверхні і створенням фотокаталізатора безпосе-

редньо в процесі ПЕО легованих шарів наперед заданого складу.

Так, при формуванні гетерооксидного шару складу $TiO_2 \cdot MnO_x$ в дифосфатному електроліті за присутності $KMnO_4$ варійованої концентрації нами було встановлено [17], що хронограми напруги при ПЕО сплавів титану також мають класичний вигляд (рис. 5).

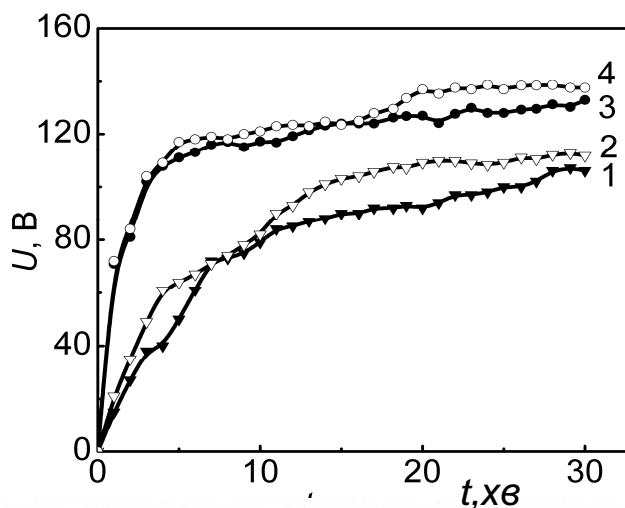


Рисунок 5 – Хронограми напруги оксидування сплаву VT1-0 в дифосфатному електроліті за присутності $KMnO_4$, концентрацією, моль/дм³: 1, 3 – 0,1; 2, 4 – 0,3; густина струму поляризації, А/дм²: 1, 2 – 2; 3, 4 – 4

Час до початку іскріння у всіх досліджуваних електролітах складає 1–2 хвилини за густин струму 2,0–5,0 А/дм². Оксидні плівки, сформовані в дифосфатних електролітах в доіскровій області, мають світло-

сіре забарвлення, притаманне оксиду титану (IV). Напруга іскріння знаходиться в межах 55-65 В, а стабілізація процесу ПЕО відбувається за напруг 120-140 В.

При переході в область іскріння $U(t)$ - залежність

втрачає лінійний характер, зростання напруги значно сповільнюється, імовірно, внаслідок включення до складу покривів компонентів електроліту. Особливо це помітно при формуванні покриттів в манганвмісних розчинах, коли на аноді з'являються ділянки чорного кольору довільної форми, що виникають, в першу чергу, на гострих гранях і дефектних місцях поверхні. Виходячи з колірної гама MnO_y , можна з упевненістю стверджувати, що темні ділянки утворені оксидами мангану різного ступеню окиснення.

У режимі мікродуг кількість включень зростає, і поступово вони вкривають всю поверхню електрода, при цьому напруга процесу практично не змінюється, проте на всіх $U(t)$ -залежностях спостерігаються незначні осциляції, що, імовірно пов'язано з різним питомим електричним опором змішаних оксидів, що утворюються на поверхні. На підтвердження цього факту можна навести (рис. 6) годографи електродного імпедансу гетерооксидних покривів на основі титану і перехідних металів [18].

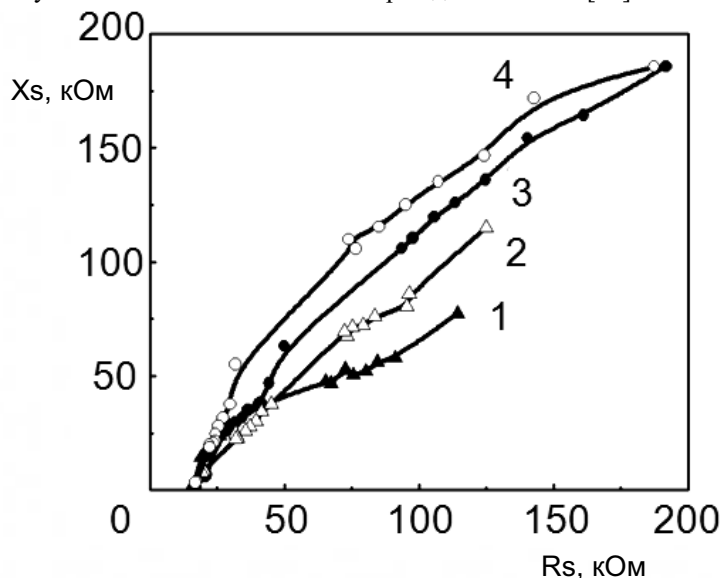


Рисунок 6 – Годографи імпедансу гетерооксидних покривів :1 - $TiO_x \cdot WO_y$, 2 - $TiO_x \cdot MoO_y$, 3 - $TiO_x \cdot VO_y$, 4 - $TiO_x \cdot ZrO_2$.

Годографи імпедансу покривів $TiO_x \cdot WO_y$, $TiO_x \cdot MoO_y$, які містять оксиди металів в проміжному ступені окиснення (рис. 5, залежності 1, 2), складаються з двох ділянок – фрагмента напівкола і відрізка прямої з кутом нахилу, близьким до 45° , що свідчить про змешаний дифузійно-кінетичний контроль фарадеївських процесів. В той же час для гетерооксидних покривів систем $TiO_x \cdot VO_y$, $TiO_x \cdot ZrO_2$ (рис. 5, залежності 3, 4) годографи є напівколовими, що відбиває кінетичний контроль фарадеївських процесів.

Наведені залежності, попри відмінність у поведінці окремих гетерооксидних систем, відбивають той важливий факт, що в режимі ПЕО можна формувати на платформах з вентиляльних металів міцно адгезовані гетерооксидні системи, які являють собою перспективні матеріали для створення фотокаталітичних пристроїв різноманітного призначення і спрямування.

Таким чином, інноваційні рішення щодо створення технологічних засад виробництва фотокаталітичних матеріалів на платформах з вентиляльних металів мають реалізовуватись із застосуванням комплексу напрацювань електрохімічної інженерії відповідно до вимог Індустрії 4.0.

Дослідження було проведено за підтримки Міністерства освіти і науки України в рамках проекту ДР № 0121U109542.

Висновки.

1. Проведено аналіз фізико-хімічних підстав створення фотокаталітичних матеріалів на металевих платформах з вентиляльних металів відповідно до завдань перебудови промисловості за новітньою парадигмою Індустрії 4.0.

2. На прикладі діоксиду титану, як найбільш ефективного і доступного матеріала для створення фотокаталізаторів, визначено імовірні шляхи підвищення функціональних властивостей таких матеріалів допудванням неметалами і сполуками металів або створенням композитів і нестехіометричних оксидів.

3. Запропоновано варіативний алгоритм створення гетерооксидних композитів шляхом інверсії елементів структуротвірних матриць і зміцнювальної фази. Наведено ґрунтовний аналіз проблем інженерії поверхні при обробці високолегованих сплавів вентиляльних металів за електрохімічними технологіями, та визначено напрямки розв'язання таких проблем за рахунок гомогенізації поверхневих шарів матеріалів.

4. Запропоновано технологічну схему реалізації такої методології за варіативними сценаріями із застосуванням плазмо-електролітного оксидування. Встановлено відмінність електрохімічних характеристик гетерооксидних композитів залежно від природи допудвальних елементів, що цілком узгоджується з природою допантів.

References

1. Kolbasov G.Ya., Kublanovsky V.S., Bersirova O.L., Sakhnenko M.D., Ved' M.V., Kuntiyi O.I., Reshetnyak O.V., Posudiyevskiy O.Yu. Electrochemistry of functional materials and systems (EFMS) // *Ukr. Chem. Journal*. 2021, Vol. 87, No 3, p.61-76 <https://doi.org/10.33609/2708-129X.87.03.2021.61-76>
2. Ved' M. V., Sakhnenko N.D., Yermolenko I.Yu., and Nenastina T.A.. Nanostructured Functional Coatings of Iron Family Metals with Refractory Elements. Chapter 1 in the book *Nanochemistry, Biotechnology, Nanomaterials, and Their Applications*, Springer Proceedings in Physics 214, O. Fesenko, L. Yatsenko (eds.).- Springer International Publishing AG, part of Springer Nature 2018. - P.3-34
https://doi.org/10.1007/978-3-319-92567-7_1
3. Yermolenko I.Yu., Ved' M.V., Sakhnenko N.D. The kinetics peculiarities and the electrolysis regime effect on the morphology and phase composition of Fe-Co-W(Mo) coatings. Chapter 28: in the book *Nanocomposites, Nanostructures, and Their Applications*, Springer Proceedings in Physics 221, O. Fesenko, L. Yatsenko (eds.). - Springer Nature Switzerland AG 2019. - P. 403-424. https://doi.org/10.1007/978-3-030-17755-3_28
4. Karakurkchi H., Ved' M., Yermolenko I., Sakhnenko M. Electrolytic coatings Fe-Mo(W) and Fe-Mo-W, Monograph. - LAP VDM Publishing, Saarbrücken, Germany, 2019. - 194 p. <https://www.lap-publishing.com/catalog/details/store/gb/book/978-620-0-45417-1/electrolytic-coatingsfe-mow-and-fe-mo-w>
5. Yermolenko I.Yu., Karakurkchi H.V., Ved M.V., Sakhnenko N.D. (2021) The Investigation of Morphology, Topography, and Surface Fractality of Heterooxide Composite Coatings. Chapter 31 In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds) *Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications*. NANO 2020. Springer Proceedings in Physics, vol 263. P.459-479. Springer, Cham.
DOI https://doi.org/10.1007/978-3-030-74741-1_31
6. Yar-Mukhamedova G.Sh., Sakhnenko N.D., Ved M.V. Nanocomposite electrolytic coatings with defined functional properties. - Almaty: Kazakh University, 2020. - 180 p.
7. Fraas L. M., Partain L. DSolar Cells and their Applications. 2nd edition. John Wiley & Sons, Inc., Publication. 2010. 648 p. <https://doi.org/10.1002/9780470636886>.
8. Khairy M., Zakaria W. Effect of metal-doping of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes// *Egyptian Journal of Petroleum* (2014) 23, 419-426 <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2014.09.010>
- 9 Zaleska A. Doped-TiO₂: A Review // *Recent Patents on Engineering*, 2008. № 2. P.157-164.
10. Sakhnenko M.D., Karakurkchi H.V. A new trend in the creation of smart materials: application of electrochemical technologies. Chapter 11 In: *Achievements of Ukraine and the EU in ecology, biology, chemistry, geography and agricultural sciences*. Collective monograph Vol. 3. Riga, Latvia : "Baltija Publishing", 2021. - P.208-220.
11. Sakhnenko N.D., Ved' M.V., Karakurkchi A.V., Mayba M.V. Inversion of metal oxide composites structural matrices / Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry : Monograph. - Kyiv: KNUVD, 2018. - P.229 - 236
12. Vasil'eva E.A., Tsurkan A.V., Protsenko V.S., Danilov F.I. Electrodeposition of composite Fe-TiO₂ coatings from methanesulfonate electrolyte // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2016. - Vol. 52. - P. 532- 537.
13. Sakhnenko N.D., Karakurkchi A.V., Ved M.V. at all Nanoscale oxide PEO-coatings forming from pyrophosphate electrolytes / International conference on Nanotechnology and nanomaterials, Book of abstracts. Lviv : Eurosvit, 2016. - P. 320.
- 14.. M.V. Ved', M. D.Sakhnenko, A.V. Karakurkchi, M.V. Mayba, A.V. Galak Synthesis and functional properties of mixed titanium and cobalt oxides // *Functional materials*, 2017, Vol. 24, No. 4, p.534-540 <https://doi.org/10.15407/fm24.04.534>
15. Sakhnenko M.D., Ved' M.V., Ermolenko I.Yu. at all. Design, synthesis, and diagnostics of functional galvanic coatings made of multicomponent alloys // *Mater Sci.*, 2017. V. 52, №5. - P.680-686
16. Karakurkchi A.V., Ved' M.V., Ermolenko I.Yu., Sakhnenko N.D. Electrochemical Deposition of Fe-Mo-W Alloy Coatings from Citrate Electrolyte // *Surface Engineering and Appl. Electrochem.*, 2016. Vol. 52, No. 1. - P. 43-49.
17. Karakurkchi A., Sakhnenko M., Ved' M., Gorohivskiy A., Galak O., Menshov S., Matykin O. Cobalt and manganese oxide catalytic systems on valve metals in ecotechnologies / Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry : Monograph. - Kyiv: KNUVD, 2017. - P.214-223.
18. Karakurkchi A.V., Ved' M.V., Sakhnenko N.D., Yar-Mukhamedova G.Sh. Functional properties heterooxides systems on TiO₂ base // *Bulletin of the National Technical University "KhPI"*. 2018. №. 35 (1315).-C.92-96 <https://doi.org/10.20998/2079-0821.2018.35.18>

Відомості про авторів /Сведения об авторах/ About the Authors

Дженюк Анатолій Володимирович (Дженюк Анатолий Владимирович, Anatoly Djenyuk) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри фізичної хімії, м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-6360-9425; e-mail: gene220453@gmail.com .

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

Каракуркчі Ганна Володимирівна (Каракуркчи Анна Владимировна, Karakurkchi Hanna) – доктор технічних наук, старший дослідник, Національний університет оборони України імені Івана Черняхівського, начальник науково-методичного відділу, м. Київ, Україна; ORCID: 0000-0002-1287-3859; e-mail: anuyutikukr@gmail.com.

Галак Олександр Валентинович (Галак Александр Валентинович, Galak Alexander) – кандидат технічних наук, Військовий інститут танкових військ Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», начальник кафедри радіаційного, хімічного, біологічного захисту, м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-1854-2794; e-mail: galak79@gmail.com.

Індигов Сергій Миколайович (Индыгов Сергей Николаевич, Indykov Sergey) аспірант кафедри фізичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-9156-3324; e-mail: syrj86483@gmail.com.

Яр-Мухамедова Гульміра Шарифівна (Яр-Мухамедова Гульмира Шарифовна, Yar-Mukhamedova Gulmira) – доктор фізико-математичних наук, професор, Казахський національний університет імені Аль-Фарабі, професор кафедри фізики твердого тіла і нелінійної фізики, м. Алмати, Казахстан, e-mail: shariphovna@gmail.com

А.В. ТРОЦЕНКО, А.Б. ГРИГОРОВ

ДОСЛІДЖЕННЯ АНТИКОРОЗИЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ДИЗЕЛЬНОЇ ФРАКЦІЇ, ЩО МІСТИТЬ 1,3-ДИФЕНІЛТРИАЗЕН

В статті розглянуто можливість розширення номенклатури хімічних речовин, які проявляють свої високі антикорозійні властивості в вуглеводневому середовищі і можуть використовуватися у якості присадок до моторних палив, за рахунок використання 1,3-дифенілтриазену. Дана речовина відноситься до класу діазосполук а її антикорозійні властивості визначаються адсорбційною здатністю при контакті з металевою поверхнею, що зумовлена наявністю в молекулі азотовмісних активних груп, які утворюють з металевою поверхнею донорно-акцепторний (координаційний) зв'язок.

Дослідження антикорозійних властивостей проводилися на металевих пластинах (мідь та сталь, марки 3), що розташовувалися в модельному середовищі, яке складалося з прямогонної дизельної фракції (240-350 °С), отриманої з газового конденсату з додаванням 1 % мас. 1,3-дифенілтриазену в яку вводили 0,1 % мас. розчину 97% оцтової кислоти або 0,5 % мас. водного розчину 10% NaCl. Антикорозійні властивості означеного модельного середовища досліджувалися як в статичних (м'яких) умовах при 20 °С, періодичному перемішуванні зі швидкістю 100 об./хв. в продюж 90 діб, так і в динамічних (жорстких) умовах при 50 °С, безперервному перемішуванні зі швидкістю 500 об./хв., аерації 1,5 дм³/хв. в продюж 120 годин.

Встановлено, що в тих пробах де знаходився 1 % мас. 1,3-дифенілтриазен на поверхні металевих пластин утворювалася захисна плівка, про що свідчить і зміна кольору металевої пластини, і відсутність на поверхні ознак корозії, а також незначний приріст її маси (в межах 0,0002÷0,0003 г). В пробах де був відсутній 1,3-дифенілтриазен швидкість корозії (K_m), для м'яких умов дослідження складала $0,94 \times 10^{-4} \div 5,16 \times 10^{-4}$ г/(м²×год), для жорстких умов дослідження – $0,56 \times 10^{-2} \div 1,07 \times 10^{-2}$ г/(м²×год).

Запропонований авторами підхід, що враховує комплексну дію декількох факторів (температуру, перемішування, аерацію та наявність у середовищі корозійно-агресивного агенту), дозволяє адекватно, наближено до умов, які можуть виникати при реальній експлуатації об'єктів, оцінити ефективність застосування тієї, чи іншої хімічної речовини для захисту від корозії металевих поверхонь.

Ключові слова: дизельна фракція, діазосполуки, 1,3-дифенілтриазен, присадка, адсорбція, металева поверхня, корозія.

А.В. ТРОЦЕНКО, А.Б. ГРИГОРОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИКОРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ, СОДЕРЖАЩЕЙ 1,3-ДИФЕНИЛТРИАЗЕН

В статье рассмотрена возможность расширения номенклатуры химических веществ, которые проявляют свои высокие антикоррозионные свойства в углеводородной среде и могут использоваться в качестве присадок к моторным топливам за счет использования 1,3-дифенілтриазена. Данное вещество относится к классу диазосоединений, а его антикоррозионные свойства определяются адсорбционной способностью при контакте с металлической поверхностью, что обусловлено наличием в молекуле азотсодержащих активных групп, которые образуют с металлической поверхностью донорно-акцепторную (координационную) связь.

Исследования антикоррозионных свойств проводились на металлических пластинах (медь и сталь, марки 3), которые размещались в модельной среде, состоящей из прямогонной дизельной фракции (240-350 °С), полученной из газового конденсата с добавлением 1 % масс. 1,3-дифенілтриазена, в которую вводили 0,1% масс. раствора 97% уксусной кислоты или 0,5% масс. водного раствора 10% NaCl. Антикоррозионные свойства указанной модельной среды исследовались как в статических (мягких) условиях при 20 °С, периодическом перемешивании со скоростью 100 об/мин. в течение 90 суток, так и в динамических (жестких) условиях при 50 °С, непрерывном перемешивании со скоростью 500 об/мин, аэрации 1,5 дм³/мин. в течение 120 часов.

Установлено, что в тех пробах, где находился 1 % масс. 1,3-дифенілтриазен на поверхности металлических пластин образовалась защитная пленка, о чем свидетельствует изменение цвета металлической пластини, и отсутствие на поверхности признаков коррозии, а также незначительный прирост ее массы (в пределах 0,0002÷0,0003 г). В пробах, где отсутствовал 1,3-дифенілтриазен, скорость коррозии (K_m), для мягких условий исследования составляла $0,94 \times 10^{-4} \div 5,16 \times 10^{-4}$ г/(м²×час), для жестких условий исследования. – $0,56 \times 10^{-2} \div 1,07 \times 10^{-2}$ г/(м²×час).

Предложенный авторами подход, учитывающий комплексное действие нескольких факторов (температуру, перемешивание, аэрацию и наличие в среде коррозионно-агрессивного агента), позволяет адекватно, приближенно к условиям, которые могут возникать при реальной эксплуатации объектов, оценить эффективность применения того или иного химического вещества для защиты от коррозии металлических поверхностей

Ключевые слова: дизельная фракция, диазосоединения, 1,3-дифенілтриазен, присадка, адсорбция, металлическая поверхность, коррозия.

ALEKSANDER VOLODYMYROVYCH TROTSENKO ANDRIY BORYSOVYCH GRIGOROV

INVESTIGATION OF ANTI-CORROSION PROPERTIES OF DIESEL FRACTION, CONTAINING 1,3-DIPHENYLTRIAZENE

The article considers the possibility of expanding the range of chemicals that exhibit their high anti-corrosion properties in hydrocarbons and can be used as additives to motor fuels through the use of 1,3-diphenyltriazene. This substance belongs to the class of diazocompounds and its anticorrosive properties are determined by the adsorption capacity in contact with the metal surface, due to the presence in the molecule of nitrogen-containing active groups that form a donor-acceptor (coordination) bond with the metal surface.

Studies of anticorrosive properties were performed on metal plates (copper and steel, grade 3), located in the model environment, which consisted of straight-run diesel fraction (240-350 °C) obtained from gas condensate with the addition of 1% of the mass. 1,3-diphenyltriazene in which was injected 0.1% of the mass. a solution of 97% acetic acid or 0.5% of the mass. aqueous solution of 10% NaCl. The anticorrosive properties of the specified model environment were studied both in static (soft) conditions at 20 °C, periodic stirring at a speed of 100 rpm. for 90 days, and in dynamic (hard) conditions at 50 °C, continuous stirring at a speed of 500 rpm, aeration 1.5 dm³/min for 120 hours.

It was found that in those samples where there was 1% of the mass. 1,3-diphenyltriazene on the surface of metal plates formed a protective film, as evidenced by the change in color of the metal plate, and the absence of signs of corrosion on the surface, as well as a slight increase in its mass (within $0.0002 \div 0.0003$ g). In samples where there was no 1,3-diphenyltriazene corrosion rate (Km), for mild study conditions was $0.94 \times 10^{-4} \div 5.16 \times 10^{-4}$ g / (m² × h), for harsh study conditions - $0.56 \times 10^{-2} \div 1.07 \times 10^{-2}$ g / (m² × year).

The approach proposed by the authors, which takes into account the complex action of several factors (temperature, mixing, aeration and the presence of corrosive agents), allows to adequately, close to the conditions that may arise during the actual operation of facilities, to assess the effectiveness of one or another chemical to protect against corrosion of metal surfaces.

Key words: diesel fraction, diazocompounds, 1,3-diphenyltriazene, additive, adsorption, metal surface, corrosion.

© А.В. Троценко, А.Б. Григоров, 2022

Постановка проблеми

Антикорозійний захист представляє собою комплекс засобів захисту поверхонь металевих виробів та споруд від корозії, який реалізується на всіх стадіях проектування, виробництва, зберігання, транспортування, монтажу та експлуатації металевих виробів. Корозія металевих поверхонь призводить не тільки до передчасного виходу з ладу дорогих та відповідальних виробів та споруд, а і до порушень технологічних процесів, простоїв обладнання та виникнення небезпечних аварійних ситуацій. Зважаючи на це, розширення номенклатури хімічних речовин, які здатні захищати металеві поверхні в широкому спектрі дії різноманітних шкідливих факторів, на теперішній час є досить актуальним завданням.

Аналіз останніх джерел

Аналіз технічної літератури, присвяченій захисту від корозії поверхонь металевих конструкцій та агрегатів, свідчить про те, що корозійне руйнування поверхонь в більшості випадків викликане сукупністю певних факторів [1-3]: наявність корозійно-агресивних елементів (кислот, лугів, солей, спиртів); води; розчиненого кисню; підвищена температура, інтенсивне перемішування середовища.

Наявність в складі палив кислот, лугів, солей пояснюється, на відміну від спиртів, які використовують при виробництві біопалив [4, 5], є випадковим і пояснюється порушенням технологічного режиму виробництва, виникненням аварійних ситуацій, транспортуванням та зберіганням у забрудненій тарі. Вода, що знаходиться в паливі, значно підвищує активність корозійно-агресивних елементів [6], а її наявність може бути зумовлена як гігроскопічністю палив [7], так і потраплянням до палива при порушенні герметичності резервуарів, емкостей, дрібної тари. Відмітимо, що корозійна стійкість сталей в присутності воді без доступу кисню повітря пояснюється утворенням малорозчинного гідрату закису заліза а далі при поглибленні цих процесів, внаслідок взаємодії з киснем у присутності воді, утворюються складні гідратовані оксиди заліза – іржа. Причому, швидкість корозії залежить від вмісту кисню, концентрації водневих іонів більш висока концентрація кисню та водневих іонів сприяє посиленню корозії [8]. Таким чином, аерація палива, яка спостерігається при виконанні зливоналивних робіт при активному перемішуванні палива, сприяє розвиненню процесів корозії. Підвищена температура середовища також сприяє збільшенню швидкості корозійних процесів [9]. Інтенсивне перемішування середовища, окрім створення ефекту аерації,

сприяє омиванню металевої поверхні новими порціями палива з вмістом корозійно-агресивних агентів.

Розглядаючи хімічні речовини, які сьогодні використовуються для захисту поверхонь металевих конструкцій, слід виділити азотовмісні сполуки [10-12]: аліфатичні аміни та їх солі, аміноспирти, амінокислоти, азометини, аніліни, гідразиди, іміди, акрилонітрили, іміни, азотовмісні 5-члені (бензімідозоли, імідазоліни, бензотріазоли тощо) та 6-члені (піридини, хіноліни, піперидини тощо) гетероцикли.

Ряд означених вище сполук, на нашу думку, повинен бути доповнений такою речовиною як 1,3-дифенілтриазен, що відноситься до класу діазосполук та при його додаванні до моторних палив в якості поліфункціональної присадки, буде проявляти позитивні властивості притаманні азосполукам, зокрема антикорозійні.

Ефективність антикорозійної дії 1,3-дифенілтриазен буде визначається його адсорбційною здатністю при контакті з поверхнею металу, що зумовлена наявністю в молекулі атомів азоту, які здатні утворювати з металевою поверхнею донорно-акцепторний (координаційний) зв'язок [10].

Для дослідження антикорозійних властивостей дизельної фракції з розчиненому в ній 1% мас. 1,3-дифенілтриазену, на нашу думку, необхідно створити найжорсткіші умови, при яких буде проявлятися комплексна дія факторів, що наведені вище. Спираючись на роботу [13] в якій обґрунтовано використання воді, оцтової кислоти (CH₃COOH), хлориду (MeCl) та кисню (O₂) для дослідження корозії вуглецевої сталі в модельному паливі (SFGЕ), нами було запропоновано дослідити можливість застосування 1,3-дифенілтриазену в якості протикорозійної присадки до моторних палив, використовуючи саме ці корозійно-активні агенти.

Метою роботи є: визначення корозійного впливу на металеві пластини, зі міді та сталі, марки 3, прямогонної дизельної фракції (240-350 °С), отриманої з газового конденсату з розчиненому в ній 1% мас. 1,3-дифенілтриазену при комплексній дії корозійно-агресивних агентів, підвищеної температури, активного перемішування та аерації.

Виклад основного матеріалу

Дослідження корозійного впливу, що чинять моторні палива на метали здійснювалося у лабораторній установці конструкція якої, представлено на рис. 1. Дана установка дозволяє визначити корозійний вплив на метали моторних палив, враховуючі як одиночну, так і сумісну дію декількох факторів, що істотно впливають на інтенсифікацію корозійних процесів. До

числа цих факторів можна віднести наступні: температура палива; наявність в паливі корозійно-агресивних агентів (домішок); аерація палива, що виникає підчас його перекачування або транспортування.

Методика дослідження корозійного впливу на метали (мідь або сталь, марки 3) полягала в тому, що спеціально підготовлена (суха та знежирена) металева пластинка (5), яка закріплена на кришці (3), розташовувалась в термостійкому скляному стакані (7), заповненому 1,0 дм³ вихідним або з вмістом 1% мас. 1,3-дифенілтриазена паливом. Скляний стакан (7), розташовувався у середині термостату (9). Далі у паливо вводили 0,1% водного розчину 97% CH₃COOH або 10% водний розчин NaCl, в кількості 0,5% мас. При цьому, здійснювалося безперервне перемішування досліджуваної проби за допомогою механічного пе-

ремішуючого пристрою (6), лопатевого типу. Привід цього пристрою здійснювався від електричного двигуна (2), закріпленого на штативі (1) а швидкість перемішування, яка складала 500-550 об/хв. регулювалася за допомогою блоку керування (10). Постійну температури досліджуваного зразка палива підтримують за допомогою термостату (9) а реєстрація температури здійснювалася за допомогою термометру (4), закріпленого на штативі (1). Після термостації відбувалася витримка металевої пластини у досліджуваному паливі при заданій температурі дослідження протягом встановленого часу. Цей час складав 180 хв. при жорстких умовах дослідження (нагрівання, активне перемішування та аерація) та 90 діб при дослідженнях в м'яких умовах, лише під впливом атмосферних чинників.

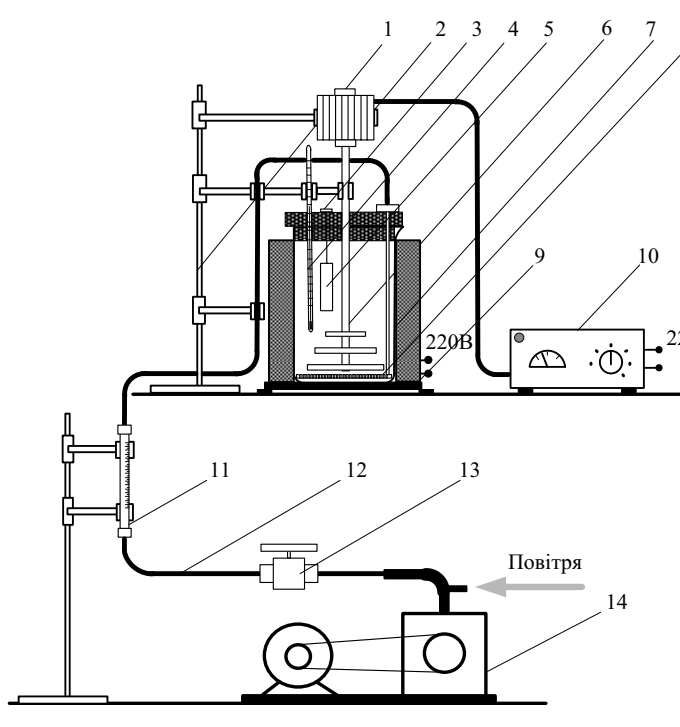


Рис. 1. Лабораторна установка для визначення корозійного впливу на метали: 1- штатив; 2 – електричний двигун; 3 – кришка; 4 – термометр; 5 – металева пластинка; 6 – перемішуючий пристрій; 7 – стакан; 8 – маточник; 9 – термостат; 10 – блок керування перемішуючим пристроєм; 11 – ротаметр; 12 – патрубок; 13 – регульовальний вентиль; 14 - компресор

Після цього пластину виймали з стакану, промивали розчинником (петролейним ефіром або толуолом), протирали незоленим фільтром, за необхідністю зчищали з поверхні пластини, продукти корозії. Оцінка корозійного впливу на метали здійснювалася або візуально, за наявності на пластині потм'яніння, осередків корозії, або гравіметричним методом, який реалізується за допомогою зважування пластин на аналітичних вагах.

На рис. 2 представлено знімки металевих пластин до та після їх перебування (при постійному перемішування при 500 об/хв. та аерації 1,5 дм³/хв.) протя-

гом 180 хв. при температурі 50 °С в дизельній фракції (240-350 °С), яка містила агресивні агенти (0,1% водний розчин 97% CH₃COOH або 0,5% водний розчин 10% NaCl) та 1% мас. 1,3-дифенілтриазену.

Аналізуючи представлені знімки очевидно, що як на мідній, так і на сталевій пластині відбувається адсорбування 1,3-дифенілтриазену, що у свою чергу, створює захисну плівку на металевих поверхнях (див. рис. 2 в, е, ж), яка за своїм кольором відрізняється від вихідних металевих пластин. Ця плівка запобігає їх корозійному руйнуванню навіть у таких жорстких умовах, що були створенні при дослідженні. Поверхні

металевих пластин, що знаходились середовищах без додавання 1,3-дифенілтриазену (див. рис. 2, б, д, е) характеризуються наявністю корозійного ураження.

Далі, корозійні дослідження проводили за допомогою гравіметричного методу, який полягає у визначенні втрати маси металевих зразків за час їх перебування у випробуваному середовищі [14], нами були отримані залежності, що представлені на рис. 3-4.

Представлені залежності, не зважаючи на умови досліджень, свідчать про втрату маси металевих пластин в тих пробах де до прямогонної дизельної фракції додавався лише агресивний агент і навпаки, в тих пробах, де містився 1% мас. 1,3-дифенілтриазену спостерігалось незначне підвищення маси металевих

пластин (на рівні чутливості вагів, в межах $0,0002 \div 0,0003$ г), за рахунок створення захисної плівки на їх поверхні. Характер змінення маси пластини в залежності від часу досліджень як в м'яких, так і в жорстких умовах є ідентичним, але в жорстких умовах відбувається більш значна втрата маси пластини за значно менший термін дослідження, що свідчить про суттєві корозійні процеси, що відбуваються на поверхні металевих пластин. Також, при використанні в якості агресивного агента водний розчин 10% NaCl на дні скляного стакану (див. рис. 1) обраховувався осад бурого кольору, характерний для корозійних процесів сталі.

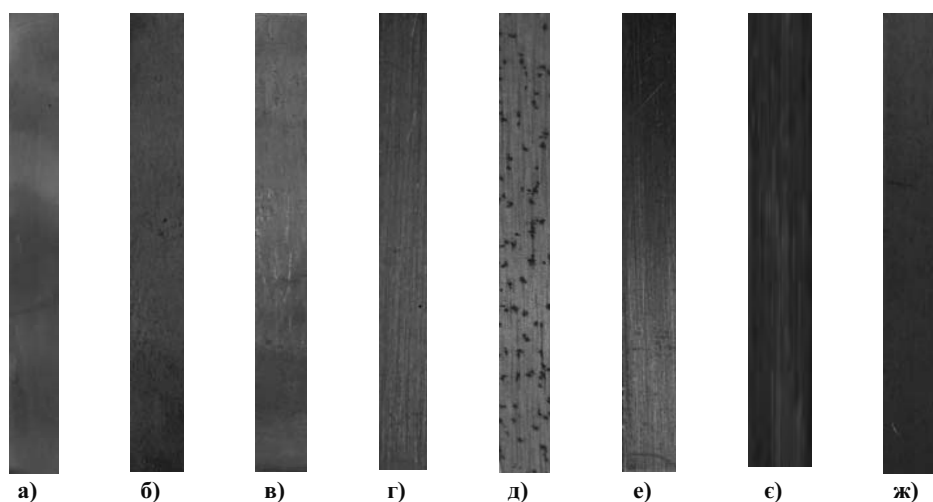


Рис. 2. Знімки металевих пластин: а) вихідна мідна пластинка; б) мідна пластинка після перебування в дизельній фракції + 0,1% водного 97% CH_3COOH ; в) мідна пластинка після перебування в дизельній фракції + 0,1% водного 97% CH_3COOH + 1% 1,3-дифенілтриазен; г) вихідна сталева пластинка; д) сталева пластинка після перебування в дизельній фракції + 0,1% водного 97% CH_3COOH ; е) сталева пластинка після перебування в дизельній фракції + 0,1% водного 97% CH_3COOH + 1% 1,3-дифенілтриазен; є) сталева пластинка після перебування в дизельній фракції + 0,5% водного 10% NaCl; ж) сталева пластинка після перебування в дизельній фракції + 0,5% водного 10% NaCl + 1% 1,3-дифенілтриазен

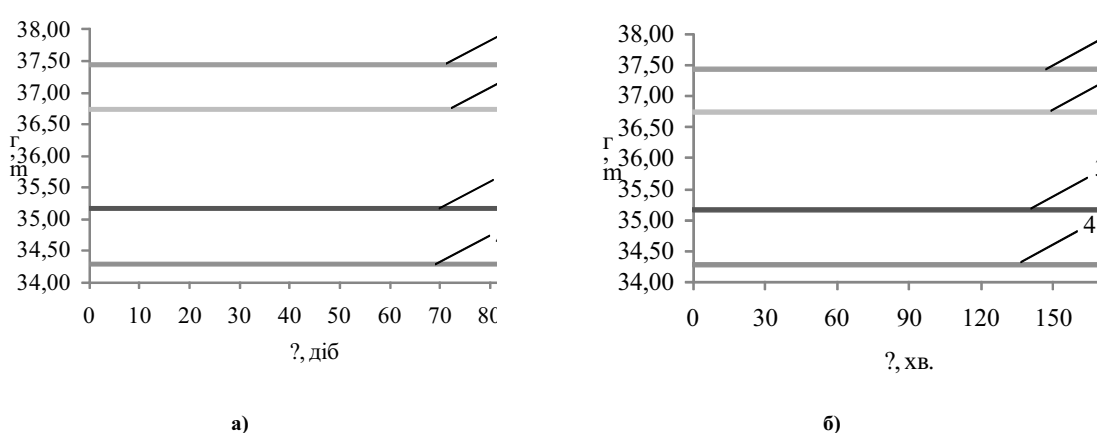


Рис. 3. Залежність m від τ для м'яких (а) та жорстких (б) умов: 1 - для ДФ+0,1% CH_3COOH + 1% 1,3-дифенілтриазен; 2 - для ДФ+0,1% CH_3COOH ; 3- для ДФ+0,5% NaCl; 4 - для ДФ+0,5% NaCl + 1% 1,3-дифенілтриазен

Розраховані рівняння регресії, коефіцієнти достовірності апроксимації (R^2) та швидкість корозії, що розраховується за масовим показником (K_m , $\text{г}/(\text{м}^2 \times \text{год})$) для залежностей, отриманих при дослідженнях в м'яких умовах ($t=20$ °C, періодичне перемішування при 100

об/хв.) представлені в табл. 1, а для залежностей, отриманих при дослідженнях в жорстких умовах ($t=50$ °C, постійне перемішування при 500 об/хв., аерація 1,5 $\text{дм}^3/\text{хв.}$), представлені в табл. 2.

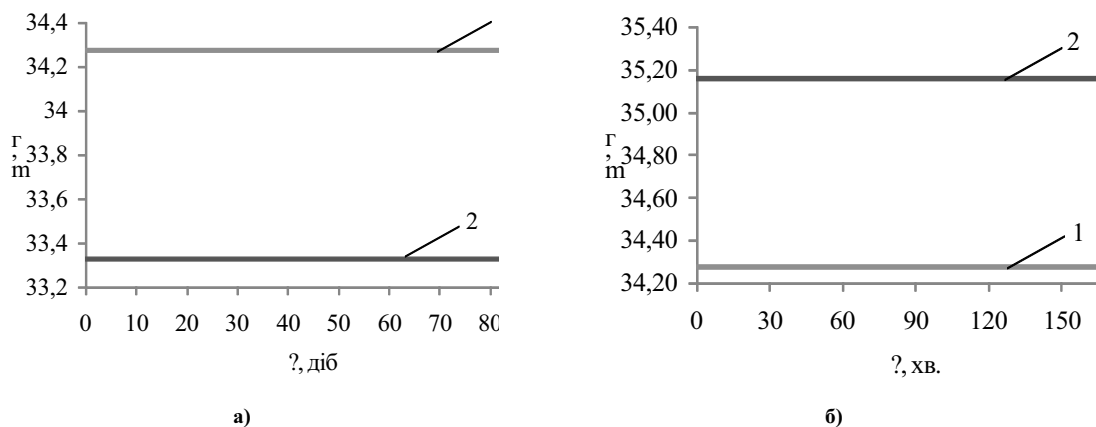


Рис. 4. Залежність m від τ для м'яких (а) та жорстких (б) умов: 1 - для ДФ+0,5% NaCl + 1% 1,3-дифенілтриазен; 2 - для ДФ+0,5% NaCl

Представлені в табл. 1-2 рівняння регресії, в відповідності до значень коефіцієнтів достовірності апроксимації ($R^2 = 0,8000 \div 0,9894$) адекватно описують зміну маси досліджуваних металевих пластин від часу їх перебування у модельному середовищі.

Швидкість корозії, що розраховується за масовим показником (K_m) підтверджує, що сумісний вплив декількох факторів, призводить до більш суттєвих корозійних уражень поверхонь металевих пластин ($0,56 \times 10^{-2} \div 1,07 \times 10^{-2}$ $\text{г}/(\text{м}^2 \times \text{год})$), в порівнянні з дослідженнями, проведеними в м'яких умовах ($0,94 \times 10^{-4} \div 5,16 \times 10^{-4}$ $\text{г}/(\text{м}^2 \times \text{год})$), наприклад лише під впливом агресивного агента, який знаходиться в модельному середовищі. Це пов'язано, насамперед, з тим, що накладення декількох факторів один на один, призводить до посилення корозійних процесів в системі, що неодмінно, треба враховувати при лабораторних дослідженнях.

Представлені в табл. 1-2 рівняння регресії, в відповідності до значень коефіцієнтів достовірності апроксимації ($R^2 = 0,8000 \div 0,9894$) адекватно описують зміну маси досліджуваних металевих пластин від часу їх перебування у модельному середовищі.

Таблиця 1 – Рівняння регресії для залежностей, отриманих в статичних умовах

Середовище	Рівняння регресії при $r=0,95$	R^2	K_m , $\text{г}/(\text{м}^2 \times \text{год})$
Мідна пластинка			
ДФ+0,1% CH_3COOH	$m = -1\text{E}-05 \times \tau + 37,442$	0,9675	$5,16 \times 10^{-4}$
ДФ+0,1% CH_3COOH +1% 1,3-дифенілтриазен	$m = 2\text{E}-06 \times \tau + 36,736$	0,9000	-
Сталева пластинка			
ДФ+0,1% CH_3COOH	$m = -3\text{E}-06 \times \tau + 34,278$	0,8000	$0,94 \times 10^{-4}$
ДФ+0,1% CH_3COOH +1% 1,3-дифенілтриазен	$m = 3\text{E}-06 \times \tau + 35,162$	0,8526	-
ДФ+0,5% NaCl	$m = -8\text{E}-06 \times \tau + 34,279$	0,8727	$3,28 \times 10^{-4}$
ДФ+0,5% NaCl +1% 1,3-дифенілтриазен	$m = 1\text{E}-06 \times \tau + 33,332$	0,8000	-

Таблиця 2 – Рівняння регресії для залежностей, отриманих в динамічних умовах

Середовище	Рівняння регресії при $r=0,95$	R^2	K_m , $\text{г}/(\text{м}^2 \times \text{год})$
Мідна пластинка			
ДФ+0,1% CH_3COOH	$m = -1\text{E}-05 \times \tau + 37,44$	0,9811	$1,07 \times 10^{-2}$
ДФ+0,1% CH_3COOH +1% 1,3-дифенілтриазен	$m = 2\text{E}-06 \times \tau + 36,736$	0,8963	-
Сталева пластинка			
ДФ+0,1% CH_3COOH	$m = -5\text{E}-06 \times \tau + 34,278$	0,8762	$0,56 \times 10^{-2}$
ДФ+0,1% CH_3COOH +1% 1,3-дифенілтриазен	$m = 1\text{E}-06 \times \tau + 35,162$	0,8600	-
ДФ+0,5% NaCl	$m = -1\text{E}-05 \times \tau + 34,278$	0,9894	$0,96 \times 10^{-2}$
ДФ+0,5% NaCl +1% 1,3-дифенілтриазен	$m = 1\text{E}-06 \times \tau + 35,162$	0,8000	-

Висновки

Проведені нами дослідження свідчать про високу захисну здатність від корозії металевих поверхонь (мідь та сталь, марки 3) такого представника класу діазосполук, як 1,3-дифенілтриазен. Додавання до дизельної фракції 1 % мас. цієї речовини сприяє утворенню на металевій поверхні адсорбованої захисної плівки, яка перешкоджає контакту поверхні з корозійно-агресивними агентами (водний розчин 10% NaCl та розчин 97% CH₃COOH). Утворення захисної плівки відбувається навіть при жорстких умовах досліджень, про що свідчить як зміна кольору металевої пластини, відсутність на поверхні ознак корозії, так і незначний приріст її маси (в межах 0,0002÷ 0,0003 г).

Встановлено, що комплексна дія досліджених факторів сприяє виникненню більш глибоких корозійних процесів, поро які можна судити, спираючись на значення швидкості корозії (K_m), яка знаходиться в межах $0,56 \times 10^{-2} \div 1,07 \times 10^{-2}$ г/(м²×год), в порівнянні з дослідженнями, проведеними в статичних, м'яких умовах де $K_m = 0,94 \times 10^{-4} \div 5,16 \times 10^{-4}$ г/(м²×год).

Запропонований авторами підхід, що враховує комплексну дію декількох факторів (температуру, перемішування, аерацію та наявність у середовище корозійно-агресивного агенту), дозволяє адекватно, наближено до умов, які можуть виникати при реальній експлуатації об'єктів, оцінити ефективність застосування тієї, чи іншої хімічної речовини для захисту від корозії металевих поверхонь.

Список літератури

1. Yuan W. Effects of environmental factors on corrosion behaviors of metal-fiber porous components in a simulated direct methanol fuel cell environment / Yuan W., Zhou B., Tang Y. et al. // *Int J Miner Metall Mater.* – 2014. -№ 21. – p. 913–918.
2. Groysman A. Corrosion problems and solutions in oil, gas, refining and petrochemical industry / A. Groysman // *Koroze a ochrana materiálu.* – 2017. - № 61(3). – p. 100-117.
3. Aquino I.P. Influence of light, temperature and metallic ions on biodiesel degradation and corrosiveness to copper and brass / I.P. Aquino, R.P.B. Hernandez, D.L. Chicoma, H.P.F. Pintoa, I.V. Aoki // *Fuel.* – 2012. -№ 102. – p. 795-807.
4. Puneet Verma . Impact of alcohol on biodiesel production and properties / Puneet Verma, M.P. Sharma, GauravDwivedi // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* – 2016. - № 56. – p. 319-333.
5. Wanli Liu. The effect of alcohol–gasoline fuel blends on the engines' performances and emissions / Wanli Liu, Mostafa Safdari Shadloo, Iskander Tlili, Akbar Maleki, Quang-Vu Bach // *Fuel.* – 2020. - № 276. – p. 117977.
6. Davannendran Chandran. Sustainability of water in diesel emulsion fuel: An assessment of its corrosion behaviour towards copper / Davannendran Chandran, Mohammad Khalid, Revathi Raviadaran, Harrison Lik, Nang Lau, Chee Liang Yung, Dinesh Kanesan, Mohammed Salim // *Journal of Cleaner Production.* – 2019. - № 220. - P. 1005-1013.
7. Nagornov S.A. Investigation of the hygroscopicity of motor fuels / Nagornov S.A., Zazulya A.N., Golubev I.G. // *Machinery and Equipment for Rural Area.* – 2018. - № 6. – P. 41-44.
8. Erin D. Mackey. Guidelines for Using Stainless Steel in the Water and Desalination Industries / Erin D. Mackey,

Thomas F. Seacord // *Journal AWWA.* – 2017. - №109(5). – P. 158-169.

9. Min Cao. Influence of Temperature on Corrosion Behavior of 2A02 Al Alloy in Marine Atmospheric Environments / Min Cao, Li Liu, Lei Fan, Zhongfen Yu, Ying Li, Emeka E. Oguzie, Fuhui Wang // *Materials (Basel).* - 2018.- №11(2). - P. 235.

10. Quantum Chemical Analysis of the Corrosion Inhibition Potential by Aliphatic Amines / Szymon Malinowski, Michał Wróbel, Agnieszka Woszek // *Materials (Basel).* – 2021. - 14(20). - 6197.

11. Nattawan Kladkaew. Studies on corrosion and corrosion inhibitors for amine based solvents for CO₂ absorption from power plant flue gases containing CO₂, O₂ and SO₂ / Nattawan Kladkaew, Raphael Idem, Paitoon Tontiwachwuthikul, Chintana Saiwan // *Energy Procedia.* – 2011. - №4. – P. 1761-1768.

12. Lukáš Matějovský. Efficiency of Steel Corrosion Inhibitors in an Environment of Ethanol–Gasoline Blends / Lukáš Matějovský, Jan Macák, Olga Pleyer, Petr Straka, Martin Stašcorresponding author // *American Chemical Society.* - 2019. - 4(5). – P. 8650–8660.

13. Xiaoyuan Lou. Role of water, acetic acid and chloride on corrosion and pitting behaviour of carbon steel in fuel-grade ethanol / Xiaoyuan Lou, Preet M. Singh // *Corrosion Science.* – 2010. -№ 52(7). – P. 2303-2315.

14. Ziad T. Khodair. Corrosion protection of mild steel in different aqueous media via epoxy/nanomaterial coating: preparation, characterization and mathematical views / Ziad T. Khodair, Anees A. Khadom, Hassan A. Jasim // *Journal of Materials Research and Technology.* - 2019. - №8(1). – P. 424-435.

References (transliterated)

1. Yuan W. Effects of environmental factors on corrosion behaviors of metal-fiber porous components in a simulated direct methanol fuel cell environment / Yuan W., Zhou B., Tang Y. et al. // *Int J Miner Metall Mater.* – 2014. -№ 21. – p. 913–918.
2. Groysman A. Corrosion problems and solutions in oil, gas, refining and petrochemical industry / A. Groysman // *Koroze a ochrana materiálu.* – 2017. - № 61(3). – p. 100-117.
3. Aquino I.P. Influence of light, temperature and metallic ions on biodiesel degradation and corrosiveness to copper and brass / I.P. Aquino, R.P.B. Hernandez, D.L. Chicoma, H.P.F. Pintoa, I.V. Aoki // *Fuel.* – 2012. -№ 102. – p. 795-807.
4. Puneet Verma . Impact of alcohol on biodiesel production and properties / Puneet Verma, M.P. Sharma, GauravDwivedi // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* – 2016. - № 56. – p. 319-333.
5. Wanli Liu. The effect of alcohol–gasoline fuel blends on the engines' performances and emissions / Wanli Liu, Mostafa Safdari Shadloo, Iskander Tlili, Akbar Maleki, Quang-Vu Bach // *Fuel.* – 2020. - № 276. – p. 117977.
6. Davannendran Chandran. Sustainability of water in diesel emulsion fuel: An assessment of its corrosion behaviour towards copper / Davannendran Chandran, Mohammad Khalid, Revathi Raviadaran, Harrison Lik, Nang Lau, Chee Liang Yung, Dinesh Kanesan, Mohammed Salim // *Journal of Cleaner Production.* – 2019. - № 220. - P. 1005-1013.
7. Nagornov S.A. Investigation of the hygroscopicity of motor fuels / Nagornov S.A., Zazulya A.N., Golubev I.G. // *Machinery and Equipment for Rural Area.* – 2018. - № 6. – P. 41-44.
8. Erin D. Mackey. Guidelines for Using Stainless Steel in

the Water and Desalination Industries / Erin D. Mackey, Thomas F. Seacord // Journal AWWA. – 2017. - №109(5). – P. 158-169.

9. Min Cao. Influence of Temperature on Corrosion Behavior of 2A02 Al Alloy in Marine Atmospheric Environments / Min Cao, Li Liu, Lei Fan, Zhongfen Yu, Ying Li, Emeka E. Oguzie, Fuhui Wang // Materials (Basel). - 2018. - №11(2). - P. 235.

10. Quantum Chemical Analysis of the Corrosion Inhibition Potential by Aliphatic Amines / Szymon Malinowski, Michał Wróbel, Agnieszka Wozzuk // Materials (Basel). – 2021. - 14(20). - 6197.

11. Nattawan Kladkaew. Studies on corrosion and corrosion inhibitors for amine based solvents for CO₂ absorption from power plant flue gases containing CO₂, O₂ and SO₂ / Nattawan Kladkaew, Raphael Idem, Paitoon Tontiwachwuthikul, Chintana Saiwan // Energy Procedia. –

2011. - №4. – P. 1761-1768.

12. Lukáš Matějovský. Efficiency of Steel Corrosion Inhibitors in an Environment of Ethanol–Gasoline Blends / Lukáš Matějovský, Jan Macák, Olga Pleyer, Petr Straka, Martin Stašcorresponding author // American Chemical Society. - 2019. - 4(5). – P. 8650–8660.

13. Xiaoyuan Lou. Role of water, acetic acid and chloride on corrosion and pitting behaviour of carbon steel in fuel-grade ethanol / Xiaoyuan Lou, Preet M. Singh // Corrosion Science. – 2010. -№ 52(7). – P. 2303-2315.

14. Ziad T. Khodair. Corrosion protection of mild steel in different aqueous media via epoxy/nanomaterial coating: preparation, characterization and mathematical views / Ziad T. Khodair, Anees A. Khadom, Hassan A. Jasim // Journal of Materials Research and Technology. - 2019. - №8(1). – P. 424-435.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Троценко Олександр Володимирович (Троценко Александр Владимирович, Trotsenko Aleksander Volodymyrovych) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4819-4663>; e-mail: trocenko.alexandr@gmail.com

Григоров Андрій Борисович (Григоров Андрей Борисович, Grigorov Andriy Borysovych) – доктор технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технологія переробки нафти, газу та твердого палива; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5370-7016>; e-mail: grigorovandrey@ukr.net.

O.V. SAVVOVA, V.D. TYMOFIEIEV, H.K. VORONOV, O.I. FESENKO

DEVELOPMENT OF UNIVERSAL HIGH-STRENGTH MAGNESIUM ALUMINOSILICATE GLASS-CERAMIC MATERIALS FOR ARMOR PROTECTION

The necessity of creating innovative protective structures for armoring machinery and equipment is analyzed. A comparative analysis of high-strength materials used for local and individual body armor has been carried out. The relevance of the development of domestic universal armored materials that combine high strength properties and radio transparency based on lightweight technological magnesium aluminosilicate glass-ceramic materials with high performance properties at the level of world analogues has been determined. Were formulated the purpose and tasks of the work, which consist in: analysis of the current state of development of glass-ceramic materials for armor protection; development of magnesium-aluminosilicate glass-ceramic materials with high armor resistance, impact resistance and radio transparency; investigation of the operational properties of the developed glass-ceramic materials and their armor resistance; assessment of the competitiveness of the developed glass-ceramic materials. A set of requirements for a glass matrix for obtaining protective glass-ceramic materials has been formulated. Compositions and technological parameters for the production of glass-ceramic materials under the conditions of two-stage low-temperature heat treatment have been developed. The study of the electrical properties of experimental glass-ceramic materials made it possible to establish the possibility of effective functioning of on-board wireless communication systems when using the developed materials as elements of armor protection. It was found that the developed glass-ceramic materials are characterized by high operational properties ($KCU = 5.8 \text{ kJ/m}^2$; $HV = 10.4 \text{ GPa}$; $K_{IC} = 8.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) and armor resistance STANAG 4569 (level 2). The competitiveness of the developed glass-ceramic materials based on mullite is analyzed. It has been established that a significant increase in fracture toughness and a decrease in the density of the developed material when comparing properties with a similar armor element (corundum-based plate) will significantly reduce the weight of the armor elements by ≈ 1.4 times and its cost by five times, while maintaining its protective properties.

Key words: armor plate, glass-ceramic material, mullite, competitive ability.

O.V. САВВОВА, В.Д. ТИМОФЄЄВ, Г.К. ВОРОНОВ, О.І. ФЕСЕНКО

РОЗРОБКА УНІВЕРСАЛЬНИХ ВИСОКОМІЦНИХ МАГНІЙАЛЮМІНОСІЛКАТНИХ СКЛОКЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ БРОНЕЗАХИСТУ

Проаналізовано необхідність створення інноваційних захисних структур для бронювання техніки і обладнання. Проведено порівняльний аналіз високоміцних матеріалів, які застосовуються для локального та індивідуального бронезахисту. Визначено актуальність розробки вітчизняних універсальних бронематеріалів що поєднують високі міцнісні властивості та характеристики радіопрозорості на основі покращених технологічних магнійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів з високими експлуатаційними властивостями на рівні світових аналогів. Сформульовано мету та завдання роботи, які полягають у аналізі сучасного стану розробок склокерамічних матеріалів для бронезахисту; розробці магнійалюмосилікатних склокристалічних матеріалів з високою бронестійкістю, ударостійкістю та радіопрозорістю; дослідженні експлуатаційних властивостей розроблених склокристалічних матеріалів та їх бронестійкості; оцінці конкурентної здатності розроблених склокристалічних матеріалів. Сформульовано комплекс вимог до скломатриці для одержання захисних склокристалічних матеріалів. Розроблено склади та технологічні параметри одержання склокерамічних матеріалів в умовах двостадійної низькотемпературної термічної обробки. Дослідження електричних властивостей дослідних склокристалічних матеріалів дозволило встановити можливість ефективного функціонування бортових безпроводних систем зв'язку при застосуванні розроблених матеріалів як елементів бронезахисту. Встановлено, що розроблені склокристалічні матеріали характеризуються високими експлуатаційними властивостями ($KCU = 5,8 \text{ кДж/м}^2$; $HV = 10,4 \text{ ГПа}$; $K_{IC} = 8,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) та бронестійкістю STANAG 4569 (2 рівень). Проаналізовано конкурентоздатність розроблених склокерамічних матеріалів на основі муліту та встановлено, що вагоме підвищення в'язкості руйнування та зниження щільності розробленого матеріалу при порівнянні з аналогічною пластиною на основі корунду дозволить суттєво знизити вагу бронеелементів у $\approx 1,4$ рази та його вартість у 5 разів при збереженні його захисних властивостей. Визначено економічний ефект від впровадження вітчизняних склокерамічних матеріалів для бронезахисту.

Ключові слова: бронеелемент, склокерамічний матеріал, муліт, конкурентна здатність.

O.V. САВВОВА, В.Д. ТИМОФЄЄВ, Г.К. ВОРОНОВ, А.І. ФЕСЕНКО

РАЗРАБОТКА УНИВЕРСАЛЬНЫХ ВЫСОКОПРОЧНЫХ МАГНИЙАЛЮМИНОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ БРОНЕЗАЩИТЫ

Проанализирована необходимость создания инновационных защитных структур для бронирования техники и оборудования. Проведен сравнительный анализ высокопрочных материалов, применяемых для локального и индивидуальной бронезащиты. Определена актуальность разработки отечественных универсальных бронематериалов которые объединяют высокие прочностные свойства и радиопрозрачность на основе облегченных технологических магнийалюмосиликатных стеклокерамических материалов с высокими эксплуатационными свойствами на уровне мировых аналогов. Сформулировано цель и задачи работы, которые заключаются в: анализе современного состояния разработок стеклокерамических материалов для бронезащиты; разработке магнийалюмосиликатных стеклокерамических материалов с высокой бронестойкостью, ударопрочностью и радиопрозрачностью; исследовании эксплуатационных свойств разработанных стеклокерамических материалов и их бронестойкости; оценка конкурентной способности разработанных стеклокерамических материалов. Сформулировано комплекс требований к стекломатрице для получения защитных стеклокерамических материалов. Разработаны составы и технологические параметры получения стеклокерамических материалов в условиях двухстадийной низкотемпературной термической обработки. Исследование электрических свойств опытных стеклокерамических материалов позволило установить возможность эффективного функционирования бортовых беспроводных систем связи при применении разработанных материалов как элементов бронезащиты. Установлено, что разработанные стеклокерамические материалы характеризуются высокими эксплуатационными свойствами ($KCU = 5,8 \text{ кДж/м}^2$; $HV = 10,4 \text{ ГПа}$; $K_{IC} = 8,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) и бронестойкостью STANAG 4569 (2 уровень). Проанализирована конкурентоспособность разработанных стеклокерамических материалов на основе муллита и установлено, что значительное повышение вязкости разрушения и снижения плотности разработанного материала при сравнении свойств с аналогичным бронееlementом (пластиной на основе корунда) позволит существенно снизить вес бронееlementов в $\approx 1,4$ раза и его стоимость в 5 раз при сохранении его защитных свойств. Определен экономический эффект от внедрения отечественных стеклокерамических материалов для бронезащиты.

Ключевые слова: бронееlement, стеклокерамический материал, муллит, конкурентная способность.

© O.V. Саввова, В.Д. Тимофеев, Г.К. Воронов, О.І. Фесенко, 2022

Introduction.

For Ukraine, the importance of the urgent problem of creating new protective materials has significantly increased recently in connection with the conduct of hostilities in the ATO zone. Currently, to protect special equipment and technology, there are no reliable shock-resistant armor elements of domestic production with a reduced cost, density and high manufacturability compared to existing foreign ceramic armor materials. The existing composite armor elements based on ceramic, polymer materials and metal alloys are an effective means of individual and local protection (transport, engineering structures, equipment) from high-speed dynamic load (debris, ball). However, the use of armor elements based on corundum (Al_2O_3) and functionally-graded ceramic materials based on composites «steel–corundum–steel» or Al_2O_3 , which is hardened by ZrO_2 , is limited by their high density and weight [1–4], and ceramics based on B_4C , B_4Ti , SiC – high cost and complexity of the production process [5]. An effective solution to this problem is the replacement of a destructive layer based on ceramics in the composition of composite armor elements with a destructive and energy-absorbing layer based on glass-ceramic materials, which are distinguished by a reduced cost and high operational properties. In addition, these glass-ceramic materials can have unique properties – they can be radio- and optically transparent, which allows them to be used as independent protective elements for special machinery and equipment. All this determines the relevance of creating a new type of universal domestic armored elements, characterized by a combination of high armor resistance and radio transparency. This will ensure reliable protection of military and civilian personnel and the operation of military equipment and technology, especially in combat conditions.

Literary review.

The widespread use of composite armor elements based on glass-ceramic materials (magnesium (MAS) and lithium aluminum silicate (LAS) systems) as replaceable elements with a high degree of optical and radio transparency is limited by high production temperatures, the cost of raw materials (LAS) and the complexity of the technological mode (MAS) [6–9]. Promising for the protection of optical devices of small arms is the use of domestic glass-ceramic materials based on lithium disilicate (LS_2), which are distinguished by the simultaneous combination of high mechanical strength to ensure resistance to the action of energy-destroying components and the ability to absorb and dissipate shock loads [10]. Also known is a high-strength glass-ceramic material for personal protection based on β -spodumene of the following composition, wt. % SiO_2 60.0; Al_2O_3 15.0 – 18.0; Li_2O 7.0 – 10.0; CaO 0.0 – 2.0; MgO 1.0 – 3.0; TiO_2 0.0 – 2.0; ZrO_2 0.0 – 1.0; ZnO 3.0 – 4.0; SnO_2 0.0 – 1.0; P_2O_5 3.0; B_2O_3 1.5 – 2.0; CeO_2 0.5; MnO_2 0.0 – 2.5 [11]. The developed material, due to the structural features, is characterized by low density indices $\rho = 2.7 \text{ kg m}^{-3}$ and temperature coefficient of linear expansion $\alpha \cdot 10^7 = 21.34$. However, insufficiently high indicators $E = 95.6 \text{ GPa}$, $K_{1C} = 3.4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, $HV = 8680 \text{ MPa}$ do not allow the use of this material as high-

strength for elements of soft-skinned armored vehicles. A significant obstacle to the use of lithium-containing glass-ceramic materials as armor elements is their increased cost due to the significant content of lithium oxide. Most foreign developments for this system refer to transparent or translucent sialls, which have low mechanical properties [12].

The efficiency of using cordierite glass-ceramic materials as protective elements is determined by their extremely high mechanical and thermal properties. There is a composition of glass-ceramic composite for armor protection, which contains alumina and glass-ceramic material, which is obtained by the method of liquid-phase sintering [4]. This glass-ceramic was obtained on the basis of the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system and had a composition (in wt. %): $\text{Al}_2\text{O}_3 - 29.07$; $\text{Na}_2\text{O} - 0.17$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0.20$; $\text{MgO} - 15.83$; $\text{SiO}_2 - 43.25$; $\text{CaO} - 0.69$; $\text{K}_2\text{O} - 0.19$, characterized by the presence of α -cordierite after firing. The use of glass-ceramics in the composition of the composite in an amount of 7 or 14 wt. % allows one to reduce the time and temperature of composite sintering from $1670 \text{ }^\circ\text{C}$ for 5 h to $1570 \text{ }^\circ\text{C}$ for 0.5 h and obtain a composite with a density of $\rho = 2.7 \text{ kg/m}^3$, hardness $HV = 10.8 \text{ GPa}$ and modulus of elasticity $E = 310\text{--}343 \text{ GPa}$. However, the fracture toughness of the composite ($K_{1C} = 2.50\text{--}3.85 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) is not enough to ensure reliable survivability of armor during shelling and operational survivability.

The use of transparent glass-ceramic materials based on the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system as transparent protective structures is widely known. Transparent glass-ceramic material containing, by wt. %: $\text{SiO}_2 - 48.41$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 26.15$; $\text{MgO} - 9.74$; $\text{TiO}_2 - 8.00$; $\text{ZrO}_2 - 0.89$; $\text{B}_2\text{O}_3 - 1.52$; $\text{Sb}_2\text{O}_3 - 5.29$ is obtained by a two-stage heat treatment mode: the first stage (I st.) at a temperature (T) of $727 \text{ }^\circ\text{C}$, during (τ) 5 hours; the second stage (II st.) at $T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ for $\tau = 3 \text{ h}$. Long exposure at the stages of nucleation of quartz (I st) and spinel (II st) allows to provide high values of $HV = 9880 \text{ MPa}$. However, they have insufficiently high indicators of mechanical properties $E = 105 \text{ GPa}$, $K_{1C} = 3.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [8].

Therefore, the urgent task of increasing the reliability of the protection of special equipment and equipment, which is operated under conditions of high temperatures and mechanical loads, is the development of domestic universal armor materials that combine high strength properties and radio penetration, based on lightweight technological magnesium aluminum silicate glass-ceramic materials with high operational properties at the level world analogues.

The aim of work

The aim of this work is to develop universal high-strength magnesium aluminosilicate glass-ceramic materials for armor protection.

To achieve it, the following tasks were set:

- analysis of the current state of development of glass-ceramic materials for armor protection;
- development of magnesium aluminosilicate glass-ceramic materials with high armor resistance, impact resistance and radio transparency;

– research of operational properties of the developed glass-ceramic materials and their bullet-resistant protection;

– assessment of the developed glass-ceramic products competitiveness.

The results of the experiment and their discussion.

To obtain protective glass-ceramic materials, the glass matrix must be in conformity with following set of requirements: the ability to finely dispersed bulk crystallization with the formation of high-strength crystalline phases (α -cordierite, spinel, mullite) in a two-stage thermal treatment; density below 3.0 g/cm^3 ; high heat and fire resistance.

To establish the area of existence of the initial glasses, the system was chosen $\text{K}_2\text{O}-\text{RO}-\text{RO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{R}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. It was limited to the following concentration limits, wt. %: K_2O 2.0 – 7.0; MgO 9.0 – 14.0; CaO 2.0 – 5.5; ZnO 2.0 – 2.5; SrO 2.0 – 4.0; TiO_2 2.0 – 8.0; ZrO_2 2.0 – 2.5; CeO_2 0.0 – 0.5; Al_2O_3 20.0 – 30.0; B_2O_3 0.0 – 5.0; P_2O_5 0.0 – 3.0; SiO_2 45.0 – 53.0.

In laboratory conditions, 10 compositions of magnesium-aluminosilicate glasses with the KGC marking were made, which were proposed for obtaining a glass-ceramic material. A comparative assessment of the properties of

the developed glass-ceramic materials (table 1) and well-known ceramic and glass-ceramic materials, which are widely used as armor elements, has been carried out [12]. All experimental glasses were melting under the same conditions at a melting temperature (T_{ml}) of 1550–1600 °C in corundum crucibles, followed by cooling on a metal sheet. The marking of glass-ceramic materials corresponds to the marking of the glasses on the basis of which they were obtained. Glass-ceramic materials based on glasses were obtained by ceramic technology with a two-stage heat treatment mode: heat treatment temperature (T_t) stage I – 780–850 °C, for 1 hour, stage II – 1050–1150 °C, for 1 hour. When designing the compositions of research glasses for obtaining armored elements, one of the main factors is to ensure the ability to form at the stage of nucleation (I st), by the mechanism of phase separation, nanostructures under conditions of low-temperature processing for a short period. Subsequent heat treatment of such samples (II st) should ensure the occurrence of crystallization with the presence of an interconnected structure, which determines the high operational properties of glass-ceramic materials and the possibility of their use under conditions of significant mechanical and thermal loads.

Table 1 – Properties of the developed glass-ceramic materials and known [12] ceramic and glass-ceramic materials for armor protection

Marking of materials		Properties								
		H , GPa	HV , GPa	K_{1C} , $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	E , GPa	KCU , kJ/m^2	$\alpha\cdot 10^7$, $^\circ\text{C}^{-1}$	ρ , g/cm^3	$\text{tg}\delta\cdot 10^4$	ε
Corundum ceramics AD-995 Industrial Ceramic Materials		–	18.00	4.00–5.00	370	–	–	3.90	–	–
Boron carbide		–	28.00	3.70–4.30	475	–	–	2.40–2.52	–	–
Silicon carbide		–	20.00	2.90–3.50	330–370	–	–	3.00	–	–
Spinel glass-ceramics		–	9.88	3.00	105	–	–	2.43	–	–
Developed materials	CGC-1	9.20	9.40	3.50	120.6	5.0	48.9	2.63	70	7.5
	CGC-2	9.20	9.30	3.30	110.5	4.0	43.8	2.47	72	7.6
	CGC-3	9.50	9.55	3.50	140.7	5.0	31.8	2.50	5	5.5
	CGC-4	9.35	9.40	3.40	130.4	4.2	45.7	2.49	10	6.0
	CGC-5	9.40	9.45	3.40	138.9	4.8	37.2	2.48	8	6.0
	CGC-6	9.20	9.30	3.30	115.7	4.7	44.8	2.47	58	6.5
	CGC-7	9.20	9.40	3.30	120.9	4.6	36.8	2.47	22	6.8
	CGC-8	9.50	9.60	3.40	300.2	5.2	38.7	2.74	55	4.0
	CGC-9	9.60	9.80	3.50	340.8	5.3	44.8	2.76	55	4.0
	CGC-10	9.60	9.80	3.50	350.6	5.5	57.7	2.80	50	3.9
	CGC-10-ZD-5	10.00	10.40	8.52	360.2	5.8	56.5	2.82	46	4.0

Investigation of the electrical properties of experimental glass-ceramic materials of the CGC series made it possible to establish the following features. At frequencies of 10^{10} Hz for test materials, fixing the dielectric loss tangent index $\text{tg}\delta = 0.0003-0.0050$ (Tab. 1) indicates a decrease in relaxation processes (dielectric losses with pronounced relaxation polarization sharply decrease when going from 10^7 to 10^{10} Hz). This is especially important for glass-ceramic dielectrics based on mullite or cordierite, the crystalline phase of which consists of substances

that are characterized by a structure with loose packing of ions and have increased dielectric losses caused by relaxation polarization.

Low $\text{tg}\delta$ values at a current frequency of 10^{10} Hz associated with the saturation of the structure of experimental materials, which consists in the formation of a significant number of fine crystals and their mutual penetration, which is accompanied by the leveling of the gradient of properties at the phase boundaries, a decrease in the contact area and the boundaries of surface polarization.

Thus, the smallest $\text{tg}\delta$ value is observed for the CGC-3 material, and the highest for the CGC-1, CGC-2 and CGC-4 materials, which is associated with a decrease in the content of the crystalline phase of α -cordierite in them. The $\text{tg}\delta \approx 0.005$ value for glass-ceramic materials CGC-8, CGC-9, CGC-10 will ensure the effective functioning of on-board wireless communication systems (lack of interaction in the infrared, ultraviolet and visible ranges). Ensuring the radio transparency of the experimental materials CGC-8, CGC-9, CGC-10 at the level of $\varepsilon \approx 4.0$ will increase the thickness of the armor element to increase the ballistic resistance of the equipment. The stability under the action of an open flame for test materials is determined by their high heat resistance. The value of the thermal coefficient of linear expansion (TCLE) for glass-ceramic materials is determined by the content: for samples with CGC-1 to CGC-7 – α -cordierite and is the lowest for CGC-3 material with a content of the indicated crystalline phase of 75 vol. %; for glass-ceramic materials CGC-10, CGC-9 and CGC-8 – mullite content. The presence of aluminum-magnesium spinel, characterized by a high TCLE ($80\text{--}97 \cdot 10^7 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), leads to the appearance of stresses at the interfaces and increases the TCLE value of the CGC-1 material.

For experimental glass-ceramic materials CGC-1, CGC-2, CGC-3, CGC-4, CGC-5, CGC-6 and CGC-7, the strength properties are in direct proportion to the content of the crystalline phase of α -cordierite ($HV = 8.2 \text{ MPa}$, $K_{IC} = 2.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, $E = 139 \text{ GPa}$). Thus, the highest values of Vickers hardness (HV) and fracture toughness (K_{IC}) are observed for the CGC-3 composition with a high content of α -cordierite, and the lowest values are for the CGC-2 and CGC-6 warehouses, respectively, with a low content of α -cordierite. For samples CGC-8, CGC-9 and CGC-10, which are characterized by a significant content

of mullite ($HV = 11.0 \text{ MPa}$, $K_{IC} = 2.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, $E = 220 \text{ GPa}$), a significant increase in HV , K_{IC} and impact strength (K_{CV}) (tab.1). For the density indicator, a similar trend is also observed, however, a slight increase in ρ is not a determining factor for ensuring the mobility of armored vehicles. It is extremely important to solve the problem of decreasing the tendency to fracture at “critical” loads. To create a material structure that would include elements that prevent crack propagation, change its trajectory, or blunt (block) the crack tip, thereby reducing the stress concentration, 5 wt. % yttrium-stabilized zirconia was introduced into the composition of composite materials. The developed glass-ceramic material CGC-10-ZD-5 is distinguished by high performance characteristics. The carried out ballistic tests showed that the developed glass-ceramic material CGC-10-ZD-5 withstood shelling according to the requirements of STANAG 4569 (level 2).

Comparative evaluation of the developed glass-ceramic material KSK-10-DC-5 and well-known representatives of ceramic armor materials made it possible to establish that the developed material is somewhat inferior to ceramic armor elements in terms of elasticity and hardness (tab. 2). However, a significant increase in fracture toughness and a decrease in the density of the developed material when compared with a corundum-based plate of a similar thickness will significantly reduce the weight of the armor element by ≈ 1.4 times and its cost by 5 times while maintaining its protective properties. An important aspect of the effective implementation of the developed element is its reduced cost due to the use of cheaper raw materials and simplified technology. The introduction of the developed high-strength glass-ceramic materials will increase the competitiveness of domestic armored materials and provide indicators of their properties at the level of world analogues.

Table 2 – Comparative characteristics of the density and cost of known ceramic and glass-ceramic armored materials and the developed glass-ceramic material

Material (basic system, manufacturer or developer, country of origin)	Density, g/cm ³	Cost raw materials, USD/kg	The cost of the product, USD/kg
Boron carbide (CarSIK-B ₄ C, by Schunk Group, Germany)	2.50	26–30	300–1000
Silicon carbide (SiC, Hexoloy® by Saint-Gobain, USA)	3.20	10–20	300
Corundum (Alumina ballistic armour, Morgan Advanced Materials, England)	3.90	8–10	150
Spinel Transparent Armor (Aluminum-magnesium spinel, CeraNova Corporation, USA)	6.50	10–12	40
Aluminum oxynitride (ALON Transparent Armor, Surmet Corporation, USA)	7.00	20–25	60
Glass-ceramics (LAS glass ceramics, Elan Technology, USA)	2.35	2–5	30
Glass-ceramics CGC-10-ZD-5 (MAS glass ceramics, ХНУМГ ім. О.М. Бекетова, UA)	2.80	0.5–1.0	28

Conclusions.

The prospects for creating domestic armor elements based on high-strength glass-ceramic materials have been determined. The main provisions of the tech-

nology for obtaining protective glass-ceramic materials are formulated and the compositions of composite materials based on glass-ceramic magnesium-aluminosilicate materials and a filler – zirconium dioxide under conditions

of two-stage low-temperature heat treatment are developed. It was found that the developed glass-ceramic materials are characterized by high operational properties ($K_{CU} = 5.8 \text{ kJ/m}^2$; $HV = 10.4 \text{ GPa}$; $K^{IC} = 8.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) and armor resistance (level 2) and can be used as a basis when developing a composite element of body armor. The introduction of the developed materials as protective structures in the armoring of machinery and equipment will make it possible to solve the strategically important problem of providing the defense industry with reliable competitive domestic materials.

References (transliterated)

1. Lakov L. Study of the effectiveness of corundum and boron carbide ceramics in hybrid protection systems / L. Lakov, Shunqi Zheng, St. Asenov // *Security & Future*, 2019. – Vol. 3, Issue 2. – P. 63–65.
2. Solodkyi I.V. Low-temperature synthesis of boron carbide ceramics / I.V. Solodkyi, I.I. Bogomol, M.Ya. Vterkovs'kyi, P.I. Loboda // *Journal of Superhard Materials*. – 2018. – Vol. 40, № 4. – P. 236–242.
3. Benitez T. Transparent ceramic and glass-ceramic materials for armor applications / T. Benitez, Y.S. Gómez, A.P.N. de Oliveira et al. // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43, No. 16. – P. 13031–13046.
4. Gallo L.S. Transparent glass-ceramics for ballistic protection: Materials and challenges / L.S. Gallo, M.O.C. Villas Boas, A.C.M. Rodrigues et al. // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2019. – Vol. 8, No. 3. – P. 3357–3372.
5. Zhuohao Xiao Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review / Xiao Zhuohao, Yu Shijin, Li Yueming et al. // *Materials Science and Engineering: Reports*. – 2020. – Vol. 139. – P. 100518–100584.
6. Sant'Ana-Gallo L. Microstructure and mechanical properties of glass-ceramics from the MgO-AlO-SiO system for ballistic protection / Leonardo Sant'Ana-Gallo // *Material chemistry: Université Rennes*. – 2016. – P. 1–145.
7. Savvova O.V. Effect of the structure of lithium-silicate glasses on the mechanical properties of transparent glass-ceramic materials / O.V. Savvova, V.L. Topchyi, O.V. Babich, R.O. Belyakov // *Strength of Materials*. – 2018. – Vol. 50, Iss. 6. – P. 874–879.
8. Han L. Crystallization, structure and properties of MgO-Al₂O₃-SiO₂ highly crystalline transparent glass-ceramics nucleated by multiple nucleating agents / L. Han, J. Song, C. Lin et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38, No. 13. – P. 4533–4542.
9. Han L. A novel Nd³⁺-doped MgO-Al₂O₃-SiO₂-based transparent glass-ceramics: Toward excellent fluorescence properties / L. Han, C. Li, C.-W. Lin et al. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2019. – Vol. 102, No. 7. – P. 4213–4225.
10. Pat. 118864 Ukraine, MPC C03C 10/12 High-strength glass-ceramic material / Savvova O.V., Voronov G.K., Bragina L.L. et al. – a 2016 08585; National technical university «Kharkiv polytechnic institute»; appl. 03.08.2016; publ. 25.03.2019.
11. Pat. 2016102010, USA, IPC C03C10/00; C03 C21/00. High strength glass-ceramics having petalite and lithium silicate structures / Received (надійшла) 00.00.2021

About the Authors / Відомості про авторів / Сведения об авторах

Savvova Oksana Viktorivna (Саввова Оксана Вікторівна, Саввова Оксана Викторовна) – D. Sc. in Engineering, professor, O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, professor of the department of chemical engineering and integrated technologies; Kharkiv, Ukraine; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6664-2274>, e-mail: savvova_oksana@ukr.net;

Tymofiev Vadym Dmytrovych (Тимофеев Вадим Дмитрович, Тимофеев Вадим Дмитриевич) – postgraduate student the departments of the ceramics, refractories, glass and enamels technology, National technical university «Kharkiv polytechnic institute», Kharkiv, Ukraine; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1462-1089>, e-mail: tvadim773@gmail.com;

Voronov Hennadii Kostiantynovych (Воронов Геннадій Костянтинівич, Воронов Геннадий Константинович) – PhD in Technical Sciences, associate professor, O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, associate professor of the department of chemical engineering and integrated technologies; Kharkiv, Ukraine; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1205-8608>, e-mail: voronov1976@ukr.net;

Fesenko Oleksii Igorovych (Фесенко Олексій Ігорович, Фесенко Алексей Игоревич) – PhD in Technical Sciences, O.M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv, senior lecturer of the department of chemical engineering and integrated technologies; Kharkiv, Ukraine; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3888-9493>, e-mail: fesenco_alex@ukr.net.

G.H. Beall, Qiang Fu, Ch.M. Smith; Corning Inc. – No 14/878133; appl. 08.10.2015; publ. 14.04.2016.

12. Niero Fabris D. C. Effect of MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramic as sintering aid on properties of alumina armors / D.C. Niero Fabris, M. Borges Polla, J. Acordi et al. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2020. – Vol. 781. – P. 139237–139276.

Список літератури

1. Lakov L. Study of the effectiveness of corundum and boron carbide ceramics in hybrid protection systems / L. Lakov, Shunqi Zheng, St. Asenov // *Security & Future*, 2019. – Vol. 3, Issue 2. – P. 63–65.
2. Solodkyi I.V. Low-temperature synthesis of boron carbide ceramics / I.V. Solodkyi, I.I. Bogomol, M.Ya. Vterkovs'kyi, P.I. Loboda // *Journal of Superhard Materials*. – 2018. – Vol. 40, № 4. – P. 236–242.
3. Benitez T. Transparent ceramic and glass-ceramic materials for armor applications / T. Benitez, Y.S. Gómez, A.P.N. de Oliveira et al. // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43, № 16. – P. 13031–13046.
4. Gallo L.S. Transparent glass-ceramics for ballistic protection: Materials and challenges / L.S. Gallo, M.O.C. Villas Boas, A.C.M. Rodrigues et al. // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2019. – Vol. 8, № 3. – P. 3357–3372.
5. Zhuohao Xiao Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review / Xiao Zhuohao, Yu Shijin, Li Yueming et al. // *Materials Science and Engineering: Reports*. – 2020. – Vol. 139. – P. 100518–100584.
6. Sant'Ana-Gallo L. Microstructure and mechanical properties of glass-ceramics from the MgO-AlO-SiO system for ballistic protection / Leonardo Sant'Ana-Gallo // *Material chemistry: Université Rennes*. – 2016. – P. 1–145.
7. Savvova O.V. Effect of the structure of lithium-silicate glasses on the mechanical properties of transparent glass-ceramic materials / O.V. Savvova, V.L. Topchyi, O.V. Babich, R.O. Belyakov // *Strength of Materials*. – 2018. – Vol. 50, Iss. 6. – P. 874–879.
8. Han L. Crystallization, structure and properties of MgO-Al₂O₃-SiO₂ highly crystalline transparent glass-ceramics nucleated by multiple nucleating agents / L. Han, J. Song, C. Lin et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38, № 13. – P. 4533–4542.
9. Han L. A novel Nd³⁺-doped MgO-Al₂O₃-SiO₂-based transparent glass-ceramics: Toward excellent fluorescence properties / L. Han, C. Li, C.-W. Lin et al. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2019. – Vol. 102, № 7. – P. 4213–4225.
10. Пат. 118864 Україна, МПК C03C 10/12 Високоміцний склокристалічний матеріал / Саввова О.В., Воронов Г.К., Брагіна Л.Л. та ін. – а 2016 08585; заявник і патентовласник НТУ «ХПІ»; заявл. 03.08.2016; опубл. 25.03.2019, Бюл. № 6. – 7 с.
11. Pat. 2016102010, USA, IPC C03C10/00; C03 C21/00. High strength glass-ceramics having petalite and lithium silicate structures / G.H. Beall, Qiang Fu, Ch.M. Smith; Corning Inc. – No 14/878133; appl. 08.10.2015; publ. 14.04.2016.
12. Niero Fabris D. C. Effect of MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramic as sintering aid on properties of alumina armors / D.C. Niero Fabris, M. Borges Polla, J. Acordi et al. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2020. – Vol. 781. – P. 139237–139276.

Є. В. ПИРОЖЕНКО, В. В. СЕБКО, В. Г. ЗДОРЕНКО, В.М. БАБЕНКО, Н.А. ЗАБІЯКА

ВИЗНАЧЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАГНІТНОЇ РІДИНИ ПРИ РЕАЛІЗАЦІЇ МЕТОДУ НА ОСНОВІ ЕЛЕКТРОМАГНІТНОГО ПЕРЕТВОРЮВАЧА

Запропоновано безконтактний трипараметровий електромагнітний метод сумісного визначення магнітної сприйнятливості κ , питомої електричної провідності χ та температури t зразка магнітної рідини. Розглянуто теоретичні положення роботи індуктивного параметричного електромагнітного перетворювача (ІПЕП) з пробою магнітної рідини. В результаті дослідження універсальних функцій перетворення ІПЕП з пробою магнітної рідини, отримали подальший розвиток теоретичні положення роботи ІПЕП стосовно можливості оцінювання статичних параметрів магнітних рідин. Оскільки урахування впливу вихрових струмів призводить до необхідності визначення трьох параметрів магнітних рідин тільки одним ІПЕП, доведена необхідність використання схеми включення індуктивного ІПЕП з пробою магнітної рідини, яка передбачає компенсацію заважаючої зовнішньої індуктивності L_1 за допомогою компенсуючої ємності P567 задля підвищення точності вимірювань фізико-хімічних параметрів магнітних рідин. Роботу схеми, засновано на тому, що вихрова ЕРС збуджує магнітний потік у зразку досліджуваної магнітної рідини, котрий складається геометрично зі збуджуючим магнітним потоком від зовнішнього джерела, створюючи результуючий магнітний потік Φ_2 , у досліджуваному зразку магнітної рідини, при цьому результуючий магнітний потік зменшується за величиною і зсувається за фазовим кутом по відношенню до збуджуючого магнітного потоку, а все це в свою чергу, призводить до змінення компонентів сигналів ІПЕП, а саме: індуктивності L_{ii} та опору Ω_{2i} , які пов'язані з фізико-хімічними параметрами κ , χ і t зразка магнітної рідини. У подальших дослідженнях, задля підвищення ефективності очищення стічних вод міні-пивоварні, рекомендується застосування магнітної рідини у комплексних методах очищення, які передбачають застосування магнітних рідин у фільтрах доочищення стічних вод харчових виробництв кислого та лужного складу.

Ключові слова: методи очищення, магнітна рідина, магнітна сприйнятливості, питома електрична провідність, температура, сумісні вимірювання, трипараметровий метод, функції перетворення, міні-пивоварня, стічні води, фільтр доочищення.

Е. В. ПИРОЖЕНКО, В. В. СЕБКО, В. Г. ЗДОРЕНКО, В. М. БАБЕНКО, Н.А. ЗАБІЯКА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ

Предложен бесконтактный трёхпараметровый электромагнитный метод измерений магнитной восприимчивости κ , удельной электропроводности χ и температуры t образца магнитной жидкости. Рассмотрены теоретические положения работы индуктивного параметрического электромагнитного преобразователя (ИПЭП) с пробой магнитной жидкости. В результате исследований универсальных функций преобразования ИПЭП с пробой магнитной жидкости, получили дальнейшее развитие теоретические положения работы ИПЭП, которые связаны с возможностью оценки статических параметров магнитной жидкости. Поскольку, учет воздействия вихревых токов приводит к необходимости определения трёх параметров магнитных жидкостей только одним ИПЭП, доказана необходимость использования схемы включения индуктивного ИПЭП с пробой магнитной жидкости, которая предусматривает компенсацию мешающей внешней индуктивности L_1 с помощью компенсирующей ёмкости P567 для повышения точности измерений физико-химических параметров магнитных жидкостей. Работу схемы основано на том, что вихревая ЭДС возбуждает магнитный поток в образце исследуемой магнитной жидкости, который складывается геометрически с возбуждаемым магнитным потоком от внешнего источника, создавая результирующий магнитный поток Φ_2 , в исследуемом образце магнитной жидкости, при этом результирующий магнитный поток уменьшается по величине и смещается на фазовый угол по отношению к возбуждаемому магнитному потоку, все это приводит к изменению компонентов сигналов ИПЭП, то есть: индуктивности L_{ii} и сопротивления Ω_{2i} , которые связаны с физико-химическими параметрами κ , χ и t образца магнитной жидкости. В дальнейших исследованиях, для повышения эффективности очистки сточных вод мини-пивоварни, рекомендуется использование магнитной жидкости в комплексных методах очистки, которые предусматривают применение магнитных жидкостей в фильтрах доочистки сточных вод пищевых производств кислого и щелочного состава.

Ключевые слова: методы очистки, магнитная жидкость, магнитная восприимчивость, удельная электрическая проводимость, температура, совместные измерения, трёхпараметровый метод, функции преобразования, мини-пивоварня, сточные воды, фильтр доочистки.

E. V. PIROZHENKO, V. V. SEBKO, V. G. ZDORENKO, V. M. BABENKO, N.A. ZABIYAKA

DETERMINATION OF THE PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF A MAGNETIC LIQUID IN THE IMPLEMENTATION OF THE METHOD BASED ON AN ELECTROMAGNETIC CONVERTER

A non-contact three-parameter electromagnetic method for measuring magnetic susceptibility κ , electrical conductivity χ , and temperature t of a ferrofluid sample is proposed. Theoretical principles of the operation of the inductive parametric electromagnetic transducer (IPET) with a sample of ferrofluid are considered. As a result of studies of the universal functions of transformation of the IPET with a sample of the ferrofluid, the theoretical provisions of the work of the IPET were further developed, which are related to the possibility of estimating the static parameters of the magnetic fluid. Because record of the effect of eddy currents leads to the need to determine three parameters of magnetic fluids with only one IPET, the necessity of using an inductive IPET switching circuit with a ferrofluid sample, which provides for compensation of interfering external inductance L_1 using a compensating capacitance P567 to improve the accuracy of measurements of the physical and chemical parameters of magnetic fluids, has been proved. The operation of the circuit is based on the fact that the eddy EMF excites a magnetic flux in the sample of the magnetic fluid under study, which is added geometrically with the excited magnetic flux from an external source, creating the resulting magnetic flux Φ_2 in the sample of the magnetic fluid under study, while the resulting magnetic flux decreases in magnitude and shifts by the phase angle in relation to the excited magnetic flux, all this leads to a change in the components of the signals of the IPET, that is: inductance L_{ii} and resistance Ω_{2i} , which are associated with the physicochemical parameters κ , χ and t of the magnetic fluid sample.

In further studies, in order to increase the efficiency of wastewater treatment of a mini-brewery, it is recommended to use a magnetic fluid in complex cleaning methods that involve the use of magnetic fluids in filters for post-treatment of wastewater from food production of acidic and alkaline composition.

Keywords: cleaning methods, magnetic fluid, magnetic susceptibility, electrical conductivity, temperature, joint measurements, three-parameter method, conversion functions, microbrewery, wastewater, post-treatment filter.

© Є. В. Пироженко, В. В. Себко, В. Г. Здоренко, В.М. Бабенко, Н.А. Забіяка, 2022

Вступ

На сьогодні, особливе значення у зв'язку з перервним зростанням випуску продукції харчової та хімічної галузей, набуває застосування магнітних рідин. При цьому, досить широко розповсюджені магнітні рідини, які застосовують в екологічних апаратах для очищення води від нафтопродуктів, а також магнітні рідини, які використовують в сепараторах немагнітних матеріалів [1–3]. Слід визначити, що до теперішнього часу магнітні рідини практично не застосовували для очищення стічних вод харчових виробництв. На теперішній час, до найбільш розвинутих галузей вітчизняної харчової промисловості слід віднести галузі, які пов'язано з виробництвом безалкогольних та слабоалкогольних напоїв, при цьому значний темп досягає саме продукція пивоваріння. Значний рівень споживання води у пивоварній галузі обумовлює великий обсяг утворення стічних вод, які мають високу ступінь забрудненості і становлять небезпеку для навколишнього середовища, саме тому завдання, які пов'язано з розробкою та удосконаленням способів очищення та доочищення стічних вод харчових виробництв є актуальними [2]. Слід визначити, що забруднення, які містять лужні та кислі стічні води пивоварних виробництв, потрапляючи у природні та штучні водойми викликають змінення хімічного складу води та як наслідок призводять до змінення умов існування живих організмів та навіть до загибелі у цілому всього біоценозу [2]. Саме тому, для мініпивоварні, у зв'язку з практично відсутнім контролем складу стічних вод, удосконалення відомих і розробка нових способів очищення стічних вод перед скидом стоків безпосередньо у міську каналізацію, є важливим і актуальним завданням. Всі ці обставини, ставлять в ряд найбільш актуальних питань розробки й оптимізації методів та пристроїв вимірювань фізико-хімічних параметрів магнітних рідин, особливо в процесі експлуатації магнітних рідин в екологічних апаратах та пристроях для очищення водойм та стічних вод. Причому, відповідні дослідження необхідно здійснювати не тільки в процесі виготовлення магнітних рідин у профільних лабораторіях та підприємствах, а й в процесі експлуатації рідин, наприклад, під час втрати паспортних даних або під час тривалого зберігання (властивості рідини можуть змінюватися унаслідок впливу зовнішніх факторів).

Оцінювання якості магнітних рідин здійснюється за основними статичними характеристиками: магнітною сприйнятливостю κ , питомою електричною провідністю χ та температурою t , таким чином, знаючи параметри κ , χ і t є можливим знайти оптимальні пропорції поміж рідинною основою, поверхнево-активною речовиною (ПАР) та концентрацію магнітної пудри під час виготовлення магнітної рідини [1]. Саме тому, виникає необхідність у розробці багатопараметрових методів та пристроїв на основі яких здійснюється реалізація сумісного визначення параметрів κ , χ і t магнітних рідин, які застосовуються для очищення стічних вод.

При реалізації існуючих електромагнітних мето-

дів на базі індуктивних параметричних електромагнітних перетворювачів (ШЕП), визначають параметри циліндричних та плоских виробів деталей, вузлів та конструкцій обладнання машинобудування [4–14], однак на теперішній час не було розглянуто роботу ШЕП стосовно сумісних вимірювань параметрів магнітних рідин. ШЕП містить до себе одну універсальну індуктивну обмотку, яка суміщує функції створення магнітного потоку, вимірювання інформативних параметрів котушки та нагрівання зразка в процесі вимірювань [5]. Слід визначити, що реалізація методів багатопараметрового вимірювального контролю деталей, вузлів та конструкцій, а також зразків рідинних та газоподібних середовищ на базі параметричних електромагнітних пристроїв, пов'язана зі складністю універсальних функцій перетворення та впливом на результати вимірювань об'єктів, що контролюються, температурної похибки, тобто такої похибки, яка виникає за рахунок змінення опору намагнічувальної обмотки параметричних перетворювачів [4–14].

На сьогодні, немає даних щодо особливості роботи теплових ШЕП з пробами рідин з різною концентрацією магнітної пудри, не відомі універсальні функції перетворення ШЕП з пробами магнітних рідин різної концентрації магнітної пудри, а також прості алгоритми вимірювальних та розрахункових процедур визначення фізико-хімічних параметрів магнітних рідин за допомогою ШЕП.

Тому виникає важлива науково-практична проблема, суть якої полягає у розв'язанні комплексу завдань, пов'язаних зі створенням багатопараметрових електромагнітних методів сумісних вимірювань фізико-хімічних параметрів проб магнітних рідин на основі ШЕП.

Метою даної статті є дослідження багатопараметрового електромагнітного метода вимірювань магнітної сприйнятливості κ , питомої електричної провідності χ та температури t зразка магнітної рідини, яку застосовують для очищення стічних вод мініпивоварні.

Для досягнення мети необхідно розв'язати наступні завдання:

- 1) дослідити теоретичні положення роботи ШЕП зі зразком магнітної рідини на водній основі;
- 2) на базі алгоритмів вимірювальних та розрахункових процедур отримати основні співвідношення, які описують реалізацію електромагнітного метода вимірювань магнітної сприйнятливості κ , питомої електричної провідності χ та температури t зразка магнітної рідини за допомогою теплового ШЕП.

Теорія роботи електромагнітних перетворювачів заснована на введенні спеціальних нормованих параметрів та встановленні універсальних функцій перетворення, які пов'язують фізико-хімічні параметри рідинних середовищ з компонентами сигналів електромагнітних перетворювачів (амплітудними та фазовими складовими багатокomпонентного сигналу перетворювача, частотою електромагнітного поля f , опорами Ω та індуктивностями L обмотки теплових параметричних електромагнітних перетворювачів) [4–

14]. У якості таких параметрів для ППЕП з пробною магнітною рідиною, застосовують параметри G та φ для нормованих безрозмірних амплітудних та фазових компонентів сигналів, а також параметр A – узагальнений параметр із магнітною складовою, який пов'язує компоненти сигналів електромагнітного перетворювача з фізико-хімічними характеристиками

$$G_t = \frac{\Phi_{2t} \cdot a_n^2}{\Phi_0 \cdot a^2 \cdot (1 + \kappa)} = \frac{2}{A_t} \sqrt{\frac{ber_1^2 x + bei_1^2 x}{ber_0^2 x + bei_0^2 x}}, \quad (1)$$

$$tg\varphi = \frac{bei_1 x(ber_0 x + bei_0 x) + ber_1 x(ber_0 x - bei_0 x)}{bei_1 x(ber_0 x - bei_0 x) - ber_1 x(ber_0 x + bei_0 x)}, \quad (2)$$

$$A_t = a_n \sqrt{\mu_0 \cdot \chi_t \cdot 2 \cdot \pi \cdot f}, \quad (3)$$

де G – амплітуда зонduючого зразка рідини магнітного потоку зі зразком стічних вод; Φ_0 – опорний магнітний потік; Φ_{2t} – магнітний потік у зразку рідини; $tg\varphi$ – тангенс фазового кута зсуву поміж опорним магнітним потоком та магнітним потоком у зразку рідини; a_n – радіус скляної трубки зі зразком, що контролюється; a – радіус зразка рідини; ber_n , bei_n , ber_0 , bei_0 , ber_1 і bei_1 – функції Кельвіна n -ого, нульового та першого порядку [5–14]; індекс t – свідчить, що досліджувана величина залежить від температури; μ_0 – магнітна стала.

При цьому, використовуючи представлення функцій Кельвіна у вигляді степеневих рядів [5–8], встановлюють універсальні функції перетворення $G = f(A)$ і $\varphi = f(A)$.

Трипараметровий метод сумісних вимірювань магнітної сприйнятливості κ , питомої електричної провідності χ та температури t зразка магнітної рідини.

Сутність методу полягає у аналізі взаємодії зовнішнього однорідного магнітного поля з магнітним полем вихрових струмів у зразку магнітної рідини. Причому магнітний потік у рідині Φ_{2t} , індуктивність L та електричний опір Ω_{2t} зразка – пов'язані з питомою електричною провідністю χ , магнітною сприйнятливостю κ , радіусом a_n пробниці зі зразком ($a_n = a$), довжиною теплового перетворювача l_p , а також з температурою t зразка [4]. Задля дослідження теоретичних основ роботи ППЕП зі зразком магнітної рідини, спочатку вводять питомі нормовані характеристики теплового ППЕП: нормовану внутрішню індуктивність L_{in} , питомий електричний опір Ω_{in} та узагальнений параметр A_t [4, 5], які містять інформацію щодо магнітної сприйнятливості κ , питомої електричної провідності χ і температури t зразка рідини.

На рис.1, з урахуванням результатів робіт [4–14], наведено схему включення індуктивного параметричного електромагнітного перетворювача (ППЕП) зі зразком стічних вод (зразок розташовано в скляній труб-

ці). Схема містить до себе ППЕП зі зразком стічних вод (схематично ППЕП представлено у вигляді опору R та індуктивності L), нагрівач – Н для змінення температури зразка стічних вод, амперметр в ланцюзі нагрівача – А, вольтметр – В, осцилограф – ОС (для контролю форми вихідної напруги), генератор – Г, вимірювач частоти намагнічувального струму – ВЧ, баретер – Б для стабілізації струму, самописець – С (для контролю форми струму в обмотці ППЕП), опір самописця – R_c , вимірювач фазового кута зсуву – ВФ. Схема передбачає компенсацію заважаючої зовнішньої індуктивності L_1 за допомогою компенсуючої ємності P567. За допомогою ППЕП здійснюють одночасно намагнічувальні та вимірювальні функції, а також нагрівання зразка магнітної рідини, за рахунок передбаченого у конструкції ППЕП нагрівача – Н.

Налаштування схеми на рис.1, полягає у наступному: спочатку при вимкненому нагрівачі Н, встановлюють робочу точку на залежності нормованої внутрішньої індуктивності L_{in} від узагальненого параметра A , тобто $L_{in} = F(A)$. При цьому, якщо значення A знаходиться у діапазоні $1,42 \leq A \leq 3,3$, де чутливість ППЕП є найбільшою, залишають незмінним значення встановленої частоти f магнітного поля ППЕП. У випадку якщо A не потрапляє у заданий діапазон, встановлюють іншу частоту та здійснюють повторні вимірювання компонентів сигналів ППЕП, доки доки значення $A = A_1$, не потрапить до діапазону $1,42 \leq A \leq 3,3$. Далі за допомогою нагрівача змінюють температуру t зразка рідини в діапазоні від 15 до 30°C (з кроком $t = 2^\circ\text{C}$) та вимірюють компоненти сигналів ППЕП: падіння напруги U на зразку, фазовий кут зсуву φ поміж струмом I та цією ж напругою U , внутрішню індуктивність L_{in} зразка. Причому, намагніченість зразка магнітної рідини J дорівнює, $J = 12$ кА/м, при об'ємній концентрації магнітної фази $C_0 = 2,5\%$, напруженість магнітного поля складає $H = 300$ А/м. Слід визначити, що стійкі магнітні колоїди є можливим отримувати, застосовуючи у якості стабілізаторів олеат натрію ($\text{NaC}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$) [15–17].

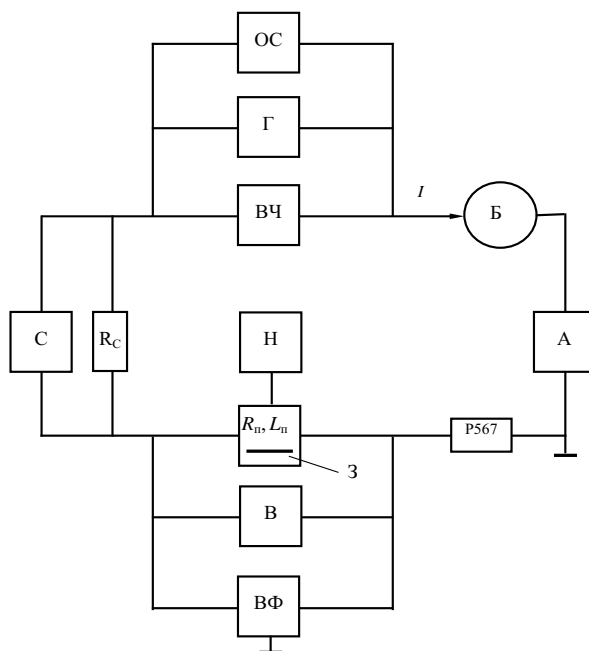


Рисунок 1 – Схема включення ППЕП зі зразком магнітної рідини

Досліджувана модель "ППЕП – магнітна рідина", виражена системою рівнянь:

$$\begin{cases} L_{in} = f_1(a, \kappa, \chi, t) \\ \Omega_{in} = f_2(a, \kappa, \chi, t) \\ \chi_t = \chi_0 \cdot [1 + \alpha \cdot (t - t_0)] \end{cases}, \quad (4)$$

де a – радіус зразка; χ_0 – питома електрична провідність зразка магнітної рідини при початковій температурі t_0 ; α – температурний коефіцієнт опору, який знаходять експериментальним шляхом; t_0 – початкова температура зразка.

В табл.1, наведено розраховані значення універсальних функцій перетворення $L_{in} = F(A_t)$ і $\Omega_{in} = F(\Omega_{n2t})$, які пов'язують параметри зразка магнітної рідини з компонентами сигналів ППЕП. Алгоритм сумісних трипараметрових вимірювань фізико-хімічних параметрів зразка магнітної рідини, полягає у наступному: з урахуванням компенсації частини сумарної індуктивності L_{Σ} , яку обумовлено проходженням паразитного магнітного потоку Φ_1 зовні зразка, вимірюють напругу U на струмопідводах скляної трубки (які розташовано з її торців) та фазовий кут зсуву φ . Далі за допомогою схеми на рис.1, вимірюють внутрішню індуктивність L_{it} та знаючи індуктивність L_0 та опір зразка Ω_0 на постійному струмі, знаходять опір зразка магнітної рідини на змінному струмі I [18].

$$\Omega_{2t} = \frac{U}{I} \cdot \cos \varphi_t \quad (5)$$

Знаючи опір Ω_{2t} , знаходять параметр Ω_{n2t} [18].

$$\Omega_{n2t} = \frac{\Omega_{2t}}{\Omega_0} \quad (6)$$

Далі за залежністю $L_{in} = F(\Omega_{n2t})$ (див. табл.1), знаходять нормовану внутрішню індуктивність L_{in} . Магнітну сприйнятливості зразка магнітної рідини, знаходять за формулою:

$$\kappa = \frac{L_{it} \cdot 8 \cdot \pi}{L_{in} \cdot \mu_0 \cdot l} - 1 \quad (7)$$

Для знаходження параметра χ_t необхідно застосування іншої функції перетворення, тобто $L_{in} = F(A_t)$, спочатку за цією залежністю необхідно знайти параметр A_t . Причому, аналітичний вираз для визначення параметра A_t , має наступний вигляд:

$$A_t = a \sqrt{\left(\frac{L_i}{L_{in} \cdot L_0} - 1 \right) \cdot \mu_0 \cdot \chi_t \cdot \omega}, \quad (8)$$

де μ_0 – магнітна стала; ω – циклічна частота.

Питома електрична провідність зразка магнітної рідини χ_t , визначають за формулою:

$$\chi_t = \frac{A_t^2 \cdot L_{in} \cdot L_0}{a^2 \cdot L_{it} \cdot \mu_0 \cdot \omega} \quad (9)$$

Температуру t зразка магнітної рідини знаходять:

$$t = \frac{1}{\alpha} \cdot \left(\frac{A_t^2 \cdot L_{in} \cdot L_0}{\mu_0 \cdot a^2 \cdot L_{it} \cdot \omega \cdot \chi_1} - 1 \right) + t_0 \quad (10)$$

Таблиця 1 – Результати вимірювань фізико-хімічних параметрів магнітної рідини κ , χ і t .
 $a = 10$ мм; $f = 25$ кГц; $\alpha = 7,41 \cdot 10^{-2}$ 1/°С; $H = 300$ А/м;
 $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м; $t = [20 \dots 30$ °С]

L_{in}	Ω_{n2t}	A	κ	$\chi \cdot 10^4$	t
0,989	1,021	1,423	33,9	0,286	15,09
0,977	1,046	1,747	37,05	0,351	17,19
0,958	1,084	2,031	41,52	0,406	18,11
0,929	1,144	2,360	45,66	0,475	20,98
0,891	1,222	2,681	50,33	0,538	24,02
0,848	1,312	2,98	54,98	0,579	26,96
0,804	1,406	3,26	57,11	0,602	30,01

Слід визначити, що навіть незначні змінення магнітної сприйнятливості κ , питомої електричної провідності χ та температури t зразка магнітної рідини, призводять до змінення компонентів сигналів ППЕП: магнітних потоків Φ , потокочеплень ψ , опорів Ω та індуктивностей обмоток L і як наслідок узагальнених нормованих параметрів A та G .

Висновки

Таким чином, у даній роботі визначено шляхи розв'язання та поставлені основні завдання важливої науково-практичної проблеми, суть якої полягає у вирішенні комплексу завдань, пов'язаних зі створенням багатопараметрових електромагнітних методів сумісних вимірювань фізико-хімічних параметрів проб магнітних рідин на основі ППЕП. В рамках розгляду питань, пов'язаних з цією проблемою, досліджено трипараметровий електромагнітний метод сумісних вимірювань магнітної сприйнятливості κ , питомої електричної провідності χ та температури t зразка магнітної рідини на основі води. Отримано нові універсальні функції перетворення ППЕП зі зразком магнітної рідини, які виражають собою залежності нормованої внутрішньої індуктивності L_{in} від узагальненого параметра A , тобто $L_{in} = F(A)$, а також нормованої внутрішньої індуктивності L_{in} від нормованого опору Ω_{n2t} , тобто $L_{in} = F(\Omega_{n2t})$. На основі розробленого алгоритму наведено основні співвідношення, які описують безконтактний трипараметровий електромагнітний метод сумісних вимірювань параметрів κ , χ і t зразка магнітної рідини. Науковою новизною статті є те, що отримала подальший розвиток теорія роботи безконтактного теплового електромагнітного перетворювача ППЕП стосовно контролю фізико-хімічних параметрів зразків магнітних рідин. Практичним значенням роботи являються отримані універсальні функції перетворення, використання яких надає змогу щодо непрямого оцінювання якості магнітної рідини з метою подальшого застосування магнітної рідини в фільтрах доочищення стічних вод харчових виробництв.

Перспективи подальших досліджень, полягають в удосконаленні процесу очищення кислих та лужних стічних вод пивоварної галузі за рахунок застосування фільтру доочищення, який передбачає спеціальну зону для введення магнітної рідини на водній

основі і в результаті взаємодії магнітної рідини з досліджуваним зразком, магнітна рідина перетворюється в слабомігнітну та наприкінці процесу очищення за допомогою сепаратора видаляється фракція, яка містить забруднювачі.

Список літератури

1. Фертман В.Е. Магнитные жидкости. Минск, Высшая школа, 1988. – 183 с.
2. ДСТУ ISO 14001:2015. Системи екологічного управління. (?-SO 14001:2015, IDT). [Чинний від 2015-12-21]. Київ, 2016. 37 с. (Вимоги та настанови щодо застосування).
3. Себко В.В., Бабенко В.М., Пироженко Є.В. Дослідження наявності технічних миючих засобів у зразках води відібраних з відкритого водоймища. Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XXVIII міжнародної MicroCAD-2020, Ч.ІV./заред проф. Сокола Є.І.–Харків: НТУ «ХП».–С.39.
4. Середюк О.Є., Барна О.Б., Криницький О.С. Електричний, магнітний та електромагнітний види неруїнівного контролю в нафтовій галузі: навчальний посібник – Івано-Франківськ: ІФНТУНГ, 2017. 348с.
5. Себко В.В., Сиренко Н.Н., Гора С.А., Чан Куанг Минь, Нгуен Минь Чау Параметрический преобразователь для определения потерь мощности. Київ.- Технічна електродинаміка, 1993, №4. С.75–78.
6. Москаленко І.І. Електромагнітний параметрический преобразователь. – Український метрологічний журнал. – Харків. – 1997. – Вып. 1. – С. 7–10.
7. Сомхива О.С. Параметрический дифференциальный двух-параметровый преобразователь // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ. – 1999. – Вып. 37. – С. 31-34.
8. Себко В.В. Контроль четырёх параметров вихретокового параметрического датчика на основе кратных частот поля // Технічна електродинаміка. – Київ: Ін-т електродинаміки НАНУ. – 2006. – Тем. випуск, Ч. 2. – С. 67–68.
9. Маєвський С.М., Серий К.М. Фізичні методи та засоби контролю середовищ, матеріалів та виробів. Львів. Видавництво Фізико-механічного інститута ім. Карпенка. 2011 р. – 116 с.
10. D. Zhou, J. Wang, Y. He, D. Chen, K. Li, Influence of metallic shields on pulsed eddy current sensor for ferromagnetic materials defect detection, Sensors and Actuators A: Physical 248 (2016) 162–167.
11. Yong Lia, Bei YanaWenjia, Lia Haoqing Jinga, Zhenmao Chena DaLib Pulse-modulation eddy current probes for imaging of external corrosion in nonmagnetic pipes NDT & E International Volume 88, June 2017, Pages 51–58.
12. Yong Lia, Bei YanaWenjia, Lia Haoqing Jinga, Zhenmao Chena DaLib Pulse-modulation eddy current probes for imaging of external corrosion in nonmagnetic pipes. Elsevier NDT & E International Volume 88, June 2017, Pages 51–58.
13. Лисенко Ю.Ю. Імпульсний вихрострумний контроль об'єктів циліндричної форми / Ю.Ю. Лисенко, Ю.В. Куц // Вісник НТУУ «КП». Серія приладобудування. – Київ, 2013. – Вып. 45. – С. 69–75.
14. Тетерко А.Я. Метод формування інформаційного сигналу та підвищення точності вихрострумного контролю питомої електричної провідності матеріалу із виключенням впливу зазору / А.Я. Тетерко, Г.Г. Луценко, В.І. Гутник, О.А. Тетерко // Львів. Відбір і обробка інформації. – 2016. – Вып.43(119).–С.5-11.
15. Кісіль І.С., Боднар Р.Т., Кісіль Р.І. Контроль якості розчинів поверхнево-активних речовин для різних технологічних процесів нафтогазовидобутку. Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. 2007. № 3(24) ІФНТУНГ, 76019, Івано-Франківськ. С. 70–72.
16. Пилипчук Е.В. Синтез і свойства нанокомпозитов на основе магнетита, модифицированного диэтилентриазинпента-уксусной кислотой / Е.В. Пилипчук, А.Л. Петрановская, П.П. Горбик // Київ: Наноструктурне матеріалознавство. – 2012. – N 3. – С. 47.
17. Ніколаєнко Т. Ю. Визначення фізико-хімічних властивостей рідинних наносистем на основі вимірювання магнітної проникності / Т. Ю. Ніколаєнко, Є. В. Пилипчук // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія : Фізико-математичні науки. – 2015. – Вып. 2. – С. 263–266.

18. Себко В.В., Здоренко В.Г. Безконтактний метод трипараметрового вимірювального контролю фізико-хімічних характеристик зразка феромагнітної рідини. Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. – Київ: КНУТД, 2018. №4. – С. 77–85.

References (transliterated)

1. Fertman V.E. Mahnytnye zhydkosti. Mynsk, Vyshaia shkola, 1988. – 183 s.
2. DSTU ISO 14001:2015. Systemy ekolohichnoho upravlinnia. (ISO 14001:2015, IDT). [Chynnyi vid 2015-12-21]. Kyiv, 2016. 37 s. (Vymohy ta nastanovy shchodo zastosuvannia).
3. Sebko V.V., Babenko V.M., Pyrozhenko Ye.V. Doslidzhennia naiavnosti tekhnichnykh myiuchykh zasobiv u zrazkakh vody vidibranykh z vidkrytoho vodoimyscha. Informatsiini tekhnolohii: nauka, tekhnika, tekhnolohiia, osvita, zdorovia: tezy dopovidei KhXVIII mizhnarodnoi MicroCAD-2020, Ch. IV. / za red. prof. Sokola Ye.I. – Kharkiv: NTU «KhPI». – S. 39.
4. Serediuk O.Ie., Barna O.B., Krynytskyi O.S. Elektrychni, mahnitnyi ta elektromahnitnyi vydy neruivnogo kontroliu v naftovii haluzi: navchalnyi posibnyk – Ivano-Frankivsk: IFNTUNH, 2017. 348s.
5. Sebko V.V., Syrenko N.N., Hora S.A., Chan Kuanh Myn, Nhuen Myn Chau Parametrycheskyi preobrazovatel dlia opredeleniia poter moshchnosti. Kyiv.- Tekhnichna elektrodynamika, 1993, №4. S.75–78.
6. Moskalenko Y.Y. Elektromahnytni parametrycheskyi preobrazovatel. – Ukrainyskyi metrolohichnyi zhurnal. – Kharkiv. – 1997. – Vyp. 1. – S. 7–10.
7. Somkhyeva O.S. Parametrycheskyi dyfferentsyalnyi dvukhparametrovyi preobrazovatel // Vestnyk Kharkovskoho hosudarstvennoho polytekhnicheskoho unyversyteta. – Kharkov: KhHPU. – 1999. – Vyp. 37. – S. 31–34.
8. Sebko V.V. Kontrol chetyrekh parametrov vykhretokovoho parametrycheskoho datchyka na osnove kratnykh chastot polia // Tekhnichna elektrodynamika. – Kyiv: In-t elektrodynamiky NANU. – 2006. – Tem. vypusk, Ch.2.–S.67–68.
9. Maievskiy S.M., Sieryi K.M. Fizychni metody ta zasoby kontroliu seregovyshch, materialiv ta vyrobiv. Lviv. Vydavnytstvo Fizyko-mekhanichnoho instytutu im. Karpenka. 2011 r. – 116 s.

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

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

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

13. Lysenko Yu.Iu. Impulсныi vykhrostrumovyi kontrol obiektiv tsylindrychnoi formy / Yu.Iu. Lysenko, Yu.V. Kuts // Visnyk NTUU «KPI». Seriiia prykladobuduvannia. – Kyiv, 2013. – Vyp. 45. – S. 69–75.

14. Teterko A.Ia. Metod formuvannia informatsiinoho syhnalu ta pidvyshchennia tochnosti vykhrostrumovoho kontroliu pytomoi elektrychnoi providnosti materialu iz vykliuchenniam vplyvu zazoru / A.Ia. Teterko, H.H. Lutsenko, V.I. Hutnyk, O.A. Teterko // Lviv. Vidbir i obrobka informatsii. – 2016. – Vyp. 43 (119). – S. 5–11.

15. Kisel I.S., Bodnar R.T., Kisel R.I. Kontrol yakosti rozchyniv poverkhevo-aktyvnykh rehovyn dlia ruznykh tekhnolohichnykh protsesiv naftohazovydobutku. Rozvidka ta rozrobka naftovykh i hazovykh rodovysch. 2007. № 3(24) IFNTUNH, 76019, Ivano-Frankivsk. S. 70–72.

16. Pylypchuk E.V. Syntez y svoivstva nanokompozytov na osnove mahnetyta, modyfityrovannoho dyotyentyazympenta-ukusnoi kyslotoi / E.V. Pylypchuk, A.L. Petranovskaia, P.P. Horbyk // Kyiv: Nanostrukturne materialoznavstvo. – 2012. – N 3. – S. 47.

17. Nikolaienko T. Yu. Vyznachennia fizyko-khimichnykh vlastyvoitei ridynnykh nanosystem na osnovi vymiriuvannia mahnitnoi pronykhnosti / T. Yu. Nikolaienko, Ye. V. Pylypchuk // Visnyk Kyivskoho natsionalnoho unyversytetu imeni Tarasa Shevchenka. Seriiia : Fizyko-matematychni nauky. – 2015. – Vyp. 2. – S. 263–266.

18. Sebko V.V., Zdorenko V.H. Bezkontaktnyi metod tryparametrovoho vymiriuvannia kontroliu fizyko-khimichnykh kharakterystyk zrazka feromahnitnoi ridyny. Visnyk Kyivskoho natsionalnoho unyversytetu tekhnolohii ta dyzainu. – Kyiv: KNUITD, 2018. №4. – S. 77–85.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Пироженко Євгенія Володимирівна (Пироженко Евгения Владимировна, Pyrozhenko Yevheniia Volody-myryivna) – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант кафедри «Хімічна техніка та промислова екологія» м. Харків, Україна, 61000 Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6298-8670>; e-mail: andreyperik@gmail.com.

Себко Вадим Вадимович (Себко Вадим Вадимович, Sebko Vadim Vadimovich) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри «Хімічна техніка та промислова екологія» м. Харків, Україна, 61000 Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3561-6281>; e-mail: vadim.sebko@gmail.com.

Здоренко Валерій Георгійович (Здоренко Валерий Георгиевич, Zdorenko Valeriy) – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», професор кафедри «Інформаційно-вимірювальних технологій» м. Київ, Україна, 03056, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6508-4290>; e-mail: alzd123@meta.ua.

Бабенко Володимир Миколайович (Бабенко Владимир Николаевич, Babenko Volodymyr Mykolaiovych) – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри «Хімічна техніка та промислова екологія» м. Харків, Україна, 61000 Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1578-3445>; e-mail: vniko19@gmail.com.

Забіяка Наталія Анатоліївна (Забияка Наталья Анатольевна, Zabiaka Nataliia Anatoliivna) – доктор філософії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», асистент кафедри «Хімічна техніка та промислова екологія» м. Харків, Україна, 61000 Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2837-5317>; e-mail: zabijaka.nata93@gmail.com.

Ю. В. ЛАЗЕБНА, І. Г. ЗЕЗЕКАЛО, В. І. ДМИТРЕНКО

ПЕРСПЕКТИВИ ПОШУКІВ ТА ПРОБЛЕМАТИКА РОЗРОБКИ ГАЗУ УЩІЛЬНЕНИХ КОЛЕКТОРІВ ДНІПРОВСЬКО-ДОНЕЦЬКОЇ ЗАПАДИНИ

У статті розглянуто актуальну проблему вуглеводневої бази України. Проаналізовано матеріали, які можуть бути передумовами розвідки та в подальшому розробки газу ущільнених колекторів на території Дніпровсько-Донецького авлакогену. Розглянуто основні параметри, які вказують на наявність газу в ущільнених колекторах. Дані містять інформацію про особливості осадового розрізу палеозойського комплексу, а саме, геологічну будову перспективних територій, ступінь катагенезу газовміщуючих гірських порід, вміст органічного вуглецю в материнських породах, колекторські властивості, а також глибини залягання газоперспективних інтервалів. Перераховані відомості, взяті із результатів буріння численних свердловин та різноманітних літературних джерел, свідчать про високу імовірність успішних пошуково-розвідувальних робіт на центрально-басейновій газ у межах приосьової зони Дніпровсько-Донецької западини. Оскільки такі поклади є важковидобувними, за рахунок складної геологічної будови перспективних територій, широкого діапазону глибин залягання та, в першу чергу, низьких колекторських властивостей гірської породи, що вміщує газ, розробка цих покладів неможлива без застосування методів інтенсифікації. Існують різноманітні хімічні, теплові, механічні технології виклику припливу флюїду, серед яких великого поширення набув гідравлічний розрив пласта. Сучасні методи інтенсифікації досить результативні, але залишаються все ж недосконалими та зумовлюють певні ускладнення при розробці. Для виклику припливу вуглеводнів із ущільнених колекторів зазначено пінний розрив пласта, застосування якого на думку авторів є доцільним для розробки покладів такого типу. У статті також наведено переваги використання пінної системи порівняно зі звичайним гідророзривом пласта та необхідність покращення деяких показників пінної системи з метою подальшого її використання для ущільнених теригенних колекторів Дніпровсько-Донецького авлакогену.

Ключові слова: низькопроникні породи; центрально-басейновий газ; гідравлічний розрив; пінна система.

Ю. В. ЛАЗЕБНА, І. Г. ЗЕЗЕКАЛО, В. І. ДМИТРЕНКО

ПЕРСПЕКТИВЫ ПОИСКОВ И ПРОБЛЕМАТИКИ РАЗРАБОТКИ ГАЗА УПЛОТНЕННЫХ КОЛЛЕКТОРОВ ДНЕПРОВСКО-ДОНЕЦКОЙ ВПАДИНЫ

В статье рассмотрено актуальную проблему углеводородной базы Украины. Проанализированы материалы, которые могут быть предпосылками разведки и в дальнейшем разработки газа уплотненных коллекторов на территории Днепровско-Донецкой впадины. В статье кратко рассмотрены основные параметры, которые указывают на наличие газа в уплотненных коллекторах. Данные содержат информацию об особенностях осадочного разреза палеозойского комплекса, а именно, геологическое строение перспективных территорий, степень катагенеза газосодержащих горных пород, содержание органического углерода в материнских породах, коллекторские свойства, а также глубины залегания газоперспективных интервалов. Перечисленные сведения, взятые из результатов бурения многочисленных скважин, свидетельствуют о высокой вероятности успешных поисково-разведочных работ на центрально-басейновый газ в пределах приосевой зоны Днепровско-Донецкой впадины. Поскольку такие залежи трудно разрабатываемые, за счет сложного геологического строения перспективных территорий, широкого диапазона глубин залегания и, в первую очередь, низких коллекторских свойств горной породы, которая содержит газ, разработка этих залежей невозможна без применения методов интенсификации. Существует множество химических, тепловых, механических технологий вызова притока флюида из пласта, среди которых большое распространение получил гидравлический разрыв пласта. Современные методы интенсификации достаточно результативны, но остаются все же несовершенными и вызывают определенные сложности при разработке залежи. Для вызова притока углеводородов из уплотненных коллекторов указано пенный разрыв пласта, применение которого по мнению авторов целесообразно для разработки залежей такого типа. В статье также указано преимущества использования пенной системы по сравнению с обычным гидроразрывом пласта и необходимость улучшения некоторых показателей пенной системы с целью дальнейшего её использования для уплотненных терригенных коллекторов Днепровско-Донецкого авлакогена.

Ключевые слова: низкопроницаемые породы; центрально-басейновый газ; гидравлический разрыв; пенная система.

Yu. V. LAZIEBNA, I. G. ZEZEKALO, V. I. DMITRENKO

PROSPECTS OF SEARCHES AND PROBLEMS OF GAS DEVELOPMENT OF SEALED COLLECTORS OF THE DNIPRO-DONETSK DEPRESSION

The article considers the current problem of the hydrocarbon base of Ukraine. Materials that can serve as prerequisites for exploration and further development of gas from compacted reservoirs on the territory of the Dnieper-Donetsk graben are analyzed. In this article, the main parameters, that indicate the presence of gas in compacted reservoirs, are briefly considered. The data contain information about the features of the sedimentary section of the Paleozoic complex, namely, the geological structure of promising areas, the degree of catagenesis of gas-bearing rocks, the content of organic carbon in parent rocks, reservoir properties, and depths of gas-promising intervals. These data, taken from the results of drilling numerous wells, indicate a high probability of successful exploration for central basin gas within the axial zone of the Dnieper-Donetsk basin. As such deposits are difficult to extract, due to the complex geological structure of promising areas, a wide range of depths and, above all, poor reservoir properties of rocks containing gas, its development is impossible without the use of intensification methods. There are many chemical, thermal, mechanical technologies to cause the inflow of fluid from the reservoir, among which the hydraulic fracturing of the reservoir has become widespread. Modern methods of intensification are quite effective, but still remain imperfect, and therefore, there are some defects that cause certain complications in the development of the deposit. To cause the inflow of hydrocarbons from the compacted reservoirs, a foam gap of the formation is indicated, the use of which, in the opinion of the authors, is appropriate for deposits of this type. The article also points out the advantages of using a foam system compared to conventional fracturing and the need to improve some indicators of the foam system to its further use for compacted terrigenous reservoirs of the Dnieper-Donetsk avlakogen.

Key words: low-permeability rocks; central basin gas; hydraulic gap; foam system.

© Ю. В. Лазебна, І. Г. Зезекало, В. І. Дмитренко, 2022

Вступ. Проблеми енергетики з кожним роком постають усе гостріше, адже розвідані традиційні родовища є виснаженими й знаходяться на завершальній стадії розробки. При цьому споживання вуглеводнів навпаки зростає. Саме тому залишаються актуальними роботи зі збільшення вуглеводневих ресурсів та запасів, удосконалення первинних і вторинних методів розкриття пласта, освоєння перспективних горизонтів [1, 2].

Як у світі, так і в межах нашої держави окрім «традиційних», є великі ресурси і «нетрадиційних» покладів газу [3, 4]. Згідно загальногеологічних уявлень та аналогій із геологічними характеристиками відомих родовищ нетрадиційних покладів у США та Канаді [5, 6, 7], де газ ущільнених колекторів розробляється в промислових масштабах [8], доведена оцінка прогнозних ресурсів газу за категорією D_2 у можливих нетрадиційних покладах Дніпровсько-Донецького нафтогазоносного регіону: газ центрально-басейнового типу (газ ущільнених колекторів), газ вугільних товщ, «сланцевий газ». Загальна оцінка цих ресурсів за даними складає мінімум 19 трлн m^3 [9]. Розвідка таких нетрадиційних скупчень газу та глибокозалегаючих покладів може забезпечити суттєве збільшення ресурсної бази вуглеводнів України [7, 9, 10]. Саме тому актуальними є удосконалення сучасних методів освоєння щільних колекторів у межах відомих родовищ перспективних на нетрадиційні поклади газу, а також підвищення продуктивності видобувних свердловини.

Головною задачею даних досліджень є проведення аналізу характеристик осадової товщі приосьової частини Дніпровсько-Донецького авлакогену та виявлення пріоритетних зон для пошуково-розвідувальних робіт на газ центрально-басейнового типу і методів їх розробки.

Критерії пошуків газу ущільнених колекторів.

Центрально-басейновий газ – це скупчення неконвекційного газу в ущільнених породах-колекторах, які знаходяться в центральній зануреній частині нафтогазоносного басейну. Такі поклади зазвичай мають регіональне розташування і не пов'язані з локальними літологічними, стратиграфічними, структурними пастками чи пастками комбінованого типу, на відміну від традиційних покладів [11]. Резервуари скупчення такого газу переважно пластового типу або це потужні товщі перешарування прошарків [12], які часто складені ущільненими пісковиками з пористістю $< 10\%$ та проникністю $< 0,1$ мД, що утруднює перемищення флюїду.

Необхідно зазначити, що флюїдотрив таких покладів не завжди представлений літологічним типом. На відміну від традиційних пасток, у більшості випадків цю функцію виконує дія капілярних сил, які виникають у самому колекторі. Це дає підстави говорити про те, що регіональними флюїдотривами є зони аномально високих (АВПТ) або навіть аномально низьких тисків (АНПТ) [11, 13]. Саме за площею АВПТ чи АНПТ американські геологи визначають наявність газозносних ущільнених колекторів [14].

Також важливими критеріями виділення зон поширення газу ущільнених колекторів є вміст органіч-

вуглеводневі запаси на території України вичерпуються і більшість відомих на сьогоднішній день родовищ $C_{орг}$ [12, 15] та ступінь термальної зрілості гірської породи R° (або ступінь катагенезу). Наприклад, Б. Лоу рекомендує використовувати катагенетичний критерій. Він вважає, що при рівні термальної зрілості $0,80,9 R^\circ$ у породах із низькою проникністю і вмістом $C_{орг}$. близько $1,5\%$ спостерігається збіг покрівлі газового скупчення з поверхнею АВПТ, тому вчений рекомендує використовувати в таких випадках поверхню порід, перетворених до стадії катагенезу $R^\circ 0,850,9$ [4, 16], що відповідає зоні MK_2 [5]. За деякими іншими джерелами, задовільним ступенем катагенезу вважається діапазон від $0,7$ і $> 1,3 R^\circ$ [10, 11, 16].

Геологічне обґрунтування розвідувальних робіт на центрально-басейновий газ у межах ДДз. В Україні найбільш перспективними на нетрадиційний газ є Західний регіон - територія Волино-Поділля та східний - територія Дніпровсько-Донецької западини [4, 9]. Проводити пошуки та розвідку газу ущільнених колекторів більш доцільно в межах Східного нафтогазоносного регіону, оскільки потенційно продуктивні товщі мають досить великі потужності, більшу пористість, ніж колектори південно-західної частини западини, а також відповідний ступінь термальної зрілості газонасичуючої гірської породи [3, 13].

Прогнозні скупчення газу центрально - басейнового типу приурочені до зануреної приосьової зони Дніпровсько-Донецької западини. Цей регіон характеризується досить складною геологічною будовою, оскільки западина являє собою грабен розбитий численними розломами на блоки [17, 18, 19] і заповнений дислокованими осадово-вулканогенними гірськими породами, а також ускладнений соляними штоками. Розріз складений відкладами, котрі мають стратиграфічну приналежність від середнього девону, які не узгоджено залягають на породах кристалічного фундаменту до кайнозойських утворень [4].

Перспективні продуктивні горизонти переважно приурочені до формувань палеозойського віку. Це породи середнього й верхнього девону, кам'яновугільної системи та ассельські і сакмарські відклади нижньої пермі [20]. Залягають вони у широкому діапазоні глибин від 2600 м у північно-західній частині до 4500-5000 м – у південно – східній [12, 17]. Проте, наприклад, у Північній Америці залягання таких порід на глибинах до 4500 м є економічно обґрунтованим [9, 15].

Літолого-петрографічний склад розрізу приосьової частини Дніпровсько-Донецької западини представлений ущільненими пісковиками з алевритами та прошарками аргілітів. Середня пористість цих колекторів становить близько 5% , проникність при якій коливається в діапазоні від $1,0$ до $0,001$ мД.

Ступінь термальної зрілості відповідає показникам, котрі є характерними для ущільнених порід зі структурою порового простору, сприятливою для акумулювання та збереження природного газу (рис.1).

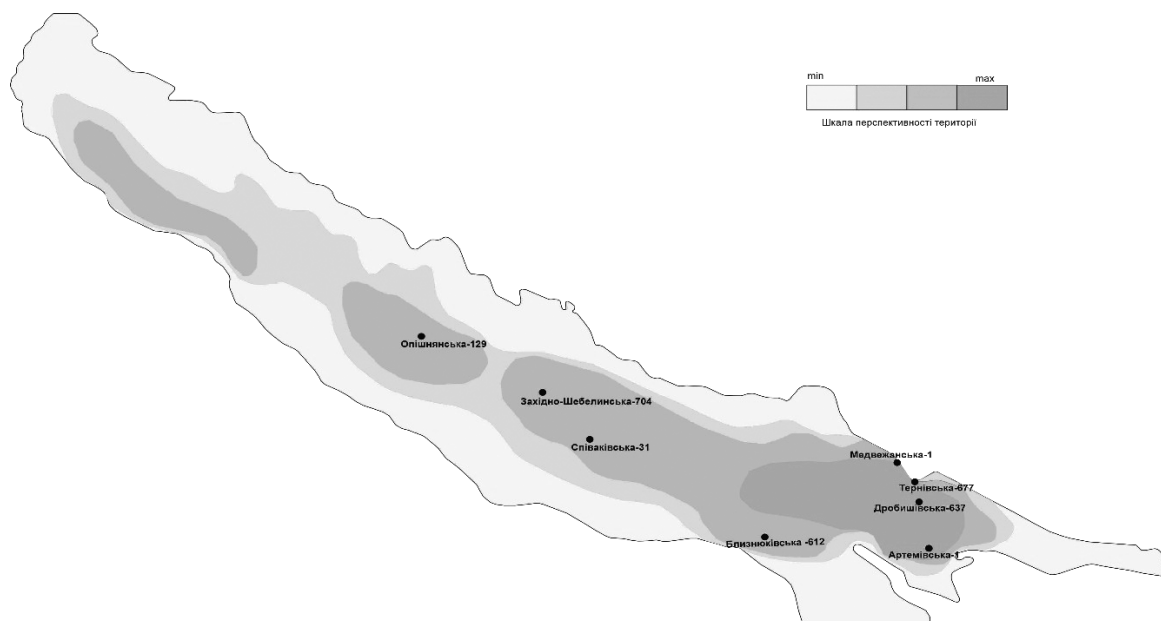


Рис. 1. Карта гіпсометрії залягання порід із рівнем термальної зрілості $R^0 = 0,8$ [12]

На території Дніпровсько–Донецького авлакогену виділено 6 перспективних зон для пошуків покладів газу ущільнених колекторів: Каплинцівсько-Крем’янківська, Зачепилівсько-Кременівська, Західно-солохівсько-Матвіївська, Новогригорівсько-Близнюківська, Веселівсько-Артемівська, Кам’янсько-Артемівська (табл. 1).

На прикладі даних розкриття розрізу перспективних зон деякими свердловинами проведено аналіз характеристик уміщуючих порід. Установлено, що продуктивні горизонти центральної приосьової частини Дніпровсько–Донецької западини складені переважно ущільненими пісковиками та алевролітами з прошарками аргілітів.

Аналізуючи матеріали за можливими зонами газоносності, виявлено, що найменш перспективними для пошуків газу ущільнених колекторів є відклади пермського віку, оскільки вони характеризуються малим умістом

$S_{орг}$ – від 0,5 до 0,005 % та низьким ступенем термальної зрілості – $R^0 < 0,5$ (при необхідних значеннях від 0,7 і вище) [12, 16].

На відміну від пермської системи, досить непоганими показниками характеризуються горизонти карбонівського віку. Так, газоміщуючі породи верхнього карбону розкриті свердловинами № 1-Артемівська та № 10-Святогірська, мають ступінь катагенезу до 1,5, вміст $S_{орг}$ 0,32,5 % та проникність 0,510 мД при глибинах залягання продуктивних товщ від 3020 до 3625 м.

Середній карбон розкритий численними свердловинами, серед яких № 677-Тернівська, № 1-Артемівська, № 300-біс Веселівська, № 31-Співаківська та ін. Продуктивні товщі характеризуються вмістом органічного вуглецю від 0,9 до 1,5 %, ступенем катагенезу R^0 1,82. Хоча зустрічаються зони з покращеними колекторськими властивостями, де

проникність іноді сягає до 290 мД, проте у цілому вона досить низька – 0,0050,01 мД при менших глибинах залягання – 26003760 м [4].

Колектори нижньокам’яновугільного віку розкриті, наприклад, свердловинами № 129-Опішнянська, № 106-Західно-солохівська та № 623-Катеринівська на глибинах 29974374 м. Перспективні на газ породи характеризуються дещо кращими показниками: вміст $S_{орг}$ від 0,3 % до 3,5 %, місцями значення сягають до 7 %; $R^0 = 0,52,6$; проникність колекторів у середньому в межах 0,011,5 мД, але в місцях тріщинуватості може сягати до 10 і навіть 100 мД.

Девонські відклади розкриті свердловинами № 1-Ливенська, № 2-Боярська, № 413-Колайдинцівська в інтервалах глибин 44652760 м. Розкриті відклади мають ступінь термальної зрілості – 0,51,55, вміст органічного вуглецю 0,13,5 %, а проникність переважно $< 0,2$ мД [16, 21, 12, 15].

Виходячи з вищевказаного, можна зробити висновки про можливу наявність скупчень центрально-басейнового газу на глибинах, доступних як із технічного, так і з економічного погляду. Рекомендованими для пошуково - розвідувальних робіт є візейські відклади Новогригорівсько-Близнюківської та горизонти середнього карбону Веселівсько-Артемівської перспективних зон.

До сьогодні на території України цілеспрямовані роботи з пошуку газу центрально-басейнового типу (газу ущільнених теригенних колекторів) не проводились і відповідно такі поклади ще не розроблялися. Але дані розкриття деякими свердловинами потенційних газонасичених товщ Дніпровсько-Донецької западини та прогнозні ресурси можуть свідчити про потенційні перспективи пошуково-розвідувальних робіт у межах даного регіону щодо промислових покладів важковидобувних газів.

Таблиця 1 - Коротка характеристика зон Дніпровсько-Донецької западини перспективних на газ центрально-басейнового типу [4, 12]

Вік комплексу	Газоперспективна зона	Назва свердловини	Кількість перспективних пачок	Продуктивний інтервал, м	Потужність продуктивних пачок, м	Літологічний склад	Пористість, %	Стадія кагагенезу	Проникність, мД
D _{3f}	Каплинцівсько-Крем'янківська перспективна зона (західна частина південної прибортової зони ДДз)	№ 413-Колайдинцівська	4	41354465	35; 35; 110; 60	Переважно пісковики з малопродуктивними прошарками алевролітів та аргілітів	37	МК _{3,4}	-
		№ 2-Боярська	1	37754170	395	Пісковики з прошарками алевролітів, вапняків та аргілітів	3,56,5	МК ₃	-
		№ 1-Ливенська	3	27603100	50; 40; 45	Чергування пісковиків та алевролітів з незначними прошарками аргілітів	3,59	МК _{2,3}	0,010,1
C _{1v}	Західносолохівсько-Матвіївська перспективна зона (центральна частина приосьової зони западини в межах Солохівсько-Диканського валу)	№ 129-Опішнянська	1	43224374	52	Пісковики та алевроліти з незначними прошарками аргілітів	38	МК ₃	-
		№ 106-Західносолохівська	1	42344280	46	Пісковики та алевроліти з незначними прошарками аргілітів	37	МК ₃	0,012,69
	Новогригорівсько-Близнюківська зона (південна прибортова зона південно-східної частини ДДз)	№ 623-Катеринівська	2	35603970	40; 70	Пісковики та алевроліти	37	МК _{2,3}	0,0010,01
		№ 672-Південно-Близнюківська	1	38433925	82	Алеврито-піщана пачка	46	МК ₃	-
		№ 621-Близнюківська	1	35903685	95	Алеврито-піщана пачка	3,5,5	МК _{2,3}	-
C _{2b}	Веселівсько-Артемівська перспективна зона (південно-східна частина ДДз, її східна межа контактує із	№ 2-Корувська	4	26003605	135; 95; 40; 55	Пісковик крупнозернистий, ділянками гравелітовий, поліміктовий	4,57,5	МК _{2,3}	-

Продовження таблиці 1.

	Донецькою складчас- тою спорудою)	№ 1-Медвежанська	1	37803990	150	Чергування пісковиків та алевролітів із незначними прошарками аргілітів	57	МК _{2,3}	-
С _{2m}		№ 637- Дробишівська	2	34303610	40; 100	Пісковик з про- шарками алевро- літів та аргілітів	5,57,4	МК _{3,4}	0,01
		№ 677-Тернівська	1	32503370	120	Пісковик з про- шарками алевро- літів та аргілітів	3,58,5	МК ₃	0,010,1
		№ 704- Західно- Шебелинська	3	41504489	83; 18; 18,5	Пісковик та алевроліти, глини	-	-	-
		№ 1-Артемівська (отримано слабкий приплив)	3	33403925	70; 30; 45	Пісковик та алевроліт з про- шарками аргілі- тів	39	МК _{3,4}	0,010,35
		№ 300-біс Веселів- ська	3	37854225	40; 35; 175	Алевроліти з прошарками аргілітів та піс- ковиків; піско- вики з прошар- ками алевролітів	39	МК _{3,4}	0,010,56
		№ 31-Співаківська	4	29003760	40; 30; 30; 45	Пісковик із не- значними про- шарками алевро- літів та аргілітів	3,58,5	МК _{2,3}	0,010,09
С _{3k}	Кам'янсько- Артемівська перспек- тивна зона	№1-Артемівськ	1	3020 115	-	Пісковик дрібно- нозернистий із прошарками алевроліто- глинистих порід	48	МК ₃	0,130,25
		№10-Святогірська	3	31303625	70; 45;45	Перешару-вання пісковиків та алевролітів із незначними прошарками аргілітів	48	МК _{2,3}	0,050,8

Проблематика використання технології вилучення газу із низькопроникних колекторів. Для вилучення вуглеводнів із низькопроникних порід накопичений досвід використання численних методів впливу на пласт. Найбільшого поширення набули кислотні, солянокислотні, термокислотні обробки, гідравлічний розрив пласта, торпедування свердловини, акустична обробка пласта і т.п. [10, 22]. У результаті в гірській породі утворюється гідродинамічна система тріщин і відповідно збільшується об'єм сполучених пустот, що сприяє покращенню газовіддачі [1, 2, 22].

На сьогоднішній день найбільш ефективним методом виклику припливу вуглеводнів із низькопроникних колекторів є гідравлічний розрив пласта [7, 22]. Всім відома технологія ГРП полягає у закачуванні в свердловину під високим тиском рідини розриву (яка може бути представлена розчином на водній, нафтовій, спиртовій основі) з додаванням поверхнево-активних речовин та пропанту. Такий тип впливу на погано проникні зони дає можливість збільшити притоки в 23 рази [1, 9, 23, 24].

Геологічна будова Дніпровсько-Донецького авлакогену ускладнена численними розривними порушен-

нями та дислокованими осадово-вулканогенними утвореннями, а літологічний склад продуктивних горизонтів представлений перешаруванням теригенних гірських порід [4, 18,1 9]. Відповідно для виклику припливу необхідна технологія, максимально пристосована до таких умов.

Використання гідравлічного розриву пласта в таких покладах часто супроводжується поглинанням рідини розриву в зони, прилягаючі до новоутворених тріщин; закупоркою пустот розчином та набуханням глинистих мінералів. Це призводить до утруднення переміщення вуглеводнів до свердловини; проблем при видаленні рідини розриву; спричиняє вихід із ладу обладнання, що суттєво ускладнює розробку цих покладів.

Для розробки продуктивних товщ ущільнених колекторів, котрі у межах ДДз представлені ущільненими низькопроникними пісковиками з алевритами та прошарками аргілітів, пропонується використання технології пінного гідророзриву пласта. Відмінність цього методу від звичайного ГРП полягає у використанні в якості рідини розриву пінної системи, що містить до 5075 % газу, 2444 % поверхнево-активних речовин, 1 % KCl і решта - вода [1, 23, 25, 26]. Переваги розриву пласта з використанням пінної системи полягають у високій стійкості пінної речовини; можливості регулювати щільність піни у досить широкому діапазоні; на відміну від речовин на водній основі піна характеризується кращими показниками при взаємодії з глинистими та глиновміщуючими породами, які є чутливими до води; за рахунок вивільненого газу зменшується термін освоєння свердловини, оскільки він є фактором очищення тріщин і свердловини від шламу та винесення технічної рідини на поверхню; з екологічної точки зору пінний розрив пласта більш безпечний зважаючи на меншу кількість речовини закачаної у пласт та більш природний склад хімічних сполук [24, 27, 26, 28, 29, 30, 31].

Пінний розрив пласта вперше був використаний ще в 1970-х роках для стимулювання розробки вуглеводнів із низькопроникних колекторів або покладів із низькими пластовими тисками, а в 1980 році лабораторними та польовими роботами була доведена ефективність даного методу [32]. Як приклад використання пінного ГРП, є Південно – Приобське нафтове родовище. У 2007 році компанією Schlumberger була розроблена технологія пінного розриву, що відповідала умовам саме даного родовища. Його продуктивний розріз знаходиться на глибинах близько 2500 м, складений перешаруванням піщано-глинистих гірських порід із низькою проникністю, потужністю від 2 до 40 м. У результаті використання такої технології інтенсифікації дебіт свердловин, у яких застосували пінний ГРП, перевищив дебіт сусідніх майже на 50 % [27, 33]. Такі показники забезпечені складом і відповідно властивостями речовини розриву.

Технологія пінного розриву пласта успішно застосовується і іншими країнами для різноманітних типів колекторів, наприклад, у Східному Кентукі та Північно-Західній Вірджинії для низькопроникних

пісковиків та сланців чутливих до води, що залягають в умовах низьких тисків, для сланцевих порід у Канаді, піщано-глинистих порід Російської Федерації [26]. У літературних джерелах не знайдено інформації про використання пінного розриву пласта для інтенсифікації розробки газу ущільнених теригенних колекторів Дніпровсько-Донецької западини. У зв'язку з цим є потреба розробити конкретну рецептуру пінної системи та технологію, яка б задовольняла геологічні умови саме приосьової зони Дніпровсько-Донецького авлакогену. З цією метою необхідно вдосконалити існуючі склади пінної речовини розриву, а також виконати ряд лабораторних дослідів для підтвердження ефективності застосування такої технології розриву пласта.

Висновки:

1. Встановлено, що перспективними на пошуки газу центрально-басейнового типу у межах Дніпровсько-Донецької западини є візейські алеврито-піщані відклади Новогригорівсько-Близнюківської зони та середньокам'яновугільні товщі пісковиків із прошарками алевролітів та аргілітів Веселівсько-Артемівської зони. Це підтверджується достатнім вмістом органічного вуглецю (C_{org} від 0,9 до 3,5) та ступенем термальної зрілості материнських гірських порід, що відповідає газовому вікну ($МК_{2,3}$);

2. Для розробки перспективних покладів центрально-басейнового газу приосьової частини Дніпровсько-Донецької западини з використанням технології пінного розриву пласта необхідне удосконалення існуючих рецептур та розробка нових із покращеними фізико-хімічними властивостями, які б задовольняли умови саме даного регіону;

3. Використання технології пінного розриву пласта може слугувати стартовою точкою для активної розробки важковидобувних запасів газу ущільнених колекторів, зокрема, з колекторів центральнобасейнового типу. Даний метод забезпечує його використання для широкого спектру глибин із високими пластовими температурами, він має задовільні показники при використанні для товщ, складених глиновміщуючими гірськими породами, піна характеризується високою несучою здатністю, оскільки вона є високощільною. Також необхідно зазначити, що застосування пінних систем забезпечує використання меншої кількості матеріальних затрат, а отже, і фінансових, а самоочищення газом свердловини дає можливість знизити кількість необхідних операцій та терміни освоєння свердловини.

Список літератури

1. Байдак М. В., Будиной О. П. Сучасні технології добування сланцевого газу. *Сучасні технології у промисловому виробництві: матеріали та програма III Всеукраїнської міжвузівської науково-технічної конференції*. Ч. 1. (2225 квітня 2014 р., Суми). Суми: СумДУ, 2014. С. 2728.
2. Нагорний В. П., Денисюк І. І. *Технології інтенсифікації видобутку вуглеводнів*. / ред. Нагорний В. П. НАН України, Інститут геофізики ім. С. І. Субботіна. Київ, 2013. С. 268.
3. Красножон М. Д. Паливно-енергетичні ресурси та перспективи їх наращування. *Мінеральні ресурси України*. 2015. № 4. С. 36.
4. Куровець І. М., Михайло В. А., Зейкан О. Ю., Крупський Ю. З. та ін. *Нетрадиційні джерела вуглеводнів України: монографія*. У 8 кн. Кн. 1. *Нетрадиційні джерела вуглеводнів: огляд проблеми /*

- наук. ред. О. Ю. Лукін, Д. С. Гурський. Київ: Ніка-Центр, 2014. 208 с.
5. Вакарчук С. Г., Довжок Т. Є., Філюшкін К. К. Оцінка ресурсного потенціалу сланцевого газу нафтогазоносних басейнів України. *Нафтогазова галузь України*. 2014. № 3. С. 38.
 6. Лукин А. Е. О природе и перспективах газоносности низкопроницаемых пород осадочной оболочки Земли. *Доповіді Національної академії наук України*. 2011. № 3. С. 114123.
 7. Хомин В., Цюмо В., Гоптарьова Н., Броніцька Н., Трубенко А. Геолого-промислові особливості розкриття та випробування слабопрониких газонасичених відкладів. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Геологія*, 2019. Вип. 1 (84). С. 4248.
 8. Хомин В. Р., Клюка А. Р., Мончак Л. С. Про перспективи відкриття покладів сланцевого газу на Прикарпатті. *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*. 2013. № 1. С. 1321.
 9. Сучасні проблеми державної політики у сфері видобутку нетрадиційних вуглеводнів в Україні: зб. наук. пр. / за ред. Г. Л. Рябцева, С. В. Сапегіна. Київ: Псісея, 2013. 240 с.
 10. Зімін О. Л., Зезекало І. Г., Бондар Г. М., Євдошук М. І. Перспективи розробки ущільнених карбонатних колекторів у межах Дніпровсько-Донецької западини. *Нафтогазова галузь України*. 2019. № 2. С. 1418.
 11. Голуб П. С., Панченко С. І., Голуб О. Г., Сіра Н. В., Алієва Ю. О., Шульга Л. А. *Unconventional Exploration and Production (Нетрадиційна розвідка і видобуток)*. Полтава, 2013. 293 с.
 12. Вакарчук С. Г., Довжок Т. Є., Філюшкін К. К., Кабишев Ю. Б. та ін. *Нетрадиційні джерела вуглеводнів України. Книга VI. Перспективи освоєння ресурсів газу ущільнених порід у Східному нафтогазоносному регіоні України* / наук. ред. О. Ю. Лукін, Д. С. Гурський. Київ: ТОВ «ВТС ПРИНТ», 2014. 208 с.
 13. Стратегія вивчення нетрадиційних джерел вуглеводнів (газу сланцевих товщ, газу центрально-басейнового типу, метану вугільних пластів). ДП «Український геологічний науково-виробничий центр». Полтава: 2013. 14 с.
 14. Law В. Е., Spencer С. W. Gas in tight reservoirs – an emerging major source of energy. *The future of energy gases*. Washington, 1993. С. 233252.
 15. Вакарчук С. Г., Довжок Т. Є., Філюшкін К. К., Вертюх А. М. Стратиграфічна приуроченість, літологічна характеристика та територіальна поширеність осадкових відкладів палеозою, перспективних на пошуку газу нетрадиційного типу у Східному регіоні України. *Збірник наукових праць Інституту геологічних наук НАН України*. 2012, Вип. 5. С. 174178.
 16. Вакарчук С. Г. Ресурсний потенціал нетрадиційних вуглеводнів ущільнених карбонатних порід турнейського ярусу ДДЗ. *Нафтогазова галузь України*. 2015. № 5. С. 4649.
 17. Бенько В. М. *Геологічна будова і перспективи нафтогазоносності глибокостанурених (57км) горизонтів центральної та південно-східної частини Дніпровсько-Донецької западини: дис. канд. геол. наук: Івано-Франківськ, 2011. 228 с.*
 18. Гавриш В. К. *Глубинные разломы, геотектоническое развитие и нефтегазоносность рифтогенов*. Київ: Наукова думка, 1975. 160 с.
 19. Гавриш В. К., Забелло Г. Д., Рябчун Л. И., и др. *Геология и нефтегазоносность Днепровско-Донецкой впадины (глубинное строение и геотектоническое развитие)* / ред. В. К. Гавриш. Київ: Наукова думка, 1988. 203 с.
 20. Шнюков Е. Ф., Айзенберг Д. Е., Витенко В. А и др. *Геология и нефтеносность Днепровско-Донецкой впадины (стратиграфия)*. Київ: Наукова думка, 1988. 147 с.
 21. Кабышев Б. П., Шпак П. Ф., Билык О. Д., и др. *Геология и нефтегазоносность Днепровско – Донецкой впадины (нефтегазоносность)* / ред. П. Ф. Шпак. Київ: Наукова думка, 1989. 204 с.
 22. 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. 215225.
 23. Ткаченко М. В. Новітні рішення в ГРП. *Нафта і газ. Наука – освіта – виробництво: шляхи інтеграції та інноваційного розвитку*. Дрогобич: ТзОВ «Трек - ЛТД», 2019. С. 69.
 24. 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> (звернення 27.10.2021).
 25. Shehzad Ahmed. CO2 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 27.10.2021).
 26. Бакиров И. М., Салимов В. Г., Салимов О. В., Насыбуллин А. В., Зиятдинов Р. З. Пат. №2457323, Российская Федерация. *Способ гидроразрыва низкопроницаемого пласта с глинистыми прослоями*. 2012.
 27. 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. № 11(58)*. Ч. 1. URL: [https://sibac.info/archive/technic/11\(58\).pdf](https://sibac.info/archive/technic/11(58).pdf) (звернення 27.10.2021).
 28. Wilk Klaudia. 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> (звернення 27.10.2021).
 29. Кондрат Р. М., Дремлюх Н. С., Угриновський А. В., Ксеніч А. І. Експериментальні дослідження характеристик процесу винесення твердої фази з вибою газової свердловини застосуванням пінних систем. *Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ*. 2017. № 2(63). С. 9096.
 30. 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. 2026.
 31. Elgibaly A. A., Salem A. M., Soliman Y. A. Improving hydraulic fracturing effectiveness in depleted and low pressure reservoirs using N2 energized fluids. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. 2021. № 1. С. 857873.
 32. Сизов Н. П., Сизов Р. А., Сизов А. З., Уталиев А. З. Применение пенокислот при проведении гидравлического разрыва пласта. *Символ науки*. 2019. № 1. С. 1820.
 33. Барышников А. В., Ямилов Р. Р., Сурков А. В., Верещагин С. А., Опарин М. В., Мельников Д. В. Результаты проведения пенного гидроразрыва пласта на Южно-Приобском месторождении. *Нефтяное хозяйство*. 2011. № 1. С. 7677
- References (transliterated)**
1. Bajdak M. V., Budonyj O. P. Suchasni tehnologiyi dobuyannya slancevogo gazu [Modern technologies for shale gas extraction]. *Suchasni tehnologiyi u promyslovomu vyrobnczvi: materialy ta programma III Vseukrayinskoyi mizhvuzivskoyi naukovno-texnichnoyi konferenciyi*. Ch. 1. (22-25 kvitnya 2014 r., Sumy) [Modern technologies in industrial production: materials and program of the III All-Ukrainian interuniversity scientific and technical conference. Part 1. (April 2225, 2014, Sumy)] Sumy: SumDU [Sumy State University], 2014. pp. 2728.
 2. Nagornyj V. P., Denysyuk I. I. *Tehnologiyi intensyfikaciyi vydobutku vuglevodniv* [Technologies of intensification of hydrocarbon production]. / red. Nagornyj V. P. [ed. Nagorny V. P.]. NAN Ukrayiny, Instytut geofizyky im. S. I. Subbotina [NAS of Ukraine, Institute of Geophysics. S. I. Subbotin.]. Kyuyiv, 2013. p. 268.
 3. Krasnozhan M. D. Palyvno-energetychni resursy ta perspektyvy yix naroshhuvannya [Fuel and energy resources and prospects for their increase]. *Mineralni resursy Ukrayiny* [Mineral resources of Ukraine.]. 2015. no. 4. pp. 36.
 4. Kurovecz I. M., Muxajlo V. A. Zejkan O. Yu., Krupskiy Yu. Z. ta in. *Netradycijni dzhерela vuglevodniv Ukrayiny: monografiya. U 8 kn. Kn. 1. [Unconventional sources of hydrocarbons of Ukraine: monograph. In 8 books. Book 1]. Netradycijni dzhерela vuglevodniv: oglyad problemy* [Unconventional sources of hydrocarbons: a review of the problem] / nauk. red. O. Yu. Lukin, D. S. Gurskyj [science. ed. O. Yu. Lukin, D. S. Gurskyj]. Kyuyiv: Nika-Centr, 2014. 208 p.
 5. Vakarchuk S. G., Dovzhok T. Ye., Filyushkin K. K. Ocinka resursnogo potencialu slancevogo gazu naftogazonosnyx basejnyv Ukrayiny [Estimation of resource potential of shale gas of oil and gas basins of Ukraine]. *Naftogazova galuz Ukrayiny* [Oil and gas industry of Ukraine]. 2014. no. 3. pp. 38.
 6. Lukin A. E. O pryrode y perspektyvax gazonosnosti nyzkopronycaemyx porod osadochnoj obolochky Zemly [On the

- nature and prospects of gas bearing capacity of low-permeability rocks of the Earth's sedimentary shell]. *Dopovidi Natsionalnoyi akademiyi nauk Ukrainy* [Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine]. 2011. no. 3. pp. 114123.
7. Xomn V., Czomko V., Goptarova N., Broniczka N., Trubenko A. Geologo-promyslovi osoblyvosti rozkrytyta ta vyprobuvannya slabopronyknnykh gazonasychenykh vidkladiv [Geological and industrial features of discovery and testing of low-permeability gas-saturated sediments]. *Visnyk Kyivskogo nacionalnogo universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Geologiya*, 2019. Vyp. 1(84) [Bulletin of Taras Shevchenko National University of Kyiv. Geology, 2019. Issue. 1(84)]. pp. 4248.
 8. Xomyn V. R., Klyuka A. R., Monchak L. S. Pro perspektyvy vidkrytyta pokladiv slancevogo gazu na Prykarpatti [On the prospects for the discovery of shale gas deposits in the Carpathians]. *Rozvidka ta rozrobka naftovykh i gazovykh rodovyshh* [Exploration and development of oil and gas fields]. 2013. no. 1. pp. 1321.
 9. Suchasni problemy derzhavnoyi polityky u sferi vydobutku netradycijnykh vuglevodniv v Ukraini: zb. nauk. pr. [Modern problems of state policy in the field of unconventional hydrocarbons in Ukraine: Coll. Science. ex] / za red. G. L. Ryabceva, S. V. Sapyegina [ed. G. L. Ryabtseva, S. V. Sapieha]. Kyiv: Psixyeya, 2013. 240 p.
 10. Zimin O. L., Zezekalo I. G., Bondar G. M., Yevdoshuk M. I. Perspektyvy rozrobky ushhlilnenykh karbonatnykh kolektoriv u mezhas Dniprovsko-Donetszkoyi zapadyny [Prospects for the development of compacted carbonate reservoirs within the Dnieper-Donetsk basin]. *Naftogazova galuz Ukrainy* [Oil and gas industry of Ukraine]. 2019. no. 2. pp. 1418.
 11. Golub P. S., Panchenko S. I., Golub O. G., Sira N. V., Aliyeva Yu. O., Shulga L. A. Unconventional Exploration and Production (Netradycijna rozvidka i vydobutok) [Unconventional Exploration and Production (Unconventional exploration and production)]. Poltava, 2013. 293 p.
 12. Vakarchuk S. G., Dovzhok T. Ye., Filyushkin K. K., Kabyshev Yu. B. ta in. Netradycijni dzherela vuglevodniv Ukrainy. Knyga VI. Perspektyvy osvoyennya resursiv gazu ushhlilnenykh porid u Sxidnomu naftogazonosnomu regioni Ukrainy [Unconventional sources of hydrocarbons in Ukraine. Book VI. Prospects for the development of gas resources of compacted rocks in the Eastern oil and gas region of Ukraine] / nauk. red. O. Yu. Lukin, D. S. Gurskyj [science. ed. O. Yu. Lukin, D. S. Gurskyj]. Kyiv: TOV «VTS PRY NT», 2014. 208 p.
 13. Strategiya vyvchennya netradycijnykh dzherel vuglevodniv (gazu slancevykh tovshh, gazu centralno-basejnovoogo typu, metanu vugilnykh plastiv) [Strategy for studying non-traditional sources of hydrocarbons (shale gas, gas of the central basin type, methane from coal seams)]. DP«Ukrayinskij geologichnyj naukoivo-vyrobnychij centr» [SE "Ukrainian Geological Research and Production Center"]. Poltava: 2013. 14 p.
 14. Law B. E., Spencer C. W. Gas in tight reservoirs – an emerging major source of energy. The future of energy gases. Washington, 1993. pp. 233252.
 15. Vakarchuk S. G., Dovzhok T. Ye., Filyushkin K. K., Vertyux A. M. Stratygrafichna pryurochenist, litologichna charakterystyka ta terytorialna poshyrenist osadovykh vidkladiv paleozoyu, perspektyvnykh na poshuky gazu netradycijnogo typu u Sxidnomu regioni Ukrainy [Stratigraphic timing, lithological characteristics and territorial distribution of Paleozoic sediments, promising for the search for unconventional gas in the Eastern region of Ukraine]. *Zbirnyk naukovykh prac Instytutu geologichnykh nauk NAN Ukrainy* [Collection of scientific works of the Institute of Geological Sciences of the National Academy of Sciences of Ukraine.]. 2012, issue 5. pp. 174178.
 16. Vakarchuk S. G. Resursnyj potencial netradycijnykh vuglevodniv ushhlilnenykh karbonatnykh porid turnejskogo yarusu DDZ [Resource potential of unconventional hydrocarbons of compacted carbonate rocks of the Tourmai layer of DDZ]. *Naftogazova galuz Ukrainy* [Oil and gas industry of Ukraine]. 2015. no. 5. pp. 4649.
 17. Benko V. M. *Geologichna budova i perspektyvy naftogazonosnosti glybokozanurenykh (57km) goryzontiv centralnoyi ta pivdenno-sxidnoyi chastyny Dniprovsko-Donetszkoyi zapadyny: dys. kand.geol.nauk* [Geological structure and prospects of oil and gas potential of deep-submerged (57 km) horizons of the central and south-eastern part of the Dnieper-Donetsk basin: dis. Candidate of Geological Sciences (Ph.D)]. Ivano-Frankivsk, 2011. 228 p.
 18. Gavrysh V. K. Glubynnie razlomy, geotektonyckoe razvytye y neftegazonosnost ryftogenov [Deep faults, geotectonic development and oil and gas potential of rift]. Kyiv: Naukova dumka, 1975. 160 p.
 19. Gavrysh V. K., Zabello G. D., Ryabchun L. Y., y dr. Geologyya y neftegazonosnost Dneprovsko-Donetszkoy vpadyny (glubynnoe stroenye y geotektonyckoe razvytye) [Geology and oil and gas potential of the Dnieper-Donetsk basin (deep structure and geotectonic development)] / red. V. K. Gavrysh [ed. V. K. Gavrysh]. Kyiv: Naukova dumka, 1988. 203 p.
 20. Shnyukov E. F., Ajzenverg D. E., Vytenko V. A. y dr. Geologyya y neftenosnost Dneprovsko-Donetszkoy vpadyny (stratygrafyya) [Geology and oil potential of the Dnieper-Donetsk basin (stratigraphy)]. Kyiv: Naukova dumka, 1988. 147 p.
 21. Kabishev B. P., Shpak P. F., Bylik O. D. y dr. Geologyya y neftegazonosnost Dneprovsko – Donetszkoy vpadyny (nefteazonosnost) [Geology and oil and gas potential of the Dnieper - Donetsk basin (oil and gas potential)] / red. P. F. Shpak [ed. P. F. Starling]. Kyiv: Naukova dumka, 1989. 204 p.
 22. Voznyj V. R., Dudra O. V. Analiz metodiv intensyfikaciyi pryplyvu vuglevodniv na rodovyshhax NGVU «Boryslavnaftogaz» i ocinka koeficyenta naftogazovyluchennya [Analysis of methods of intensification of hydrocarbon inflow at NGVU fields "Borislavnaftogaz" and estimation of oil and gas recovery coefficient]. *Rozvidka ta rozrobka naftovykh i gazovykh rodovyshh* [Exploration and development of oil and gas fields]. 2013. no. 1(46). pp. 215225.
 23. Tkachenko M. V. Novitni rishennya v GRP [The latest solutions in fracturing]. Nafta i gaz. Nauka – osvita – vyrobnyctvo: shlyaxy integraciyi ta innovacijnogo rozvytku. Drogobych [Oil and gas. Science - education - production: ways of integration and innovative development]: TzOV «Trek- LTD» [Trek-LTD LLC], 2019. pp. 6–9.
 24. 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. no. 95. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1875510021004352?via%3Dihub> (accessed 27.09.2021).
 25. Shehzad Ahmed. CO2 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 27.09.2021).
 26. Bakyrov Y. M., Salymov V. G., Salymov O. V., Nasybulyn A. V., Zyyatdyrov R. Z. Sposob gydrorazryva nyzkopronychnoemo plastu s glynystymy prosloyamy [The method of hydraulic fracturing of a low-permeability layer with clay layers]. Patent RF, no. 2457323, 2012.
 27. Platonov S. E. Texnologyya pennogo gydrorazryva plastu na terrytoriyi Zapadnoj Sybyry [Technology of foam fracturing in Western Siberia]. *Nauchnoe soobshhestvo studentov XXI stolyetya. Texnycheskye nauky: sb. st. po mat. LIX mezhdunar. stud. nauch.-prakt. konf. no. 11(58). Ch. I* [Scientific community of students of the XXI century. Technical sciences: Sat. Art. on the mat. LIX international study. scientific-practical conf. no. 11(58). Part I]. Available at: [https://sibac.info/archive/technic/11\(58\).pdf](https://sibac.info/archive/technic/11(58).pdf) (accessed 27.09.2021).
 28. Wilk Klaudia. Experimental and Simulation Studies of Energized Fracturing Fluid Efficiency in Tight Gas Formations. *Energies*. 2019. no. 12(23). Available at: <https://www.mdpi.com/1996-1073/12/23/4465/htm#B19-energies-12-04465> (accessed 27.09.2021).
 29. Kondrat R. M., Dremlyux N. S., Ugrynovskij A. V., Ksenykh A. I. Eksperymentalni doslidzhennya charakterystyk procesu vynesennya tverdoyi fazy z vyboyu gazovoyi sverdlovnyy zastosuvannam pinnykh system [Experimental researches of characteristics of process of removal of a firm phase with a bottom of a gas well by application of foam systems]. *Rozvidka ta rozrobka naftovykh i gazovykh rodovyshh* [Exploration and development of oil and gas fields]. 2017. no. 2(63). pp. 9096.
 30. 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. *Naukovyj visnyk NGU* [Scientific Bulletin of NMU]. 2017. no. 3. pp. 2026.

31. Elgibaly A. A., Salem A. M., Soliman Y. A. Improving hydraulic fracturing effectiveness in depleted and low pressure reservoirs using N₂ energized fluids. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. 2021. no. 1. pp. 857873.
32. Syzov N. P., Syzov R. A., Syzov A. Z., Utalyev A. Z. Prymenenye penokyslot pry provedenyyu gydravlycheskogo razryva plasta [Application of foam acids during hydraulic fracturing]. *Symvol nauky* [Symbol of science]. 2019. no. 1. pp. 1820.
33. Barishnykov A. V., Yamylov R. R., Surkov A. V., Vereshha - yn S. A., Oparyn M. V., Melnikov D. V. Rezultati provedenyya pennogo gydrorazryva plasta na Yuzhno-Pryobskom mestorozhdenyy [The results of foam fracturing at the South Priobskoye field.]. *Neftyanoe khozyajstvo* [Oil industry.]. 2011. no. 1. pp. 76-77.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Лазебна Юлія Віталіївна (Лазебна Юлія Витальевна, Laziebnaya Yuliya Vitaliyivna) – Національний університет «Полтавська політехніка імені Юрія Кондратюка», аспірантка кафедри нафтогазової інженерії та технологій, асистент кафедри буріння та геології; м. Полтава, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3863-006X>; e-mail: jully93@gmail.com

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

Дмитренко Вікторія Іванівна (Дмитренко Виктория Ивановна, Dmitrenko Victoria Ivanovna) – 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

С.Ф. ПОВЕРЕННИЙ, І.М. ФИК, О.П. ВАРАВИНА, М.Я. БУРОВА, О.О. ЯЦКЕВИЧ

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСУ ЗВОРОТНОГО ПРОСОЧЕННЯ ПРИ ПАДІННІ ТИСКУ В ПОКЛАДІ

Анотація. В міру відбору газу в ході розробки покладів падає пластовий тиск і починається підйом води, тобто відбувається просочення колектора підшовною водою. Якщо процес витіснення води з колектору вивчений досить добре, то процес поглинання води або вуглеводневого флюїду колектором вивчений досить слабо. Слабо розроблена і методична база для таких досліджень. Значною мірою це обумовлено великою тривалістю необхідних експериментів, що становила в нашому випадку до 6 місяців. У даній роботі розроблялася методика донасичення зразка вуглеводневим флюїдом при зниженні пластового тиску з метою моделювання процесів, які відбуваються в покладі, що розроблюють. В результаті роботи, на основі методу напівпроникної мембрани, що застосовується в режимі "дренування-просочення", на зразках порід-колекторів продуктивного горизонту Г-7-10 Більського родовища доведено фактичне існування зворотного просочення зразка вуглеводнями з падінням тиску витіснення, вирішені методичні питання, пов'язані з особливостями просочення саме вуглеводневим флюїдом, виявлені основні особливості процесу і встановлені його основні закономірності. З метою зменшення тривалості часу дослідження рекомендована заміна на етапі дренування, методу напівпроникної мембрани на метод центрифугування. Наведено вихідні теоретичні уявлення, коротко описана методика досліджень та використаний ядерний матеріал, наведено графіки, що ілюструють протікання процесів дренування і просочення в часі, зв'язок поточної водонасиченості зразка з тиском витіснення і поровою характеристикою зразка, коротко сформульовані висновки. Результати проведені роботи знайдуть застосування при вивченні процесів витіснення газу нафтою з нафтових об'ємів, витіснення нафти чи газу водою, витіснення нафтогазової суміші при сайклінг-процесі та ін.

Ключові слова: обводнення свердловин; підйом газозодокопакту; зона газозодокопакту; перехідна зона покладу; лабораторна петрофізика; дослідження ядра; порода-колектор; напівпроникна мембрана; капіляриметр; зворотне просочення; донасичення.

С.Ф. ПОВЕРЕННИЙ, И.М. ФЫК, Е.П. ВАРАВИНА, М.Я. БУРОВА, Е.А. ЯЦКЕВИЧ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАТНОЙ ПРОПИТКИ ПРИ ПАДЕНИИ ДАВЛЕНИЯ В ЗАЛЕЖИ

Аннотация. В ходе разработки залежи, по мере отбора газа, падает пластовое давление и начинается подъем воды, то есть происходит обратная пропитка коллектора подошвенной водой. Если процесс вытеснения воды из коллектора изучен довольно хорошо, то процесс поглощения воды или углеводородного флюида коллектором изучен сравнительно слабо. Слабо проработана и методическая база для таких исследований. В значительной степени это обусловлено большой длительностью необходимых экспериментов, составлявшей в нашем случае до 6 месяцев. В данной работе разрабатывалась методика обратной пропитки образца углеводородным флюидом при понижении давления вытеснения с целью моделирования процессов, происходящих в разрабатываемой залежи. В результате работы, на основе метода полупроницаемой мембраны, применяемого в режиме «дренирование-пропитка», на образцах пород-коллекторов продуктивного горизонта Г-7-10 Бельского месторождения доказано фактическое существование обратной пропитки образца углеводородами с падением давления вытеснения, решены методические вопросы, связанные с особенностями пропитки именно углеводородным флюидом, выявлены основные особенности процесса и качественно установлены его основные закономерности. С целью уменьшения продолжительности времени исследования рекомендована замена на этапе дренирования метода полупроницаемой мембраны на метод центрифугирования. Приведены исходные теоретические представления, кратко описана методика исследований и использованный ядерный материал, приведены графики, иллюстрирующие протекание процессов дренирования и пропитки во времени, связь текущей водонасыщенности образца с давлением вытеснения и поровой характеристикой образца, кратко сформулированы выводы. Результаты проведенной работы найдут применение при изучении процессов вытеснения газа нефтью из нефтяных оторочек, вытеснения нефти или газа водой, вытеснения нефтегазовой смеси при сайклінг-процессе и др.

Ключевые слова: обводнение скважин; подъем газозодокопакта; зона газозодокопакта; переходная зона залежи; исследования ядра; лабораторная петрофізика; порода-колектор; полупроницаемая мембрана; капіляриметр; обратная пропитка; донасыщение.

S.F. POVERENNYI, I.M.FYK, O.P. VARAVINA, M.Y. BUROVA, O.O. YATSKEVYCH

EXPERIMENTAL STUDY OF THE REVERSE IMPREGNATION PROCESS WHEN THE PRESSURE DROPS IN THE DEPOSIT

Annotation. During the development of the deposit, as the gas is extracted, the reservoir pressure drops and water rise begins, that is, the reservoir is impregnated in reverse with bottom water. If the process of water displacing from the reservoir is well understood, then the process of water or hydrocarbon fluid absorbing by the reservoir is relatively poorly studied. The methodological basis for such studies is also elaborated poorly. This is largely caused by the long duration of the necessary experiments, which in our case amounted to 6 months. In this work, a methodology of sample reverse impregnation with a hydrocarbon fluid was developed at a displacement pressured drop in order to simulate the processes occurring in the developed deposit. As a result of the work, on the basis of the semi-permeable membrane method used in the "drainage-impregnation" mode, the actual existence of the reverse impregnation of a sample by hydrocarbons at a displacement pressured drop is proved on rock collectors samples of the Belsky field productive horizon G-7-10, methodological issues related to the specifics of impregnation with specifically hydrocarbon fluid have been solved, main features of the process have been recognized and its main regularities have been determinate qualitatively. In order to reduce the duration of the study, it is recommended to substitute the semi-permeable membrane method with the centrifugation method at the stage of drainage. The parent theoretical ideas are given, the method of research and the used core material are described briefly, graphs illustrating the conduct of drainage and impregnation processes over time are given, the correlation of the current sample water saturation with the displacement pressure and pore characteristic of the sample, the inferences are enunciated briefly. The results of the carried out work will be used in the study of the processes of gas displacement by oil from oil rims, oil or gas displacement by water, oil and gas mixture displacement during the cycling process, etc.

Descriptors: drowning; gas-water contact rise; gas-water contact zone; reservoir transition zone; laboratoria petrophysics; core examination; reservoir rock; semi-permeable membrane; capillarymeter; reverse impregnation; resaturation.

© С.Ф. Поверенний, І.М. Фик, О.П. Варавіна, М.Я. Булова, О.О. Яцкевич, 2022

Introduction. During the development of deposits, as a measure of gas extraction, the formation pressure drops and the water rise begins, that is, the reservoir reverse impregnation with bottom water occurs. If the process of displacing water from the reservoir is studied fairly well, then the process of re-absorption of water or hydrocarbon fluid by the reservoir is studied poorly. In the complex of laboratory works on the physics of oil and gas reservoirs, capillary displacement of the reservoir water model by air is usually carried out in order to model the conditions for the formation of gas and oil deposits. Concurrently, a capillary pressure curve (CPC) is plotted and important for counting reserves and designing the development of deposits parameters are determined. These are the residual water saturation, the structure of the pore space, the distribution of water saturation in the transition zone near the gas-water contact (GWC) or gas-oil contact (GOC). This information is important primarily at the search and exploration stages, although it is also used at the development stage. However, the conditions and results of these works show the state of the deposit at the maximum at the beginning of development. During development, the formation pressure drops gradually and instead of displacing the formation water from the reservoir, it is absorbed. Approximately the same happens on GOC. The previously published work [1] was devoted to the development of a semi-permeable membrane method for use in the "drainage - impregnation" mode of the water-gas system, that is, regarding the conditions of the gas field. The procedure of investigation with hydrocarbon (HC) resaturation has its own specificity, and this work is devoted to its development.

The purpose of the work is to develop a method of a semi-permeable membrane in the "drainage-impregnation" mode for the gas-water-HC system using it in modeling the processes that take place in the HC

deposits at the development stage, in conditions of decreasing formation pressure. Conducting test studies of reverse impregnation with liquid HCs, finding of the general nature of the process.

Theoretical ideas. What does the process look if you proceed from the model of ideal pores (Fig. 1), on the basis of which practical porometry works? During preparation, the sample was primarily saturated with water. In the process of achieving residual water saturation, under the influence of a growing displacement pressure, water is removed first from large and then from massively smaller pores. Samples used for the experiment have hydrophilic or mainly hydrophilic properties: index "M" [2] with a coefficient of 0.77 - 0.96. A thin water film remains along the walls of the capillaries when the water recedes. According to modern views, this film is not continuous, interrupted, sections of hydrophilic surface are covered with it, and sections of hydrophobic surface are free from water [3]. This does not conflict with the values of the indicator "M". As the displacement pressure decreases, the moment comes when this pressure becomes less than the lifting force that influences the water in the capillary, and the water begins to rise in reverse order - first in thinner, then in larger capillaries. A water film that remains on the walls of the pores is promotive of it.

As previously carried out experiments [1] showed, water rise is slower than its displacement, and water saturation under experimental conditions does not reach initial values by 5-8% with a total duration of experiment up to 4 months. The reason for this is structural complications in the form of variable intersection pores and the presence of sorbed and clamped air in large pores cleaned of water. Whether air can penetrate through a film of water is a debatable issue. However, there are water-free hydrophobic centers at which air is sorbed.

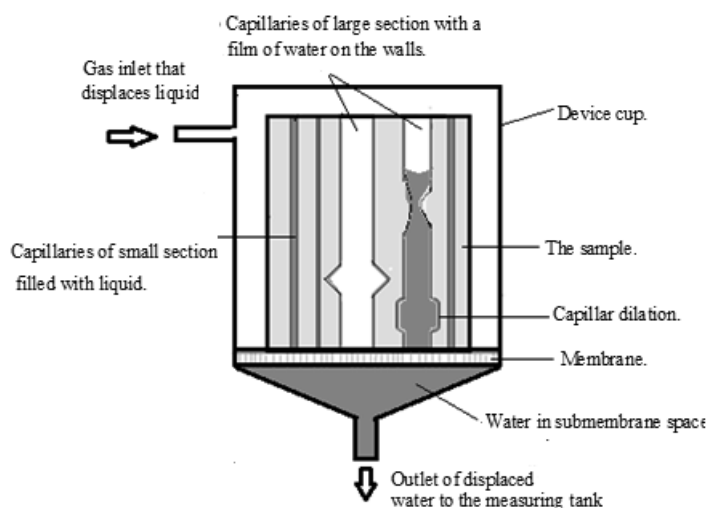


Fig. 1 - Draining stage experiment diagram

In the case of a reverse impregnation experiment with a hydrocarbon fluid modelled on kerosene, after the residual water saturation has been achieved and the drainage has been completed, the cylinder is placed into a

prepared cup filled with kerosene and the displacement pressure is set to match the displacement pressure of kerosene from the smallest pores previously purified from water. During the experience, we gradually reduce this

pressure. In large pores released from water, the surface is covered with a thin water film. For resaturation of the sample with kerosene, this film serves as an obstacle, since capillary lifting requires contact of kerosene with a solid surface. Two options are possible: displacement of water by kerosene from hydrophilic surfaces and the use of kerosene for capillary lifting of hydrophobic areas. Long experience in determining wettability according to the method of M. Yu. Nesterenko [4, 5] shows that in the typical case, our rocks are equally well wetted with water and kerosene, but with water a little better. In this case, most likely, spontaneous displacement of water by kerosene is difficult. Indeed, in the course of experiments, the water displacement with kerosene was not noticed and, therefore, the process is not carried out as displacement, but as resaturation. Kerosene performs capillary lifting using hydrophobic areas not wetted with water. Following the theory of bunch-like adsorption [3], the molecules of the outer layers of the clusters, distant from the surface of the pores, merge, forming an "arched ceiling" over the hydrophilic areas, and a central pore space free of water is filled with kerosene completely. In this case, the filling of the pore space free of residual water also does not happen completely, taking into account the actions of the same factors: variable-section pores and clamped and sorbed air.

Method of operation. The test is carried out on a capillarimeter, the membranes of which are designed for a maximum pressure of 1.5 kgf/cm². In general, the experiment consists of four stages: 1) preparatory, during which the samples are saturated with a model of produced water (NaCl solution); 2) displacement of water by gas (which is air) until residual water saturation is obtained; 3) reverse impregnation of the sample with oil (the role of which is kerosene), which occurs until the maximum possible saturation is obtained, against the background of a gradual decrease in displacement pressure; 4) exposure on the saturated kerosene membrane outside the cup of the device. The latter is done just to release the device, the exposure conditions are the same [1]. The preparation and saturation of the samples with the produced water model were carried out according to [6,7], the displacement of water by air, and the construction of the CPC - according to conventional methods of working on a capillarimeter, which, unfortunately, were never standardized. At this (1.5 kgf/cm²) pressure, water is displaced from the pores with a radius of 1 μm and more, that is, almost all capillary water is removed. Water that remains in the sample is characterized as physically strong- and friable-

linked [8]. Reverse impregnation was carried out according to the original methodology developed during these researches. The maximum pressure that can be applied to kerosene at the beginning of the experiment was calculated using the Laplace formula with the substitution of the kerosene surface tension value. If for water it is 1103.4 mm Hg, then for kerosene it is 363.7 mmHg. If the same pressure is applied to membranes designed for a breakthrough pressure of 1.5 kgf/cm² (for water), but saturated with kerosene, the membrane will be broken because the surface tension of kerosene is three times less. After exposure at the maximum pressure, which in time is twice as much against as the interval exposure during drainage [1], the pressure was decreased gradually, in stages, to atmospheric, with the determination of the sample mass at each stage. At zero pressure, the sample exposed in the cup of the device for several more hourly intervals, after which it was moved to the membrane in hermetic dishes outside the cup and exposed for several more hourly intervals, with weighing at the end of each.

Used core material. In our work, we used samples from the wells No. 171 and No. 403 of the Bilske field, taken from the horizon Г-7-10 gas-productive deposits of the araucarite formation of the Upper Carbonic at intervals of 2317-2324 and 2286-2294 m. Prepared samples [6] were preliminary used to carry out an expanded set of researches [9], which includes determination of carbonate content, density, porosity, permeability [7,10,11], residual water saturation [12] and porometry (capillarimeter). After that, the samples were saturated with a model of produced water, and the actual experience was carried out on them, which includes the displacement of water with air and further reverse impregnation with kerosene. Please note that the experiments conducted are quite long: up to 5 months (taking into account preparatory operations). With such duration, experiments cannot be any mass either in the sense of the number of experiments, or in the sense of the number of experimenters who can afford it. This circumstance forces attention to the results for each sample. The basic input data for the samples are shown in Table 1. As can be seen from this table, the samples are class IV and III collectors according to [13]. The lithological feature of these collectors is the significant content of finely-spotted carbonate cement, which nevertheless allows to maintain the sufficiently good collector properties of the samples that ensure their productivity.

Table 1. Main characteristics of used samples

Sample No.	Grain	Carbonate content, %	C _{per} , mD	C _{por} , %	Me (μm)	Mo (μm)	C _{rw} , %
28172	c/3	10,6	63,42	18,1	4,2	5	32,3
28169	κ-c/3	16,6	60,25	17,2	2,4	4	35,0
27820	c-дp/3	23,0	12,23	14,5	2,7	5	39,4
27830	c/3	22,5	16,5	2,24	5,3	10	23,0
28181	c-κ/3	9,4	190,9	18,8	5,1	5; 21	26,8

Note: Me - median diameter of the sample pores, Mo - modal diameter, both are measured by porometry diagrams.

Results of test researches. Limited space of this article does not allow us to give results for all the studied samples, that is why we will choose one, the most indicative sample and, using this example, we will show how the process of reverse impregnation or resaturation of

the sample proceeds. As the most representative, we will choose the sample No. 27830. The main characteristics of the sample are given above in Table 1, hereunder, for completeness of the pattern, its CPC (Fig. 2) and porometry diagram (Fig. 3) are given.

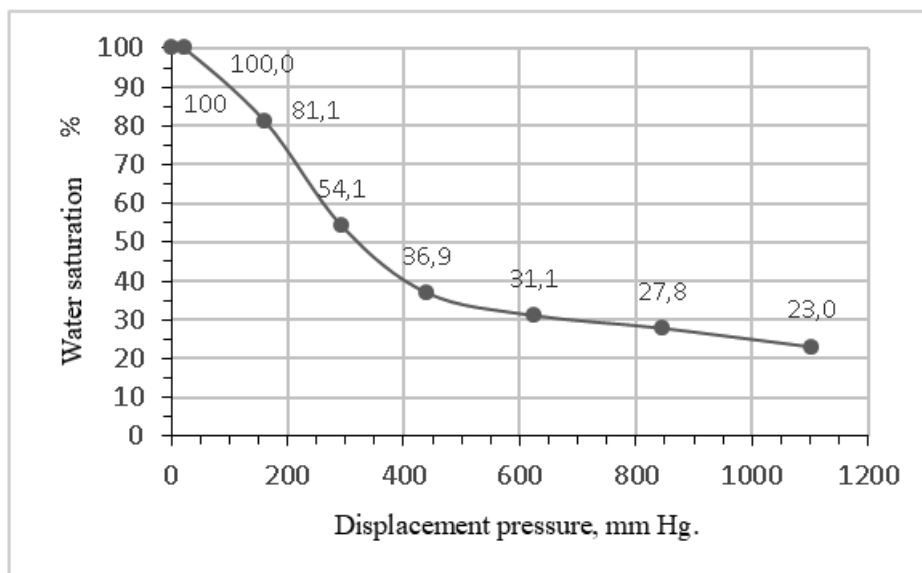


Fig. 2 - Capillary pressure curve of the sample No. 27830

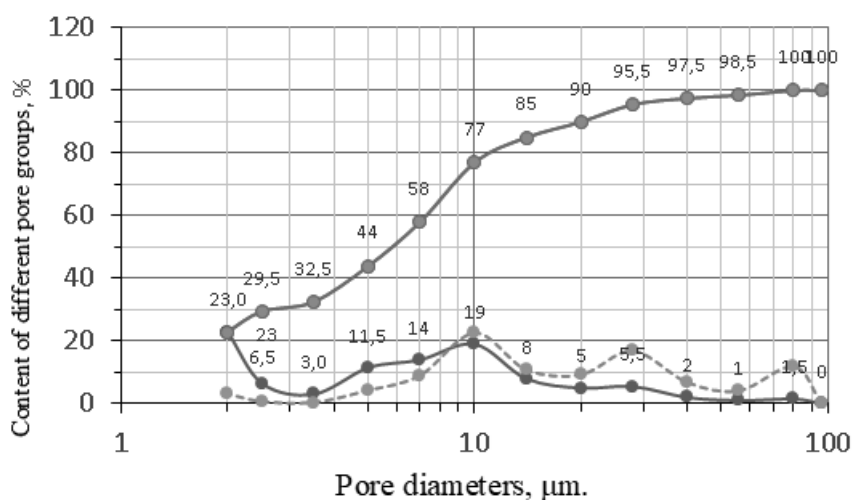


Fig. 3 – Porometry diagram of the sample No. 27830

The CPC of the sample is taken at 8 points, has a typical shape, an inlet pressure of about 20 mm Hg (max diameter - 109 μm), residual water saturation - 23.0%. The porometry diagram consists of three curves: red - a cumulative curve with which M_e is determined, blue - a differential curve that shows the content of pore groups of different diameters and with which M_o is determined, green dotted - a curve that shows the percentage contribution of each pore group to the permeability of the sample. For this sample, $M_e = 5.9 \mu\text{m}$, $M_o = 10 \mu\text{m}$. The Trask homogeneity coefficient is 2.138, that is, the homogeneity of the pore space is between medium and

little [14]. The maximum contribution to permeability is made by pores of the prevailing diameter in this sample - 10 μm, less - pores of about 30 μm and even less - pores of about 80 μm. The small contribution of the largest pores, which usually determine permeability, is due to their little amount.

Now let's look at the progress of the process over time. The directly measured value that characterizes the process over time is the mass of the water and kerosene saturated cylinder. Let's see how the mass of the cylinder changes over time during the experiment (Fig. 4).

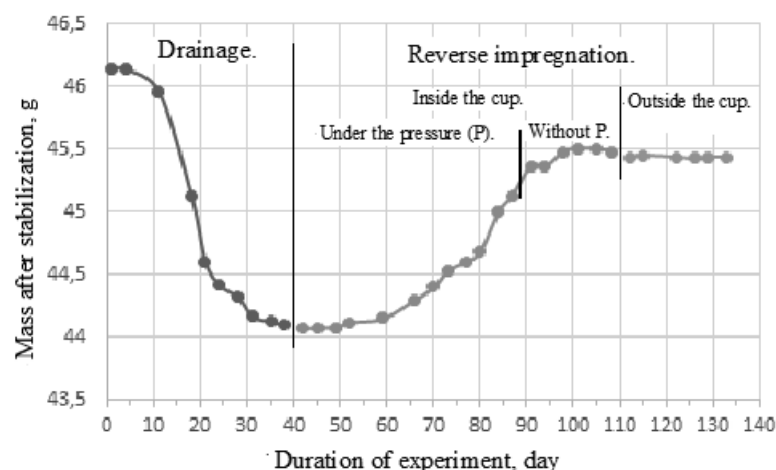


Fig. 4 - Change in mass of sample No. 27830 over time, impregnation with kerosene

In Fig. 4, we see a blue drainage curve that corresponds to the CPC, an orange resaturation curve inside the cup, first under pressure that slowly decreases, then without excessive pressure and, at the end, a gray curve that corresponds to exposition in a hermetic vessel outside the cup. The capillary impregnation curve (CIC) is not uniform completely, saturation breaks and jerks (the transition to zero pressure) are noted in the resaturation, most likely due to the poor capillary contact of the sample with the membrane, but perhaps the features of the structure of

the pore space also play a role. On the CPC of this sample, these defects are small, on others they can be expressed much more strongly (No. 28169). The maximum mass of the sample (45.5 g) was reached on the sample, which was in the cup under zero pressure, then there is a gradual decrease in mass, which is explained by losses during periodic weighing, but, possibly, there is a slow displacement of water with kerosene. Compare the change in mass during the water reverse impregnation test with sample No. 28185 taken from the same horizon (Fig. 5).

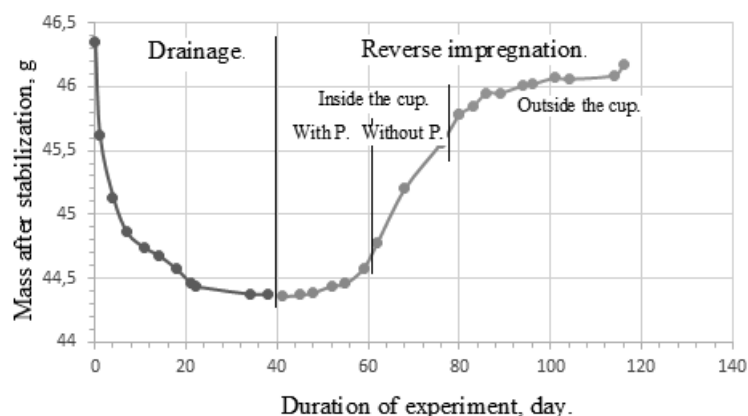


Fig. 5 - Change in mass of sample No. 28185 over time, impregnation with water

From the comparison of Fig. 4 to Fig. 5, it can be concluded that the process proceeds approximately the same, approximately for the same time. The difference is that during water impregnation, after transfer to the membrane outside the cup, water saturation continues to increase. In this case, it reaches 93.8%, occurs up to 94.4%, however, there is a suspicion that, if you continue the experience, over time it can reach 100%, which can hardly be expected for kerosene. A possible reason is the hydrophilicity of the samples.

Now let's see how saturation with both phases depends on displacement pressure and capillary pressure

(Fig. 6). The blue curve is the CPC of the water drainage stage, the red – kerosene one. We see that at first, when the displacement pressure decreases, impregnation does not occur, but after the displacement pressure drops below 200 mm Hg the process of reverse impregnation begins. It is especially accelerated in the last section, when the displacement pressure drops below 50 mm Hg. The process continues at zero displacement pressure, concurrently the maximum saturation with kerosene reaches 89.7% (we have in mind the saturation of the pore space, free from residual water, with kerosene).

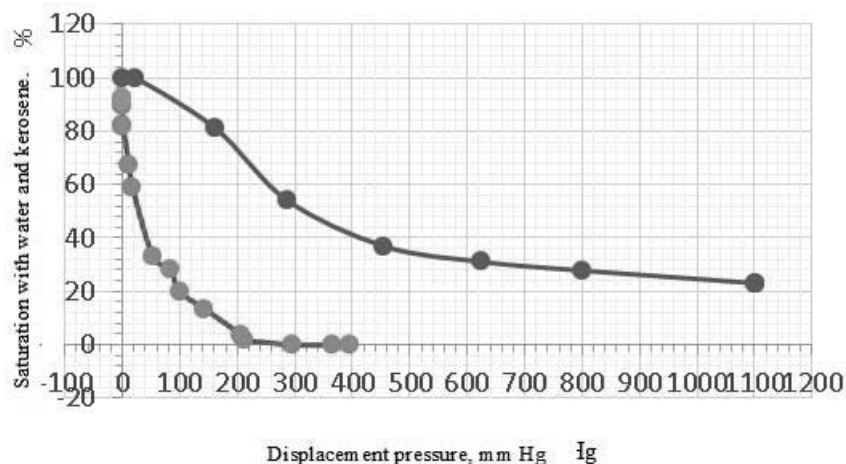


Fig. 6 - Saturation of sample No. 27830 with water and kerosene depending on displacement pressure

Let's compare to how the reverse impregnation with water takes place using the example of the same sample No. 28185 (Fig. 7).

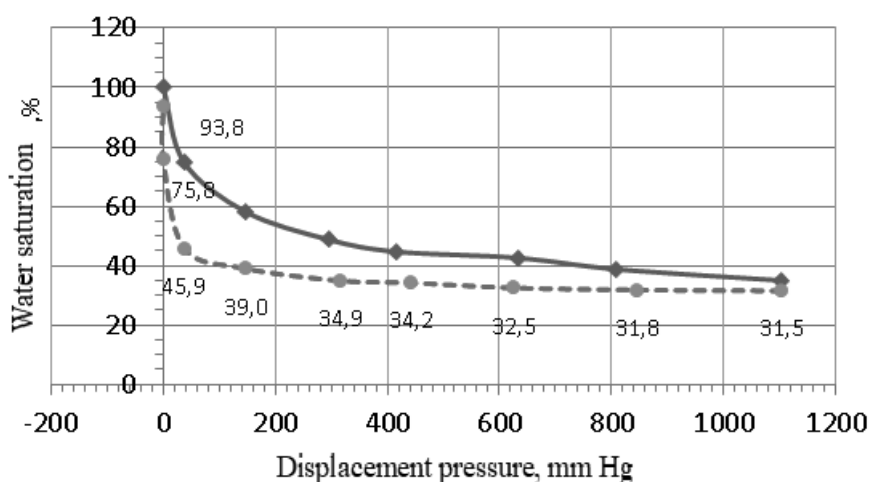


Fig. 7 - Drainage and reverse impregnation with water of sample No. 28185

The general pattern of curves is the same. The main difference is in the pressure at which we begin reverse impregnation. For water it equals the maximum drainage pressure, for kerosene it is much less - about 400 mm Hg. The reason is explained above. A characteristic feature of the "water" diagrams is the delay in the start of reverse impregnation by the time the pressure drops to about 400-300 mm Hg. Only after this impregnation is more or less intensive, reaching a maximum at a pressure of less than

50 mm Hg. The same delay is observed on the "kerosene" diagram, but the pressure of the impregnation start is even lower - 200 mm. Hg. Considering the "kerosene" diagram, it can be assumed that if we could create an initial kerosene impregnation pressure equal to that for water, the impregnation would also start at 200 mm Hg, that is, reverse impregnation with kerosene begins at lower displacement pressures or, to start it a greater pressure drop in the deposit is needed.

Consider how water and kerosene saturation relate to pore size (Fig. 8).

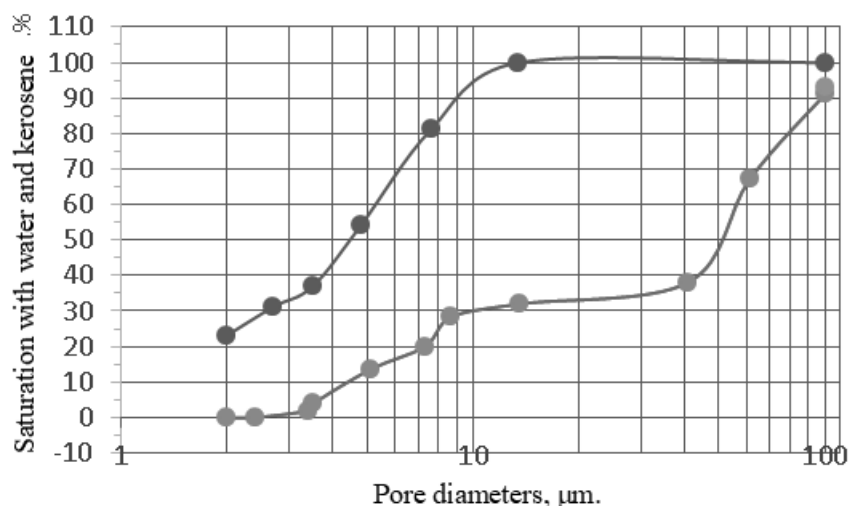


Fig. 8 - Change in saturation with water and kerosene of the sample No. 27830 depending on pore size

The blue line refers to drainage, the red line refers to reverse impregnation. At the drainage stage, when cleaning pores with a diameter of up to 12-13 μm , water saturation practically does not decrease, that is, there are almost no (see sample porometry diagram). Most rapidly, water saturation drops when cleaning pores with a diameter of 3.5-12 μm , which corresponds to the most widespread pores. Then, with the pore less than 3.5 μm number decreasing, the amount of displaced water also drops. In the impregnation stage, before filling the pores with a diameter of 2.5 μm , reverse impregnation does not occur, it occurs quite vigorously when filling the pores

with a diameter of 3.5-10 μm , then it slows down until filling the pores with a diameter of 40 μm , after which its speed again increases. Interestingly, impregnation of the largest pores causes a significant change in kerosene saturation, which contradicts the small number of these large pores. Probably, filling the pore space does not happen as linearly as the ideal pore model provides.

Compare how water saturation during drainage (blue curve) and impregnation (red dotted curve) is related to the pore size of sample No. 28185 (Fig. 9).

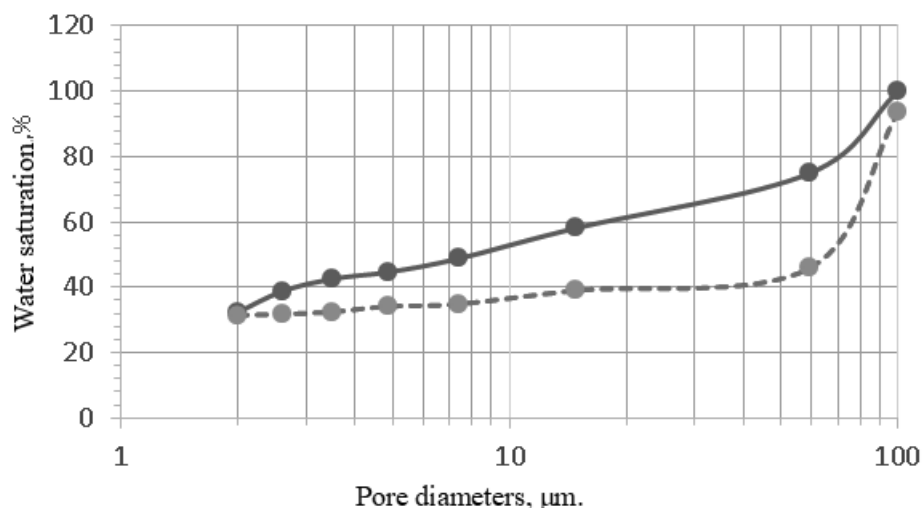


Fig. 9 - Change in water saturation of the sample No. 28185 depending on pore sizes during drainage (blue curve) and impregnation (red dotted curve)

This sample is characterized by a fairly steady decrease in water saturation during drainage, which is explained by its porometry diagram (Fig. 10). A relatively large number of large pores causes a sharp drop in water saturation during their cleaning, further displacement occurs evenly, until residual water is obtained. Approximately the same pattern with reverse impregnation: a slow

steady increase in water saturation from residual to that corresponding to filling pores with a diameter of about 60 μm , and if you look at the porometry diagram, then it seems corresponding to filling pores with a diameter of about 80 μm , after which the process is sharply accelerated at large pores.

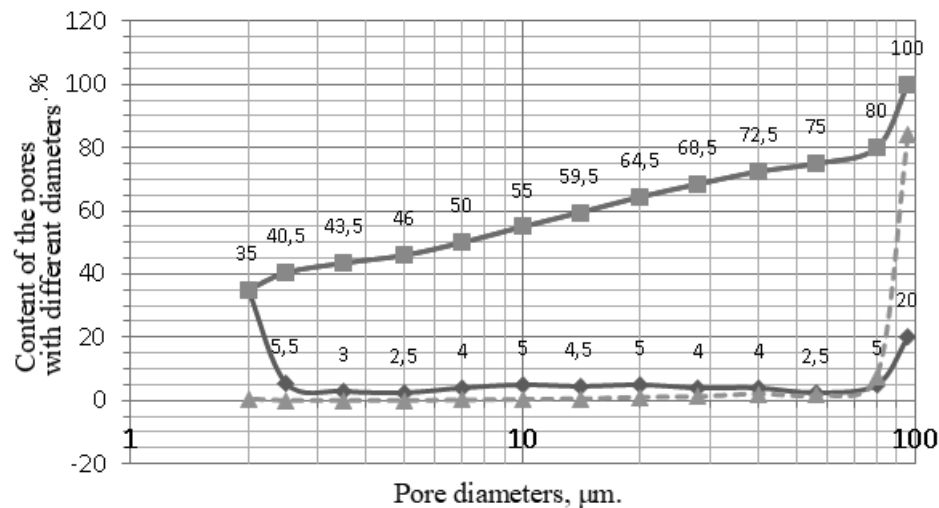


Fig. 10 – Porometry diagram of the sample No. 28185.

Thus, as a result of the carried out work, the main methodological features of the experimental work on reverse impregnation modelling with both water and hydrocarbon fluid become clear. The test researches afford the opportunity to qualitatively evaluate the main characteristics of the reverse impregnation process with hydrocarbons under conditions of displacement pressure decreasing. It should be noted that the work was carried out using hydrophilic samples. It can be assumed that on hydrophobic samples, or even on samples with neutral wettability, the process will proceed differently. In addition, on test experiments, it is not possible to define a more or less stable relationship between the characteristics of reverse impregnation and the capacitive filtration properties of rocks. There is reason to believe that the most significant influence on the process has the nature of the pore space surface wetting. This means that while the process of research it is necessary to determine, at a minimum, the integral wettability of the samples, by which these researches are carried out, according to the methods [2] or [4].

It has been noted above that the duration of the time experiments is very long, so the possibility of reducing the research time by substitute the semipermeable membrane method with a centrifugation method in the drainage stage is theoretically considered. The process of water displacement during centrifugation differs slightly from the process of capillary displacement on the capillarimeter and, therefore, centrifugation is not recommended by some authors for the plotting of a CPC [15]. However, laboratory practice shows that CPC, plotted on the base of the centrifugation method results and CPC, plotted on the base of the semipermeable membrane method ones, are quite close to each other. In addition, two options for the use of centrifugation are possible: both with and without the plotting of CPC. In both cases, centrifugation should be carried out until residual water saturation is obtained, but if there is a goal to plot a CPC, we work according to [12], and if there isn't this goal, we work according to [16]. Centrifugation with the plotting of the CPC will take

1 day, without the plotting of the CPC - 1 hour. In any case, the use of centrifugation will reduce the test time by about 4-6 weeks, depending on the characteristics of the sample. Thus, centrifugation can be recommended to substitute the semipermeable membrane method in the drainage stage.

Conclusions.

1. Reverse impregnation of the sample drained to residual water with both water and kerosene actually takes place, which confirms the existence of this process and in conditions of the deposit with decreasing pressure and selective watering.

2. Reverse impregnation with water and kerosene is fundamentally the same, with slight differences.

3. Both cases are characterized by a delay in the start of impregnation until the displacement pressure is below the capillary pressure. The delay is due to surface tension and more during impregnation with kerosene (under experimental conditions, impregnation with water begins when the displacement pressure drops to 300-450 mm Hg, and impregnation with kerosene - to 200 mm Hg). Under the conditions of the deposit, oil lifting will require a greater drop in formation pressure than water lifting.

4. Experiments show that the reverse impregnation in the time limits of the experiment is precisely as impregnation, and not as displacement. But, at large hourly intervals, the possibility of displacing water from hydrophilic areas or those that have neutral wettability is not excluded.

5. As a minimum, the integral mean wettability must be determined on the samples on which the researches are carried out.

6. Since all processes are associated with surface phenomena, with wettability, in experiments it is better to use not models, but combinations of specific, coexisting formation fluids, that is, formation gas, water and oil of this particular deposit.

7. The method of operation by the semipermeable membrane method in the "drainage-impregnation" mode

is sufficiently developed for both reverse impregnation with water and for impregnation with kerosene, it opens up the possibility of switching from test studies to main researches.

Список літератури.

1. Поверенний С.Ф. Метод полупроницаемой мембраны в режиме дренирование-пропитка при исследовании нефтегазовых коллекторов [Текст] / С.Ф. Поверенный, И.М. Фык, Е.П. Варавина, Е.А. Яцкевич. Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: хімія, хімічна технологія та екологія, № 2(4) 2020. С.80-85.
2. OST 39-180-85. Нефть. Метод определения смачиваемости углеводородсодержащих пород. [Текст]. Введён 01.07.1985. Миннефтепром СССР, 1985, 13 с.
3. Нестеренко М.Ю. Петрографічні основи обґрунтування флюїдонасичення порід-колекторів [Текст] / монограф/ М.Ю. Нестеренко/ К.: УкрДГРІ, 2010. 224 с.
4. ГСТУ 41-32-2002. Визначення змочуваності порід колекторів методом центрифугування зразків [Текст]. – К.: Мінекоресурсів України, 2002.
5. Нестеренко Н.Ю. Смачиваемость пород-коллекторов пластовыми флюидами [Текст]/ Н.Ю. Нестеренко //Геологиянефти и газа, №5, 1995, С.26-35.
6. ГОСТ 26450.0-85 Породы горные. Общие требования к отбору и подготовке проб для определения коллекторских свойств [Текст]. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 4 с.
7. ГОСТ 26450.1-85. Породы горные. Метод определения коэффициента открытой пористости насыщением жидкостью [Текст]. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 12 с.
8. Ханін А.А. Породы-коллекторы нефти и газа и их изучение [Текст] / М.: Недра, 1969. – 368 с.
9. СОУ 09.1-30019775-218:2013. Стандарт організації України. Дослідження керна нафтових та газових свердловин. Порядок проведення. [Текст]/ Лур'є А.І; Нестеренко М.Ю.; Паюк С.О; Владика В.М; Поверенний С.Ф; Голоколот Л.В. Київ, ПАТ «Укрґазвидобування», 2013, 28с.
10. ГОСТ 26450.2-85 Породы горные. Метод определения коэффициента абсолютной газопроницаемости при стационарной и нестационарной фильтрации. [Текст] /М.; Изд-во стандартов, 1985.
11. СОУ 73.1-41-08.11.08:2006 Визначення коефіцієнтів абсолютної та ефективної проникності гірських порід за стаціонарної фільтрації газу. Методичні вказівки. [Текст] / ЛВ УкрДГРІ; Київ-Львів, 2006.
12. Коефіцієнт залишкового водонасичення гірських порід (методика виконання вимірювань методом центрифугування зразків) ГСТУ 41-00032626-00-025-2000/[Текст] / К.: Мінекоресурсів України, 2001. – 19 с.
13. Мухаринская И.А. Оценочная классификация газонефте-носных коллекторов восточной Украины. [Текст] /И.А. Мухаринская. – В сб. Развитие газовой промышленности Украинской ССР, М., Недра, 1969, С. 117.
14. Логвиненко Н.В. Методы определения осадочных пород [Текст] Учебное пособие для вузов. – Н.В.Логвиненко, Э.И. Сергеева. – Л.:Недра, 1986. 240 с.
15. Орлов Л.И. Петрофизические исследования коллекторов нефти и газа [Текст]/ Л.И. Орлов, Е.Н. Карпов, В.Г. Топорков. – М.: Недра, 1987. – 218 с.
16. Инструкция по определению водонефтенасыщенности, проницаемости, гранулометрического состава и карбонатности

пород-коллекторов в производственных лабораториях Министерства геологии УССР [Текст]. -УкрНИГРИ, Львов, 1977 г.- 43 с.

References (transliterated)

- 1.Poverennyj S.F. Metod polupronytsaemoi membrany v rezhime drenirovanie-propitka pri issledovanii nefte gazovyh kollektorov [Tekst]. / S.F.Poverennyj, I.M.Fyk, E.P.Varavina, E.A.Yackevich.Visnik Nacionalnogo tekhnichnogo universitetu «HPI», Seriya: Himiya, himichna tekhnologiya ta ekologiya, № 2(4) 2020. S.80-85.
- 2.OST 39-180-85. Neft'. Metod opredeleniya smachivaemosti uglevodorodsoderzhashchih porod. [Tekst] Vvedyon 01.07.1985. Minnefteprom SSSR, 1985, 13 s.
3. NesterenkoM.Yu. Petrografichni osnovy obgruntuвання fluїdonasychnnia porid-kolektoriv [Tekst] / monograf /NesterenkoM.Yu / K.: UkrDGRI, 2010. 224 s.
4. HSTU 41-32-2002. Vyznachennia zmochnosti porid kolektoriv metodom tsentryfuhuvannia zrazkiv [Tekst] – K.: Minekoresursiv Ukrainy, 2002.
5. NesterenkoN.Yu. Smachivaemost porod-kollektorov plastovymi flyuidami [Tekst] / N.Yu. Nesterenko //Geologiyanefti i gaza, №5, 1995, S.26-35.
6. GOST 26450.0-85 Porody gornye. Obshchie trebovaniya k otboru i podgotovke prob dlya opredeleniya kollektorskih svojstv [Tekst].– M.: Izd-vo standartov, 1985. – 4 s.
7. GOST 26450.1-85. Porody gornye. Metod opredeleniya koefitsienta otkrytoi poristosti насыщением жидкостью [Tekst]. - M.: Izd-vo standartov, 1985. – 12 s.
8. Hanin A.A. Porody-kollektory nefiti i gaza i ih izuchenie [Tekst] / M.: Nedra, 1969. – 368 s.
9. SOU 09.1-30019775-218:2013. Standart orhanizatsii Ukrainy. Doslidzhennia kerna naftovykh ta hazovykh sverdlolvyn. Poriadok provedennia. [Tekst] / Lurie A.I; Nesterenko M.Iu; Paiuk S.O; Vladyka V.M; Povierennyi S.F; Holokolos L.V. Kyiv, PAT «Ukrhazvydobuvannia», 2013, 28s.
10. GOST 26450.2-85 Porody gornye. Metod opredeleniya koefitsienta absoljutnoi gazopronytsaemosti pri statsionarnoi i nestatsionarnoi filtratsii [Tekst] /M.; Izd-vo standartov, 1985.
11. SOU 73.1-41-08.11.08:2006 Vyznachennia koefitsientiv absoljutnoi ta efektyvnoi pronykivosti hirs'kykh porid za statsionarnoi filtratsii hazu. Metodychni vказivky. [Tekst] / LV UkrDHRi; Kyiv-Lviv, 2006.
12. Koefitsient zalyskovoho vodonasychennia hirs'kykh porid (metodyka vykonannia vymiryuvan metodom tsentryfuhuvannia zrazkiv) HSTU 41-00032626-00-025-2000/ [Tekst] / K.: Minekoresursiv Ukrainy, 2001. – 19 s.
13. Muharinskaya I.A. Otsenochnaya klassifikatsiya gazon-?ftenosnykh kollektorov vostochnoi Ukrainy. [Tekst] / I.A. Muharinskaya– V sb. Razvitie gazovoi promyshlennosti Ukrainskoi SSR, M., Nedra, 1969, S. 117.
- 14.Logvinenko N.V. Metody opredeleniy aosadochnykh porod. [Tekst] Uchebnoe posobie dlya vuzov. –N.V.Logvinenko, E.I.Sergeeva– L.: Nedra, 1986. 240 s.
15. Orlov. L.I. Petrofizicheskie issledovaniya kollektorov nefiti i gaza. [Tekst]–L.I.Orlov, E.N.Karpov, V.G.Toporkov– M.: Nedra, 1987. – 218 s.
16. Instruksiya po opredeleniyu vodoneftenasyshchennosti, pronitsaemosti, granulometricheskogo sostava i karbonatnosti porod-kollektorov v proizvodstvennykh laboratoriyakh Ministerstva geologii USSR [Tekst]. -UkrNIGRI, Lvov, 1977 g.- 43 s.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Поверенний Сергій Федорович (Поверенный Сергей Фёдорович, Poverennyi Sergei Fedorovich) – Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", інженер кафедри добычи нафти, газу і конденсату, г. Харків, Україна, (057)707-65-15; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7836-6278>; e-mail: sergey-poverennyi@ukr.net.

Фик Ілля Михайлович (Фык Илья Михайлович, Fyk Ilya Mykhaylovych) – Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", д.техн.н., професор, завідувач кафедри добычи нафти, газу і конденсату, г. Харків, Україна, (057)707-65-15; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7453-5636>; e-mail: mfyk@yandex.ua.

Варавіна Олена Павлівна (Варавина Елена Павловна, Varavina Olena Pavlivna) – Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", доцент кафедри добычи нафти, газу і конденсату, г. Харків, Україна, (057)707-65-15; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6715-5651>; e-mail: evaravina73@gmail.com.

Бурова Марина Яківна(*Бурова Марина Яковлевна, Burova Maryna Yakivna*) – Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт", старший преподаватель кафедры добычи нефти, газа и конденсата, г. Харьков, Украина, (057)707-65-15; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6107-436X>; e-mail: burova58@ukr.net.

Яцкевич Олена Олександрівна (*Яцкевич Елена Александровна, Yatskevych Olena Olexandrivna*) - Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт", старший преподаватель кафедры добычи нефти, газа и конденсата, г. Харьков, Украина, (057)707-65-15; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4310-2800>; e-mail: yatskevich47@gmail.com

Poverennyi Sergei Fedorovich (*Поверенний Сергій Федорович Поверенний, Сергей Фёдорович*) – National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute", an engineer of the department of oil, gas and condensate production, Kharkiv, Ukraine, (057)707-65-15; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7836-6278>; e-mail: sergey-poverennyi@ukr.net.

Фук Ілля Михайлович (*Фук Илья Михайлович Фук Илья Михайлович*) – National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute", д.техн.н., профессор, Head of the department of oil, gas and condensate production, Kharkiv, Ukraine, (057)707-65-15; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7453-5636>; e-mail: mfyk@yandex.ua.

Varavina Olena Pavlivna (*Варавіна Олена Павлівна, Варавина Елена Павловна*) – National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute", associate professor of the department of oil, gas and condensate production, Kharkiv, Ukraine, (057)707-65-15; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6715-5651>; e-mail: evaravina73@gmail.com.

Burova Maryna Yakivna (*Бурова Марина Яківна, Бурова Марина Яковлевна*) – National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute", senior teacher of the department of oil, gas and condensate production, Kharkiv, Ukraine, (057)707-65-15; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6107-436X>; e-mail: burova58@ukr.net.

Yatskevych Olena Olexandrivna (*Яцкевич Олена Олександрівна, Яцкевич Елена Александровна*) - National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute", senior teacher of the department of oil, gas and condensate production, Kharkiv, Ukraine, (057)707-65-15; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4310-2800>; e-mail: yatskevich47@gmail.com

ЗМІСТ

<i>Ю. М. Краснопольский, Д. М. Пилипенко, Г. С. Григор'єва</i> Наномедицина у протипухлинній терапії.....	3
<i>М. Т. Малафась, О. О. Гапонова, Т.В. Школьнікова</i> Порівняння температурних залежностей енергій активації для течії та дифузії у чистій воді.....	14
<i>Набіль Абдель Сатер А. Б. Григоров</i> Діелектрометричний контроль ступеня підготовленості нафтової сировини.....	22
<i>К. Є. Руднєва</i> Визначення механізму взаємодії Cu^{2+} , Pb^{2+} методом ІЧ-спектроскопії у середній області.....	27
<i>А.В. Дженюк, М.Д. Сахненко, Г.В. Каракуркчі, О.В. Галак, С.М. Індигов., Г.Ш. Яр-Мухамедова</i> Фізико-хімічне підґрунтя інноваційних технологій в царині фотокаталізу.....	33
<i>А.В. Троценко, А.Б. Григоров</i> Дослідження антикорозійних властивостей дизельної фракції, що містить 1,3-дифенілтриазен.....	41
<i>О.В. Саввова, В.Д. Тимофєєв, Г.К. Воронов, О.І. Фесенко</i> Розробка універсальних високоміцних магнійалюмініо-носілікатних склокерамічних матеріалів для бронезахисту.....	48
<i>Є. В. Пироженко, В. В. Себко, В. Г. Здоренко, В.М. Бабенко, Н.А. Забіяка</i> Визначення фізико-хімічних характеристик магнітної рідини при реалізації методу на основі електромагнітного перетворювача.....	53
<i>Ю. В. Лазєбна, І. Г. Зезекало, В. І. Дмитренко</i> Перспективи пошуків та проблематика розробки газу ущільнених колекторів дніпровсько-донецької западини.....	59
<i>С.Ф. Поверенний, І.М. Фик, О.П. Варавіна, М.Я. Бурова, О.О. Яцкевич</i> Експериментальне вивчення процесу зворотного просочення при падінні тиску в покладі.....	68

ABSTRACT

<i>YU. Krasnopolsky, D. Pylypenko, G. Grigoryeva</i> Nanomedicine in anticancer therapy.....	3
<i>S.F. Poverennyi, I.M.Fyk, O.P. Varavina, M.Y. Burova, O.O. Yatskevych</i> Experimental study of the reverse impregnation process when the pressure drops in the deposit.....	14
<i>Nabil Abdel Sater Andriy Borysovych Grigorov</i> Dielectrometric control of the degree of preparedness crude oil	22
<i>K. E. Rudnieva</i> Determination of the mechanism of interaction of Cu ²⁺ , Pb ²⁺ + method of ftir spectroscopy in the middle region.....	27
<i>A.V. Djenyuk, M.D. Sakhnenko, A.V. Karakurkchi, A.V. Galak, S.M. Indykov, G.Sh. Yar-Mukhamedova</i> Physico-chemical foundations of innovative technologies in the field of photocatalysis.....	33
<i>Aleksander Volodymyrovych Trotsenko Andriy Borysovych Grigorov</i> Investigation of anti-corrosion properties of diesel fraction, containing 1,3-diphenyltriazene.....	41
<i>O.V. Savvova, V.D. Tymofieiev, H.K. Voronov, O.I. Fesenko</i> Development of universal high-strength magnesium aluminosilicate glass-ceramic materials for armor protection	48
<i>E. V. Pirozhenko, V. V. Sebko, V. G. Zdorenko, V. M. Babenko, N.A. Zabiaka</i> Determination of the physico-chemical characteristics of a magnetic liquid in the implementation of the method based on an electromagnetic converter	53
<i>Yu. V. Laziebna, I. G. Zezekalo, B. I. Dmitrenko</i> Prospects of searches and problems of gas development of sealed collectors of the dnipro-donetsk depression.....	59
<i>S.F. Poverennyi, I.M.Fyk, O.P. Varavina, M.Y. Burova, O.O. Yatskevych</i> Experimental study of the reverse impregnation process when the pressure drops in the deposit.....	68

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК НАЦІОНАЛЬНОГО ПОЛІТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ».

СЕРІЯ: ХІМІЯ, ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ ТА ЕКОЛОГІЯ

Збірник наукових праць

№ 1(7)'2022

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.

Технічний редактор: О. Є. Делова

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.ccte.0821@gmail.com.

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

Підп. до друку 20.07.2022. 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.