



Журнал виходить за участі редакції
української «Гірничої енциклопедії»



ГЕОТЕХНОЛОГІЇ

Число 8

ISSN 2616–8839

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

2025

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ: **Білецький В.С.**, д.т.н., професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», дійсний член Гірничої академії України та Академії економічних наук України, редактор відділу переробки корисних копалин, редактор 1-8 випуску; м. Харків
Фик І.М., д.т.н., професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», дійсний член Української нафтогазової академії, редактор відділу нафтогазової інженерії; м. Харків
Суярко В.Г., д.г.–м.н., професор, Харківський національний університет ім. В.Н.Каразіна, академік Академії наук Вищої школи України та Української нафтогазової академії, редактор відділу геології; м. Харків
Бондаренко В.І., д.т.н., професор, Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», дійсний член Академії інженерних наук України, редактор відділу розробки твердих корисних копалин; м. Дніпро
Гайко Г.І., д.т.н., професор, Національний технічний університет «Київська Політехніка», дійсний член Академії будівництва України, редактор відділу геобудівництва; м. Київ
Барташук О.В., д.г.н., професор, Харківський національний університет ім. В.Н.Каразіна, м. Харків;
Хоха Ю.В., д.г.н., Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів
Карпенко О.М., д.г.–м.н., професор, КНУ ім. Тараса Шевченка; Київ
Коболєв В.П., д.г.н., с.н.с., член-кореспондент НАН України, завідувач відділу сейсмометрії і фізичних властивостей речовини Землі, Інститут геофізики ім. С.І.Суботіна НАН України; Київ
Науко І.М., д.г.–м.н., професор, член-кореспондент НАН України, Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів
Вітрик В.Г., к.т.н., генеральний директор ТОВ «НТП «Бурова техніка», м. Полтава
Шпильовий Л.В., к.т.н., с.н.с. Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ
Лаврова І.О., к.т.н., професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»; м. Харків
Орловський В.М., к.т.н., доцент, Харківський національний університет міського господарства ім. О.М. Бекетова, м. Харків
Пьотр Салуга, доктор габілітований «Гірничо–металургійна академія ім. Станіслава Сташиця», Польща, Краків.

Засновник та видавець Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут та редакційна колегія «Гірничої енциклопедії».

Адреса видавця та редколегії 61002, Україна, м. Харків, НТУ ХПІ, корпус У–4, кафедра «Видобування нафти, газу і конденсату» НТУ «ХПІ». Телефон: (057) 707–65–15; (067) 717–80–68. E–mail: dngik@ukr.net , ukcdb@i.ua, ukcdb2021@ukr.net

Виготовлення Україна, 69097, Запорізька область, м. Запоріжжя, Хортицький р–н, вул. Сергієнка (Задніпровська), буд. 34. Типографія «УСПЕХ ПРИНТ», Наклад 100 примірників (1–й завод – 50 прим.). Формат 60x84 1/16.
Папір крейдований і офсетний.

Журнал в інтернеті <http://library.kpi.kharkov.ua/>



The journal is supported by the Ukrainian
edition «Mining encyclopedia»



GEO TECHNOLOGIES

Volume 8

ISSN 2616–8839

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"

2025

EDITORIAL BOARD:

Biletskyi V.S., D.Sc., Professor, NTU "Kharkiv Polytechnic Institute", member of the Mining Academy of Ukraine and the Academy of Economic Sciences of Ukraine, editor of the mineral processing department, editor-in-chief of the 1-8 issues; Kharkiv

Fyk I.M., D.Sc., Professor, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", member of the Ukrainian Oil and Gas Academy; editor of the department of oil and gas engineering; Kharkiv

Suyarko V.G., Dr.Sc., Professor, Kharkiv National University V.N.Karazin, academician of the Academy of Sciences of the Higher School of Ukraine and the Ukrainian Oil and Gas Academy, editor of the department of geology; Kharkiv

Bondarenko V.I., D.Sc., Professor, National Mining University, member of the Academy of Engineering Sciences of Ukraine; editor of the department of Solid Minerals Development;

Gayko G.I., D.Sc., Professor, National Technical University "Kyiv Polytechnic", editor of the Geo-construction department; Kyiv

Bartashchuk O.V., Doctor of Geology, Professor, V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv;

Vysochansky I.V., D.Sc., Professor, Kharkiv National University. VN Karazin;

Khokha Yu.V., Doctor of Geology, Institute of Geology and Geochemistry of Fossils of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv

Karpenko O.M., D.Sc., Professor, Taras Shevchenko National University of Kyiv; Kyiv

Kobolev V.P., Doctor of Geology, Senior Researcher, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine, Head of the Department of Seismometry and Physical Properties of the Earth's Matter, S.I. Subotin Institute of Geophysics of the National Academy of Sciences of Ukraine; Kyiv

Naunko I.M., Doctor of Geology and Mineralogy, Professor, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine, Institute of Geology and Geochemistry of Fuel Fossils of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv

Vitryk V.G., Ph.D., LLC "NTP" Drilling equipment ", member of Ukrainian Oil and Gas Academy (UOGA); Poltava

Lavrova I.O., Ph.D., Professor, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"; Kharkiv;

Orlovskiy V.M. Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Kharkiv National University of Urban Economy named after O.M. Beketov, Kharkiv

Piotr Saluha, D.Sc., "Krakow Mining and Metallurgical Academy", Poland;

| | |
|--|--|
| Founder and publisher | National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute" and the editorial board of the "Mining Encyclopedia". |
| Address of editor and editorial office | 61002, Ukraine, Kharkiv, NTU "Kharkiv Polytechnic Institute", Building U-4, Department of "Production of oil, gas and condensate" NTU "KhPI". Phone (057) 707-65-15; (067) 717-80-68. E-mail: dngik@ukr.net , ukcdb@i.ua . |
| Production | 69097, Ukraine, Zaporozhye, Khortytskyi District, Serhiyenko (Zadne- provski) Street. 34. Printing "Success Print", Number of copies printed 100 (1st plant – 50). Sheet size 60x84 1/16. Coated paper and offset. |
| Journal in Internet | http://library.kpi.kharkov.ua |



ВУГЛЕЗБАГАЧУВАЛЬНА ФАБРИКА «СВЯТО-ВАРВАРИНСЬКА»: ДОСВІД АДАПТАЦІЇ ДО ЗМІННИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РЯДОВОГО ВУГІЛЛЯ

Анатолій Редька¹, Анатолій Самойлов²,

¹Генеральний директор ТОВ «ЗБАГАЧУВАЛЬНА ФАБРИКА «СВЯТО-ВАРВАРИНСЬКА», тел. +380503471759, e-mail: a.n.redka@metinvestholding.com

²Провідний фахівець ТОВ «ЗБАГАЧУВАЛЬНА ФАБРИКА «СВЯТО-ВАРВАРИНСЬКА», кандидат технічних наук, тел. +380951058139, e-mail: anatoliy.samoylov@metinvestholding.com

COAL PROCESSING PLANT " SVIATO-VARVARYNSKA ": EXPERIENCE OF ADAPTATION TO CHANGING PROPERTIES OF RAW COALS

Anatolii Redka¹, Anatolii Samoilo²,

¹General Director of "PREPARATION PLANT "SVYATO-VARVARYNSKA" LLC, tel. +380503471759,

e-mail: a.n.redka@metinvestholding.com

²Leading specialist of "PREPARATION PLANT "SVYATO-VARVARYNSKA" LLC, candidate of technical sciences, tel. +380951058139, e-mail: anatoliy.samoylov@metinvestholding.com

Анотація

У роботі наведені основні характеристики коксівного вугілля шахтоуправління «Покровське» з точки зору його збагачення. Показано значну відмінність у міцності вугілля та породних мінералів, що обумовлює подрібнення пальної маси у процесі транспортування від місця видобутку до збагачувальної фабрики і безпосередньо у процесі переробки. Наведені відомості про технологічну схему збагачувальної фабрики «Свято-Варваринська» та характеристики основного обладнання, досвід використання якого є унікальним для України. Сучасне обладнання дозволяє значно підвищити ефективність переробки вугілля та уникнути використання екологічно небезпечних технологій. Підтверджено можливість колонної флотації тонких вугільних шламів при значному зниженні витрат реагентів і навіть без їх використання при концентраціях хлор-іонів більш 18 г/дм³ у промислових умовах. Збільшення вмісту солей в оборотній воді фабрики за рахунок подачі в процес високомінералізованої шахтної води сприяє підвищенню ефективності флотації і зменшує негативний вплив скидання у гідрографічну мережу забрудненої води.

Ключові слова: коксівне вугілля, збагачення вугілля, технологічна схема, обладнання, реконструкція, соляна флотація

Вступ

Вуглезбагачувальна фабрика «Свято-Варваринська» розташована у південно-східній частині України та є найбільшим підприємством країни у своїй галузі (рис. 1). Вона спроектована для переробки високоякісного коксівного вугілля шахтоуправління «Покровське» (ШУП), з яким знаходиться на одному проммайданчику і входить до складу

гірничо-металургійної групи «Метінвест». Фабрика була введена в експлуатацію у 2009 р., а у 2010 р. вона вийшла на проектну потужність. До початку 2025 р. перероблено більше 85 млн. т рядового вугілля. У видобуток залучаються дедалі більш віддалені ділянки шахтного поля, де вугільні пласти мають особливості. Змінні характеристики рядових вугілля, що збагачуються, вимагають безперервного вдосконалення технологічної схеми, режимів збагачення і пошуку найбільш ефективних зразків обладнання.



Рис. 1 – Збагачувальна фабрика «Свято-Варваринська»

1. Особливості властивостей рядового вугілля

Шахтне поле ШУП розділено на велику кількість технологічних блоків, вугільні пласти яких мають потужність від 0,9 до 2,15 м і характеризуються складною структурою [1]. Серед породних мінералів у рядовому вугіллі превалюють пісковики, а також алевроліти та аргіліти. Породні мінерали мають у 5 – 7 разів більшу міцність у порівнянні з вугіллям, яке при транспортуванні легко подрібнюється. В результаті цього в рядовому вугіллі, що надходять на збагачення, крупні класи мають підвищену зольність, а кількість шламу розміром <math>< 1\text{ мм}</math> досягає 20 – 35 %, що в 1,5 – 2 рази перевищує його частку у вугіллі безпосередньо після видобутку.

В окремих блоках пласт має включення вуглистих сланців із прошарками паливної маси різної товщини. Зростання вмісту сланців негативно відбивається на властивостях рядового вугілля: зростає частка фракцій проміжної густини, підвищується зольність легких фракцій і суттєво знижується зольність важких фракцій, що збільшує втрати корисного компонента з відходами.

У той же час, при наявності у вугіллі сланців збільшується міцність вуглевмісного матеріалу, в результаті чого зменшується частка шламу в сировині, що збагачується. Це певною мірою сприяє зниженню

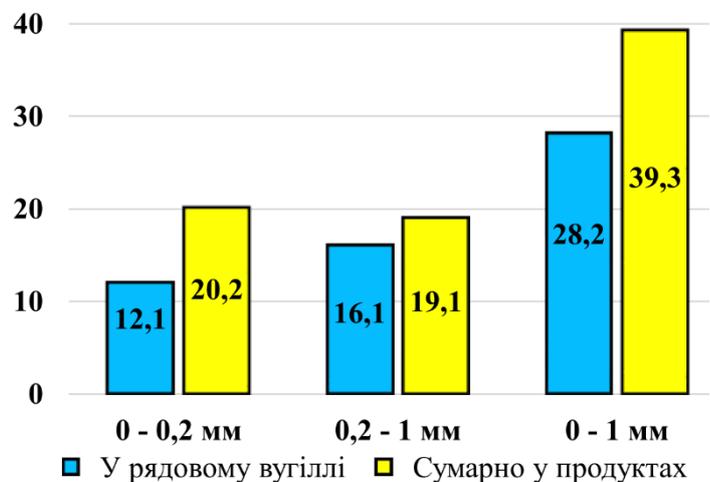


Рис. 2 – Зміна кількості шламів (%) у процесі збагачення

кількості тонкозернистого шламу, що позитивно позначається на роботі флото-фільтрувального відділення фабрики.

Значному подрібненню піддається вугілля й у процесі збагачення. Проведені дослідження показали, що в кінцевих продуктах в 1,7 рази більше тонких класів <0,04 мм у порівнянні з їх вмістом у вихідному рядовому вугіллі, що надходить на фабрику (рис. 2). При проходженні ланцюгом технологічного обладнання загальна кількість шламу підвищується в 1,4 рази в основному за рахунок тонких зерен. Велика кількість тонких шламів створює проблеми в отриманні необхідних показників зольності та вологості товарної продукції.

Однією з важливих властивостей вугілля ШУП є його висока флотаційна активність, яка обумовлена:

- петрографічним складом та стадією метаморфізму вугілля;
- низьким ступенем окисленості поверхні вугільних частинок через малу вологість рядового вугілля;
- невеликим інтервалом часу між видобутком та переробкою;
- високою гідрофільністю породних мінералів;
- малим вмістом мінералів, що розмокають.

Особливості властивостей рядового вугілля в основному були взяті до уваги при проектуванні фабрики, а деякі виявлені відхилення враховані в процесі експлуатації.

1. Проектна схема технологічного процесу та основне обладнання

Згідно з проектною технологічною схемою фабрики передбачено послідовний поділ рядового вугілля на 5 машинних класів (рис. 3). Клас крупністю більше 13 мм збагачується у важкосередовищних сепараторах у дві стадії. Нормами проектування при високій зольності класу рекомендується на першій стадії виділяти як кінцевий продукт породу для зниження обсягу матеріалу, що збагачується на другій стадії. Але з урахуванням властивості рядового вугілля ШУП на першій стадії виділяється концентрат, що дозволяє відразу вивести із системи крихкі вугільні зерна та знизити вторинне шлагоутворення.

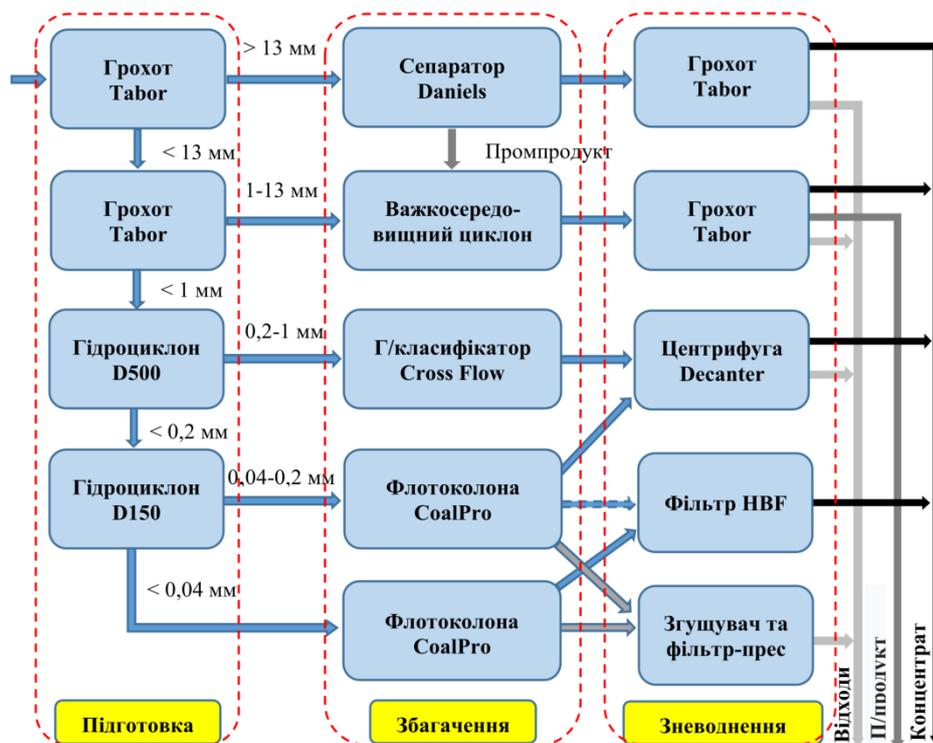


Рис. 3 – Блок-схема ЗФ «Свято-Варваринська»

Для збагачення вугілля крупністю більше 13 мм передбачені сепаратори фірми Daniels (США), особливістю яких є розвантаження важкого продукту скребковим конвеєром. Це суттєво полегшує обслуговування та ремонт у порівнянні з колісними сепараторами, що застосовуються в Україні. Деяким недоліком сепаратора є відсутність механізму видалення легкого продукту, що вимагає підвищеної витрати суспензії, так як для ефективного розвантаження великих частинок вугілля необхідно підтримувати рівень переливу суспензії не нижче 95 мм. Технічна характеристика сепаратора першої стадії збагачення наведена у таблиці 1.

Таблиця 1 – Технічна характеристика сепаратора Daniels DMS T -16054

| Параметр | Значення |
|-------------------------------------|----------|
| Габаритні розміри, мм | |
| ширина | 2286 |
| довжина | 8763 |
| висота | 2842 |
| Маса, кг | 15875 |
| Переливний поріг, м | 4,9 |
| Об'єм ванни, м ³ | 15,8 |
| Привідний двигун | |
| потужність, кВт | 15 |
| частота обертання, хв ⁻¹ | 1480 |

Для зниження втрат паливної маси з відходами було передбачено другу стадію сепарації з виділенням проміжного продукту, який піддається дробленню і спрямовується на збагачення разом із вугіллям розміром 1 – 13 мм. За аналогічною схемою збагачується вугілля крупністю 1 – 13 мм у важкосередовищних гідроциклонах, але проміжний продукт у разі застосування другої стадії є товарним енергетичним продуктом із зольністю 40 – 42 %.

Великий шлам розміром 0,2 – 1 мм збагачується в унікальних для України гідро класифікаторах Cross Flow фірми Eriez (США) з поділом на два кінцеві продукти: концентрат, який зневоднюється на дугових ситах і в осаджувально-фільтруючих центрифугах Decanter, і породу, яка прямує для зневоднення на високочастотні грохоти. Технічна характеристика гідрокласифікатора та його зовнішній вигляд наведені у таблиці 2.

Таблиця 2 – Технічна характеристика гідрокласифікатора Cross Flow 9 x 9

| Параметр | Значення |  |
|--------------------------------------|-----------|--|
| Габаритні розміри, мм | | |
| ширина | 2743 (9') | |
| довжина | 2743 (9') | |
| висота | 5182 | |
| Маса, кг | 4945 | |
| Площа зони сепарації, м ² | 7,52 | |
| Внутрішній об'єм, м ³ | 18 | |
| Труби висхідного потоку | | |
| кількість труб | 9 | |
| кількість отворів у трубі | 18 | |
| діаметр отворів, мм | 7,9 | |

Гідрокласифікатори працюють у широкому діапазоні густини поділу при різних характеристиках рядового вугілля, проте більш ефективно збагачення відбувається при низьких густинах поділу, що характерно для коксівного вугілля. Дані апарати мають продуктивність до 150 т/год і забезпечують автоматичне регулювання параметрів процесу на відміну від гвинтових сепараторів, що розглядалися при проектуванні. Можливість оперативного регулювання роботи апарату дуже важлива в умовах істотного коливання збагачуваності, крупності і зольності сировини. Крім того, при рівній продуктивності перевагою гідрокласифікаторів у порівнянні з гвинтовими сепараторами є істотно менша площа виробничого приміщення, яка потрібна для встановлення. Через кращу конструкцію вузла подачі живлення Cross Flow забезпечує більш високу ефективність поділу порівняно з гідросайзером, який використовується в Україні.

Схемою було передбачено поділ класу 0 – 0,2 мм за крупністю 0,04 мм у гідроциклонах діаметром 150 мм та роздільна флотація пісків та зливу. Для флотації було встановлено флотаційні колони CoalPro фірми СРТ (Канада), які раніше не використовувалися в Україні для збагачення вугільних шламів (таблиця 3).

Таблиця 3 – Технічна характеристика флотоколони CoalPro 6В

| Параметр | Значення |
|----------------------------------|----------|
| Габаритні розміри, м | |
| висота | 8,0 |
| діаметр | 4,27 |
| Маса, кг | 1325 |
| Площа колони, м ² | 14,3 |
| Внутрішній об'єм, м ³ | 114,5 |
| Барботер SlamJet | |
| модель | SLJ-75 |
| кількість | 16 |

збагачення шламів визначено також необхідністю виробництва товарної продукції з вологістю до 8,5 – 9 % без використання енергоємного та вибухонебезпечного термічного сушіння.

Відносно невелика кількість концентрату флотації зливу ефективно зневоднюється у гіпербаричних фільтрах, а концентрат флотації пісків відправляється на центрифуги Decanter, що мінімізує витрати на переробку. При коливаннях властивостей рядового вугілля та зміні співвідношення обсягів пінних продуктів флотації пісків і зливу, була передбачена можливість зневоднення в гіпербаричних фільтрах також частини піскового концентрату. Це дозволяло інтенсифікувати процес фільтрації, оптимізувати завантаження обладнання та підтримувати максимальне навантаження на фабрику. Встановлені фільтри фірми Andritz (Австрія) раніше не використовувалися в Україні. Технічна характеристика апарату наведено у таблиці 4.

Таблиця 4 – Технічна характеристика напірного фільтра HBF S 96/8-2 L

| Параметр | Значення |
|---|-----------|
| Габаритні розміри, м | |
| довжина | 10,0 |
| діаметр | 4,2 |
| Маса, кг | 1325 |
| Площа колони, м ² | 14,3 |
| Об'єм ванни, м ³ | 11,5 |
| Площа поверхні, що фільтрує, м ² | 96 |
| Кількість дисків | 8 |
| Потужність приводу валу, кВт | 5,5 |
| Число оборотів валу, хв ⁻¹ | 0,3 – 3,0 |

плоских відвалах. Для забезпечення стійкості відвалів вологі тонкозернисті відходи розміщуються в осередках, сформованих їх відходів гравітаційної крупності.

Таким чином, технічні рішення, використані при проектуванні ЗФ «Свято-Варваринська», дозволили створити підприємство, що забезпечує високоефективне збагачення вугілля з мінімальним шкідливим впливом на довкілля.

3. Зміни схеми збагачення вугілля гравітаційними методами

У 2010 році силами працівників фабрики було проведено комплексне випробування продуктів технологічної схеми та розроблені заходи щодо її вдосконалення. Було відзначено ефективну роботу важкосередовищних сепараторів і циклонів при збагаченні вугілля крупністю більше 1 мм. Величина показників ефективності збагачення (середнє

ймовірне відхилення E_{pm}) відповідала гарантійним показникам постачальників обладнання та склала $25,0 \text{ кг/м}^3$ для першої стадії збагачення крупного вугілля при густині поділу 1370 кг/м^3 та $31,5 \text{ кг/м}^3$ для класу 1 – 13 мм за густиною поділу 1645 кг/м^3 , що свідчить про високу точність поділу.

Згодом під час проведення техніко-економічного аналізу було виявлено недоцільність роботи других стадій важкосередовищного збагачення через високі експлуатаційні витрати і відсутність ринку збуту промпродукту.

Високих результатів було досягнуто і при переробці зернистих шламів у гідрокласифікаторах Cross Flow. Основним вузьким місцем комплексу збагачення зернистих шламів виявився вузол зневоднення концентрату. Незадовільна робота стаціонарних дугових сит не дозволяла відділяти тонкий шлам, який підвищував зольність концентрату даного комплексу до 12 – 15 %. Встановлення додаткових сит попереднього скидання забезпечило отримання кондиційного продукту, що дозволило збільшити вихід концентрату збагачення крупних класів без зміни якості товарного продукту та отримати у 2024 році економічний ефект у розмірі 733 тис. доларів. Змінено було і схему подачі фугата осаджувальної секції центрифуг Decanter. Продукт із зольністю 30 – 40 %, що раніше надходив у радіальні згущувачі разом із відходами флотації, спрямовано на збагачення в окрему флотаційну колону, що забезпечило підвищення виходу концентрату.

4. Удосконалення технології переробки тонких шламів

У процесі роботи збагачувальної фабрики більш істотною мірою було реконструйовано флото-фільтрувальний комплекс. У перші роки експлуатації зольність відходів флотації не перевищувала 67 – 70 %, що знижувало загальну зольність відвальної породи.

Проектом було передбачено встановлення колонних флотаційних машин у кількості 8 шт. Половина їх призначалася для флотації пісків крупністю 0,04 – 0,2 мм, оскільки співвідношення кількості твердого в пісках і зливі гідроциклонів було приблизно рівним. Однак великий обсяг пульпи, що надходить зі зливом у флотаційні колони, зумовлював високу швидкість низхідного потоку, що знижувало час флотації і було основною причиною низької ефективності збагачення.

Аналіз роботи флотаційного відділення показав необхідність адаптації апаратурного оформлення технологічної схеми до властивостей сировини, що переробляється, оптимізації навантаження на апарати по об'єму пульпи та коригування параметрів роботи системи аерації [3]. В результаті, для флотації пісків гідроциклонів кількість флотаційних колон була скорочена в два рази, а апарати, що звільнилися, використовувалися для збагачення тонкого шламу. Згодом, з урахуванням зростаючої частки шламів, було зроблено розширення фронту флотації та фільтрації: встановлено 4 додаткові флотаційні колони для зливу та один гіпербаричний фільтр.

Недоліком проєктної схеми обладнання було застосування чотирьох блоків гідроциклонів діаметром 150 мм для класифікації шламів. Через відхилення в характеристиках рядового вугілля, що подається на секції, та неідентичні умови класифікації властивості живлення кожної флотоколони були різними. Це вимагало значних зусиль з боку технологічного персоналу для отримання стабільних якісних показників продуктів флотації.

Проблема була вирішена запровадженням некласифікованої флотації. Хоча при використанні барботерів SlamJet не рекомендовано збагачувати шлами крупністю понад 0,15 мм [2], фактичні результати флотації не погіршилися через високу флотоактивність вугільних шламів. Уніфікація властивостей пульпи дозволила знизити вплив людського фактору при регулюванні параметрів процесу флотації, а відмова від операції класифікації зменшила споживання електроенергії на 560 кВт рік і виключила необхідність використання гідроциклонів малого діаметра в кількості 120 шт. [3].

У процесі експлуатації було виявлено ще один фактор, що викликає нестабільність роботи флото-фільтрувального відділення. Потрібна кількість води в системі підтримується за рахунок вологи рядового вугілля ШУП, яка досить мала (3,5 – 6,0 %), підкачки шахтної води зі ставків-відстійників та води після очищення господарсько-побутових стоків на установці фабрики, якість якої близька до питної води. Середньомісячне співвідношення обсягів додаткової води цих джерел з початку 2024 р. коливалося в межах 40,2 – 50,4 %, 29,1 – 32,1 % та 20,0 – 29,3 % відповідно. Виявилося, що води ШУП мають високий вміст солей, які відносяться до хлоридно-натрієвих та мають найбільшу концентрацію електролітів в Україні (табл. 5).

Багаторічний моніторинг складу оборотної воді показав, що концентрація йонів Cl^- змінювалася від 8501 до 20456 мг/дм³, а йонів SO_4^{2-} – від 203 до 1916 мг/дм³ у зв'язку з коливанням об'ємів води з різних джерел. Спостерігається тенденція до зниження вмісту у воді сульфатів та зростання концентрації йонів хлору. Наразі основними забруднюючими речовинами в оборотній воді є хлориди, кількість яких у перерахунку на NaCl досягає 30 – 33 г/дм³, що близько до середнього показника води світового океану.

Таблиця 5 – Вміст у шахтних водах основних забруднюючих речовин (мін./макс.), мг/дм³

| Джерело води | Хлориди (Cl^-) | Сульфати (SO_4^{2-}) |
|---|--------------------|--------------------------|
| ПРАТ «ШУ «Покровське» | 13017 / 28850 | 170 / 428 |
| ДХК «Селидіввугілля» [4] | 367 / 554 | 1378 / 1732 |
| ПРАТ «ДТЕК Павлоградвугілля» [4] | 1500 / 14800 | 384 / 408 |
| Червоноградський гірничопромисловий район [5] | 24 / 6000 | 10 / 500 |

Проблемами флотації вугільних шламів у солоній воді в останні роки займаються дослідники Австралії, Канади, Китаю, ПАР, Польщі, США, Туреччини та України. Солі природного походження, які концентруються у воді при збагаченні вугілля за рахунок додавання в процес шахтної чи морської води та вилуговування з твердої фази, відносять до класу реагентів-модифікаторів [6], що пов'язано з їх позитивним впливом на характеристики всіх міжфазних поверхонь флотаційної пульпи. Теорії, які висунуті для обґрунтування покращення результатів флотації вугілля у присутності неорганічних електролітів, запропоновано згрупувати до трьох напрямків [7]:

- дестабілізація гідратних шарів на поверхні мінеральних частинок, зниження поверхневої гідратації, що підвищує ефективність їх прикріплення до бульбашок повітря;
- стискання подвійного електричного шару між бульбашками та частинками, зниження дзета-потенціалу, що зменшує електростатичні сили відштовхування при контакті;
- перешкода злиттю бульбашок повітря, що призводить до утворення великої їх кількості при дрібних розмірах.

Солі частково виконують функції основних реагентів – збирачів та спінювачів. Аналізуючи відомі дослідження впливу на результати флотації вугілля хлориду натрію, як основного електроліту в оборотній воді ЗФ «Свято-Варваринська», слід відзначити встановлену можливість різкого зниження витрат реагентів за наявності солі у пульпі [8]. Зростання концентрації хлорид-йонів до 7 – 10 г/дм³ призводить до інтенсифікації процесу збагачення, а при подальшому підвищенні вмісту хлору понад 17,7 г/дм³ показники стабілізуються [9].

Проведені лабораторні дослідження показали, що при низьких витратах реагентів (110 г/т збирача – дизельного палива і 170 г/т спінювача – Т-92) результати флотації істотно залежать від концентрації солей (рис. 4). Отримані висновки було підтверджено у промислових умовах (рис. 5). При концентраціях хлор-йонів на рівні близько 14,0 г/дм³ зольність відходів флотації перевищила 82 %. Для підвищення ефективності роботи

флотації було організовано роздільне накопичення води з різних джерел та встановлено датчики для безперервного контролю солемісту в оборотній воді. Підтримка концентрації солей на стабільному рівні дозволила забезпечити стійку роботу флото-фільтрувального відділення.

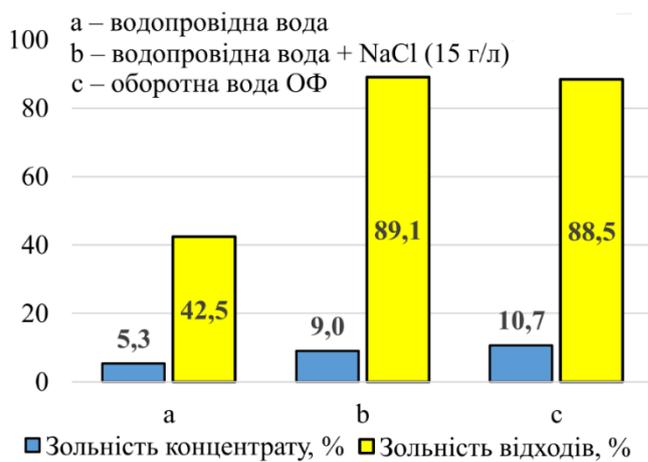


Рис. 4 – Результати флотації шламу у лабораторних умовах

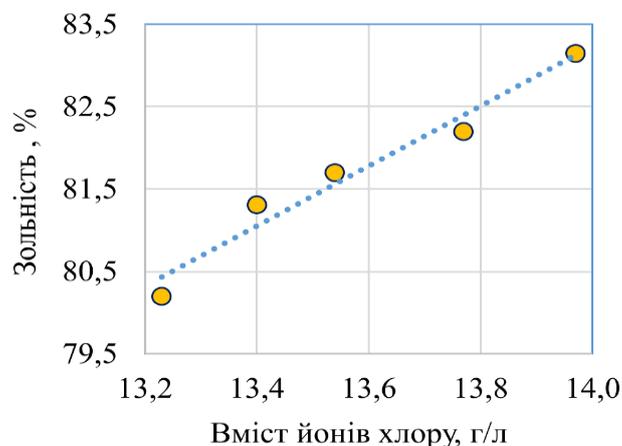


Рис. 5 – Зольність відходів флотації залежно від концентрації Cl^- у оборотній воді

Як показала практика, при високому вмісті солей флотація шламу ефективно проходить без подачі спінювача в пульпу. Вдалося і знизити середню витрату збирача до 20 – 40 г/т, а в окремі періоди при концентрації Cl^- більш 18 г/дм³ флотоколони працювали з високими показниками і без подачі реагентів у пульпу.

Крім поліпшення показників збагачення шламу, підтримання високого рівня солемісту в оборотній воді за рахунок використання шахтних вод сприятливо і з точки зору екології. Використання шахтної води для поповнення втрат з продуктами збагачення знижує об'єми забруднення довкілля. З системи фабрики солі переважно виводяться з високовологими тонкозернистими відходами флотації, які на ЗФ «Свято-Варваринська» складаються разом із крупними відходами. Особливо актуальним є використання шахтної води в наш час, коли зростає дефіцит прісної води та стають більш жорсткими вимоги до скидання у гідрографічну мережу вод, мінералізація яких сягає 30 – 50 г/л [10].

Таким чином, застосоване сучасне обладнання та технологічна схема, адаптована до особливостей сировини, дозволило вивести ЗФ «Свято-Варваринська» на рівень найефективніших підприємств галузі в Європі.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ / REFERENCES

1. Баранов В.А., Янжула А.С. Горно-геологические условия поля ШУ «Покровское». Геотехнічна механіка. – 2016. – № 129. – С. 75 – 81.
2. Козлов В. А., Пикалов М. Ф., Кияненко А. Е. Развитие флотационных технологий для обогащения угольного шлама. Уголь Украины. – 2014. – № 3. – С. 39 – 45.
3. Редька А., Самойлов А. Досвід використання колонних машин під час флотації вугільних шламів на збагачувальній фабриці «Свято-Варваринська». Геотехнології. – 2023. – № 6. – С. 14 – 17.
4. Ковров А.С. Перспективы использования шахтных вод ликвидируемых угольных шахт для производства минеральной воды. Збірник наукових праць Національного гірничого університету. – Дніпро. – 2012. – № 39. – С. 214 – 221.
5. Войтович З. Геохімічні особливості шахтних вод Червоноградського гірничопромислового району. – Вісник Львівського університету. Серія геологічна. – 2013. – Вип. 27. – С. 138 – 145.
6. Соколова В.П. Исследование влияния хлорид-ионов на показатели флотации угля / Образование и инновационные исследования. Международный научно-методический журнал. – Ташкент. – 2020. – № 1. – С. 212 – 218.

7. Zhang H. Эффективный electrolyte addition на floatation response of coal sample. Physicochemical Problems of Mineral Processing. 2015. – 51 (1). – pp. 257 – 267.
8. *Tupek-Murowany K. , Mlynarczykowska A. Flotacja w zasolonych wodach technologiczne ułatwienie czy środowiskowy problem . Inżynieria Mineralna – Journal of the Polish Mineral Engineering Society. – 2017. – № 2 (40). – pp. 281 – 292.*
- 9 Ozdemir O. Специальный ion effect of chloride salts on collectorless flotation of coal. Physicochem . Probl . Miner . Process. – 2013. – 49 (2). – pp. 511 – 524.
10. Измайлов С. Г., Онищенко В. И. Оценка шахтных вод Донбасса как альтернативного источника водоснабжения. Мінеральні ресурси України. – Видавництво УкрДГРІ. – 2012. – № 1. – С. 12 – 14.

Abstract

In this article has outlined the main characteristics of the coking coal of the Pokrovske mine from the point of view of its processing. A significant difference in the strength of coal and rock minerals has been shown, which causes the crushing of the fuel mass during transportation from the mining site to the preparation plant and directly during the enrichment process. Information about the technological scheme of the Svyato-Varvarinskaya enrichment plant and the characteristics of the main equipment, unique for Ukraine, is presented. Current equipment allows us to significantly increase the efficiency of coal processing and avoid the use of environmentally unsafe technologies. The feasibility of column flotation of fine coal slimes with a significantly reduced consumption of reagents and without their vicor at concentrations of chlorine ions greater than 18 g/dm³ in industrial conditions has been confirmed. Increasing the salt content in the factory's recycled water by feeding highly mineralized mine water into the process helps increase flotation efficiency and reduces the negative impact of discharging contaminated water into the hydrographic network.

Keywords: coking coal, coal preparation, technological scheme, equipment, reconstruction, salt flotation



УДК 004.8-378

Білецький Володимир,

доктор технічних наук, професор НТУ «Харківський
політехнічний інститут», ukcdb@i.ua

Онкович Ганна,

доктор педагогічних наук, професор, Спілка журналістів України, onkan@ukr.net

Білецький Віталій,

кандидат філософських наук, доцент, Донецький національний університет імені Василя
Стуса biletsk750@gmail.com

МІСЦЕ І РОЛЬ ШТУЧНОГО ІНТЕЛЕКТУ У СИСТЕМІ СУЧАСНОГО ОСВІТНЬОГО ПРОЦЕСУ¹

***Анотація.** У статті порушується актуальна проблема цифровізації освіти, а саме застосування штучного інтелекту (ШІ), який автори пропонують розглядати як складник медіадидактики, у освіті, зокрема, в електронному інформаційно-освітньому середовищі (ЕІОС) університету. Подається стисла історія розвитку ШІ та медіадидактики. З 1960-70-х років і до сьогодні виділені етапи інтеграції ШІ в освіту. Показані можливі функції ШІ в рамках медіадидактики, зокрема, адаптивне навчання, індивідуалізація навчання, автоматизація оцінювання знань, пошук і сортування інформації, створення навчальних матеріалів. У контексті наукових досліджень застосування ШІ, зокрема, полягає в: аналізі великих банків даних, автоматизації пошуку літератури, моделюванні і симуляції процесів та об'єктів. Показані переваги і недоліки застосування ШІ як складника медіа дидактики та ЕІОС. Проведений огляд і аналіз дозволяє зробити висновок, що штучний інтелект є потужним інструментом, який має великий потенціал для розвитку медіадидактики, вносячи нові можливості для адаптивного та індивідуалізованого навчання. Використання ШІ в навчальному процесі може істотно підвищити ефективність і швидкість здобуття освіти, зробити її доступнішою та гнучкішою, а також забезпечити персоналізований підхід до кожного студента. Водночас важливо ретельно підходити до розв'язання етичних та технологічних питань, що виникають у процесі інтеграції ШІ в освіту. Необхідно зберігати баланс між традиційними методами навчання та новітніми технологіями. У майбутньому важливо розвивати ШІ в освітньому процесі так, щоб він не замінював живу взаємодію між викладачем і учнем (студентом), а лише доповнював і підтримував навчальний процес. Крім того, актуальною є спеціалізація застосування ШІ за фахом і навчальними програмами.*

Ключові слова: штучний інтелект, медіадидактика, медіаосвіта, адаптивне навчання, індивідуалізація навчання, цифровізація освіти, електронне інформаційно-освітнє середовище.

1. Вступ. Термін «медіадидактика» виник у другій половині ХХ століття в контексті розвитку освіти, пов'язаного з використанням засобів масової інформації та новітніх

¹ Окремі позиції цієї статті узгоджені з даними ШІ (ChatGPT)

технологій. На початку 60-х років XX століття, із розвитком телевізії, радіо та інших медіа, стало очевидним, що ефективне навчання неможливе без використання цих інструментів для передачі знань. Ідея інтеграції медіа в освітній процес була активно підтримана теоретиками і практиками навчання, що виявилось важливим кроком у розвитку нових підходів до освіти.

Водночас, розвиток інформаційних технологій, зокрема, комп'ютерних наук, поставив на порядок денний питання впровадження новітніх інтелектуальних систем у навчальний процес. Штучний інтелект (ШІ), як наука і технологія, отримала свою популярність у кінці XX століття, завдяки розвитку автоматизації, машинного навчання, нейронних мереж та обчислювальних потужностей.

Поява інструментів, здатних моделювати процес пізнання, дає новий імпульс до інтеграції ШІ в медіадидактику та в *EIOС університетів*. Це дозволяє здійснювати адаптивне навчання, перетворюючи процес освіти на більш індивідуалізований і персоналізований.

2. Історія проблеми. Огляд і аналіз літературних джерел.

Штучний інтелект (ШІ) як галузь комп'ютерної науки, що розробляє системи, здатні виконувати завдання, які зазвичай вимагають людського інтелекту: навчання, міркування, розпізнавання мовлення та зображень, ухвалення рішень, розвивається з середини XX ст.. Зокрема, можна назвати такі етапи та знакові події цього розвитку: **1950:** Алан Тюрінг публікує “Computing Machinery and Intelligence”, впроваджує тест Тюрінга як критерій машинного “мислення”[1]. **1956–1970-ті:** поява ресурсів Logic Theorist, General Problem Solver, ELIZA, Shakey [2]. **1980-ті:** розквіт експертних систем ШІ у бізнесі, медицині (наприклад MYCIN), розвиток нейромереж [3]. **1997:** програма Deep Blue від ІВМ перемагає Гаррі Каспарова у шахах [4]. **2010 – до сьогодні:** стрімкий розвиток машинного навчання, deep learning, поява трансформерів у 2017 році [5]. **2020-ті роки:** масштабування LLM (ChatGPT, Google Gemini), широка інтеграція ШІ в повсякдення та виклики етики [6].

Сфери застосування ШІ в різних галузях, зокрема, в освіті:

- **Охорона здоров'я:** діагностика медичних зображень, прогнозування захворювань.
- **Транспорт:** автономні авто, оптимізація маршрутів.
- **Комунікації:** голосові асистенти, розпізнавання тексту та мови [wired.comBosch Global](https://www.wired.com/BoschGlobal).

• Освіта:

- персоналізоване навчання;
- системи автоматизованого оцінювання;
- адаптивні платформи;
- інтерактивні помічники, такі як ChatGPT

Історично інтеграція ШІ в освіту почалася з автоматизації оцінювання, адаптивного навчання та експертних систем, які застосовувалися для тренування певних навичок. Зокрема, можна виділити такі етапи інтеграції ШІ в освіту:

- У **1960–70-х** рр. комп'ютерні програми (наприклад ELIZA) і експериментальні системи дозволяли моделювати навчальні діалоги або просте програмоване навчання futureoftech.org/globalaivision.com.
- **1980-ті:** поява систем адаптивного тестування і діагностики знань на основі правил експертних систем.
- У **2000-ні:** розвиток адаптивних платформ із використанням машинного навчання на основі статистики успішності учнів.

Сучасні **LLM-асистенти** (ChatGPT, Gemini), чії режими навчання («Study Mode») розроблені для підтримки мислення через запитання, персоналізоване пояснення, роздуми [businessinsider.com](https://www.businessinsider.com).

Медіадидактика - розділ педагогіки, який вивчає закономірності засвоєння знань, умінь і навичок, формування переконань з опертям на медіаджерела та використанням медіапродуктів. Її метою є розвиток медіаграмотності/медіакомпетентності. Медіадидактика є складником медіапедагогіки і, відповідно, медіаосвіти, котрі займаються викладацьким використанням матеріалів засобів комунікації (ЗМІ, освітні ЗМІ) [12]. Медіадидактика - це комплексна наукова галузь, яка інтегрує знання з інформатики, психології, комунікацій і педагогіки. Її розвиток тісно пов'язаний з розвитком інформаційних технологій.

Початок розвитку медіадидактики пов'язаний із використанням аудіовізуальних засобів навчання - кіно, радіо, телебачення - у шкільній і вищій освіті.

• **1950 – 1960-ті роки** – виникнення поняття "медіаосвіта" (media education) у країнах Західної Європи та США. У цей період з'являються перші концепції використання засобів масової інформації в освіті як інструментів впливу на свідомість і поведінку учнів [13, 14].

Формування терміну «медіадидактика» відносять до **1980 – 1990-тих років**. У 1980-х роках розпочинається осмислення дидактичної функції медіа. Починає вживатися термін «медіадидактика» у німецькомовних країнах (особливо в роботах К. Брінкера та Ф. Шнайдера). Медіа розглядаються як носії навчального контенту та інструменти комунікації між учасниками освітнього процесу [15, 16]. Зауважимо, що в цей період на теренах радянського простору існував термін «пресодидактика», який використовувався як аналог терміну «медіадидактика».

Якісно новим етапом розвитку медіадидактики став цифровий поворот **2000-них років**. З початку XXI століття медіадидактика зазнає істотних змін через бурхливий розвиток цифрових технологій, інтернету, інтерактивних платформ. З'являються концепції електронного навчання (e-learning), дистанційної освіти, змішаного навчання (blended learning). Медіа вже не лише засіб передачі інформації, а інструмент конструювання знань, комунікації, колаборації [17-19].

Подальша інтеграція у цифрове освітнє середовище (**2010 – 2020-ті рр.**) включає активне впровадження мобільного навчання (m-learning), штучного інтелекту в освіті, адаптивних систем. Медіадидактика досліджує, як дизайн цифрового контенту впливає на навчання, і як технології змінюють роль викладача [20, 21].

Сучасний етап (**з 2020-х років**) характеризується пандемією COVID-19, яка дала потужний поштовх до розвитку медіадидактики як теоретичної основи організації дистанційного та гібридного навчання.

Важливими стають принципи цифрової педагогіки, інтерактивності, медіаграмотності.

Актуальною задачею для навчальних закладів стає оперативна розробка та практичне впровадження електронного інформаційно-освітнього середовища (ЕІОС) навчальної організації. Останнє є цілісною системою, до якої входять такі складові, як:

- єдина база даних, яка містить впорядковану інформацію про успішність студентів, їх та викладачів персональні дані, рейтинги, навчальні програми, розподіл навантаження тощо, конспекти лекцій, навчальні відеоматеріали;
- інтернет-портал з необхідністю забезпечення кожного студента, викладача чи адміністратора особистим кабінетом з функціями і можливостями, які корелюють з мірою їх відповідальності і рівнем компетентності;
- канали комунікації зі студентами, з абітурієнтами, з навколишнім соціальним середовищем;
- дидактичний і організаційний програмний інструментарій, базований на ІІІ, який забезпечує рух навчальної чи адміністративно важливої інформації.

Приклади ЕІОС в українських університетах

Київський національний університет імені Тараса Шевченка. Платформа: Moodle (Компоненти: відеолекції, електронні тести, бібліотека, новини, календар подій).

Національний технічний університет України "КПІ ім. Ігоря Сікорського". Платформа: Sikorsky LMS (Компоненти: курси, спілкування з викладачами, тести, аналітика навчання).

Львівський національний університет імені Івана Франка. Платформа: e-learning. Пропонує доступ до матеріалів курсів, можливість проходження дистанційного навчання.

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна має власне ЕІОС на базі Moodle + інтеграцію з Zoom та електронним журналом.

Медіадидактика розширює предмет дослідження до VR/AR, ігрових технологій, персоналізованого навчання. VR і AR технології – два підходи до створення імерсивних цифрових середовищ. VR (віртуальна реальність) повністю занурює користувача у штучний світ, ізолюючи його від реального, тоді як AR (доповнена реальність) накладає цифрові елементи на існуючу реальність, збагачуючи її [22, 23].

Водночас активно розвиваються різновиди медіадидактики – блогодидактика, сайтодидактика, вебінародидактика, вікідидактика та ін., прикладне їх застосування – інженерна, медична, юридична та ін. блогодидактика, [24 - 26].

3. Можливі функції ШІ в рамках медіадидактики

Штучний інтелект, завдяки своїм можливостям обробляти великі обсяги інформації, навчати та адаптуватися до різних навчальних контекстів, має потенціал виконувати такі функції в медіадидактиці[27-29]:

3.1. Адаптивне навчання: За допомогою алгоритмів машинного навчання, ШІ здатний адаптувати навчальний матеріал до рівня знань учня, знижуючи або підвищуючи складність завдань, що значно підвищує ефективність навчання. Зокрема, розробка адаптивних освітніх платформ: платформи, що використовують ШІ для моніторингу процесу навчання і автоматичного коригування навчального контенту під потреби студентів, стали важливим інструментом в онлайн-освіті. Наприклад, платформи типу Coursera або Khan Academy використовують алгоритми ШІ для створення персоналізованих маршрутів навчання.

3.2. Індивідуалізація навчання: ШІ може використовувати інформацію про темпи засвоєння матеріалу та особливості навчання конкретного учня для створення персоналізованих рекомендацій та завдань. Інтерактивні системи навчання, що включають чат-боти та віртуальних помічників, дають змогу студентам отримати миттєві відповіді на питання і підтримку під час навчання. Перспективними є ігрові методи навчання з використанням ШІ: використання ШІ в симуляторах (диспетчера, оператора технологічного обладнання, архітектора, лікаря-хірурга тощо) для отримання практичних навичок, наприклад, в медицині або інженерії. Ігрові платформи можуть адаптувати сценарії для кожного студента, пропонуючи більш ефективні методи навчання. Крім того, ШІ в медіадидактиці дозволяє створювати навчальні ресурси для людей з особливими потребами (наприклад, системи для людей з порушеннями слуху або зору).

3.3. Автоматизація оцінювання: Як складова цілісної системи - інформаційно-освітнього середовища навчальної організації, ШІ може забезпечувати студентів дидактичним матеріалом – пізнавально-інформативним чи віртуально-моделювальним, автоматизувати процес оцінювання знань учнів (студентів), використовуючи різноманітні алгоритми для аналізу відповідей і підтримки каналів зворотного зв'язку. Цей процес може бути значно швидшим і точнішим за традиційне оцінювання.

3.4. Пошук і сортування інформації: Медіадидактичні системи на основі ШІ можуть ефективно шукати, фільтрувати і систематизувати необхідні матеріали для вивчення теми або підготовки до заняття.

3.5. Створення навчальних матеріалів: ШІ здатний автоматично генерувати тестові завдання, завдання для тренувань або навіть освітні відео та інші інтерактивні матеріали.

ШІ також набуває популярності в контексті наукових досліджень, де його застосування полягає в наступному:

- **Аналіз великих банків даних:** ШІ допомагає в обробці великих обсягів інформації, що дозволяє вченим здійснювати глибокий аналіз результатів експериментів, тестування теорій або пошук нових наукових фактів.

- **Автоматизація пошуку літератури:** Завдяки здатності ШІ обробляти тексти, можна автоматизувати процес пошуку релевантних наукових статей, книг або інших джерел, що значно економить час дослідників.

- **Моделювання та симуляції:** у науці ШІ використовується для створення моделей процесів (від фізичних явищ до соціальних або біологічних систем), що дозволяє прогнозувати результати та перевіряти гіпотези.

4. Переваги і недоліки застосування ШІ як складника медіадидактики

Переваги: **Персоналізація навчання:** ШІ може надавати кожному учню індивідуальні рекомендації, враховуючи його стиль навчання та темп засвоєння матеріалу.

Швидкість і точність: Автоматизація оцінювання та зворотного зв'язку дозволяє зробити процес навчання швидким, інтенсивним і точним. **Доступність:** ШІ робить освіту більш доступною для людей в різних географічних точках світу, забезпечує темпоральну персоналізовану гнучкість процесу освіти, полегшує його для людей з особливими потребами.

Недоліки: **Залежність від технологій:** Надмірна автоматизація може призвести до зниження критичного мислення у студентів, оскільки вони можуть більше покладатися на технології ШІ. **Небезпека** тут полягає у догматичному сприйнятті інформації, яку генерує ШІ, безумовній довірі до неї, яка базується на міфі про те, що ШІ не може помилятися або фальсифікувати реальність. Крім цього, різке зменшення контактів «людина-людина» («студент-викладач», «студент-студент») неодмінно спричиняє редуцію соціально корисних навичок академічної комунікації – дискусії, мозкового штурму, навіть елементарного спілкування. У разі вільного графіку навчання можуть також редукуватися дисциплінованість, педантичність, пунктуальність. Тобто мова йде про примітивізацію особистості – її деградацію. **Проблеми конфіденційності:** Використання даних про студентів для персоналізації навчання може викликати питання щодо збереження конфіденційності, захисту персональних даних і потенційної загрози приватного життя. **Технічні обмеження:** Не всі навчальні платформи здатні адекватно реагувати на динамічні потреби студентів, особливо в контексті глобальних криз чи інших форс-мажорних обставин.

4. Висновки

1. Штучний інтелект є потужним інструментом, який має великий потенціал для розвитку медіадидактики, вносячи нові можливості для адаптивного та індивідуалізованого навчання. Використання ШІ в навчальному процесі може істотно підвищити ефективність і швидкість освіти, зробити її доступнішою та гнучкішою, а також забезпечити персоналізований підхід до кожного студента.

2. Кожен сучасний навчальний заклад повинен мати цілісне електронне інформаційно-освітнє середовище (ЕІОС), в якому ШІ відігравав би свої вузькі задачі: надання навчального матеріалу, віртуальне моделювання процесів, консалтинг, робота з

базами даних, формальне оцінювання практичних робіт студентів тощо. При цьому автори статті проти перебільшення знання і фетишизації ІІІ. Залучення ІІІ може бути виправданим для зняття з людини (викладача, студента чи адміністратора) рутинної роботи, налагодження контакту зі студентами, які навчаються дистанційно, надання дидактичного матеріалу. Тобто ІІІ не може розглядатися як суб'єкт дидактичного процесу, а лише як допоміжний інструмент.

3. Важливо ретельно підходити до проблеми попередження етико-гуманістичних та технологічних питань, що виникають у процесі інтеграції ІІІ в освіту. Необхідно зберігати баланс між традиційними методами навчання та новими технологіями. Особистість студента повинна формуватися у реальному колективі і у контакті з реальними викладачами. У майбутньому важливо розвивати ІІІ в освітньому процесі так, щоб він не розглядався у якості зручної альтернативи взаємодії між викладачем і учнем (студентом), а лише доповнював, полегшував і пришвидшував навчальний процес. Крім того, актуальною є спеціалізація застосування ІІІ за фахом і навчальними програмами.

4. Наведені судження, а також вимоги реальності передбачають необхідність переходу від теоретико-дискусійної роботи до законодавчого закріплення напрямків в яких ІІІ міг би доцільно і з користю використовуватися у просторі освіти, медіадидактики, чітких рамок його використання і відповідальності у разі їх порушення.

Література

1. A. M. TURING. COMPUTING MACHINERY AND INTELLIGENCE. *Mind*, Volume LIX, Issue 236, October 1950, Pages 433–460, URL: <https://doi.org/10.1093/mind/LIX.236.433>
2. History and Evolution of Artificial Intelligence: From Early Dreams to Today's Reality. URL: https://globalaivision.com/ai-articles/history-evolution-artificial-intelligence/?utm_source=chatgpt.com
3. The history of artificial intelligence URL: https://www.bosch.com/stories/history-of-artificial-intelligence/?utm_source=chatgpt.com
4. AI is entering an 'unprecedented regime.' Should we stop it - and can we - before it destroys us? URL: https://www.livescience.com/technology/artificial-intelligence/ai-is-entering-an-unprecedented-regime-should-we-stop-it-and-can-we-before-it-destroys-us?utm_source=chatgpt.com
5. Defense Advanced Research Projects Agency, "Toward Machines that Improve with Experience," March 16, 2017. URL: https://nij.ojp.gov/topics/articles/brief-history-artificial-intelligence?utm_source=chatgpt.com#note10
6. Education becomes a new battlefield in the AI war between OpenAI and Google. URL: https://www.businessinsider.com/chatgpt-study-mode-openai-google-gemini-education-2025-7?utm_source=chatgpt.com
7. Колеснікова О. В. Штучний інтелект в освітньому процесі: теоретичні аспекти та практичне застосування. – Київ : Освіта, 2019.
8. Мельник О. В. Медіадидактика в умовах цифровізації освіти. – Харків : Харківський нац. ун-т, 2020.
9. Павлов І. О. Використання штучного інтелекту в освіті: можливості та виклики. – Львів : Наукова думка, 2018.
10. Anderson C. Artificial Intelligence in Education: Theories, Applications, and Challenges. – New York : Springer, 2018.
11. Selwyn N. Education and Technology: Key Issues and Debates. – London : Bloomsbury Academic, 2020.
12. Tulodziecki G. Medien in Erziehung und Bildung. – 3. Aufl. – Bad Heilbrunn : Klinkhardt, 1997. – S. 45.
13. Hagemann W. Von den Lehrmitteln zu den Neuen Medien - 40 Jahre schulbezogener Medienentwicklung und Mediendiskussion // In: Herzig B. (Hrsg.). Medien machen Schule. Grundlagen, Konzepte und Erfahrungen zur Medienbildung. – Bad Heilbrunn : Klinkhardt, 2001. – S. 31.
14. McLuhan M. Understanding Media: The Extensions of Man. – New York : McGraw-Hill, 1964.

15. Суконкін В. І. Педагогічні технології в умовах інформаційного суспільства. – Київ : НПУ ім. М. П. Драгоманова, 2009.
16. Tulodziecki G. Medienpädagogik: Konzeption und Beispiele zur Integration in Schule und Unterricht. – Bad Heilbrunn : Klinkhardt, 1997.
17. Brinker K. Didaktische Medienkunde. – Berlin : Cornelsen, 1985.
18. Anderson T. The Theory and Practice of Online Learning. – Athabasca : Athabasca Univ. Press, 2008.
19. Кухаренко В. М., Соколова Т. С. Дистанційне навчання: навч. посіб. – Харків : НТУ «ХП», 2008.
20. Онкович Г. В. Медіаосвіта: сучасний стан і перспективи розвитку // Мова і культура : наук. журн. – 2009. – Вип. 12. – Т. XI (136). – С. 39–45.
21. Siemens G. Connectivism: A Learning Theory for the Digital Age // International Journal of Instructional Technology and Distance Learning. – 2005.
22. Хобзей Н. О. Цифрові технології в освіті: теорія і практика. – Київ : ІМЗО, 2020.
23. Redecker C., Punie Y. European Framework for the Digital Competence of Educators (DigCompEdu). – Luxembourg : JRC Science for Policy Report, 2017.
24. Васильєва Г. П. Медіадидактика цифрової школи. – Київ : НАПН України, 2021
25. Онкович Г.В., Білецький В.С., Онкович А.Д. ІНТЕРНЕТ-ДИДАКТИКА ЯК «ПАРАСОЛЬКОВИЙ» ТЕРМІН // У збірнику наукових праць «SCIENTIA» за матеріалами III Міжнародної науково-теоретичної конференції «Science of XXI century: development, main theories and achievements» (02.12.2022, м. Хельсінкі, FIN), С. 101-107. <https://previous.scientia.report/index.php/archive/issue/view/02.12.2022>
26. Білецький В. С. Синергетичний ефект від застосування вікі-, кіно-, сайто-, блого-, вебінародидактики та електронних бібліотек у сучасній університетській освіті і науці / Білецький Володимир, Онкович Ганна, Соколювська Любов // Innovative development of science, technology and education : proc. of the 8th Intern. sci. and practical conf., Vancouver, Canada, May 9-11, 2024 / ed. Komarytsky M. L. – Electronic text data. – Vancouver, Canada : Perfect Publishing, 2024. – P. 340-350. <https://sci-conf.com.ua/viii-mizhnarodna-naukovo-praktichna-konferentsiya-innovative-development-of-science-technology-and-education-9-11-05-2024-vankuver-kanada-arhiv/>.
27. Онкович Ганна, Білецький Володимир. Стан медіадидактики в Україні // XXI International Scientific and Practical Conference «Challenges and problems of modern science», April 17-18, 2025, London, United Kingdom. 158 p. P.82-86. <https://conference-w.com/.../04/GB.L-1718042025.pdfAbstracts>
<https://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/88706>
28. Russell, S., Norvig, P. *Artificial Intelligence: A Modern Approach*. 4th ed. – Pearson, 2020. – Університетський підручник. – Доступно також на: Bosch Global, Wikipedia, lemonde.fr.
29. Тоосі, А., та ін. *A Brief History of AI: how to prevent another winter* [Електронний ресурс] // *arXiv*. – 2021. – Режим доступу: <https://arxiv.org/abs/2107.10292>. – Критичний огляд ключових етапів розвитку III.
30. Schmidhuber, J. *Annotated History of Modern AI and Deep Learning* [Електронний ресурс] // *arXiv*. – 2022. – Режим доступу: <https://arxiv.org/abs/2212.11214>. – Історичний контекст з акцентом на нейронні мережі



УДК 622.245.42

В. М. Орловський канд. техн. наук, доцент (Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова), e-mail: svaroh13@ukr.net,
ORCID-0009 0009 5961 7164

В. С. Білецький д-р техн. наук, професор (Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”), e-mail: biletsk@i.ua, <https://orcid.org/0000-0003-2936-9680>

ТЕРМОСТІЙКІ ТАМПОНАЖНІ МАТЕРІАЛИ, ЩО РОЗШИРЮЮТЬСЯ ПРИ ТУЖАВІННІ

UDC 622.245.42

THERMO-RESISTANT CEMENT FOR WELLS THAT EXPAND WHEN SOLIDATED

V. M. Orlovskyy Candidate of Technical Sci., Associate professor (Kharkiv National University of Municipal Economy named after A. M. Beketov, Kharkiv, Ukraine), e-mail: svaroh13@ukr.net, ORCID-0009 0009 5961 7164

V.S. Biletskyi Dr. Sci. (Engin.), Professor (National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”), ukcdb@i.ua, <https://orcid.org/0000-0003-2936-9680>

ABSTRACT

Objective. The purpose of this work is to study the kinetics of expansion of cement material during hardening, as well as to study the technological properties of heat-resistant cement materials that expand during hardening, and the regularities of their hardening process. To achieve this goal, the following research tasks have been set:

- study the kinetics of expansion of cement material during hardening, analysis of expansion curves from the point of view of the influence of physicochemical factors on the rate of hardening process;
- study the technological properties of heat-resistant cement materials – mixtures that hardened for long periods at high temperatures;
- establish the dependence of the technological properties of stone based on heat-resistant cement materials that expand during hardening on physicochemical factors, in particular, the composition of the cement mixture, temperature, pressure and duration of hardening.

Methodology. Theoretical and experimental methods were used in the research. The experiments were conducted on laboratory equipment that simulates reservoir conditions. Measurement of technological properties of cement mortar and formed stone was carried out using standard laboratory equipment. In particular, the density of cement mortars was determined using a pycnometer, the water-mixture ratio of solutions was selected using a KR-1 flow cone, the water separation of solutions was determined using the standard method according to DSTU BV.2.7-86-99, the thickening time of solutions was determined on a KC-3 consistometer, the determination of the strength limits of stone during bending was carried out according to DSTU BV.2.7-86-99 on a device for testing beam specimens for tension during bending, and for compression - on a PSU-10 press.

The number of experiments conducted is sufficient to obtain results with a confidence probability of 0.95.

Results. *The kinetics of expansion of cement material during hardening was investigated. The technological properties of heat-resistant cement materials that expand during hardening and the regularities of their hardening process were studied.*

Scientific novelty. *In the process of researching new heat-resistant cement materials that expand upon hardening, the optimal formulations of the developed compositions were selected, the kinetics of their expansion upon hardening was studied. The dependence of the strength characteristics, as well as the permeability of the stone on the ratio of components in the cement mixture was studied.*

Practical significance. *The results of the work have practical application in cementing deep wells in difficult mining and geological conditions in geological exploration areas and industrial deposits. New cement materials that expand upon hardening have been successfully implemented at the drilling enterprises of the Ukrburgaz drilling unit of Ukgazvydobuvannya PJSC in cementing gas and gas condensate wells.*

Keywords: *cement material, cement stone expansion, heat resistance, density.*

1. ВСТУП (introduction)

У статті проаналізовано проблему підвищення якості розмежування гірських порід і нафтогазоносних горизонтів. Викладено результати теоретичних та експериментальних досліджень тампонажних матеріалів, що розширюються при тужавінні, на основі золотих сумішей.

Розроблено і досліджено безклінкерні термостійкі тампонажні матеріали автоклавного твердіння, що розширюються при тужавінні, з високими експлуатаційними властивостями на основі побічних техногенних продуктів промисловості.

Проведено підбір оптимальних рецептур нових термостійких тампонажних матеріалів автоклавного твердіння, що розширюються при тужавінні.

Результати роботи мають практичне застосування при цементуванні нафтових і газових свердловин в складних гірничо-геологічних умовах на геологорозвідувальних площах та промислових родовищах вуглеводневої сировини.

2. АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Виникнення заколонних перетоків у процесі освоєння та експлуатації нафтових і газових свердловин, унаслідок неякісного цементування експлуатаційних обсадних колон, є однією з найгостріших проблем, яка спричиняє значні втрати вуглеводневої сировини, забруднення надр, погіршення екологічної обстановки, загрозу пожеж.

Збільшення кількості свердловин із заколонними перетоками [1] є свідченням недостатньої ефективності технологій їх кріплення (недосконалість технічних засобів і рецептур тампонажних матеріалів), які не запобігають виникненню каналів у цементному камені і на контакті його з обсадною колоною і породою, руйнуванню цементного кільця від дії різних навантажень.

Статистичний аналіз якості кріплення нафтових і газових свердловин за попередні й останні роки стандартними тампонажними матеріалами свідчить про недостатню якість зчеплення цементного каменю з обсадною колоною [2] (таблиця 1). Міжпластові перетоки на нафтових і газових родовищах в Україні за останні двадцять років спостерігаються майже у 30 % свердловин [3].

Спираючись на дослідження ряду авторів [2, 4] встановлено, що при цементуванні нафтових і газових свердловин звичайними тампонажними цементами якісний контакт цементного каменю з обсадною колоною і стінками свердловини утворюється в інтервалах залягання проникних порід, де можлива фільтрація надлишкової води

замішування у пласт та доступ води із зовні. В інтервалах залягання непроникних порід, які є покрівлею продуктивних горизонтів або роз'єднувальною переділкою між проникними пластами, а також в інтервалах міжколонного простору утворюється камінь з усадковою деформацією і високою газопроникністю, де контакт цементного каменю з обсадною колоною і породою поганий. Як правило, це явище є головною причиною неякісного цементування та формування каналів міжпластових перетоків.

Таблиця 1 – Статистичний аналіз якості кріплення нафтових і газових свердловин по геологічних підприємствах ДП Полтаванафтогазгеологія і ДП Чернігівнафтогазгеологія

| Підприємство | Тампонажний матеріал | Якість контакту цементного каменю з обсадною колоною, за даними АКЦ, % | | |
|-----------------------------|----------------------|--|--------------------|-----------------|
| | | щільний контакт | ослаблений контакт | слабкий контакт |
| ДП Полтаванафтогазгеологія | ШПЦС-120 | 19,6 | 12,4 | 68,0 |
| | ЦЗкС | 44,2 | 48,6 | 7,2 |
| ДП Чернігівнафтогазгеологія | ШПЦС-120 | 20,1 | 13,7 | 66,2 |
| | ЦЗлС | 36,4 | 53,3 | 10,3 |

Проведеними дослідженнями [2] встановлено, що в нормальних умовах твердіння бетонів з портландцементу відбувається деформація їх усадки внаслідок випаровування води і карбонізації цементу, лінійна величина якої становить 0,05 – 0,1%.

В праці [5] також відзначається, що деформація усадки спостерігається не лише у стандартних портландцементів, але й у шлакових та цементо-зольних тампонажних матеріалів.

Перспективним шляхом розв'язання проблеми одержання стійкого герметичного і довговічного контакту цементного каменю з обсадною колоною й стінками свердловини та достатнього ступеня ущільнення фільтраційної кірки на пористих гірських породах для запобігання виникненню заколонних міжпластових перетоків, є створення безусадкових тампонажних матеріалів та композицій, що розширюються при твердінні [6].

Вирішення задачі створення безусадкового (розширювального) складу в умовах високих тисків і температур є складним завданням. Тому більш детально зупинимось на загальних закономірностях процесу розширення в'язучих матеріалів, що використовуються при будівництві різних споруд.

Сьогодні відомі три основні способи розширення цементного каменю:

1. До складу цементу входять речовини, які при хімічній реакції утворюють газоподібні продукти. Пухирці газу, збільшуючись в об'ємі, викликають розширення цементного складу.

2. Утворення комплексних солей типу гідросульфоалюмінату кальцію трисульфатної форми (етрінгіту) $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$.

3. Гідратація вільних оксидів кальцію [7, 8] або магнію [9] з одержанням $\text{Ca}(\text{OH})_2$ або $\text{Mg}(\text{OH})_2$, які за об'ємом приблизно у 2 рази перевищують початкові оксиди [10, 11].

Перший спосіб не підходить для створення тампонажних матеріалів, що використовуються в умовах високих тисків, які протидіють розширенню пухирців газу.

Другий спосіб – ефект розширення з утворенням етрінгіту може спостерігатись в двох системах:

1. При взаємодії розчиненого у воді гіпсу з кристалами гідроалюмінатів кальцію. В цьому випадку крупні кристали сульфоалюмінату кальцію не поміщаються в об'ємі, який займали гідроалюмінати кальцію і викликають розширення каменю.

2. При утворенні сульфоалюмінату кальцію кристалізацією з розчину, але в такий період тужавіння цементного каменю, коли кристалізаційний каркас має достатню жорсткість [12].

Якщо швидкість росту кристалів сульфоалюмінату кальцію досягає максимуму в період, коли структура цементного каменю має достатню жорсткість, то розширення буде значне. Якщо ж кристали сульфоалюмінату кальцію завершують ріст у ще слабко структурованому розчині, то вони лише стискають гелеподібну масу і розширення системи практично не відбувається. Зміна швидкості і характеру кристалізації еtringіту² досягається регулюванням ступеню пересичення водного розчину в твердіючому камені CaO, SO₄²⁻, Al₂O₃.

Реакцію синтезу еtringіту регулювати дуже складно оскільки існує небезпека пізнього розширення, і як наслідок, руйнування каменю. Крім того, цементи з високим вмістом еtringіту переважно швидко тужавіють і є нетерmostійкими. До таких цементів належать глиноземистий цемент з домішками гіпсу, суміш портландцементу, високоглиноземного шлаку, гіпсу й активної мінеральної домішки [12], в'язуче на основі біліто-сульфоалюмінатного клінкеру [13].

Даними [14, 15] підтверджується ефективність застосування при низьких температурах (-5 ÷ 20 °C) композицій, що розширюються при тужавінні за рахунок утворення гідросульфоалюмінату кальцію.

Для широкого спектру тампонажних матеріалів більше підходять домішки на основі вільних оксидів кальцію і магнію, що розширюються при тужавінні. Швидкість гідратації CaO і MgO залежить від температури обпалювання сировини (карбонатів, доломітів тощо), а також від тонкості подрібнення готового продукту. Цементні композиції обпалені при 858 ÷ 1200 °C, які вміщують вільне вапно, при порівняно великій величині розширення утворюють камінь, який не руйнується, а композиції з вапном, обпаленим при 1400 °C внаслідок нерівномірного розширення, що відбувається після утворення "жорсткої структури", схильні до тріщиноутворення та втрати міцності.

Тампонажний цемент, що розширюється, одержують шляхом введення домішок меленого негашеного вапна, вміст якого може змінюватись від 5 до 20 % залежно від конкретних задач.

Підвищення температури до 80 °C і вище пришвидшує процес гідратації. При цьому перехід CaO в гідроксид кальцію проходить до формування структури і розширення практично не відбувається. Тому для одержання розширення структури цементу перспективним є використання в якості домішки, що розширюється, матеріалів у яких зерна вільного вапна зовні захищені оболонкою. Це можна спостерігати в деяких видів шлаків і паливних зол.

Підвищити терmostійкість, зберігаючи ефект розширення, можна шляхом створення складної композиції, до складу якої входить шлакопідпаний цемент, пилевидна зола горючих сланців, нітрлотриметилфосфорова кислота, ферохромлігносульфонат, бентонітовий глино порошок і залізний купорос [16].

Застосування хроматного шламу, відходів виробництва хромових солей [17, 18] знайшло застосування для створення тампонажних матеріалів, що розширюються при твердінні, так як у них міститься значна кількість вільного оксиду кальцію. У якості в'язучого в таких матеріалах використовувались портландцемент, шлакові цементи тощо.

У свердловинах з вибійними температурами більшими 120 °C як розширювальна домішка може використовуватись менш активний за CaO оксид магнію.

Випалений при 1200 – 1300 °C оксид магнію може використовуватись як розширювальна домішка для цементу, що тужавіє при температурах 120 – 160 °C. При температурах вищих 160 °C як розширювальна домішка може застосовуватись MgO, обпалений при більш високій температурі. Мертвообпалений периклаз може застосовуватись як розширювальна домішка для температур 180 °C.

Згадані відходи виробництва хромових солей і хроматний шлам крім вільного оксиду кальцію вміщують 36 % периклазу. Ці відходи застосовують для створення

² Важкорозчинний гідросульфоалюмінат кальцію

цементу, що розширюється, розширення й самонапруження якого значні і дають змогу одержати рівномірний контакт в системі свердловина–цементний камінь–обсадна колона [19, 20].

Разом з тим, особливості кінетики розширення термостійких тампонажних матеріалів автоклавного твердіння (наприклад, зольних сумішей), а також їх технологічні властивості вивчені недостатньо.

Метою даної роботи є дослідження кінетики розширення тампонажного матеріалу у процесі тужавіння, а також вивчення технологічних властивостей термостійких тампонажних матеріалів, що розширюються при тужавінні, та закономірностей процесу їх тужавіння. Для досягнення цієї мети поставлені такі **завдання** досліджень:

- дослідження кінетики розширення тампонажного матеріалу у процесі тужавіння, аналіз кривих розширення з точки зору впливу на темп процесу тужавіння фізико-хімічних факторів;

- вивчення технологічних властивостей термостійких тампонажних матеріалів – сумішей, що тужавіли тривалі терміни при високих температурах;

- встановлення залежності технологічних властивостей каменю на основі термостійких тампонажних матеріалів, що розширюються при тужавінні, від фізико-хімічних факторів, зокрема, складу тампонажної суміші, температури, тиску і тривалості тужавіння.

3. МЕТОДИ ТА МАТЕРІАЛИ

Приготування (замішування) тампонажних розчинів в лабораторних умовах здійснювалося стандартним способом із замішуванням на водопровідній воді за допомогою змішувача лопатевого при швидкості обертання валу $1500 \pm 100 \text{ хв}^{-1}$. Кількість води брали відповідно з визначеним водосумішевим відношенням (В/С).

Водосумішеве відношення визначалось виходячи з розтічності тампонажних розчинів за допомогою конусу розтічності, яка повинна бути в межах 0,18 – 0,22 м розпливу на крузі.

Властивості тампонажних розчинів оцінювались седиментаційною стійкістю та швидкістю водовідділення, які визначались за стандартною методикою.

Густина тампонажних розчинів визначалась за допомогою відкаліброваного пікнометра місткістю 100 см^3 з попередньо визначеною (у чистому і сухому вигляді) масою m_1 у грамах.

Водовідділення визначалось за стандартною методикою. Згідно з вимогами стандартів, для тампонажних портландцементів величина водовідділення повинна становити не більше ніж $7,5 \div 10 \text{ мл}$.

Час прокачування тампонажних розчинів досліджували на консистометрі КЦ-3.

Визначення об'ємних деформації розширення тампонажного матеріалу при тужавінні проводилися за допомогою приставки до консистометра КЦ-3, котра дає можливість одержати криву розширення тампонажного матеріалу при високих температурах і тисках [2].

Зберігання взірців тампонажного каменю проводилось в автоклавній установці АУ-1-71-ИЭ, яка складається з автоклавів, електричної та гідравлічної обв'язки, вимірювальних і реєструючих приладів для контролю температури і тиску в автоклавах. Установка розрахована на температуру до 523 К і тиск до 100 МПа, а контроль за названими параметрами здійснюється в автоматичному режимі[2].

Взірці виготовлялись у формі циліндрів діаметром 0,03 м і висотою 0,03 м та балочок розміром $0,04 \times 0,04 \times 0,16 \text{ м}$. Форми із взірцями цементу збирали у батареї, відповідно до робочого об'єму автоклавів, і поміщали в попередньо підігріте середовище.

Визначення механічної міцності при вигині і стисненні проводилось за типовими методиками.

Незважаючи на те, що механічна міцність утвореного в лабораторії каменю не може повною мірою відтворити всі технологічні властивості тампонажних матеріалів, на сьогодні вона є однією з основних його оціночних характеристик. Визначення границь міцності цементного каменю проводилося за типовими методиками: при вигині на приладі для випробування взірців-балочок на розтягування при вигині, при стискуванні – на пресі ПСУ–10 [2].

Визначення газопроникності взірців тампонажного каменю здійснювалось на установці ГК-5 за методикою, яка описана в роботі [2].

4. ВИКЛАД ОСНОВНОГО МАТЕРІАЛУ І РЕЗУЛЬТАТИ

Для забезпечення геологічної галузі України якісними термостійкими тампонажними цементами, які розширюються при тужавінні, та покриття дефіциту в цих матеріалах групою дослідників на лабораторній базі Полтавського відділення Українського державного геологорозвідувального інституту (УкрДГРІ) розроблено рецептури безклінкерних розширювальних термостійких тампонажних матеріалів з високими технологічними властивостями.

Основою для створення розширювальних термостійких тампонажних матеріалів стала висококальцієва зола-винос (ЗВ), що утворюється при спалюванні горючих сланців на Прибалтійській ТЕС, яка вміщує активний гідроксид кальцію.

Висококальцієва зола Прибалтійських (Естонських) сланців являє собою порошок світло-жовтого кольору густиною 2800 – 2950 кг/м³. Існує два типи золи: циклонна і електрофільтрова. Питома поверхня циклонної складає 80 – 110 м²/кг, електрофільтрової – приблизно в чотири рази більша.

Хімічний склад циклонної золи: CaO – 40 – 45 % (з них вільного CaO – 12 – 20 %); SiO₂ – 26 – 28 %; Al₂O₃ – 6 – 8 %; Fe₂O₃ – 4,5 – 5,0 %; MgO – 4 – 5 %.

Хімічний склад електрофільтрової золи: CaO – 30 – 33 % (з них вільного CaO – 6,5 – 7,0 %); SiO₂ – 30 – 32 %; Al₂O₃ – 7 – 8 %; Fe₂O₃ – 4,0 – 4,5 %; MgO – 4 – 4,5 %. Як правило поставляється суміш золи циклонної і електрофільтрової, тому можливе деяке коливання її властивостей.

Для одержання термостійких тампонажних складів з регульованою густиною до Прибалтійської золи потрібно додавати активну мінеральну домішку з високим вмістом кремнезему, наприклад, кислу золу, що утворюються при спалюванні кам'яного вугілля Донецького або Волинського басейнів. Кисла зола-виносу теплових електростанцій застосовується в якості активної мінеральної (пуцоланової) домішки.

В даній праці досліджувались суміші золи естонських сланців із золою Ладизинської і Курахівської ТЕС. Обидві ці кислі золи відрізняються високим вмістом SiO₂ (більше 50 %), частка інших оксидів в них також приблизно однакова. Головна відмінність золи Курахівської ТЕС від золи Ладизинської ТЕС в густині і питомій поверхні. Зола Курахівської ТЕС має меншу густину і більшу питому поверхню. Тому її рекомендується застосовувати для створення полегшених тампонажних сумішей.

Зола кисла Кураховської ТЕС (ЗК_К) являє собою порошок темно-сірого кольору, густиною 1980 – 2000 кг/м³, питомою зовнішньою поверхнею 350 – 420 м²/кг. Її насипна маса 1100 – 1150 кг/м³. Хімічний склад золи: SiO₂ – 52 – 54 %; Al₂O₃ – 15 – 24 %; Fe₂O₃ – 17 – 22 %; CaO – 2,2 – 6,0 %.

Зола кисла Ладизинської ТЕС (ЗК_Л) являє собою порошок зеленувато-сірого кольору, густиною 2400 – 2500 кг/м³, питомою зовнішньою поверхнею 210 – 220 м²/кг. Її насипна маса 1500 – 1600 кг/м³. Хімічний склад золи: SiO₂ – 57 %; Al₂O₃ – 23 %; Fe₂O₃ – 11 %; CaO – 2,0 %; MgO – 2,0 %.

Співвідношення висококальцієвої і кислої зол в сумішах змінювалось в межах від 30 : 70 до 70 : 30 % Встановлено, що розчини з таких рецептур золових сумішей (ЗС) мають оптимальні технологічні властивості (таблиця 2).

Густина тампонажних розчинів змінюється в широких межах. З'являється можливість одержувати склади з нормальною густиною при введенні в суміш золи Ладижинської ТЕС і полегшені при використанні золи Курахівської ТЕС.

Таблиця 2 – Технологічні властивості тампонажних розчинів із золувих сумішей

| Склад тампонажної суміші, мас. часток % | | | В/С | Рухливість, м | Густина, кг/м ³ | Водовідділення, мл |
|---|-----------------|-----------------|------|---------------|----------------------------|--------------------|
| ЗВ | Зола кисла | | | | | |
| | ЗК _к | ЗК _л | | | | |
| 30 | – | 70 | 0,40 | 0,19 | 1790 | 10,0 |
| 50 | – | 50 | 0,50 | 0,21 | 1720 | 15,0 |
| 70 | – | 30 | 0,45 | 0,19 | 1740 | 10,0 |
| 30 | 70 | – | 0,55 | 0,19 | 1540 | 6,0 |
| 50 | 50 | – | 0,55 | 0,22 | 1570 | 12,0 |
| 70 | 30 | – | 0,55 | 0,20 | 1620 | 10,5 |

Таблиця 3 – Прокачуваність золувих сумішей

| Склад суміші, мас. долей % | | | В/С | Прокачуваність, хвилини | | | | |
|----------------------------|-----------------|-----------------|------|---|------------------------|----------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | | | Температура, °С; тиск, МПа; домішка НТФК, % | | | | |
| ЗВ | ЗК _л | ЗК _к | | t=75 P=30 c=0 | t=75 P=30 c=0,05 | t=100 P=40 c=0 | t=100 P=40 c=0,05 | t=100 P=40 c=0,10 |
| 50 | 50 | – | 0,50 | 2–40 | 4–10 | 1–00 | 3–00 | 3–30 |
| 70 | 30 | – | 0,45 | 1–50 | 2–30 | 0–30 | 1–40 | 2–30 |
| 30 | 70 | – | 0,40 | 3–20 | 4–30 | 1–20 | 3–30 | 4–30 |
| 50 | – | 50 | 0,55 | 3–30 | 4–00 | 1–10 | 3–30 | 4–10 |
| 70 | – | 30 | 0,55 | 2–30 | 2–50 | 1–00 | 2–40 | 3–20 |
| 30 | – | 70 | 0,55 | 4–00 | 4–40 | 1–20 | 3–50 | 4–30 |

Тампонажні суміші із золою естонських сланців не мають високої стабільності, особливо це стосується сумішей ЗВ : ЗК_л. Це можна пояснити наступним чином. В якості золи естонських сланців використовується продукт, що вміщує як електрофільтрові так і циклонну золу, а циклонна зола має дуже малу питому поверхню (в 3 – 4 рази нижчу, ніж у портландцементу), що негативно позначається на стабільності. У сумішах із золою кислою, за рахунок її високої дисперсності, вдається дещо підвищити седиментаційну стійкість. В якості стабілізатора, при необхідності, можна рекомендувати стандартні реагенти ОЕЦ в кількості до 0,15 % від маси сухої речовини.

Результати дослідження прокачуваності, проведені на консистометрі КЦ-3 (таблиця 3), дозволяють рекомендувати як сповільнювач загущення нітрлотриметилфосфонову кислоту (НТФК).

При температурах 75 °С і нижчих практично усі склади мають прокачуваність більшу двох годин, а рецептури, які вміщують 50 – 70 % золи кислої – більше трьох годин, тобто існує можливість застосування золувих сумішей без сповільнювача для цементування неглибоких свердловин.

Розширення золувих сумішей відбувається за рахунок переходу вільних оксидів СаО і MgO у відповідні гідроксиди [2]. Деякий вклад у збільшення об'єму може вносити також утворення еtringіту. Важливо, щоб процес розширення відбувався до утворення жорсткої

кристалізаційної структури, тобто в той період, коли система здатна до пластичної деформації без руйнування.

Золові суміші розширюються після закачування і продавлювання тампонажного матеріалу на протязі 2 – 5 годин (рисунок 1, 2). При підвищених температурах (більше 75 °С) практично закінчується утворення $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і еtringіту і процес розширення, переважно, завершується. Таким чином, виключається можливість руйнування тампонажного каменю в пізні терміни тужавіння. Відносна величина розширення змінюється від 0,4 до 3 %, причому у сумішей ЗВ : ЗК_К ці показники значно вищі, ніж у сумішей ЗВ : ЗК_Д.

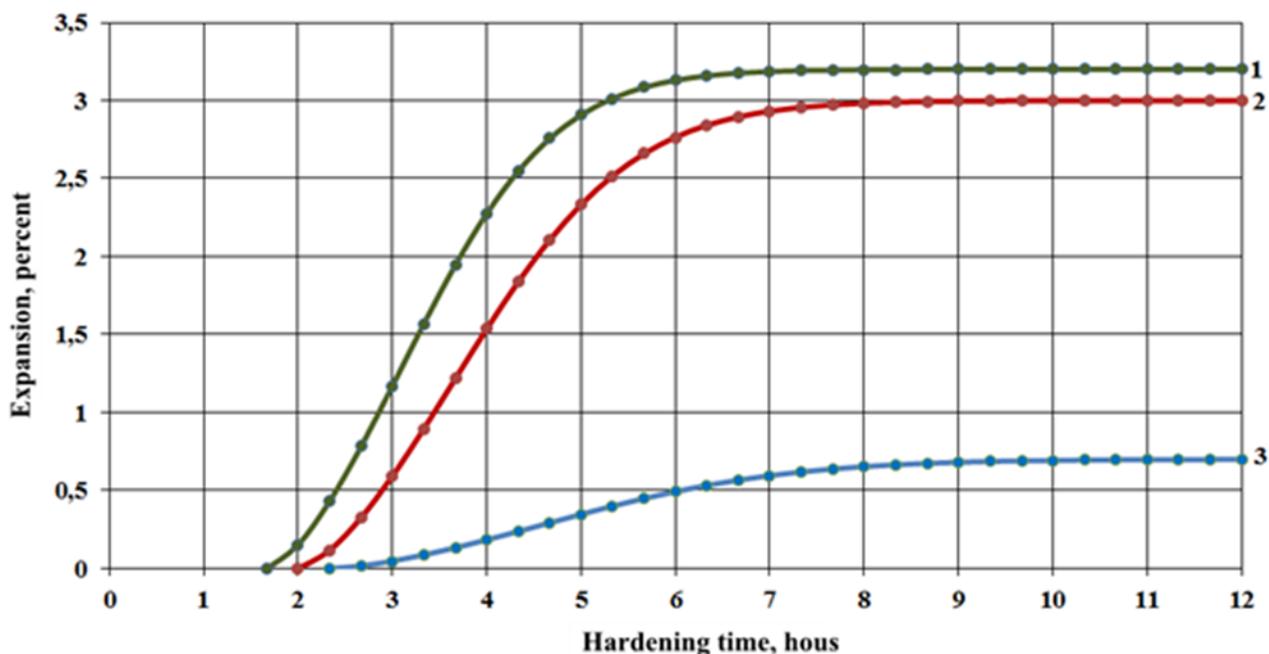


Рисунок 1 – Залежність величини розширення від співвідношення компонентів у суміші

Умови тужавіння: температура 348 К, тиск 30 МПа; 1, 2, 3 – ЗВ : ЗК_К відповідно 70 : 30, 50 : 50, 30 : 70, В/С – 0,55

Існують різні думки про зв'язок міцності тампонажного каменю і якості ізоляції затрубного простору свердловини. Деякі фахівці вважають завищеними існуючі вимоги до міцності каменю. У праці [2] обґрунтовується мінімально допустима величина міцності при стисненні, яка становить 0,9 – 3,5 МПа. Приведені в таблиці 4 дані свідчать про високі фізико-механічні показники золочих сумішей. Золові суміші мають високу термостійкість. Міцність зростає з часом при високих температурах у рецептур, які вміщують 30 – 50 % золи висококальцієвої. При температурах до 100 °С оптимальні результати одержані для сумішей, де доля золи висококальцієвої складає 50 – 70 %.

Порівняльний аналіз показує, що міцність досліджуваних сумішей значно вища, ніж у стандартних полегшених цементів типу ОЩ і ОЦГ. До 28 діб це перевищення досягає 2 – 3 рази.

В разі необхідності застосування золочих сумішей при температурах нижчих 35 °С для прискорення їх схоплення і набору міцності в ранні терміни тужавіння можна додавати стандартні прискорювачі схоплення, наприклад CaCl_2 в кількості 2 – 3 %.

Основною властивістю тампонажного каменю, особливо з точки зору його придатності для цементування експлуатаційних колон, є проникність.

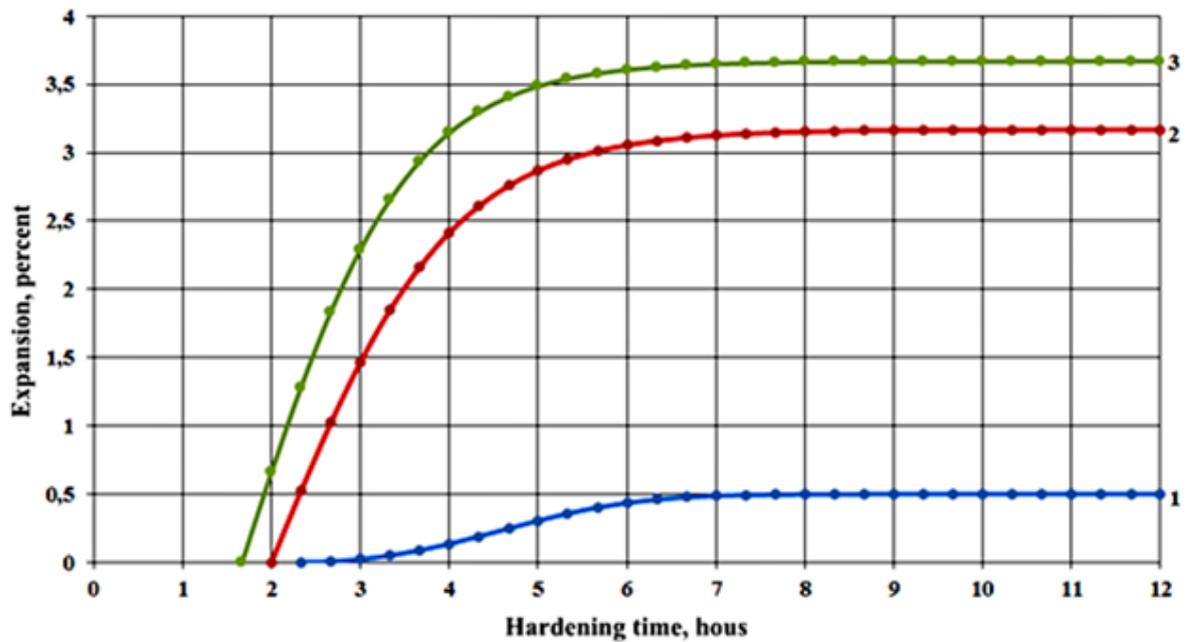


Рисунок 2 – Залежність величини розширення від тиску і температури
 Умови тужавіння: 1 – температура 323 К, тиск 20 МПа; 2 – температура 373 К, тиск 40 МПа; 3 – температура 433 К, тиск 60 МПа; 1, 2, 3 – ЗВ : ЗК_к – 50 : 50, В/С – 0,55

За даними досліджень, проникність портландцементного каменю з В/Ц 0,5 складає від $1,5$ до $5,0 \times 10^{-3}$ мкм² через 2 доби тужавіння в температурному інтервалі 20 – 130 °С. Не зважаючи на вміст води в золоних сумішах, значення газопроникності каменю на їх основі нижче, приблизно, на порядок і знаходиться в межах $0,09 \div 0,90 \times 10^{-3}$ мкм² (таблиця 5).

Таблиця 4 – Фізико-механічні властивості тампонажного каменю

| Склад суміші, мас. % | | | Міцність при вигині / стисненні, МПа | | | | | | | |
|----------------------|-----------------|-----------------|--------------------------------------|----------|----------|----------|------------------------|-----------|----------|----------|
| ЗВ | ЗК _л | ЗК _к | t = 75 °С, P = 30 МПа | | | | t = 120 °С, P = 50 МПа | | | |
| | | | 2 діб | 7 діб | 28 діб | 6 міс | 2 діби | 7 діб | 28 діб | 6 міс |
| 30 | 70 | – | 5,2/11,0 | 7,2/12,1 | 7,6/15,8 | 8,5/18,0 | 3,9/12,5 | 4,7/12,9 | 6,2/14,4 | 6,5/14,0 |
| 50 | 50 | – | 6,2/13,1 | 7,2/16,2 | 8,0/16,8 | 9,0/18,8 | 4,1/12,8 | 4,9/14,8 | 5,5/15,2 | 5,8/14,2 |
| 70 | 30 | – | 6,8/16,5 | 7,0/16,0 | 7,1/19,6 | 8,0/19,8 | 5,9/18,5 | 6,7/20,5 | 7,7/20,9 | 6,0/13,8 |
| 30 | – | 70 | 3,9/10,1 | 4,2/11,1 | 5,1/13,2 | 7,1/16,6 | 3,4 / 6,8 | 3,8 / 9,1 | 5,1/13,9 | 5,5/13,5 |
| 50 | – | 50 | 5,1/10,5 | 5,5/10,9 | 8,5/11,5 | 9,5/17,5 | 3,9/12,2 | 5,4/13,5 | 6,3/15,3 | 6,6/15,6 |
| 70 | – | 30 | 6,5/13,9 | 7,1/15,1 | 9,1/16,8 | 8,9/18,5 | 6,2/13,7 | 7,4/18,7 | 7,9/21,0 | 6,3/15,5 |

Таблиця 5 – Газопроникність тампонажного каменю

| Склад суміші, мас. % | | | Газопроникність, мкм ² × 10 ⁻³ | | | | | |
|----------------------|-----------------|-----------------|--|-------|--------|-------------------|-------|--------|
| ЗВ | ЗК _л | ЗК _к | t=75 °С, P=30МПа | | | t=120 °С, P=50МПа | | |
| | | | 2 доби | 7 діб | 6 міс. | 2 доби | 7 діб | 6 міс. |
| 30 | 70 | – | 0,70 | 0,52 | 0,09 | 0,16 | 0,15 | 0,10 |
| 50 | 50 | – | 0,51 | 0,48 | 0,11 | 0,15 | 0,18 | 0,09 |
| 70 | 30 | – | 0,35 | 0,88 | 0,08 | 0,43 | 0,43 | 0,16 |
| 30 | – | 70 | 0,62 | 0,48 | 0,10 | 0,52 | 0,43 | 0,21 |
| 50 | – | 50 | 0,58 | 0,55 | 0,09 | 0,18 | 0,12 | 0,15 |
| 70 | – | 30 | 0,45 | 0,51 | 0,12 | 0,06 | 0,08 | 0,09 |

Низькі значення величини газопроникності, очевидно, зв'язані з ущільненням структури каменю на основі зольних сумішей, які відбуваються внаслідок заповнення пор дрібнокристалічними продуктами гідратації, зокрема, низькоосновними гідросилікатами кальцію.

Отже, камінь із золених сумішей має високі експлуатаційні властивості: має високу міцність і низьку проникність в температурному інтервалі 35 – 120 °С. Крім того, дані суміші відрізняються високою корозійною стійкістю в різних агресивних середовищах. Все це дозволяє зробити висновок про природність золених сумішей для цементування продуктивних горизонтів у складних гірничо-геологічних умовах.

5. ВИСНОВКИ (Conclusions)

5.1. Аналіз отриманих у роботі кінетичних кривих розширення тампонажного матеріалу у процесі тужавіння показує, що, по-перше, процес розширення практично завершується через 2 – 5 години; по-друге, величина розширення максимальна при високих температурах (373 – 433 К) і нижча при 323 К; по третє збільшення вмісту ЗВ в зольній суміші суттєво впливає на величину розширення.

5.2. Вивчення технологічних властивостей термостійких тампонажних матеріалів – сумішей, що тужавили тривалі терміни при високих температурах дозволили встановити такі характерні особливості:

– 6-ти місячна міцність тампонажного каменю перевершує 2-добову;

– найвищу міцність мають зольні суміші, що тужавили при $t = 100$ °С; газопроникність тампонажного каменю, отриманого на основі зольних сумішей знаходиться в межах $(0,08-0,88) \times 10^{-3}$ мкм², що достатньо для якісної ізоляції свердловин.

5.3. Вивчення залежності технологічних властивостей тампонажного каменю на основі термостійких тампонажних матеріалів, що розширюються при тужавінні, від фізико-хімічних чинників, зокрема, складу тампонажної суміші, температури, тиску і тривалості тужавіння дозволило встановити такі характерні особливості: – на величину міцності тампонажного каменю, отриманого на основі зольних сумішей, впливає тривалість тужавіння, із збільшенням терміну тужавіння міцність зростає; – на величину газопроникності тампонажного каменю, отриманого на основі зольних сумішей, впливає тривалість тужавіння, із збільшенням терміну тужавіння газопроникність зменшується.

СИМВОЛИ (Symbols)

АУ-1-71-ИЭ – автоклавна установка конструкції Полтавського відділення УкрДГРІ;

АКЦ – акустичний цементомір;

ШПЦС-120 – шлакопортландцемент для високих температур;

ОЦГ, ОШЦ – полегшені тампонажні цементи;

ЦЗкС – цементно-зольна суміш із застосуванням золи-виносу Курахівської ТЕС;

ЦЗлС – цементно-зольна суміш із застосуванням золи-виносу Ладиженської ТЕС;

ЗВ – зола висококальцієва;

ЗК – зола кисла (джерело кремнезему);

ЗК_Л – зола кисла Ладижинської ТЕС;

ЗК_К – зола кисла Курахівської ТЕС;

В/С – водо-сумішеве відношення;

В/Ц – водо-цементне відношення;

ОЕЦ – оксиетилцелюлоза;

НТФК – нітрилотриметилфосфонова кислота;

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ – етрінгіт (гідросульфоалюмінат кальцію трисульфатної форми);

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ – оксид кальцію;

Mg(OH)₂ – оксид магнезії;
ДСТУ БВ.2.7–86–99 – Державний стандарт України: Цементи тампонажні. Методи випробувань;
ТЕС – теплова електростанція;
ПВ УкрДГРІ – Полтавське відділення Українського державного геологорозвідувального інституту;
БУ “Укрбургаз” – бурове управління Укрбургаз;
ПАТ “Укргазвидобування” – публічне акціонерне товариство Укргазвидобування.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ / REFERENCES

1. Впровадження розширювального тампонажного матеріалу під час кріплення свердловин у складних гірничо-геологічних умовах / С. В. Тріфонов, С. В. Чеканов, А. Б. Сочелаяс [та ін.] // Нафтова і газова промисловість. – 2003. – № 3. – С. 30 – 32.
2. Орловський В. М. Тампонажні матеріали, що розширюються при твердінні: Монографія / В. М. Орловський. – Полтава, 2015. – 129 с.
3. Аналіз причин неякісного розмежування пластів в умовах Дніпровсько-Донецької западини / Р. В. Бандур, О. В. Лужаниця, С. Г. Михайленко [та ін.] // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2003. – № 3. – С. 127 – 130.
4. Гамзатов С. И. Применение вяжущих веществ в нефтяных и газовых скважинах / С. И. Гамзатов. – М.: Недра, 1985. – 148 с.
5. Керцман А. З. Бесклинкерный тампонажный материал на основе доломитового производства: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Керцман Альфред Зейдович. – Полтава, 1984. – 170 с.
6. Moncef, L. N. Rheological properties of oil well cement slurries [Text] / L. N. Moncef, S. Anjuman // Proceedings of the Institution of Civil Engineers – Construction Materials. – 2012. – Vol. 165, Issue 1. – P. 25–44. doi: 10.1680/coma.2012.165.1.25
7. Liwu, M. MgO expansive cement and concrete in China: past, present and future [Text] / M. Liwu, D. Min, T. Mingshu, A. T. Abir // Cement and Concrete Research, 2014. – Vol. 57. – P. 1–12. doi: 10.1016/j.cemconres.2013.12.007
8. Parashchuk, L. The use of granulated modified lime for expansive cement with high-energy self-tension [Text] / L. Parashchuk, V. Kochubei, Ya. Yakymchko // Chemistry and chemical technology. – 2011. – Vol. 3, Issue 5. – P. 341–345.
9. Jafariesfad, N. Nano-Sized MgO with Engineered Expansive Property for Oil Well Cement Systems [Text] / N. Jafariesfad, Y. Gong, M. Geiker, P. Skalle // SPE Bergen One Day Seminar. – 2016. doi: 10.2118/180038-ms
10. Тампонажні матеріали для помірних і підвищених температур, що розширюються при твердінні / В. М. Орловський // Науково-технічний журнал Нафтогазова інженерія. – Число 2. – Полтава: ПолтНТУ, 2017. – с. 64 – 69.
11. Вплив оксидів кальцію і магнезії на властивості розширливих цементів та тампонажних розчинів / П. С. Мазурок, Т. Ш. Тургунов, В. А. Свідерський, В. В. Токарчук // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2017. – № 4/6 (88). – С. 47 – 52. doi: 10.15587/1729-4061.2017.108377
12. Бутт Ю. М. Химическая технология вяжущих материалов / Ю. М. Бутт, М. М. Сычов, В. В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
13. А. с. №1411313 СССР, МКИ Е 21 В/138. Способ получения утяжеленного тампонажного вяжущего / С. М. Баш (СССР). – Био и ТЗ № 15, 1988.
14. А. с. №1348501 СССР, МКИ Е 21 В/138. Тампонажный раствор / А. А. Ключов, М. М. Шаленин, Г. С. Давлетбаева и др. (СССР). – Био и ТЗ № 40, 1987.
15. А. с. №1201490 СССР, МКИ Е 21 В/138. Тампонажный раствор / В. И. Корнеев, Н. Н. Шестопалова, И. А. Одинцова и др. (СССР). – Био и ТЗ № 48, 1985.

16. А. с. 1571220 СССР, МКИ Е 21 В/138. Расширяющийся тампонажный раствор / В. Г. Тихонов, В. П. Банатов, Б. В. Крих (СССР). – Био и ТЗ № 22, 1990.
17. А. с. 352855 СССР, МКИ Е 21 В/138. Вяжущее / В. С. Данюшевский, В. И. Дейнежко, Э. А. Липсен и др. (СССР). – Био и ТЗ № 29, 1972.
18. А. с. 1513124 СССР, МКИ Е 21 В/138. Расширяющийся тампонажный состав / Н. Х. Каримов, Л. С. Запорожец, Н. А. Охотникова (СССР). – Био и ТЗ № 37, 1989.
19. А. с. 1033711 СССР, МКИ Е 21 В/138. Расширяющийся цемент / Н. Х. Каримов, Л. С. Запорожец, В. И. Петерс и др. (СССР). – Био и ТЗ № 29, 1983.
20. А. с. 1033711 СССР, МКИ Е 21 В/138. Расширяющийся тампонажный материал / Н. Х. Каримов, В. И. Петерс, Л. С. Запорожец (СССР). – Био и ТЗ № 2, 1985.

ABSTRACT (IN UKRAINIAN)

Мета. Метою даної роботи є дослідження кінетики розширення тампонажного матеріалу у процесі тужавіння, а також вивчення технологічних властивостей термостійких тампонажних матеріалів, що розширюються при тужавінні, та закономірностей процесу їх тужавіння. Для досягнення цієї мети поставлені такі завдання досліджень:

- дослідження кінетики розширення тампонажного матеріалу у процесі тужавіння, аналіз кривих розширення з точки зору впливу на темп процесу тужавіння фізико-хімічних факторів;
- вивчення технологічних властивостей термостійких тампонажних матеріалів – сумішей, що тужавіли тривалі терміни при високих температурах;
- встановлення залежності технологічних властивостей каменю на основі термостійких тампонажних матеріалів, що розширюються при тужавінні, від фізико-хімічних чинників, зокрема, складу тампонажної суміші, температури, тиску і тривалості тужавіння.

Методика. При проведенні досліджень використано теоретичні й експериментальні методи. Експерименти проведено на лабораторному обладнанні, яке моделює пластові умови. Вимірювання технологічних властивостей тампонажного розчину та утвореного каменю проводилось з використанням стандартного лабораторного обладнання. Зокрема густина тампонажних розчинів визначалась з допомогою пікнометра, водосумішеве відношення розчинів підбиралось за допомогою конусу розтічності КР-1, водовідділення розчинів визначалось за стандартною методикою згідно ДСТУ БВ.2.7-86-99, час загуснення розчинів визначався на консистомері КЦ-3, визначення границь міцності каменю при вигині проводилось згідно ДСТУ БВ.2.7-86-99 на приладі для випробування зразків-балочок на розтягування при вигині, при стискуванні – на пресі ПСУ-10.

Кількість проведених експериментів достатня для одержання результатів з довірчою вірогідністю 0,95.

Результати. Досліджено кінетику розширення тампонажного матеріалу у процесі тужавіння. Вивчено технологічні властивості термостійких тампонажних матеріалів, що розширюються при тужавінні, та закономірності процесу їх тужавіння.

Наукова новизна. У процесі дослідження нових термостійких тампонажних матеріалів, що розширюються при тужавінні проведено підбір оптимальних рецептур розроблених композицій, вивчено кінетику їх розширення при тужавінні. Вивчено залежність міцнісних характеристик, а також проникності каменю від співвідношення компонентів у тампонажній суміші.

Практична значимість. Результати роботи мають практичне застосування при кріпленні глибоких свердловин в складних гірничо-геологічних умовах на геологорозвідувальних площах і промислових родовищах. Нові тампонажні матеріали, що розширюються при тужавінні, успішно впроваджені на бурових підприємствах БУ “Укрбургаз” ПАТ “Укргазвидобування” при цементуванні газових і газоконденсатних свердловин.

Ключові слова: тампонажний матеріал, розширення цементного каменю, термостійкість, густина

ABSTRACT (POLISH)

Objective. Celem niniejszej pracy jest zbadanie kinetyki ekspansji materiału cementowego podczas twardnienia, a także zbadanie właściwości technologicznych żaroodpornych materiałów

cementowych, które ekspandują podczas twardnienia, oraz prawidłowości procesu ich twardnienia. Aby osiągnąć ten cel, postawiono następujące zadania badawcze:

– badanie kinetyki ekspansji materiału cementowego podczas twardnienia, analiza krzywych ekspansji z punktu widzenia wpływu czynników fizykochemicznych na szybkość procesu twardnienia;

– badanie właściwości technologicznych żaroodpornych materiałów cementowych – mieszanek, które twardniały przez długi czas w wysokich temperaturach;

– określenie zależności właściwości technologicznych kamienia na bazie żaroodpornych materiałów cementowych, które ekspandują podczas twardnienia, od czynników fizykochemicznych, w szczególności składu mieszanki cementowej, temperatury, ciśnienia i czasu twardnienia.

Metodyka. W badaniach wykorzystano metody teoretyczne i eksperymentalne. Eksperymenty przeprowadzono na sprzęcie laboratoryjnym symulującym warunki złożowe. Pomiary właściwości technologicznych zaprawy cementowej i kamienia formowanego przeprowadzono przy użyciu standardowego sprzętu laboratoryjnego. W szczególności, gęstość zapraw cementowych określono za pomocą piknometru, stosunek wody do mieszaniny roztworów dobierano za pomocą stożka przepływowego KR-1, rozdział wody w roztworach określono metodą standardową zgodnie z DSTU BV.2.7-86-99, czas gęstnienia roztworów określono na konsystometrze KC-3, a granicę wytrzymałości kamienia na zginanie przeprowadzono zgodnie z DSTU BV.2.7-86-99 na urządzeniu do badania próbek belkowych na rozciąganie przy zginaniu oraz na prasie PSU-10 na ściskanie.

Liczba przeprowadzonych eksperymentów jest wystarczająca, aby uzyskać wyniki z prawdopodobieństwem ufności 0,95.

Wyniki. Zbadano kinetykę rozszerzalności cieplnej cementu podczas twardnienia. Zbadano właściwości technologiczne żaroodpornych materiałów cementowych rozszerzających się podczas twardnienia oraz prawidłowości procesu ich twardnienia.

Nowość naukowa. W procesie badań nad nowymi żaroodpornymi materiałami cementowymi, które ekspandują podczas twardnienia, wybrano optymalne receptury opracowanych składów, zbadano kinetykę ich ekspandowania podczas twardnienia. Zbadano zależność charakterystyki wytrzymałościowej oraz przepuszczalności kamienia od proporcji składników w mieszance cementowej.

Znaczenie praktyczne. Wyniki pracy znajdują praktyczne zastosowanie w cementowaniu głębokich odwiertów w trudnych warunkach górniczo-geologicznych na obszarach poszukiwań geologicznych i w złożach przemysłowych. Nowe materiały cementowe, które zwiększają swoją objętość podczas twardnienia, zostały z powodzeniem wdrożone w przedsiębiorstwach wiertniczych jednostki wiertniczej Ukrburgaz należącej do Ukrgazwydobuвання PJSC, w cementowaniu odwiertów gazowych i gazowo-kondensatowych.

Słowa kluczowe: materiał cementowy, rozszerzalność cieplna kamienia cementowego, odporność na ciepło, gęstość.

ABOUT AUTHORS

В. М. Орловський канд. техн. наук, доцент, Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова, e-mail: svaroh13@ukr.net

В. С. Білецький д-р техн. наук, професор, Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, e-mail: biletisk@i.ua



УДК 622.245.42

В. М. Орловський канд. техн. наук, доцент (Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова), e-mail: svaroh13@ukr.net,
ORCID-0009 0009 5961 7164

В. С. Білецький д-р техн. наук, професор (Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"), e-mail: biletsk@i.ua, <https://orcid.org/0000-0003-2936-9680>

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ГІДРАТАЦІЇ ОБВАЖНЕНИХ ТЕРМОСТІЙКИХ ТАМПОНАЖНИХ МАТЕРІАЛІВ

UDC 622.245.42

PHYSICAL AND CHEMICAL PECULIARITIES OF HYDRULATION OF HEAVY THERMOSTIC TAMPAGE MATERIALS

V. M. Orlovskyy Candidate of Technical Sci., Associate professor (Kharkiv National University of Municipal Economy named after A. M. Beketov, Kharkiv, Ukraine), e-mail: svaroh13@ukr.net, ORCID-0009 0009 5961 7164

V. Biletskyi Dr. Sci. (Engin.), Professor (National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"), ukcdb@i.ua, <https://orcid.org/0000-0003-2936-9680>

ABSTRACT

Objective. The aim of this study is to investigate the physicochemical characteristics of the hydration of weighted, heat-resistant, non-shrink cementitious materials and the regularity of their hardening process, as well as the kinetics of the cementitious material's expansion during the hardening process. To achieve this goal, the following research tasks were set:

- Examining the composition of the hydration products of weighted, non-shrink cementitious materials – mixtures that hardened for extended periods at high temperatures;
- Examining the kinetic expansion of the cementitious material during the hardening process, analyzing the expansion curves from the perspective of the influence of physicochemical factors on the hardening rate;
- Examining the dependence of the technological properties of stone based on weighted cementitious materials on physicochemical factors, in particular the composition of the cementitious mixture, temperature, pressure, and hardening time.

Methodology. Theoretical and experimental methods were used in the research. The experiments were conducted on laboratory equipment that simulates reservoir conditions. Measurement of technological properties of the cement mortar and the formed rock was carried out using standard laboratory equipment. In particular, the density of the cement mortar was determined using a pycnometer, the water-mixture ratio of the solutions was selected using a KR-1 flow cone, the determination of the strength limits of the rock during bending was carried out according to DSTU BV.2.7-86-99 on a device for testing beam specimens for tension during bending, and for compression - on a PSU-10 press. The number of experiments conducted is sufficient to obtain results with a confidence probability of 0.95.

Results. The physicochemical properties of hydration of weighted, heat-resistant, non-shrinking cementitious materials and the regularity of their hardening process were investigated. The kinetics of cementitious material expansion during hardening were analyzed.

Scientific novelty. In the process of studying weighted heat-resistant cementing materials, the optimal formulations of the developed compositions were selected, the kinetics of their expansion during hardening was studied. The dependence of the strength characteristics, as well as the permeability of the stone on the ratio of components in the cementing mixture was studied.

Practical significance. The results of the work have practical application in the fastening of deep wells in difficult mining and geological conditions in geological exploration areas and industrial deposits. The introduction of weighted heat-resistant cementing materials will ensure high quality fastening in areas of abnormally high reservoir pressures. In areas of occurrence of salt-bearing deposits, the effective use of weighted heat-resistant cementing materials mixed with a saturated solution of potassium chloride.

Keywords: heavy cement material, cement hydration, fly ash, water-mixture ratio, cement stone.

1. ВСТУП

В останні роки збільшується число нафтових і газових родовищ, які розбурюють в складних гірничо-геологічних умовах. Унаслідок цього висувуються більш жорсткі вимоги до тампонажних матеріалів, які застосовуються в глибоких нафтових і газових свердловинах. Особливо це стосується цементів, призначених для кріплення свердловин у відкладах з аномально високим пластовим тиском (АВПТ) на глибинах 4000 – 6000 м. Крім того, на глибинах 4000 м і більших пластові температури значно перевищують 100°C. Тому існує проблема створення тампонажних матеріалів підвищеної густини з високими експлуатаційними властивостями.

2. АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ

З аналізу наукових джерел відомо, що існує чотири найбільш поширених способи обважнення тампонажних матеріалів [1]:

- 1) введення обважнювачів шляхом змішування їх з в'язким матеріалом;
- 2) застосування рудних цементів, густина яких значно більша ніж звичайних портландцементів;
- 3) спільний помел клінкеру та обважнюючих домішок;
- 4) збільшення вмісту оксиду заліза в портландцементі.

Найбільш широкий діапазон регулювання густини можна одержати за допомогою першого способу.

Залежно від основи мінералу обважнювачі поділяються на баритові (барит BaSO_4 , густиною 4480 кг/м^3), залізні (гематит Fe_2O_3 , густиною 5300 кг/м^3); магнетит $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, густиною 4900 – 5200 кг/м^3); магнетитовий пісок (хімічний склад у масових відсотках: SiO_2 – 31,43, Fe_2O_3 – 49,00, CaO – 11,25, MgO – 7,13, MnO – 0,98, зернистість 0,3 – 0,4 мм, густина 3900 – 3920 кг/м^3), ільменіт (титановий залізняк $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$, густиною 4720 кг/м^3), карбонатні (сидерит FeCO_3 з густиною 3800 кг/м^3), свинцеві (галеніт PbS , густиною 7500 кг/м^3), свинцевий шлак (хімічний склад у масових відсотках: SiO_2 – 34,0, Al_2O_3 – 1,5, FeO – 40,5, CaO – 21,0, MgO – 1,0, густина 3800 – 3900 кг/м^3), феросплави (феросиліцій густиною 6520 кг/м^3 , дзеркальний чавун, силікошпигель – спеціальні сплави чавуну, подрібнені до розмірів частинок 0,15 – 0,20 мм, до складу яких входять залізо, вуглець, кремній, марганець, хром та інші легуючі матеріали), кварцовий пісок (розміри зерен 0,1 – 0,6 мм, густина 2600 – 2670 кг/м^3).

В'язким, що забезпечує безусадочність може служити зола з високим вмістом активного гідроксиду кальцію, наприклад, висококальцієва зола-винесення теплових електростанцій (ТЕС), що утворюється при спалюванні естонських горючих сланців.

Як активну мінеральну домішку, можна вибрати будь-яку порошкоподібну речовину з високим вмістом кремнезему. Нами з цією метою використовувалися кислі золи від спалювання кам'яного вугілля на ТЕС, наявні в Україні.

Обважені тампонажні матеріали характеризуються зниженим водоцементним відношенням, внаслідок чого вони, як правило, мають низьку розтічність. Тому в таких розчинах додатково застосовуються реагенти-сповільнювачі і пластифікатори: ССБ, КССБ, СВК, ВКК, гіпан, хромпик, окзил та інші. Крім того композиції з використанням обважнюючих домішок мають нестабільні і седиментаційно нестійкі тампонажні розчини. Це ускладнює процес їх приготування і суттєво впливає на якість цементування свердловин [1, 2].

Сьогодні в Україні Костянтинівським ВАТ «Завод обважнювачів» виготовляється ряд обважнених тампонажних цементів на основі тампонажного портландцементу і металургійного шлаку з використанням в якості обважнюючих домішок кварцового піску і залізної руди. Серед них цементи: УЦГ-1, УЦГ-2 та УШЦ-1-120, УШЦ-2-120, УШЦ-1-200, УШЦ-2-200.

УЦГ-1, УЦГ-2 призначені для приготування тампонажних розчинів густиною, відповідно, 2060 – 2150 кг/м³ і 2160 – 2250 кг/м³. Як в'язучу основу в їх складі використовують до 50 % портландцементу тампонажного для помірних температур згідно з ДСТУ БВ.2.7-88-99 або будівельного портландцементу згідно ДСТУ БВ.2.7-44-96 марки 400 і вище, а в якості обважнювача – до 60 % розмеленої до питомої поверхні 220 – 250 м²/кг криворізької залізної руди. Цементи виготовляються шляхом ретельного перемішування компонентів. УЦГ-1, УЦГ-2 застосовуються для цементування свердловин з АВПТ при температурах 20 – 100 °С. Одним з недоліків цих цементів є те, що при зберіганні в складських умовах вони швидко втрачають свої властивості [1].

Обважені шлакові тампонажні цементи УШЦ-1-120, УШЦ-2-120, УШЦ-1-200, УШЦ-2-200 одержують шляхом спільного помелу не менше 25 % шламу доменного гранульованого за ГОСТ 3476, не більше 75 % обважнюючих домішок – руди залізної за ТУ-14-9-359-89 або інших обважнювачів густиною не менше 4000 кг/м³, не більше 20 % портландцементу тампонажного для помірних температур марок ПЦТ-I-100, або ПЦТ-II-100 за ДСТУ БВ.2.7-88-99 або будівельного портландцементу згідно з ДСТУ БВ.2.7-44-96 марки 400 і вище. Ці цементи призначені для цементування нафтових і газових свердловин з аномально високими пластовими тисками (АВПТ) в інтервалі температур 80 – 250 °С [1].

Проте обважені розчини на основі цементів, що виготовляються Костянтинівським ВАТ «Завод обважнювачів» седиментаційно нестабільні, мають високе водовідокремлення, низьку розтічність і не охоплюють усього діапазону густин необхідного для цементування свердловин з АВПТ, а камінь має низьку міцність на згин. Це призводить до істотних ускладнень і зниження якості цементування [1]. Крім того при твердінні таких цементів утворюється камінь який має усадку. Тому проводяться роботи по створенню якісних тампонажних матеріалів підвищеної густини.

Численні дослідження ряду авторів свідчать, що основними факторами, які впливають на фазовий склад тампонажних матеріалів, що знаходяться в умовах глибоких свердловин, є температура, тиск і тривалість процесу тужавіння. Причому вирішальну роль відіграє температура [3,4].

Існують різні пояснення негативного впливу температури на технологічні властивості каменю на основі портландцементу, але більшість дослідників пов'язують погіршення його фізико-механічних характеристик при температурах понад 80 – 90 °С з утворенням високоосновних гідросилікатів кальцію типу C₂SH(A) (2CaO·SiO₂·H₂O модифікації (A) [5].

Доведено, що при високих температурах продукти гідратації портландцементу або іншого в'язучого, що містить оксид кальцію взаємодіють з кремнеземом з утворенням різних речовин залежно від його вмісту в суміші. При невисокому вмісті SiO₂ (до 20 %)

він увесь зв'язується з $\text{Ca}(\text{OH})_2$, що виділяється при гідратації і утворює $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ модифікації (A), тобто збільшується вміст небажаних новоутворень. Якщо ж вміст кремнезему підвищується, то відбувається взаємодія $\text{C}_2\text{SH}(\text{A})$ ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ модифікації (A) з виділенням низькоосновних гідросилікатів кальцію типу тобермориту (водний силікат кальцію шаруватої будови) і, таким чином, зростає міцність каменю [6, 7].

Разом з тим, особливості гідратації цементів автоклавного твердіння (наприклад, зольних сумішей) – хімічної реакції з водою з утворенням кристалогідратів, в результаті якої рідкий (пластичний) цементний розчин перетворюється в термобаричних умовах свердловин у цементний камінь, вивчені недостатньо. Також теоретичний і практичний інтерес має вивчення кінетики гідратації цементу, в якій виділяють стадії загуснення і тужавіння.

Метою даної роботи є вивчення фізико-хімічних особливостей гідратації обважнених термостійких безусадкових тампонажних матеріалів та закономірностей процесу їх тужавіння, а також дослідження кінетики розширення тампонажного матеріалу у процесі тужавіння. Для досягнення цієї мети поставлені такі **завдання** досліджень:

- вивчення складу продуктів гідратації обважнених безусадкових тампонажних матеріалів – сумішей, що тужавили тривалі терміни при високих температурах;
- дослідження кінетичних розширення тампонажного матеріалу у процесі тужавіння, аналіз кривих розширення з точки зору впливу на темп процесу тужавіння фізико-хімічних факторів;
- вивчення залежності технологічних властивостей каменю на основі обважнених тампонажних матеріалів від фізико-хімічних факторів, зокрема, складу тампонажної суміші, температури, тиску і тривалості тужавіння.

3. МЕТОДИ ТА МАТЕРІАЛИ

Досліджуваний цементний камінь одержували з цементної суміші, яка включала такі компоненти: портландцемент ПЦТ І-100; зола висококальцієва; зола-виносу кисла Курахівської та Ладжинської ДРЕС; обважнювач – барит; пластифікатор С-3; рідина замішування – насичений розчин КСІ і технічна (водопровідна) вода.

Тампонажний цемент ПЦТ І-100 виробництва ПАТ «Івано-Франківськцемент» з речовинним складом: клінкер нормованого мінералогічного складу – 75–95 %; спеціальні домішки – до 20 %; кальцію сульфат – до 5%.

Висококальцієва зола-виношення естонських сланців являє собою порошок світложовтого кольору густиною 2800 – 2950 кг/м³. Існує два типи золи: циклонна і електрофільтрова. Питома поверхня першої становить 80 – 110 м²/кг, другої – приблизно в 4 рази вища.

Хімічний склад циклонної золи: CaO – 40 – 45 % (CaO вільної – 12 – 20 %); SiO_2 – 26 – 28 %, Al_2O_3 – 6 – 8 %, Fe_2O_3 – 4,5 – 5,0 %, MgO – 4 – 5 %.

Хімічний склад електрофільтрової золи: CaO – 30 – 33 % (CaO вільної – 6,5 – 7,0 %), SiO_2 – 30 – 32 %, Al_2O_3 – 7 – 8 %, Fe_2O_3 – 4,0 – 4,5 %, MgO – 4,0 – 4,5 %. Як правило поставляється суміш золи циклонної і електрофільтрової, тому можливе деяке коливання її властивостей.

Зола-виносу кисла Курахівської ДРЕС – порошок темно-сірого кольору, густиною 1980 – 2000 кг/м³, питома поверхня 350 – 420 м²/кг. Насипна маса 1100 – 1150 кг/м³. Хімічний склад золи: SiO_2 – 52 – 54 %, Al_2O_3 – 15 – 24 %, Fe_2O_3 – 17 – 22 %, CaO – 2,2 – 6,0 %.

Зола-виносу кисла Ладжинської ДРЕС – порошок зеленувато-сірого кольору, густиною 2400 – 2500 кг/м³, питома поверхня 210 – 220 м²/кг, насипна маса – 1500 – 1600 кг/м³. Хімічний склад SiO_2 – 57 %, Al_2O_3 – 23 %, Fe_2O_3 – 11 %, CaO – 2,0 %, MgO – 2 %.

Як видно з порівняння властивостей цих двох кислих зол, для створення обважнених композицій краще використовувати золу Ладижинської ДРЕС, яка має більшу густину. Це дає можливість в деяких випадках (коли необхідна густина тампонажного розчину до 2000 кг/м³) відмовитися від обважнювача і досліджувати систему зола висококальцієва – зола кисла (Ладижинська).

Як обважнювач використовували барит (BaSO₄), який за своєю дисперсністю і гідрофільністю перевершує гематит, магнетит, геленіт. Барит являє собою світло-сірий порошок (іноді через наявність домішок може мати білий, сірий, рожевий, червоний, жовтий, бурий колір). Густина коливається в межах від 4200 до 4700 кг/м³. Містить до 10 – 15 % кремнезему і оксиду заліза. Насипна маса змінюється від 1900 кг/м³, в пухкому стані до 3000 кг/м³ при струшуванні.

Як показали дані попередніх експериментів просте змішування матеріалів зола висококальцієва – зола кисла – обважнювач не дозволяє досягти бажаного результату за якістю цементного каменю.

При величині густини понад 1950 кг/м³ (на золі кислій Курахівської ДРЕС) і понад 2000 кг/м³ (на золі кислій Ладижинської ДРЕС) обважнені тампонажні матеріали – суміші (ОТМ) не володіють достатньою рухливістю. Якщо ж знижувати вміст твердої фази, то має місце розшарування тампонажного розчину. Тобто, необхідно підвищити наповнення системи, а зробити це можливо тільки шляхом зменшення водосумішевого відношення. Для цього застосовуються розріджувачі (пластифікатори) цементних дисперсій.

У бурінні для поліпшення реологічних властивостей тампонажних розчинів застосовуються пластифікатори, зокрема речовини з класів оксиамінополікарбонатних кислот, природних і синтетичних танінів, лігносульфонатів, окиснених лігнінів тощо. Найбільш відомими з них є ПФЛХ, КССБ, окзил, бура, сульфонол, сульфит-спиртова барда та ін. [8]. Усі ці реагенти недостатньо ефективні, тому пошук рішення задачі вівся серед класу, так званих суперпластифікаторів, розроблених в 1970 роках [9]. Поширення в Україні одержали модифіковані мелаїноформальдегідні і нафталінформальдегідні смоли [10, 11]. Вперше в практиці цементування свердловин (у 1980 р.) суперпластифікатор МФ-АР (модифікована мелаїноформальдегідна смола) був запропонований в ПВ УкрНДГРІ [12]. У той же час у ВНИИКРнефть був досліджений суперпластифікатор С-3 як домішка до тампонажних матеріалів.

За дією на стандартні тампонажні розчини МФ-АР і С-3 виявилися практично еквівалентними. Найбільші відмінності полягають в наступному: МФ-АР краще пластифікують портландцементні дисперсії, а С-3 діє більш ефективно на тампонажні суміші, що містять розчини хлорвмісних солей (NaCl, KCl тощо). У зв'язку з дефіцитом імпортного мелаїну – сировини для виробництва МФ-АР, поставки цього реагенту вельми обмежені, а С-3 виготовляється на підприємствах України.

С-3 являє собою суміш солей поліметилнафталінсульфакислот, сульфату натрію і натрієвої солі лігносульфонової кислоти. Це коричнева рідина, яка має густину близьку до густини води і містить до 30 – 35 % реагенту С-3. Добре розчиняється як у воді так і в мінералізованих розчинах.

У процесі досліджень, приготування (замішування) тампонажних розчинів здійснювалося стандартним способом за допомогою змішувача лопатевого при швидкості обертання валу 1500 ± 100 хв⁻¹, згідно з ДСТУ БВ.2.7–86–99, з використанням води з водопровідної мережі, кількість якої бралася відповідно з визначеним водосумішевим відношенням (В/С).

Водосумішеве відношення визначалось виходячи з розтічності тампонажних розчинів за допомогою конусу розтічності. Згідно з ДСТУ БВ.2.7–86–99, розтічність тампонажних розчинів повинна бути в межах 0,18 – 0,22 м розпливу на крузі.

Властивості розчинів оцінювались седиментаційною стійкістю та швидкістю водовідділення, які визначались за стандартною методикою.

Густина тампонажних розчинів визначалась за допомогою відкаліброваного пікнометра місткістю 100 см^3 з попередньо визначеною (у чистому і сухому вигляді) масою m_1 у грамах.

Водовідділення визначалось за стандартною методикою. Згідно з ДСТУ БВ.2.7–86–99, для тампонажних портландцементів величина водовідділення повинна становити не більше ніж $7,5 \div 10$ мл [13]. Автоклавування зразків проводилось в установці АУ-1-71-ИЭ, конструкції Полтавського відділення УкрНДГРІ (рис. 1), яка розрахована на максимальний робочий тиск 100 МПа і максимальну температуру 523 К. Автоклавна установка складається з автоклавів, електричної й гідравлічної обв'язки, контрольно-вимірювальних і реєструючих приладів температури, тиску і сили струму в системі нагріву автоклавів [13].

Зразки виготовлялись у формі циліндрів діаметром 0,03 м і висотою 0,03 м та балочок розміром $0,04 \times 0,04 \times 0,16$ м. Форми збирали у батареї, відповідно до робочого об'єму автоклавів, і поміщали в попередньо підігріте середовище.

Незважаючи на те, що механічна міцність утвореного в лабораторії каменю не може повною мірою відтворити всі технологічні властивості тампонажних матеріалів, на сьогодні вона є однією з основних його оціночних характеристик. Визначення границь міцності цементного каменю проводилося за типовими методиками: при вигині, згідно з ДСТУ БВ.2.7–86–99, на приладі для випробування зразків-балочок на розтягування при вигині, при стискуванні – на пресі ПСУ–10 [13].

Визначення газопроникності зразків тампонажного каменю здійснювалось на установці ГК-5 за методикою, яка описана в роботі [13].

Визначення деформації розширення проводилися за допомогою приставки до консистометра (рис. 2), котра дає можливість одержати криву розширення тампонажного матеріалу при високих температурах і тисках [13].

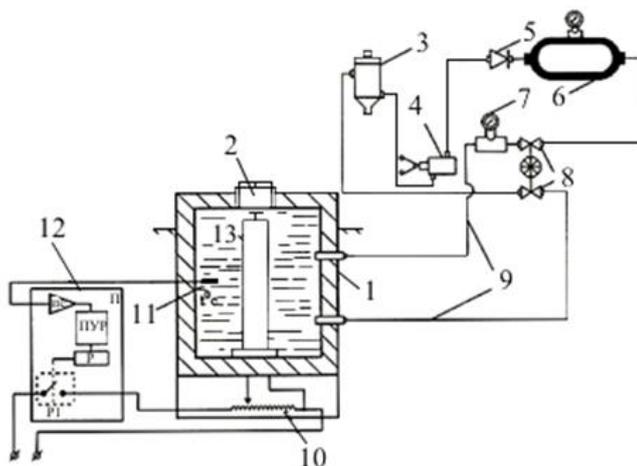


Рисунок 1 – Схема обв'язки автоклавної установки

1 – автоклав; 2 – запірний пристрій автоклава; 3 – зливний бачок з мастилом; 4 – ручний прес ПР-2; 5 – зворотний клапан; 6 – робочий резервуар з мастилом; 7 – манометр; 8 – вентилі високого тиску; 9 – автоклавна магістраль; 10 – нагрівальний елемент; 11 – термопара; 12 – регулюючий трансформатор ЛАТР-2; 13 – обойма із зразками цементу

Рентгенофазовий аналіз тампонажного каменю виконувався на установці ДРОН-2 при мідному катоді з монохроматором. Досліджуваний матеріал набивався в кювету діаметром 0,0275 м і глибиною 0,005 м, при виконанні роботи кювета оберталася навколо осі з постійною швидкістю 20 хв^{-1} [13].

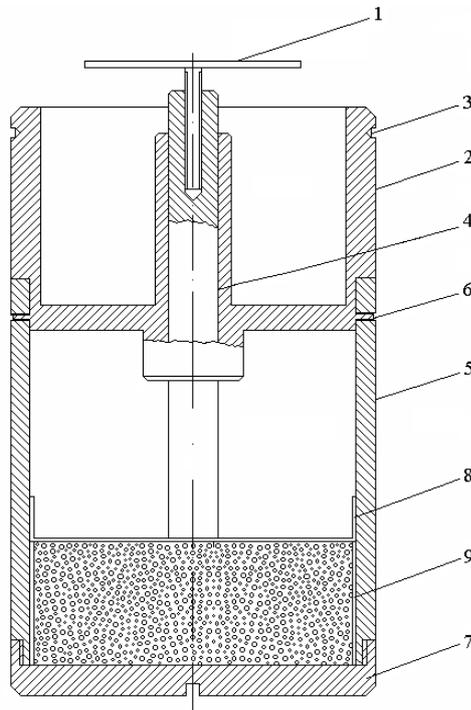


Рисунок 2 – Приставка до консистометра КЦ-3 для вивчення динаміки розширення цементних зразків: 1 – тарілчастий регулятор; 2 – корпус; 3 – гніздо кріплення з консистометром; 4 – плунжерна пара; 5 – корпус стакану; 6 – швидкознімне з'єднання; 7 – дно стакану; 8 – обмежувач; 9 – втулка

4. ВИКЛАД ОСНОВНОГО МАТЕРІАЛУ І РЕЗУЛЬТАТИ

Виконані дослідження були спрямовані на уточнення складу продуктів гідратації обважнених безусадкових тампонажних матеріалів – сумішей (ОБТМ), що тверділи тривалі терміни при високих температурах. Ці дані дозволяють оцінити властивості цементного каменю і, отже, спрогнозувати якість ізоляції затрубного простору свердловин.

У нашому випадку вміст кремнезему в суміші зол, висококальцієвої і кислої (1:1), дещо перевищує вміст оксиду кальцію і тому найбільш вірогідне утворення низькоосновних гідросилікатів кальцію.

На рис. 3, 4 наведені рентгенограми тампонажного каменю, що складаються з в'язучого – золи висококальцієвої (ЗВ), активної мінеральної домішки – золи кислої (ЗК) Ладжинської (ЗК_Л) та Курахівської (ЗК_К). Вміст бариту (Б) змінювався від 50 до 60 % [14].

Ідентифікація складу продуктів гідратації трикомпонентних тампонажних систем викликала значні труднощі. Вже самі по собі золи є складними речовинами, особливо зола висококальцієва, а тут розглядаються процеси взаємодії всіх компонентів цементної суміші в присутності обважнювача. Ідентифікація піків рентгенограм рис. 3, 4 здійснювалася за [15 – 18].

Аналіз рентгенограми складу ЗВ:ЗК_К:Б – 1:1:2 (рис. 3), який тужавів 28 діб при 120 °С свідчить про наявність серед новоутворень ряду низькоосновних гідросилікатів кальцію, наприклад C_2S_2H ($2CaO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$), якому відповідають міжплощинні відстані $d = (1,85; 2,49; 3,79) \times 10^{-10}$ м, тоберморит $C_5S_6H_5$ ($5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$) – $d = (2,05; 2,83; 3,09; 11,35) \times 10^{-10}$ м. Виявлено також присутність кальциту $CaCO_3$ – $d = (1,59; 1,93; 3,03; 3,87) \times 10^{-10}$ м, який утворюється в результаті карбонізації оксиду кальцію. На рентгенограмі простежуються також сліди непрореагованого бариту $BaSO_4$ – $d = (1,63; 1,67; 2,28; 2,55; 2,73; 3,58) \times 10^{-10}$ м і кремнезему SiO_2 – $d = (3,32; 3,44; 4,30) \times 10^{-10}$ м. Через 6 місяців зберігання в аналогічних умовах картина змінюється незначно. Слід відзначити деяку інтенсифікацію рефлексів, що відповідають тобермориту, зменшується висота піків, які відповідають кремнезему, що вступає в реакцію з гідросилікатами, які утворюються на ранніх стадіях гідратації.

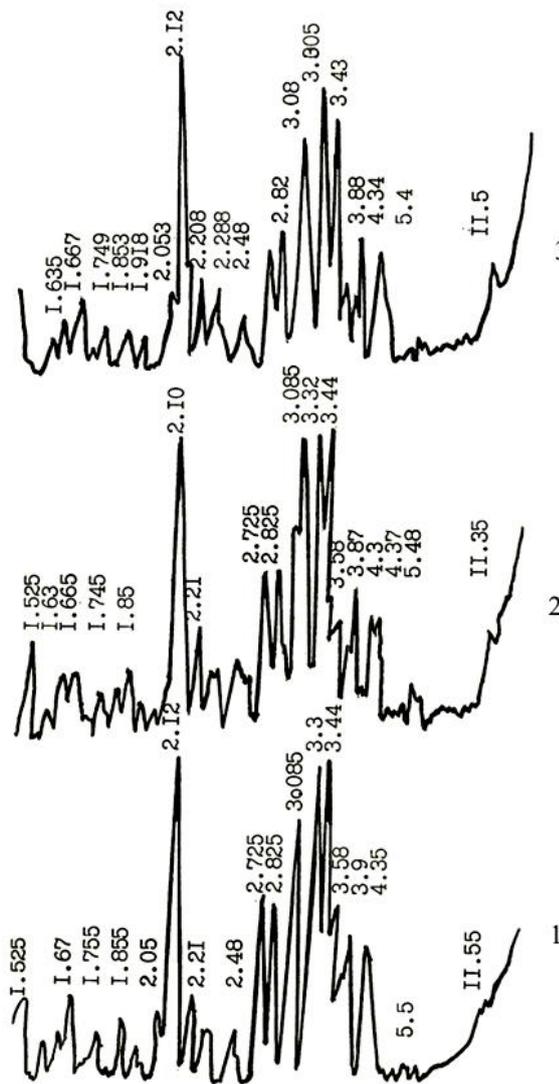


Рисунок 3 – Рентгенограми тампонажного каменю з ОБТР
 1 – 3В:3К_к:Б – 20:20:60; 2, 3 – 3В:3К_к:Б – 25:25:50;
 Умови тужавіння: $t = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P = 50\text{ МПа}$; 1,3 – через 28 діб, 2 – через 180 діб

На рис. 4 приведені рентгенограми аналогічних композицій тампонажного каменю, з тією лише різницею, що роль активної мінеральної домішки виконує зола Ладизинської ДРЕС. Склади двох кислих зол відрізнялися незначно, а різні їх густина і питома поверхня, очевидно, істотно не впливають на процеси гідратації. Це підтверджується схожістю форми рентгенограм.

Не вносить принципових змін до складу продуктів гідратації і коливання вмісту бариту (рис. 3, 4). Єдине, що можна відзначити, – це збільшення кількості непрореагованого BaSO_4 (60 % бариту в суміші) і деяке зростання піків, які відповідають низькоосновним гідросилікатам кальцію в разі присутності 40 % бариту в суміші. На підставі сказаного можна зробити такі проміжні висновки:

- новоутворення при тужавінні ОБТМ, в основному містять низькоосновні гідросилікати кальцію; кальцій, непрореаговані матеріали: барит, кварцит. Це дає підставу прогнозувати в них високу термостійкість і міцність;

- відсутність гідроксиду кальцію вказує на стійкість композицій у водному середовищі, а також в середовищах з високою концентрацією MgCl_2 і MgSO_4 .

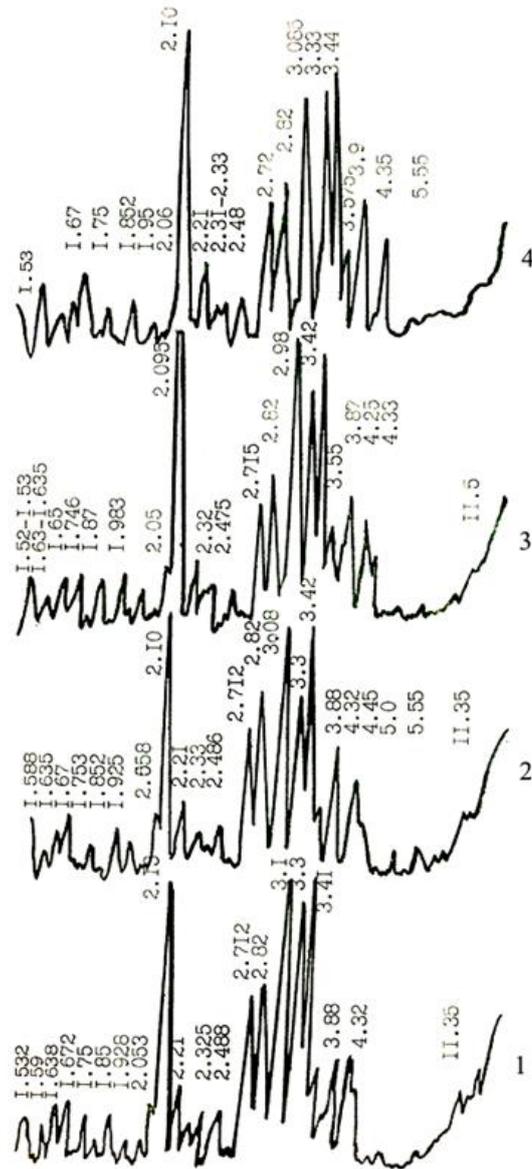


Рисунок 4 – Рентгенограми тампонажного каменю з ОБТС
 1, 2 – ЗВ:ЗК_Л:Б – 25:25:50; 3 – ЗВ:ЗК_Л:Б – 30:30:40; 4 – ЗВ:ЗК_Л:Б – 20:20:60;
 Умови тужавіння: $t = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 50\text{ МПа}$; 1, 3, 4 – через 28 діб, 2 – через 180 діб

Не вдалося встановити чи BaSO_4 в даних системах є лише інертним наповнювачем, чи при тривалому зберіганні зразків в стабільних гідробаротермальних умовах вступає в реакції і тим самим бере участь в синтезі міцності подібно гематиту в складі УШЦ, де при високих температурах ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$) відбувається заміщення FeO на SiO_2 і утворюється залізозаміщений тоберморит. Ці припущення кореспондуються з результатами рентгенофазового аналізу.

Збільшення об'єму тампонажного каменю в період твердіння призводить до ущільнення фільтраційної кірки, що утворюється на стінках свердловини і перешкоджає утворенню в ній каналів, які виникають в наслідок усадки каменю. Таким чином створюється надійний контакт цементного кільця зі стінками свердловини і обсадними трубами. Доведено, що для забезпечення герметичності затрубного простору при наявності фільтраційної кірки необхідні тампонажні цементи з величиною розширення не меншою 1,95 % [13]. Але мета цього дослідження ставилася дещо ширше: отримання обважнених безусадкових тампонажних складів. Такими і є всі, без винятку, рецептури

показані в табл. 1, 2. З них до розширюваних можна віднести тільки склади, які містять золу висококальцієву.

Відповідно до сказаного, розширення ОБТМ відбувається за рахунок переходу вільних CaO і MgO у відповідні гідроксиди. Деякий внесок у збільшення об'єму може вносити також утворення еtringіту. Дуже важливо, щоб процес розширення відбувався до утворення жорсткої коагуляційно-кристалізаційної структури, тобто в той період, коли система перебуває в стані здатному до пластичної деформації без руйнування.

При високих температурах (вищих 120 °C) утворення Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, еtringіту відбувається на початковому етапі гідратації і закінчується протягом 1 – 3 годин. На рис. 5 наведені криві кінетики розширення обважнених безусадкових тампонажних сумішей в часі. Дійсно через 1 – 3 години процес розширення практично завершується. Таким чином, виключається можливість руйнування тампонажного каменю в пізні періоди твердіння. Абсолютна величина розширення максимальна при високих температурах (120 – 160 °C) і нижча при 75 °C. Це можна очевидно пояснити наступним. Основна частка збільшення об'єму збігається в часі (при 75 °C) з дисперсним станом системи, яка ще не здатна до значних пластичних деформацій. Кристалізаційний тиск в процесі розширення настільки значний, що збільшення зовнішнього тиску до 80 МПа істотно не впливає на процес і результати розширення.

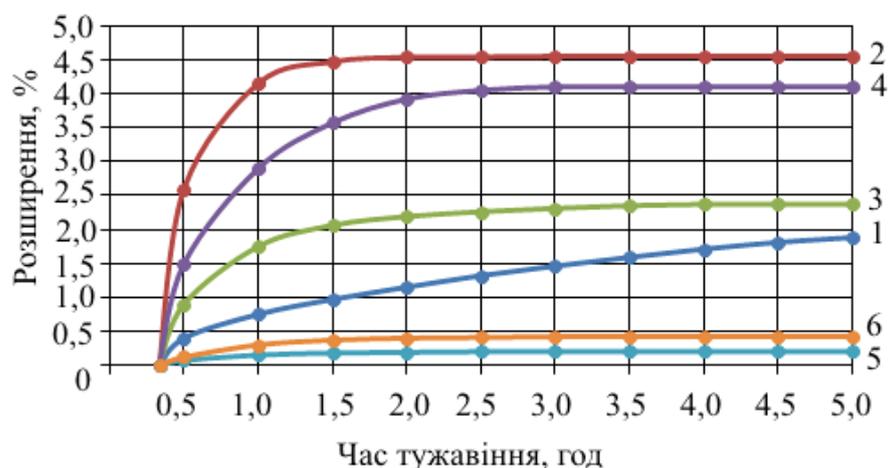


Рисунок 5 – Кінетика розширення обважнених безусадкових тампонажних сумішей
 1, 2, 3 – ЗВ:ЗК_к:Б – 25:25:50, С-3 – 2 – 3 %; 4 – ЗВ:ЗК_к:Б – 25:25:50, С-3 – 2 – 3 %, НТФК – 0,05 %; 5, 6 – ЗВ:ЗК_л:Б – 25:25:50, С-3 – 2 – 3 %;
 Умови тужавіння: 1, 5 – $t = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 30\text{ МПа}$; 2 – $t = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 50\text{ МПа}$;
 3, 4 – $t = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 60\text{ МПа}$; 6 – $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 40\text{ МПа}$

Введення сповільнювача не знижує величини розширення. В значній мірі пригнічує ріст об'єму тампонажного каменю хлористий калій, що вводиться у воду замішування до стану насичення. Особливо цікавим видається зафіксоване нами явище розширення сумішей, які містять як активну мінеральну домішку золу Курахівської ДРЕС, значно вище (у 5 – 10 разів), ніж при застосуванні золи Ладижинської ДРЕС. Виявлений ефект потребує додаткових спеціальних досліджень.

Існують різні думки, іноді абсолютно протилежні, про зв'язок міцності тампонажного каменю з якістю ізоляції затрубного простору свердловини. Деякі автори вважають необгрунтовано завищеними вимоги до міцності каменю, так як вона може впливати негативно на його деформівні властивості. У роботах [19, 20] доводиться мінімально допустима величина межі міцності тампонажного матеріалу на стиск, яка дорівнює 0,90 – 3,50 МПа при виконанні вимог щодо інших властивостей каменю.

Різноманітність досліджених у нашій роботі рецептур зумовило досить значний розкид в результатах вимірювання міцності на згин/стиск (табл. 1, 2). Як відомо,

механічна міцність тампонажного каменю залежить від ряду факторів, серед яких основними є хіміко-мінералогічний склад суміші, кількість і склад рідини замішування, умови твердіння. Всі ці фактори суттєво варіюють в реальних умовах цементування свердловин.

У досліджені нами склади входять п'ять різних компонентів, водосумішеве відношення змінюється від 0,25 до 0,33 і крім того, частина рецептур замішувалася на насиченому розчині КСІ. Відповідно і міцність через 2 доби твердіння відрізняється в 3 – 3,5 рази, а через 28 діб в 4 рази. Загалом 28-добова міцність в середньому в 2 рази перевершує 2-добову. Найвищу міцність мають ОБТМ (ОТМ), що тверділи при $t = 160^\circ\text{C}$.

Нами зроблено припущення про можливість участі бариту в реакціях гідратації цементу і впливу на міцність тампонажного каменю. Виходячи з отриманих результатів, таку гіпотезу слід вважати цілком реальною. Існує два шляхи, за якими могли б піти реакції складових ОБТС з баритом. Це або утворення баритозаміщених гідросилікатів кальцію, або ж кристалізація складних сполук на основі гідроалюмінатів кальцію.

Рецептури, що містять в якості кремнеземистої домішки кислу золу Ладижинської ДРЕС за міцністю перевершують аналоги з кислою золою Курахівської ДРЕС. Це пояснюється більш високим водо-сумішевим відношенням останніх. Крім того, при твердінні ступінь розширення складів з Курахівською золою вища, отже більша пористість, що може також відбитися на міцнісних показниках.

Таблиця 1 – Технологічні властивості каменю на основі обважнених тампонажних матеріалів

| Масова частка компонентів, мас. % | | | | | | Рідина замішування | В/С | Густина, $\text{кг}/\text{м}^3$ | Міцність згин/стиск, МПа | | | | | |
|-----------------------------------|----------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|-------------------|----------------------|------|---------------------------------|--|----------|----------|---|----------|----------|
| ПЦТІ-100 | Зола висококальцієва | Зола кисла (Курахівська) | Зола кисла (Ладижинська) | Сульфат барію (барит) | Пластифікатор С-3 | | | | $t = 75^\circ\text{C}$, $p = 30 \text{ МПа}$ | | | $t = 120^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ МПа}$ | | |
| | | | | | | | | | 2 доби | 7 діб | 28 діб | 2 доби | 7 діб | 28 діб |
| 50 | – | – | 50 | – | 2 | насичений розчин КСІ | 0,28 | 1970 | 4,3/9,4 | 5,8/12,1 | 7,0/14,8 | 5,4/10,0 | 6,7/12,8 | 9,0/18,3 |
| – | 25 | – | 25 | 50 | 1 | | 0,25 | 2230 | 2,3/6,6 | 3,7/8,5 | 3,9/11,0 | 1,5/3,5 | 2,3/5,1 | 3,8/8,9 |
| – | 25 | 25 | – | 50 | 1 | | 0,33 | 1950 | 1,3/2,9 | 3,2/8,9 | 4,7/12,8 | 1,7/4,0 | 2,8/5,9 | 4,3/9,0 |
| – | 25 | 25 | – | 50 | 2 | вода | 0,28 | 2040 | 2,7/6,9 | 3,3/7,3 | 4,0/8,0 | 1,8/3,1 | 3,1/5,9 | 3,3/6,2 |
| – | 20 | 20 | – | 60 | 2 | | 0,28 | 2110 | 1,6/3,5 | 1,9/4,3 | 3,5/6,1 | 1,0/2,3 | 1,7/3,9 | 2,5/4,5 |
| – | 25 | – | 25 | 50 | 1 | | 0,25 | 2190 | 2,9/6,5 | 3,6/8,5 | 4,5/11,2 | 1,0/2,1 | 1,5/3,8 | 2,7/4,3 |

Таблиця 2 – Технологічні властивості каменю на основі обважнених тампонажних матеріалів

| Масова частка компонентів, мас. % | | | | | | Рідина замішування | В/С | Міцність згин/стиск, МПа | | | Газопроникність через 2 доби, мкм ² 10 ⁻³ | | |
|-----------------------------------|----------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------|----------------------|---------|--------------------------|----------|----------|---|------------------------|------------------------|
| ПЦТІ-100 | Зола висококальцієва | Зола кисла (Курахівська) | Зола кисла (Ладжинська) | Сульфат барію (барит) | Пластифікатор С-3 | | | t = 160 °С, p = 60 МПа | | | t = 75 °С, p = 30 МПа | t = 120 °С, p = 50 МПа | t = 160 °С, p = 60 МПа |
| | | | | | | | | 2 доби | 7 діб | 28 діб | | | |
| 50 | – | – | 50 | – | 2 | насичений розчин КСІ | 0,28 | 3,1/7,5 | 5,0/11,9 | 7,1/16,7 | 0,22 | 0,75 | 0,49 |
| 25 | – | 25 | – | 50 | 1 | | 0,30 | – | – | – | 0,36 | 1,15 | 0,82 |
| – | 25 | – | 25 | 50 | 1 | вода | 0,25 | 3,4/7,4 | 4,6/8,5 | 5,1/11,0 | 1,96 | 2,40 | 2,12 |
| – | 25 | 25 | – | 50 | 1 | | 0,33 | 2,3/4,8 | 3,5/7,1 | 3,8/7,5 | 2,14 | 2,50 | 1,81 |
| – | 25 | 25 | – | 50 | 2 | | 0,28 | 1,7/3,3 | 5,3/10,8 | 5,7/12,5 | 0,82 | 1,17 | 1,14 |
| – | 20 | 20 | – | 60 | 2 | 0,28 | 1,6/3,0 | 3,0/5,9 | 3,6/7,5 | 0,48 | 2,10 | 1,36 | |
| – | 25 | – | 25 | 50 | 1 | 0,25 | 3,3/6,3 | 4,5/8,5 | 5,0/9,6 | 1,29 | 1,98 | 1,36 | |

Замішані на насиченому розчині хлористого калію ПБТМ при 75 і 120 °С дещо поступаються за міцністю складам, замішаним на прісній воді. Підвищення температури до 160 °С призводить до зрівнювання фізико-механічних характеристик.

Проникність тампонажного каменю є його найважливішою технологічною характеристикою. Щільний малопроникний камінь має гарну стійкість в агресивних водах, перешкоджає корозії вилуговування. У деяких випадках висока проникність цементного кільця може бути причиною обводнення свердловини і перетоків нафти (газу) з продуктивних горизонтів.

Сьогодні проникність тампонажного каменю не регламентується, але ряд дослідників, наприклад [21, 22], виходячи з розрахунків і промислового досвіду, вважають, що для якісної ізоляції затрубного простору слід застосовувати матеріали, які мають проникність не більше $(2 \div 4) \times 10^{-3}$ мкм².

Як правило, існує кореляція між міцністю і проникністю тампонажного каменю, особливо однакового мінералогічного складу. Це припущення, в основному, підтверджується даними таблиць 1, 2. З ростом міцності газопроникність зменшується, хоча є і окремі винятки. Практично у всіх рецептур максимальна газопроникність спостерігається при 120 °С (тут міцність найменша крім складів з портландцементом). Найнижча проникність у складів, рідиною замішування яких служить насичений розчин хлористого калію. У першому випадку це можна пояснити значним збільшенням об'єму при 120 °С (тобто підвищенням пористості) у другому навпаки кольтматація пор за рахунок новоутворень, синтезованих за участю іонів калію.

Усі, приведені в таблиці 2 величини газопроникності задовольняють вимогам, названим вище і навіть, в деяких випадках перевершують їх. Газопроникність ПБТМ в 1,5 ÷ 2 рази нижча, ніж у стандартних обважнених цементів типу УЩЦ і УЦГ [23].

5. ВИСНОВКИ

5.1. Методом рентгенофазового аналізу тампонажного каменю уточнено склад продуктів гідратації (новоутворень) обважнених безусадкових тампонажних матеріалів – сумішей, що тужавіли тривалі терміни при високих температурах. Встановлено, що новоутворення при тужавінні ОБТМ, містять ряд низькоосновних гідросилікатів кальцію типу C_2S_2H ($2CaO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$) і тоберморит. Це дає підставу прогнозувати високу

термостійкість і міцність тампонажного каменю. Водночас відсутність гідроксиду кальцію вказує на стійкість композицій у водному середовищі, а також в середовищах з високою концентрацією $MgCl_2$ і $MgSO_4$.

5.2. Аналіз отриманих у роботі кінетичних кривих розширення тампонажного матеріалу у процесі твердіння показує, що, по-перше, процес розширення практично завершується через 1 – 3 години; по-друге, величина розширення максимальна при високих температурах (120 – 160 °С) і нижча при 75 °С; по-третє, хлористий калій, що вводить у воду замішування, пригнічує зростання об'єму тампонажного каменю.

5.3. Вивчення залежності технологічних властивостей тампонажного каменю на основі обважнених тампонажних матеріалів від фізико-хімічних факторів, зокрема, складу тампонажної суміші, температури, тиску і тривалості тужавіння дозволили встановити такі характерні особливості: – 28-добова міцність тампонажного каменю в середньому в 2 рази перевершує 2-добову; – найвищу міцність мають ОБТМ, що тверділи при $t = 160$ °С; газопроникність тампонажного каменю, отриманого на основі запропонованих композицій знаходиться в межах $(0,22-2,50) \times 10^{-3}$ мкм², що достатньо для якісної ізоляції свердловин. Зроблено припущення про можливість участі бариту в реакціях гідратації цементу і впливу на міцність тампонажного каменю. Існує два шляхи, за якими могли б піти реакції складових ОБТС з баритом. Це або утворення баритозаміщених гідросилікатів кальцію, або ж кристалізація складних сполук на основі гідроалюмінатів кальцію.

СИМВОЛИ

АВПТ – аномально високий пластовий тиск

УЦГ-1, УЦГ-2 – обважнений цемент для високих температур

УШЦ-1-120, УШЦ-2-120, УШЦ-1-200, УШЦ-2-200 – обважнений шлаковий цемент

ПЦТ-I-100, ПЦТ-II-100 – портландцемент тампонажний

ДРЕС – державна районна електростанція

ТЕС – тепла електростанція

ОТМ – обважнені тампонажні матеріали (в'яжуче портландцемент тампонажний)

ОБТМ – обважнені безусадкові тампонажні матеріали (в'яжуче зола висококальцієва)

МФ-АР – суперпластифікатор на основі меламін формальдегідної смоли

С-3 – суперпластифікатор на основі нафталін формальдегідної смоли

ПВ УкрНДГРІ – Полтавське відділення Українського науково-дослідного геологорозвідувального інституту

ВНИИКРнефть – Всесоюзний науково-дослідний інститут кріплення свердловин Міністерства нафтової промисловості СРСР

ЗВ – зола висококальцієва

ЗК – зола кисла (джерело кремнезему)

ЗКЛ – зола кисла Ладизинської ДРЕС

ЗКК – зола кисла Курахівської ДРЕС

Б – сульфат барію (барит)

С – CaO

S – SiO₂

H – H₂O

(А) – модифікація гідросилікатів кальцію

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ / REFERENCES

1. Горський В. Ф. Тампонажні матеріали і розчини / В. Ф. Горський. – Чернівці: 2006. – 524 с.

2. А. с. 1596072 СССР, МКИ Е 21 В/138. Тампонажный состав / З. З. Шарафутдинов, Ф. А. Акзамов, В. В. Васильев и др. (СССР). – Био и ТЗ № 36, 1990.
3. Рояк С. М. Специальные цементы / С. М. Рояк, Г. С. Рояк. – М.: Стройиздат, 1969. – 279 с.
4. Булатов А. И. Тампонажные шлаковые цементы и растворы для цементирования глубоких скважин / А. И. Булатов, Д. Ф. Новохатский. – М.: Недра, 1975. – 224с.
5. Агзамов Ф. А. Химия тампонажных и промывочных растворов / Ф. А. Агзамов, Б. С. Измухамбетов, Э. Ф. Токунова: СПб. –М. : Недра, 2011. – 268 с.
6. Термостійкі тампонажні матеріали / В. М. Орловський // Гірничий вісник. Науково-технічний збірник. – Випуск 100 – Кривий Ріг, 2015.
7. Низамутдинов Э. А. Исследование фазового состава высокотемпературного цемента / Э. А. Низамутдинов // Наука, образование и культура. 2017. – Т. 2. – № 5. – С. 5 – 8.
8. Механизм действия пластификаторов в тампонажных растворах / Ф. А. Агзамов, Р. Ф. Давлетшин, Е. В. Беляева // Нефтегазовое дело. – Уфа: УГНТУ, 2017. – т. 15. – № 2. – С. 8 – 13.
9. Суперпластификаторы в технологи изготовления композиционного бетона / З. А. Камалова, Р. З. Рахимов, Е. Ю. Ермилова, О. В. Стоянов // Уфа: Вестник Казанского технологического университета, 2013. – С. 148 – 152.
10. Современные суперпластификаторы и разжижители для бетона (Специализированный производственно-практический справочник) / В. П. Ложкин // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – Калининград: Янтарный Пилигрим, 2013. – № 11. – часть 1. – С. 109 –111.
11. Изотов В. С. Химические добавки для модификации бетона / В. С. Изотов, Ю. А. Соколова. – М.: Палеотип, 2006. – 244 с.
12. А. с. СССР 878904 МКИ Е 21 В 33/138. Тампонажный состав / С. Г. Михайленко, А. С. Серяков., И. Г. Верещака и др. (СССР). – № 2804998/22-03; заявл. 09.07.79; опубл. 07.11.81, Бюл. № 41.
13. Орловський В. М. Тампонажні матеріали, що розширюються при твердінні: Монографія / В. М. Орловський. – Полтава, 2015. – 129 с.
14. Сучасні тампонажні матеріали / В. М. Орловський, А. М. Похилко, В. В. Крицький // Геотехнології. – Харків : НТУ ХПІ, 2018. – № 1. – С. 44 – 52.
15. Интерпретация порошковых рентгенограмм [Текст] / Г. Липсон, Г. Стипл ; Пер. с англ. Е. Н. Беловой и Г. П. Литвинской ; Под ред. акад. Н. В. Белова. – Москва : Мир, 1972. – 384 с.
16. Пушаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. – Москва : ЗАО "Геоинформмарк", 2000. – 288 с.
17. Рентгенография основных типов породообразующих минералов. – Л.: Недра. – 1983. – 359 с.
18. Moore, D. M. and R. C. Reynolds, Jr. (1997). X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2nd Ed. Oxford University Press, New York. 378 pp.
19. Липовецкий А. Я. Цементные растворы в бурении скважин / А. Я. Липовецкий, Ю. С. Данюшевский. – Л.: Госиздат, 1963. – с. 93.
20. Булатов А. И. Управление физико-механическими свойствами тампонажных смесей / А. И. Булатов. – М.: Недра, 1976. – 248 с.
21. Булатов А. И. Тампонажные материалы и технология цементирования скважин / А. И. Булатов. – М.: Недра, 1982. – 256 с.
22. Булатов А. И. Методы испытания тампонажных материалов в 2-х томах / А. И. Булатов, С. А. Шаманов. – Краснодар: Просвещение-Юг, 2002. – т. 1. – 340 с.
23. Булатов А. И. Тампонажные материалы / А. И. Булатов, В. С. Данюшевский. – М.: Недра, 1987. – 280 с.

ABSTRACT (IN UKRAINIAN)

Мета. Метою даної роботи є вивчення фізико-хімічних особливостей гідратації обважнених термостійких безусадкових тампонажних матеріалів та закономірностей процесу їх тужавіння, а також дослідження кінетики розширення тампонажного матеріалу у процесі тужавіння. Для досягнення цієї мети поставлені такі завдання досліджень:

- вивчення складу продуктів гідратації обважнених безусадкових тампонажних матеріалів – сумішей, що тужавіли тривалі терміни при високих температурах;
- дослідження кінетичних розширення тампонажного матеріалу у процесі тужавіння, аналіз кривих розширення з точки зору впливу на темп процесу тужавіння фізико-хімічних факторів;
- вивчення залежності технологічних властивостей каменю на основі обважнених тампонажних матеріалів від фізико-хімічних факторів, зокрема, складу тампонажної суміші, температури, тиску і тривалості тужавіння.

Методика. При проведенні досліджень використано теоретичні й експериментальні методи. Експерименти проведено на лабораторному обладнанні, яке моделює пластові умови. Вимірювання технологічних властивостей тампонажного розчину та утвореного каменю проводилось з використанням стандартного лабораторного обладнання. Зокрема густина тампонажних розчинів визначалась з допомогою пікнометра, водосумішеве відношення розчинів підбиралось за допомогою конусу розтічності КР-1, визначення границь міцності каменю при вигині проводилось згідно ДСТУ БВ.2.7-86-99 на приладі для випробування зразків-балочок на розтягування при вигині, при стискуванні – на пресі ПСУ-10. Кількість проведених експериментів достатня для одержання результатів з довірчою вірогідністю 0,95.

Результати. Вивчено фізико-хімічні особливості гідратації обважнених термостійких безусадкових тампонажних матеріалів та закономірності процесу їх тужавіння. Досліджено кінетику розширення тампонажного матеріалу у процесі тужавіння.

Наукова новизна. У процесі дослідження обважнених термостійких тампонажних матеріалів проведено підбір оптимальних рецептур розроблених композицій, вивчено кінетику їх розширення при тужавінні. Вивчено залежність міцнісних характеристик, а також проникності каменю від співвідношення компонентів у тампонажній суміші.

Практична значимість. Результати роботи мають практичне застосування при кріпленні глибоких свердловин в складних гірничо-геологічних умовах на геологорозвідувальних площах і промислових родовищах. Впровадження обважнених термостійких тампонажних матеріалів дозволить забезпечити високу якість кріплення в зонах аномально високих пластових тисків. В зонах залягання соленосних відкладень ефективно використання обважнених термостійких тампонажних матеріалів, замішаних на насиченому розчині хлористого калію.

Ключові слова: обважнений тампонажний матеріал, гідратація цементу, зола виносу, водосумішеве відношення, цементний камінь.

ABSTRACT (POLISH)

Objective. Cel. Celem niniejszej pracy jest zbadanie fizykochemicznych cech hydratacji ważonych żaroodpornych, bezskurczowych materiałów cementowych oraz prawidłowości procesu ich twardnienia, a także kinetyki rozszerzalności materiału cementowego podczas procesu twardnienia. Aby osiągnąć ten cel, postawiono następujące zadania badawcze:

- badanie składu produktów hydratacji ważonych, bezskurczowych materiałów cementowych – mieszanek, które twardniały przez długi czas w wysokich temperaturach;

- badanie kinetycznej rozszerzalności materiału cementowego podczas procesu twardnienia, analiza krzywych rozszerzalności z punktu widzenia wpływu czynników fizykochemicznych na szybkość procesu twardnienia;
- badanie zależności właściwości technologicznych kamienia na bazie ważonych materiałów cementowych od czynników fizykochemicznych, w szczególności składu mieszanki cementowej, temperatury, ciśnienia i czasu twardnienia.

Metodyka. W badaniach wykorzystano metody teoretyczne i eksperymentalne. Eksperymenty przeprowadzono na sprzęcie laboratoryjnym symulującym warunki złożowe. Pomiary właściwości technologicznych zaprawy cementowej i uformowanej skały przeprowadzono przy użyciu standardowego sprzętu laboratoryjnego. W szczególności, gęstość zaprawy cementowej określono za pomocą piknometru, stosunek wody do mieszaniny roztworów dobierano za pomocą stożka przepływowego KR-1, a granice wytrzymałości skały na zginanie przeprowadzono zgodnie z DSTU BV.2.7-86-99 na urządzeniu do badania próbek belek na rozciąganie podczas zginania oraz na ściskanie – na prasie PSU-10.

Liczba przeprowadzonych eksperymentów jest wystarczająca, aby uzyskać wyniki z prawdopodobieństwem ufności 0,95.

Wyniki. Zbadano fizykochemiczne właściwości hydratacji ważonych żaroodpornych, bezskurczowych materiałów cementowych oraz prawidłowości procesu ich twardnienia. Przeanalizowano kinetykę ekspansji materiału cementowego podczas twardnienia.

Nowość naukowa. W procesie badania ciężkich żaroodpornych materiałów cementowych, wybrano optymalne składy opracowanych kompozycji, zbadano kinetykę ich rozszerzalności podczas twardnienia. Zbadano zależność charakterystyk wytrzymałościowych oraz przepuszczalności kamienia od proporcji składników w mieszance cementowej.

Znaczenie praktyczne. Wyniki pracy znajdują praktyczne zastosowanie w mocowaniu głębokich odwiertów w trudnych warunkach górniczo-geologicznych na obszarach poszukiwań geologicznych i w złożach przemysłowych. Wprowadzenie obciążonych żaroodpornych materiałów cementowych zapewni wysoką jakość mocowania w obszarach o nienormalnie wysokich ciśnieniach złożowych. W obszarach występowania złóż solnych, efektywne zastosowanie obciążonych żaroodpornych materiałów cementowych zmieszanych z nasyconym roztworem chlorku potasu.

Słowa kluczowe: materiał cementowy ciężki, hydratacja cementu, popiół lotny, stosunek wody do mieszanki, kamień cementowy.

ABOUT AUTHORS

В. М. Орловський канд. техн. наук, доцент Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова, e-mail: svaroh13@ukr.net

В. С. Білецький д-р техн. наук, професор Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, e-mail: biletisk@i.ua, <https://>



УДК 622.323

В. М. Орловський канд. техн. наук, доцент (Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова), e-mail: svaroh13@ukr.net, ORCID-0009 0009 5961 7164

В. С. Білецький д-р техн. наук, професор (Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"), e-mail: biletsk@i.ua, <https://orcid.org/0000-0003-2936-9680>

НАРИСИ З ІСТОРІЇ ТРАНСПОРТУВАННЯ НАФТИ, ГАЗУ ТА НАФТОПРОДУКТІВ

ESSAYS ON THE HISTORY OF OIL, GAS AND PETROLEUM PRODUCTS TRANSPORTATION

V. M. Orlovskyy Candidate of Technical Sci., Associate professor (Kharkiv National University of Municipal Economy named after A. M. Beketov, Kharkiv, Ukraine), e-mail: svaroh13@ukr.net, ORCID-0009 0009 5961 7164

V. Biletskyi Dr. Sci. (Engin.), Professor (National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"), ukcdb@i.ua, <https://orcid.org/0000-0003-2936-9680>

ABSTRACT

Actuality of problem. The article is devoted to the history of the formation of means of transportation of oil, natural gas and petroleum products. Oil and natural gas are raw materials for the chemical industry and the fuel and energy complex, therefore their delivery (transport) is of great importance.

The purpose of article. Tracing and introducing into scientific circulation the main events, facts, technical and technological solutions that determined the development of means of transporting oil, natural gas and petroleum products in the 18th–20th centuries.

Methods and equipment. Literature review, use of archival materials, description of means of transporting oil, natural gas and petroleum products.

Results. The sequence of events that reveal the technological and technical development of means of transporting oil, natural gas, and petroleum products has been traced.

Scientific value of development. Introduction into scientific circulation of the main events, facts, technical and technological solutions that determined the development of means of transporting oil, natural gas and petroleum products in the 18th - 20th centuries.

Practical significance. The transportation of oil, natural gas and petroleum products is carried out with the aim of delivering them to consumers in different parts of the country and the world from the areas of extraction. Therefore, the means of their transportation are important for the life of every state.

Keywords: pipeline transport of petroleum products, railway transport of petroleum products, water transport of petroleum products, tanker.

Вступ. Розвиток транспортних засобів нафти і газу та нафтопродуктів у світі тісно пов'язаний з розвитком нафтовидобувної та нафтопереробної промисловості, а також з можливостями експорту нафти та нафтопродуктів.

Сьогодні для транспортування нафти і газу та нафтопродуктів використовують трубопровідний, залізничний, водний і автомобільний транспорт. У деяких випадках нафтопродукти доставляються споживачам повітряним шляхом: літаками або гелікоптерами.

Трубопровідний транспорт нафти і нафтопродуктів та природного газу забезпечує їх транспортування у великих об'ємах на будь-які відстані. Загальна протяжність магістральних нафтопроводів у нашій державі становить 2,5 тис. кілометрів, продуктопроводів – близько 3 тис. кілометрів. Залізничним транспортом сирі нафти перевозяться лише у цистернах, а нафтопродукти – у цистернах та дрібній тарі (в бочках тощо).

Водний транспорт залежно від використовуваних шляхів сполучення поділяється на морський і річний. Сиру нафту перевозять у самохідних наливних судах (танкерах) та в несамохідних судах (баржах, ліхтерах).

При автомобільних перевезеннях нафтопродукти з великих нафтобаз доставляються на невеликі нафтобази та окремим споживачам. При цьому нафтопродукти перевозяться в автоцистернах та у дрібній тарі.

Транспортування газу здійснюється газопроводами. Загальна протяжність магістральних газопроводів в Україні становить приблизно 35 тис. кілометрів. Скраплені гази перевозяться в балонах або в спеціальних залізничних і автомобільних цистернах.

Виклад основного матеріалу. Трубопровідний транспорт. Трубопроводи людством використовувались з давніх часів. 5000 років тому в давньоіндійському місті Мохенджо-Даро стоки з деяких будинків відводилися по глиняних трубах.

У Стародавньому Єгипті видобута з глибоких колодязів вода відводилася дерев'яними, мідними та свинцевими трубами.

У Кносському палаці на острові Крит за 2000 років до н. е. теракотові труби застосовувалися для водопостачання і відведення стічних вод.

У Стародавньому Римі свинцеві трубопроводи використовувалися для подачі питної води і водопостачання громадських лазень. Найбільший з водопроводів мав довжину 91 кілометр.

За 200 років до н. е. у китайських провінціях Юнань, Шу-Гуань і Шансі природний газ подавався бамбуковими трубами від місць його виділення або видобутку до місць споживання, де його використовували для опалення, освітлення, приготування їжі та випарювання розсолу.

У VII столітті неподалік від селища Сурахани, поблизу Баку, де існували природні виходи газу на поверхню землі, був побудований храм вогнепоклонників. Газ підводився до храму по глиняних трубах.

Україна. Історія українського трубопровідного транспорту енергоносіїв бере свій початок з транспортування газу, який виготовляли штучним способом з вугілля. Пізніше почали транспортувати супутній нафтовий та природний газ, сиру нафту та нафтопродукти.

На початку ХХ ст. у найстарішому нафтогазовидобувному регіоні України Прикарпатті для подавання супутнього газу віддаленим споживачам почали споруджувати газопроводи. У 1912 році у Бориславі було побудовано перший на території України газопровід протяжністю 700 м, який сполучав свердловину Клаудіуш та газолінову установку на березі річки Тисмениця. Того ж року споруджено ще два газопроводи від Борислава до Дрогобича довжиною 12 км кожен. Один з цих газопроводів мав діаметр 175 мм і був призначений для подавання газу на нафтопереробний завод. Інший, діаметром 225 мм, з побудованою на ньому компресорною станцією з приводом від парових машин застосовувався для транспортування газу на газолінову установку для підтримання робочого тиску 0,2 – 0,3 МПа.

Після відкриття Дашавського газового родовища у 1922 році було споруджено газопровід Дашава–Стрий діаметром 225 мм і довжиною 14,4 км. Цей газопровід у 1924 році подовжили на 24,5 км до Дрогобича та з'єднали з побудованим раніше газопроводом Борислав–Дрогобич.

1924 рік вважається роком заснування газової промисловості України, оскільки саме тоді було введено в експлуатацію Дашавське газове родовище. Після введення у 1925 році в експлуатацію відрізка трубопроводу від Дрогобича до Стебника діаметром 225 мм і довжиною 9,7 км було завершено спорудження найдовшого на той час на Прикарпатті газопроводу Дашава–Стрий–Дрогобич–Стебник загальною довжиною 48,6 км.

У 1927 році було побудовано другу нитку газопроводу Дашава–Стрий діаметром 225 мм і довжиною 16,2 км.

У 1928 році споруджено і введено в експлуатацію ще один газопровід Дашава–Стрий–Дрогобич діаметром 175 мм і довжиною 40 км.

В ті часи, на базі значного за запасами Дашавського газового родовища, у Прикарпатті була створена газотранспортна система місцевого значення із загальною протяжністю споруджених газопроводів 128,8 км. Першими споживачами Дашавського газу були міста Стрий, Дрогобич, Стебник, Борислав.

При експлуатації перших газопроводів, які виготовлялись із труб, які з'єднувались між собою за допомогою різьбових муфт або різьбами в розтруб, виявилась їх погана герметичність у різьбових з'єднаннях.

У 1929 році було побудовано найдовший на той час на Прикарпатті газопровід Дашава–Микоїв–Львів діаметром 175 мм і довжиною 82 км. При його будівництві впроваджено низку інноваційних рішень, які забезпечили надійну експлуатацію. Газопровід складався з безшовних сталевих труб товщиною 7 мм, зварених встик за допомогою технології ацетиленового зварювання, розробленої у Львівській політехніці під керівництвом інженера Станіслава Ямроза. Газопровід захищало від корозії спеціальне антикорозійне покриття.

Протягом 1936 – 1937 років від трубопроводу Дашава–Микоїв–Львів побудували відгалуження до Жидачева і Ходорова. Також було побудовано газопровід Стрий–Моршин–Болехів–Долина–Вигода та газопровід від Калуського родовища до міста Калуша і місцевого калійного комбінату. У 1939 році побудовано трубопровід Опари–Дрогобич.

Перед Другою світовою війною газова промисловість України розвивалась також у Східному і Південному регіонах (Донеччина, Приазов'я). У цих регіонах використовувався газ металургійного виробництва, підземна газифікація вугілля, а також проводилось видобування природного газу з невеликих газових родовищ. Були побудовані газопроводи від Рутченківського коксохімічного заводу до Донецького металургійного заводу довжиною 6 км, проведено газифікацію Донецька, Макіївки, Маріуполя.

У часи німецької окупації було завершено будівництво другої нитки газопроводу Дашава–Львів діаметром 327 мм і довжиною 65,5 км. Прокладено найдовший на той час у Прикарпатті газопровід Опари–Перемишль–Сталева Воля діаметром 327 мм і загальною протяжністю 210 км, який у Сталевій Волі був з'єднаний із системою місцевих газопроводів. Цим газопроводом з 1945 року до середини 70-х років ХХ ст. постачався український газ до Польщі, отже він став першим експортним газопроводом в Європі.

Протягом 1946–1948 років, за проектом Укрдіпрогазпаливпром (нині ВАТ «Інжинірингово-виробниче підприємство «ВНІПТрансгаз»), трестом «Укргазнафтобуд» було споруджено магістральний газопровід Дашава–Київ діаметром 508 мм, довжиною 512,6 км, з робочим тиском 5,5 МПа і пропускну здатністю – 1,5 млн. м³ за добу.

При його проектуванні використали наукові розробки Академії наук УРСР у сфері металургії, електрозварювання, ізоляції, надійності, які виконувалися під керівництвом учених Є.О. Патона, Б.Є. Патона, Д.А. Дудка, С.Л. Мандельберга, І.М. Францевича. Розробки інституту електрозварювання АН УРСР відігравали провідну роль у науковому забезпеченні будівництва трубопроводів в колишньому СРСР та інших країнах. У 1948 році укладання в траншею зварених секцій труб було повністю механізовано.

Газопровід Дашава–Київ на той час був найпотужнішим в Європі і мав річну пропускну здатність близько 2 млрд м³. Він мав 230 переходів через природні та штучні перепони (24 річки, 36 залізниць, 46 шосейних доріг, 139 боліт і западин). Трасу обслуговували 573 км

повітряної лінії зв'язку з 57 селекторними пунктами. Було збудовано 49 будинків лінійних обхідників, створено аварійно-ремонтні пункти (АРП).

1948 рік вважається роком заснування газотранспортної галузі України. Будівництвом газопроводу Дашава–Київ в Україні було започатковано еру магістрального транспортування газу на великі відстані.

У 1951 році газопровід Дашава–Київ продовжено діаметром 529 мм в Росію – через Брянськ до Москви. Загальна довжина газопроводу на той час склала 1301 км. У 1959 році, після пуску компресорних станцій у Тернополі, Красиліві, Бердичеві і Боярці, досягнуто максимальної добової пропускної здатності газопроводу 5 млн. м³. Також було побудовано систему відгалуджень для газифікації обласних центрів та інших населених пунктів України, розташованих поблизу траси трубопроводу.

Після введення в експлуатацію Шебелинського газового родовища у 1956 році, збудовано газопроводи: Шебелинка–Харків, Шебелинка–Дніпропетровськ–Кривий Ріг–Одеса–Кишинів, Шебелинка–Білгород–Брянськ, Шебелинка–Полтава–Київ, Шебелинка–Острогоське, Шебелинка–Слов'янське–Луганськ та ін.

Газопроводом Шебелинка–Полтава–Київ діаметром 720 мм було об'єднано дві системи магістральних газопроводів і покладено початок створення єдиної системи газопостачання України.

У 1950-ті роки в Прикарпатті споруджено низку нових газопроводів (переважно діаметром 529 мм) – Долина–Івано-Франківськ, Більче–Волиця–Львів, Косів–Чернівці. Після введення в експлуатацію найбільшого в регіоні Битків-Бабченського нафтогазоконденсатного родовища, було прокладено газопроводи Пасічна–Тисьмениця, Пасічна–Долина, Угерсько–Івано-Франківськ–Чернівці з відгалуженням до Коломиї.

У 1960 році побудовано газопровід Дашава–Мінськ, який потім було продовжено до Вільнюса і Риги. Його загальна довжина сягнула 1198 км. Також побудовано газопроводи: Глібовка–Сімферополь–Джанкой–Херсон, Рудки–Дроздовичі–Польща, Рудки–Мінськ–Вільнюс–Рига, Дашава–Долина–Ужгород з продовженням до Словаччини та Угорщини. Наприкінці 1960-х років побудовано газопровід Єфремівка–Київ–Кам'янка Бузька та Диканька–Кривий Ріг.

У середині ХХ століття природний газ українського походження транспортувався до Росії, Білорусі, Литви, Латвії, Польщі, Чехословаччини, Австрії.

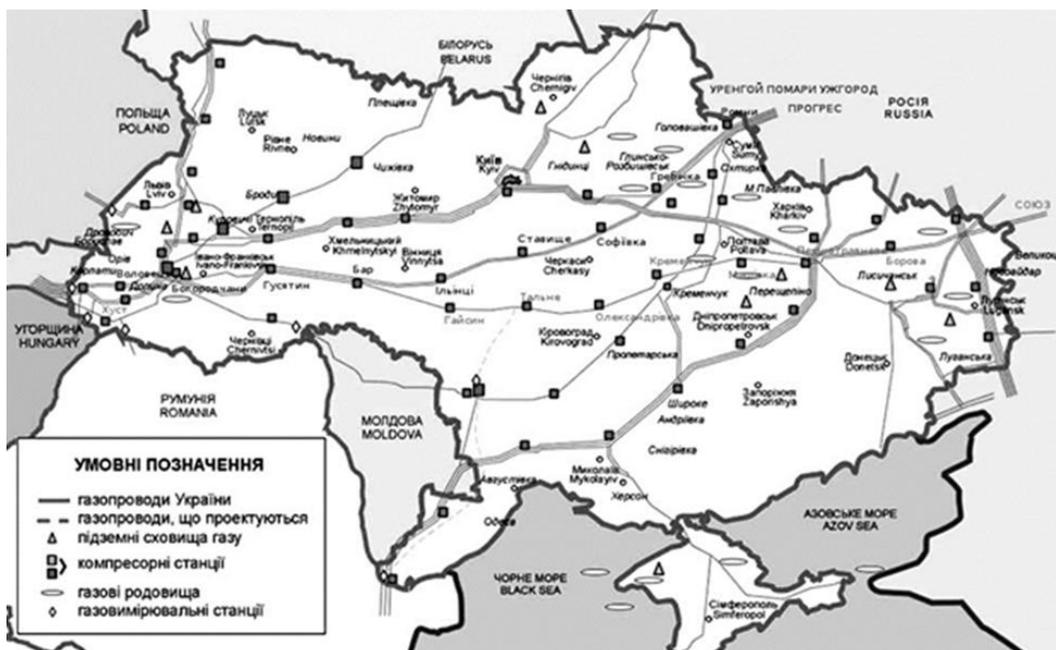


Рисунок 1 – Газотранспортна система України

У 1960 – 1980 роках відбувався потужний розвиток газотранспортної системи (ГТС). ГТС стала основним каналом транспортування природного газу в Європу з регіонів його видобутку в колишньому СРСР.

На 1950 рік довжина магістральних газопроводів в Україні становила 984 км, на 1970 рік – 10900 км. Будівництво газопроводів продовжувалось і їх довжина в Україні у 1977 році становила вже близько 100000 км.

Пізніше, менш потужно, в Україні розвивався нафтопровідний транспорт. У 1950-х роках споруджено кілька невеликих нафтопроводів: Долина–Дрогобич довжиною 60 кілометрів, Гнідинці–Прилуки довжиною 40 кілометрів тощо. У 1960–1963 роках через територію України проведено магістральний нафтопровід «Дружба» з Росії до центральної Європи двома відгалудженнями – через Ужгород до Угорщини і Чехословаччини і через Брест до Польщі і Німеччини. Його довжина на території України становить 680 кілометрів (рис. 2).



Рисунок 2 – Схема системи магістральних нафтопроводів України

Перший потужний нафтопровід на території України Гнідинці–Кременчук побудовано у другій половині 1960-х років. У 1970-х роках побудовано нафтопроводи Кременчук–Херсон довжиною 340 кілометрів, з Північного Кавказу до Лисичанська довжиною 510 кілометрів та нафтопродуктопроводи: Кременчук–Лубни–Київ і Кременчук–Черкаси.

Азербайджан. Перший в Азербайджані промисловий нафтопровід від Балаханських промислів до заводу Л. Нобеля в Чорному місті (район Баку) діаметром 76 мм і протяжністю 10 км побудований у 1878 році. Нафтопровід будувався за проектом В. Г. Шухова на замовлення «Товариства нафтового виробництва братів Нобель».

У 1907 році був побудований перший у світі нафтопровід довжиною 835 км Баку–Батумі, профінансований російським нафтовим магнатом Манташевим О. І.

Перші газопроводи місцевого значення на Кавказі з'явилися у 1880–1890 роках в районі Баку.

У 1925–1936 роках в районі Баку споруджено кілька газопроводів діаметром 300 – 400 мм невеликої довжини для транспортування супутнього нафтового газу з довколишніх нафтових родовищ.

У 1981 році побудований підводний нафтопровід від Нафтових Каменів на березі діаметром 350 мм, протяжністю 78 км.

25 жовтня 1997 року по новозбудованому нафтопроводу Баку–Новоросійськ» діаметром 721 мм, протяжністю 231 км азербайджанська нафта вперше була доставлена в порт Новоросійськ Російської Федерації (рис. 3). У грудні 1999 року перші два танкери з азербайджанською нафтою вийшли на світові ринки. З часу введення в експлуатацію і до кінця 2007 року за цим маршрутом було передано 11 млн. 34 тис. т нафти.

17 квітня 1999 року було введення в експлуатацію нафтопровід Баку–Супса з терміналом Супса, розташованим на Чорноморському узбережжі Грузії (рис. 3). Через порт Супса



почався експорт на світові ринки нафти, видобутої з родовища «Чираг» і вперше азербайджанська нафта потекла на захід. Керівниками нафтових компаній було підписано міждержавну угоду про транспортування азербайджанської нафти до Туреччини.

Рисунок 3 – Схема магістральних нафтопроводів Баку–Новоросійськ, Баку–Супса, Баку–Тбілісі–Джейхан (БТД)

У квітні 2003 року в Сангачалі почалися будівельні роботи зі спорудження найбільшого енергетичного проєкту XXI століття – основного експортного трубопроводу Баку–Тбілісі–Джейхан, довжиною в 1774 км, що простягається від Сангачальського терміналу до середземноморського порту Туреччини Джейхан (рис. 3). Нафтопровід став до ладу 25 травня 2005 року. 4 червня 2006 відбулося перше прокачування нафти, а потім нафтопровід вийшов на продуктивність в 1,2 млн. барелів на добу.

3 листопада 2008 року по нафтопроводу почалося транспортування казахстанської нафти. Починаючи з червня 2010 року по нафтопроводу здійснюється прокачування і туркменської нафти.

Протягом 2011 року по трубопроводу експортовано 32,224 млн. т нафти, в 2012 році 29,671 млн. т.



У першому півріччі 2013 року по трубопроводу було передано 17 млн. т нафти, а з терміналу Джейхан відправлено 169 танкерів.

Після введення нафтопроводу в експлуатацію 4 червня 2006 року та станом на кінець червня 2013 року в порту Джейхан було завантажено 2227 танкерів, тобто по БТД на світові ринки доставлено 229 млн. т нафти.

Рисунок 4 – Ювілейна монета Грузії 2006 року, вартістю в 3 лари, присвячена запуску нафтопроводу Баку–Тбілісі–Джейхан

З геополітичної точки зору, основна мета будівництва нафтопроводу полягала в створенні альтернативного російському шляху транспортування нафти з Азербайджану, а згодом з Казахстану і Туркменістану, на світові ринки. США і Великобританія, які

лобіювали і фінансували проєкт, обґрунтували його будівництво необхідністю диверсифікації маршрутів експорту енергоносіїв і стабілізації світового енергетичного ринку.

США. У 1863 році в Пенсільванії з'явилися перші нафтопроводи з дерев'яних труб невеликого діаметру. Порівняно з підводами та бочками, об'ємом 159 літрів, цей спосіб транспортування був зручнішим і дешевшим.

У 1825 році під Фредонією в США був побудований перший металевий трубопровід із свинцю для подачі газу споживачам. У 1891 році збудований перший великий газопровід від промислів на півночі штату Індіана до Чикаго діаметром 200 мм, довжиною 195 кілометрів.

У 1865 році в США фірмою «Стандарт ойл» був побудований перший у світі нафтопровід діаметром 50 мм і довжиною 6 км. Будівництво першого такого нафтопроводу було здійснено з метою збити високі залізничні тарифи на перевезення нафти. Сама ж ідея транспортування рідин по трубах не була новою.

У кінці 20-х – початку 30-х років ХХ ст. на газопровідному транспорті США впроваджується ряд технічних нововведень, що сприяло організації далекого транспорту газу. У 1928–1932 роках були побудовані перші магістральні газопроводи від родовища Панхендл у Чикаго та Детройт протяжністю 1570 і 1375 кілометрів відповідно.

При будівництві цих газопроводів застосовувалися труби діаметром не більшим 600 мм. Робочий тиск, переважно, не перевищував 35 – 40 кг/см², хоча труби були товстостінні. Це

пояснювалося необхідністю мати великий запас міцності через недостатню високу якість труб і зварювальних робіт. Завдяки будівництву перших далеких газопроводів і розширенню практики використання газового палива в новому газовидобувному районі – Південно-Західному центрі, газ до кінця 30-х років ХХ ст. зайняв важливе місце у паливно-енергетичному секторі США.

Надалі деякий час трубопровідний транспорт газу розвивався переважно в США. Потім став до ладу Теннессійський газопровід довжиною близько 2000 км, по якому газ із родовищ Техасу подавався в Західну Вірджинію.

Згідно з Асоціацією нафтопровідних компаній загальна довжина нафтопроводів у США складає 300000 кілометрів.

Рисунок 5 – Надземна частина трансаляскінського нафтопроводу



Російська Федерація. Трубопровідний транспорт газу в Росії почав розвиватися у 1950 році і був пов'язаний з розробкою нових родовищ і зведенням нафтопереробного заводу в Баку.

У 2000 році загальна довжина газопроводів у Росії становила 61 тис. км, а в 2008 – 63 тис. км. На кінець 2012 року протяжність магістральних трубопроводів (за даними Росстата) склала 250 тис. км, в тому числі газопроводів 175 тис. км, нафтопроводів 55 тис. км і нафтопродуктопроводів 20 тис. км.

До 2008 року об'єм транспортованої нафти і нафтопродуктів досягав 488 млн. тонн. У порівнянні з 2000 роком об'єм транспортування збільшився на 53%.

У Росії переважають трубопроводи великого діаметру (1220 і 1420 мм) і великої протяжності. Основні газопроводи Росії на 2009 рік: Саратов–Москва – перший газопровід в Росії діаметром 325 мм, довжиною 840 км (1946 р.),

Ставрополь–Москва, Кільцевий газопровід Московської області, Краснодарський край – Ростов-на-Дону–Серпухов–Санкт-Петербург, Середня Азія–Урал, Ведмеже–Надим–Тю-

мень–Уфа–Торжок, Надим–Пунга–Перм, Уренгой–Сургут–Тобольськ–Тюмень–Челябінськ, Нижня Тура–Перм–Нижній Новгород–Центр довжиною понад 1700 км (1974 р.), Дзуарікау–Цхінвалі довжиною 175 км (2009 р.), Джубга–Лазаревське–Сочі довжиною 171,6 км, включаючи морську ділянку – 159,5 км (2011 р.).

Основні газопроводи з Росії до Європи (за даними на 2009 р.): Уренгой–Помари–Ужгород – найбільша в світі система газопроводів, з'єднує газові родовища Західного Сибіру з кінцевими споживачами в Європі, довжина 4451 км (1983 р.), «Союз» – газопровід з Оренбурга через Україну в країни Східної і Західної Європи (1979 р.), «Блакитний потік» підводний довжина 1213 км (2003 р.), Ямал–Європа довжина 2000 км (2006 р.), «Північний потік» підводний довжина 1200 км.

Найбільші магістральні нафтопроводи Росії: «Дружба» – одна з головних магістралей СРСР і Росії. Розрахований на річний обсяг транзиту 66,5 млн. т. Нафтопровід проходить від Самари через Брянськ. У Мозирі нафтопровід «Дружба» ділиться на дві ділянки: південна частина магістралі проходить через Україну, Хорватію, Угорщину, Словаччину, Чехію; північна частина – через Німеччину, Латвію, Польщу, Білорусію і Литву.

«Балтійська трубопровідна система» – це система нафтопроводів, яка з'єднує місце видобутку нафти з морським портом. Потужність цієї магістралі становить 74 млн. т нафти на рік. «Балтійська трубопровідна система-2» – це система, яка пов'язує нафтопровід «Дружба» з російськими портами на Балтиці. Потужність складає 30 млн. т на рік.

«Східний нафтопровід» з'єднує місце видобутку у Східному і Західному Сибіру з ринками США і Азії. Потужність такого нафтопроводу сягає 58 млн. т на рік.

Відзначимо, що усі нафто- і газопроводи Росії, які прямують в Європейські країни, на 2025 рік, практично, не діють у зв'язку із санкціями накладеними на Росію через розв'язану нею війну проти України.

Залізничний транспорт. В давнину «горюче повітря» – природний газ з вулканічних тріщин – збирали за допомогою очеретяних трубочок у шкіряні бурдюки і на в'ючних тваринах або морських судах перевозили в країни, населення яких сповідувало зороастризм – культ вогню.

В Азербайджані нафту від місць видобутку до переробних заводів перевозили на гарбах у глиняних посудинах.

Починаючи з XVI ст. і тривалий час транспортування нафти або гасу відбувалося караванним способом на возах у дерев'яних бочонках і бурдюках, або по воді – в дубових, а пізніше – сталевих бочках. Такий спосіб транспортування був дорогий і тому вартість нафтопродуктів була дуже високою.



Перші нафтові компанії в Пенсільванії перевозили нафту в 180-літрових винних бочках. З часом, аби сировина при перевезенні не переливалася, в них почали заливати лише 159 літрів (42 американських галони). Навіть сьогодні при купівлі або продажі нафти кількість сировини вимірюють 159-літровими барелями.

Рисунок 6 – Шахтна дерев'яна рейкова дорога і вагонетка, Німеччина, XVI століття. Німецький технічний музей

У XVI столітті на шахтах Німеччини та сусідніх регіонів використовували дерев'яні рейкові дороги та вагонетки, колеса яких були обладнані ребордами, для перевезення вугілля, руди та інших корисних копалин (рис. 6). В деяких регіонах Англії дерев'яні рельсові дороги для вагонеток були відомі під час правління королівства Єлизавети I (друга половина XVI століття), у XVII столітті вони отримали широке розповсюдження в гірничо-видобувних районах Англії, а у XVIII столітті їх поступово витіснили залізні рельсові дороги.

Перша залізнична дорога вважається «Воллатонська вагонна дорога» (англ. Wollaton Wagonway). Ця залізниця довжиною приблизно в три кілометри була побудована між 1603 і 1604 роками для перевезення вугілля між населеними пунктами Стреллі (англ. Strelley) і Воллатон (англ. Wollaton) поруч із Ноттінгемом.

Після виникнення залізничного транспорту у 1825 році та з розвитком залізничних шляхів, нафтопродукти почали перевозити залізничним транспортом.

Розвиток залізниць і нафтовидобування відбувалося приблизно в один і той же час, тому залізниця стала одним з перших сучасних способів транспортування нафти. Цей спосіб транспортування став популярним завдяки порівняно високій швидкості доставки та всесезонного використання.

США. Відомо, що у США в кінці 1850-х на початку 1860-х років компанія з обробки нафти «Ендрюс і Кларк» підприємців Самуела Ендрюса і Джона Рокфеллера в Клівленді по залізниці транспортували нафту і готову продукцію з нафтопереробного заводу «Флатс».

Росія. У 1878 році в Росії, з метою задоволення стрімко зростаючого попиту на нафтопродукти, був виданий указ про створення залізничної гілки Баку–Сурахани–Сабунчі довжиною 20 км. Її будівництво закінчили 20 січня 1880 року. Вперше нафту і гас стали перевозити у спеціальних цистернах.

В Росії перші вагони-цистерни з'явилися в 1863 році, це були вагони зарубіжного виробництва. У 1872 році, їх почали будувати в дорожніх майстернях Грязе-Царицинської та Московсько-Нижегородської залізниць. Їх виникнення було пов'язано з необхідністю

транспортування від Волзьких причалів у глибину країни гасу відвантаженого з Бакинських нафтопромислів. Перші цистерни були побудовані двовісними з котлом діаметром 1360–1500 мм, довжиною від 5 метрів, об'єм котла від 8 до 10 м³.

У 1905 – 1911 роках почався процес збільшення вантажопідйомності цистерн, з 12,5 до 16,5 т (1000 пудів), що було зроблено за рахунок додаткової надбудови у нормальних цистерн.



Рисунок 7 – Двовісний вагон-цистерна в залізничному музеї, Німеччина

У 1895 році Гротен розробив тривісну цистерну, і в тому ж році на російських залізницях з'явилася перша чотиривісна цистерна системи Фокс-Арбель на спеціальних візках. У наступні роки з'явилося ще кілька типів чотиривісних цистерн вантажопідйомністю 25 – 33 т. Всі вони мали ряд переваг перед двовісними.

Під час Першої світової війни російські заводи будували 2- і 4-вісні цистерни.

В основному парк цистерн в Росії до революції складався з нормальних 750 і 1000-пудовий вагонів, які експлуатуються до кінця 50-х років XX століття.

Сьогодні перевезення нафтопродуктів залізничним транспортом здійснюється у спеціальних вагонах-цистернах, які виробляються з високоякісної листової сталі, товщиною більше 8 мм. Вантажопідйомність таких цистерн варіюється від 50 до 120 тонн, але частіше використовують цистерни на 50, 60 і 120 тонн.

Водний транспорт. Піонером у розвитку ранніх нафтових танкерів був Людвіг Нобель. Спочатку, для перевезення нафти наливом, він використовував самохідні однокорпусні баржі з танками для нафти, але зіткнувся з низкою проблем. Головним завданням було віддалення вантажів і парів нафти на достатню відстань від машинного відділення, щоб уникнути пожеж. Ще однією проблемою було розширення і стискання нафти та нафтопродуктів при зміні температури, а також забезпечення вентиляції танків.

Перший в світі успішний нафтовий танкер Нобеля «Зороастр» (Zoroaster) був збудований у 1877 році на шведській судноверфі на кошти братів Нобелів. Цей танкер він розробив у Швеції в Гетеборзі разом зі Свенном Алмквістом (Sven Almqvist) і таким чином започаткував



наливний спосіб перевезення нафти та нафтопродуктів (рис. 8). У грудні 1878 року відбулося його перше плавання з Баку до Астрахані. У жовтні 1878 року Людвіг Нобель замовив ще два танкери такого ж дизайну: «Будда» і «Норденскйольд» (Buddha and Nordenskjold).

Рисунок 8 – Зороастр – перший успішний танкер братів Нобель.

Зороастр вмщував 242 довгих тонни гасу в двох сталевих танках з'єднаних трубами. Один танк був на носі судна, машинне відділення на міделі, а інший танк на кормі. Танкер також мав набір з 21 вертикального водонепроникного відсіку для додаткової плавучості. Максимальна довжина судна дорівнювала 6 м (184 фути), ширина 8,2 м (27 футів), і осадка 2,7 м (9 футів). На відміну від інших танкерів Нобеля, «Зороастр» був побудований досить маленьким, щоб ходити від

Швеції до Каспійського моря шляхом Балтійського моря, Ладозького озера, Онезького озера, Рибінського і Маріїнського каналів і по Волзі.

Брати Нобель згодом почали адаптувати кораблі з однокорпусним дизайном, в яких корпус судна був частиною його танкерної структури. У листопаді 1880 року Нобель замовив свій перший однокорпусний танкер «Мойсей» (Moses).



Рисунок 9 – Вибух танкера

Протягом року, він замовив ще сім однокорпусних танкерів: «Мохамед» (Mohammed), «Татарин» (Tataryn), «Брама» (Bramah), «Спіноза» (Spinoza), «Сократ» (Socrates), «Дарвін» (Darwin), «Коран» (Koran), «Талмуд» (Talmud) і «Калмик» (Calmuck).

Брати Нобелі пережили одну з перших аварій танкерів. Тоді в 1881 році, танкер Норденськийольд (Nordenskjold) вибухнув у Баку під час прийому гасу. Коли корабель потрапив під порив вітру з трюму вирвало вантажні труби, після чого гас пролився на палубу і вниз, у машинне відділення, де механіки працювали при світлі гасових ліхтарів, і тоді корабель вибухнув, забравши половину екіпажу. Після аварії було удосконалено систему завантаження танкера: створено гнучку систему трубопроводів, захищено від протікання вантажні труби, які стали набагато стійкішими до розливів.

У 1883 році в конструкції нафтоналивних танкерів відбувся великий крок вперед. Працюючи в компанії Нобеля, полковник Генрі Ф. Свен (Henry F. Swan) розробив серію з трьох танкерів Нобеля. Замість одного або двох великих вантажних танків, Свен розмістив кілька танків по ширині і довжині судна. Трюми були розташовані в ряд і розділялися на секції лівого і правого бортів повздовжньою переділкою. Недоліком більш ранніх моделей було те, що вільна поверхня рідинного вантажу, внаслідок бовтання нафти з боку в бік могла привести до перевертання судна. Поділ танків судна на невеликі резервуари практично ліквідував проблему вільних поверхонь. Підхід, який був вперше використаний у Свенових танкерах «Блиск» (Blesk), «Люмен» (Lumen) і «Люкс» (Lux) є універсальним і сьогодні.

У 1903 році брати Нобель побудували два нафтові танкери які працювали на двигунах внутрішнього згоряння, на відміну від старіших, які мали парові машини. Перший дизель-електричний танкер «Вандал» був здатний перевозити 750 довгих тонн переробленої нафти, він мав три дизельні двигуни потужністю по 120 кінських сил (89 кВт). Великий за розмірами танкер «Сармат» мав чотири дизельні двигуни по 180 к.с. Перший морський дизельний танкер «Мысль», місткістю 4500 тонн, був побудований російськими конкурентами Нобелів у Коломні. У відповідь Нобелі та Емануель і Карл Хагелін побудували танкер на 4600 довгих тонн гасу, з потужністю двигунів 1200 кінських сил (890 кВт).

Побудований танкер «Глюкауф» (Gluckauf) був великим кроком вперед у проектуванні танкерів (рис. 10). Інший проєкт полковника Свена став «справжнім родоначальником всіх наступних великотоннажних танкерів». Він включав можливість вантажних клапанів приводитися в дію з палуби, основні вантажні трубопроводи, лінії пари, коффердам для додаткової безпеки, а також можливість заповнювати баластні цистерни морською водою, коли судно в баласті (без вантажу).



Рисунок 10 – «Глюкауф» перший нафтовий танкер з двигуном внутрішнього згоряння (ДВЗ)

У запущеному 17 квітня 1915 року бункеровнику USS «Maumee», з потужністю 14500 довгих тонн дедвейту, було вперше використано техніку заправки великих кораблів у морі. З початку Першої світової війни «Maumee» почав заправляти есмінці на шляху до Великої Британії.

Метод бункерування в морі швидко поширився. Одним із прикладів цьому є австралійський бункеровник HMAS «Kurumba», що надавав послуги бункерування в морі Королівського флоту Великої Британії з 1917 по 1919 рік.

Після Другої світової війни танкери значно зросли в розмірах. Цьому сприяло декілька чинників.

До 1956 року танкери розроблялися з обмеженням розмірів для проходження через Суецький канал. Після закриття каналу під час Суецької кризи 1956 року нафту почали транспортувати навколо африканського мису Доброї Надії, що створювало додаткові витрати. Судновласники зрозуміли, що більш ефективними у транспортуванні і, відповідно, в торгівлі є великі танкери. Також вплинули націоналізація нафтопереробних заводів на Близькому Сході і жорстка конкуренція серед самих судновласників. З економічних міркувань було зрозумілим, що чим більші розміри має танкер, тим дешевше він може транспортувати сиру нафту, і тим краще може задовольнити зростаючий попит на неї. У той час як типовий танкер часів Другої світової війни T2 мав довжину 162 м (532 фути) і потужність 16500 DWT, ультра-великий танкер для сирової нафти (ULCC) побудований у 1970-ті роки мав довжину більше ніж 400 м (1300 футів) і потужність 500000 DWT.

Бар'єр 100000 довгих тонн важкої водотоннажності у 1958 році перебрал танкерний магнат Сполучених Штатів Даніел К. Людвіг. Його найбільший танкер на той час «Universe Apollo» вмщував 104500 довгих тонн, що на 23% більше порівняно з попереднім рекордсменом, «Universe Leader», який також належав йому.

Найбільший у світі супертанкер «Seawise Giant» був побудований в 1979 році на Оппама верфі в Sumitomo Heavy Industries, Ltd (у 1989 році перейменований в «Happy Giant», у 1991 році – в «Jahre Viking», у 1999 році – в «Knock Nevis»). Судно довжиною 458,45 м (1504,1 футів) з осадкою 24,61 м (80,74 футів) мало 46 танків, його потужність дорівнювала 564 763 DWT.



Рисунок 11 – Один з найбільших супертанкерів «Seawise Giant» побудований в 1979 році (в 1999 році перетворений в постійно пришвартований танкер-накопичувач «Knock Nevis»)

Після резонансних аварій наприкінці ХХ століття всі сучасні танкери почали будувати з подвійною обшивкою. З 2011 року двома найбільшими у світі робочими супертанкерами є танкери ТІ класу: супертанкери ТІ Europe і ТІ Oceania. Ці нафтоналивні кораблі були побудовані у 2002 і 2003 роках, як «Геллеспонт Альгамбра» (Hellespont Alhambra) і «Геллеспонт Тара» (Hellespont Tara) для грецької Пароплавної корпорації Геллеспонт. Кожен з них має максимальну довжину 380 м (1246,7 футів), вантажопідйомність 3166353 барелів (503409900 л) і потужність понад 441500 DWT. Вони були першими ULCCs (іноді V-Плюс) з подвійним корпусом.

Сьогодні нафтоналивні танкери транспортують широкий спектр рідких вуглеводневих продуктів, починаючи від сирової нафти і до бензинів найвищої якості. Їх розміри вимірюються в дедвейт тоннах (DWT). Танкери, що транспортують сиру нафту є одними з найбільших у діапазоні від 55000 DWT Панамакси (англ. Panamax) до надвеликих танкерів перевізників сирової нафти (ULCCs) понад 440000 DWT.



Рисунок 12 – Супертанкер класу ULCC TI «Helespont Tara» (в даний час «TI Asia»), який є найбільшим морським судном у світі

Рисунок 13 – Завантаження нафти в танкер

Термін «Супертанкер» є неофіційним терміном, який використовується для опису великих танкерів. Сьогодні він застосовується по відношенню до дуже великим танкерів, що транспортують сиру нафту VLCC і ULCCs, потужністю понад 250000 DWT. Ці кораблі можуть перевозити 2 млн. барелів (320000 м^3) нафти (318000 метричних тонни). Для порівняння, загальна витрата нафтопродуктів в Іспанії та Сполученому Королівстві в 2005 році становила близько 3,4 млн. барелів ($540\,000 \text{ м}^3$) нафти в день.



Рисунок 14 – Схема плавучої установки для видобутку, зберігання і відвантаження нафти (*англ. Floating Production, Storage and Offloading (FPSO)*)

Одним з основних компонентів архітектури танкера, є конструкція корпусу або зовнішній корпус. Танкер з одинарним зовнішнім корпусом, що розділяє нафтопродукти і океан називається однокорпусним. У 2010 році Організація Об'єднаних Націй прийняла рішення відмовитися від однокорпусних танкерів. Усі нові танкери будуються з подвійним корпусом, тобто з додатковим простором між корпусом і резервуарами. Гібридні конструкції поєднують аспекти однокорпусного і конструкцій з подвійним корпусом. Всі однокорпусні танкери будуть заборонені у всьому світі до 2026 року, відповідно до Міжнародної конвенції по запобіганню забруднення з суден (МАРПОЛ) 1973 року.

На сьогодні танкери після трубопроводів є найбільш економічно ефективним способом транспортування нафти і нафтопродуктів, тому більше третини світового видобутку нафти транспортується на світові ринки за допомогою танкерів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ / REFERENCES

1. Бахметев А. Нефтепровод от Баку до Поти и Батуми. / А. Бахметев. – СПб., 1882.
2. Білецький В.С. Історія та перспективи нафтогазовидобування / В.С. Білецький, Г.І. Гайко, В.М. Орловський. – Львів: Новий Світ 2000, 2019. – 302 с.

3. Діяк І.В. Газова галузь України. Становлення, досягнення, особистості. / І.В. Діяк, З.П. Осінчук, Б.П. Савків. – К.: Світ успіху, 2009. – 320 с.
4. Діяк І.В. Газова промисловість України на зламі століть: Наукове видання. / І.В. Діяк, З.П. Осінчук. – Івано-Франківськ: Лілея-НВ, 2000. – 236.
5. Історія освоєння мінеральних ресурсів Сполучених Штатів Америки [Електронний ресурс]. URL : <http://www.wikiwand.com/uk/>
6. История развития нефтяной отрасли Азербайджана [Електронний ресурс]. URL : <https://neftegaz.ru/analysis/view/7609-Istoriya-razvitiya-neftyanoj-otrasli-Azerbaydzhana>
7. Нефтепровод Баку – Тбилиси – Джейхан [Електронний ресурс]. URL : <http://www.wikiwand.com/ru/>
8. Нафтогазова галузь України: поступ і особливості. / Р.М. Кондрат, Л.М. Середницький // Видобування нафти і газу [Електронний ресурс]. URL : <http://www.logos.biz.ua/proj/naftogaz/pdf/0031-0038.pdf>
9. Нефтяные танкера [Електронний ресурс]. URL : <http://www.seagulf.ru/tanker.php>
10. Мокршицкий Е.И. История вагонного парка железных дорог СССР. / Е.И. Мокршицкий. – Москва: Государственное транспортное железнодорожное издательство, 1946. – 205 с.
11. Плачков І.В. Энергетика: історія, сучасність і майбутнє / І.В. Плачков. – К., 2012 – 2013. – в 5-ти книгах [Електронний ресурс]. URL : <http://energetika.in.ua/ua/books/book-1/part-2/section-8/8-1>
12. Сумбатзаде А.С. Промышленность Азербайджана в XIX в. / А.С. Сумбатзаде. – Баку, 1964.
13. Транспортування нафти і газу // Нафтогазова галузь України: поступ і особистості [Електронний ресурс]. URL : <http://www.logos.biz.ua/proj/naftogaz/pdf/0039-0046.pdf>
14. 30 лет деятельности Товарищества нефтяного производства братьев Нобель 1879 – 1909. – СПб., 1910.
15. Транспортування нафти, нафтопродуктів і газу: навч. посіб. / Л. Н. Ширін, О. В. Денищенко, С. Є. Барташевський, Є. А. Коровяка, В. О. Расцветаев. – Дніпро: НТУ ДП, 2019. – 203 с.
16. Транспорт и хранение нефти и газа / П.И Тугунов., В.Ф. Новосёлов, Ф.Ф. Абузова и др. – Москва: Недра. 1975. – 248 с.
17. Трубопроводный транспорт нефти и газа. / Р.А. Алиев, В. Д. Белоусов, А.Г. Немудров и др. – Москва: Недра, 1988. – 368 с.
18. Historia polskiego przemyslu naftowego/ T.2. / Pod redakcja R. Wolwowicha. – Brzozow – Krakow, 1995. – 616 s.
19. Zeyno Baran. The Baku–Tbilisi–Ceyhan Pipeline: Implications for Turkey. The Baku–Tbilisi–Ceyhan Pipeline – Oil Window to the West / Zeyno Baran // The Central Asia-Caucasus Institute. Silk Road Studies Program, 2005. – С. 106.

ABSTRACT (IN UKRAINIAN)

***Актуальність проблеми.** Стаття присвячена історії становлення засобів транспортування нафти, природного газу і нафтопродуктів. Нафта і природний газ є сировиною для хімічної галузі та паливно-енергетичного комплексу, тому їх доставка (транспорт) має важливе значення.*

***Мета.** Простеження і введення у науковий обіг основних подій, фактів, технічних та технологічних рішень, які визначили розвиток засобів транспортування нафти, природного газу і нафтопродуктів у XVIII–XX ст.*

***Методи і апаратура.** Літературний огляд, залучення архівних матеріалів, опис засобів транспортування нафти, природного газу і нафтопродуктів.*

Результати. Простежено послідовність подій, які розкривають технологічний та технічний розвиток засобів транспортування нафти, природного газу і нафтопродуктів.

Наукова цінність розробки. Введення у науковий обіг основних подій, фактів, технічних та технологічних рішень, які визначили розвиток засобів транспортування нафти, природного газу і нафтопродуктів у XVIII – XX ст.

Практичне значення. Транспортування нафти, природного газу і нафтопродуктів проводиться з метою їх доставка споживачам у різних частинах країни та світу від районів видобування. Тому засоби їх транспортування є важливими для життя кожної держави.

Ключові слова: трубопровідний транспорт нафтопродуктів, залізничний транспорт нафтопродуктів, водний транспорт нафтопродуктів, танкер.

ABSTRACT (IN POLAND)

Pilność problemu. Artykuł poświęcony jest historii kształtowania się środków transportu ropy naftowej, gazu ziemnego i produktów naftowych. Ropa naftowa i gaz ziemny są surowcami dla przemysłu chemicznego oraz kompleksu paliwowo-energetycznego, dlatego ich dostarczanie (transport) ma ogromne znaczenie.

Bramka. Prześledzenie i wprowadzenie do obiegu naukowego najważniejszych wydarzeń, faktów, rozwiązań technicznych i technologicznych, które zadecydowały o rozwoju środków transportu ropy naftowej, gazu ziemnego i produktów naftowych w XVIII–XX wieku.

Metody i sprzęt. Przegląd literatury, wykorzystanie materiałów archiwalnych, opis środków transportu ropy naftowej, gazu ziemnego i produktów naftowych.

Wyniki. Prześledzono ciąg zdarzeń, które obrazują rozwój technologiczny i techniczny środków transportu ropy naftowej, gazu ziemnego i produktów naftowych.

Naukowa wartość rozwoju. Wprowadzenie do obiegu naukowego najważniejszych wydarzeń, faktów, rozwiązań technicznych i technologicznych, które determinowały rozwój środków transportu ropy naftowej, gazu ziemnego i produktów naftowych w XVIII-XX wieku.

Praktyczne znaczenie. Transport ropy naftowej, gazu ziemnego i produktów naftowych odbywa się w celu dostarczenia ich do odbiorców w różnych częściach kraju i na świecie z obszarów wydobywania. Dlatego środki transportu mają istotne znaczenie dla życia każdego państwa.

Słowa kluczowe: transport rurociągowy produktów naftowych, transport kolejowy produktów naftowych, transport wodny produktów naftowych, tankowiec.

ABOUT AUTHORS

В. М. Орловський канд. техн. наук, доцент Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова, e-mail: svaroh13@ukr.net

В. С. Білецький д-р техн. наук, професор Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, e-mail: biletsk@i.ua, <https://>



УДК 661.882

УДК 546.82

Леонід Шпильовий,

канд. техн. наук, ст. наук. співробітник Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ, директор ТОВ «Азов-Мінералтехніка», Україна E-mail: mineraltech.azov@gmail.com

Володимир Білецький,

доктор технічних наук, професор НТУ «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна E-mail: ukcdb@i.ua

Костянтин Шпильовий,

інж., ТОВ «Азов-Мінералтехніка», Україна E-mail: mineraltech.azov@gmail.com

ДО ІСТОРІЇ СТАНОВЛЕННЯ ТИТАНОВОЇ ГАЛУЗІ УКРАЇНИ(1954-1990 рр.)

Вступ. Титан нерідко називають «металом космічної ери», «металом майбутнього», що зумовлено значенням, якого набув цей метал для розвитку авіакосмічної техніки. На сьогодні цей досить легкий та напрочуд міцний, жаротривкий метал знайшов широке застосування в різних галузях промисловості і сферах життєдіяльності людства – в авіа-, ракето- та суднобудуванні, хімічній промисловості, енергетиці, медицині тощо. І якщо на першому етапі як пріоритетний напрямок використання титану розглядалося забезпечення потреб військово-промислового комплексу, то сьогодні сфера використання цього металу охопила найрізноманітніші сегменти цивільного життя. За міцністю титан не має суперників серед промислових металів. Навіть такий метал, як алюміній, поступився низкою позицій титану, який лише у 1,7 разів важчий за алюміній, але вшестеро міцніший. І що особливо важливо, титан зберігає свою міцність при високих температурах (до 500 °С, а при додаванні легуючих елементів – 650 °С), в той час як міцність більшості алюмінієвих сплавів різко падає вже при 300 °С [1, 2].

Титан – дуже твердий метал: він у 12 разів твердіший за алюміній, в 4 рази — за залізо та мідь. Що вище границя плинності металу, то краще деталі з нього протистоять експлуатаційним навантаженням, то довше вони зберігають свої форми та розміри. Границя плинності титану у 18 разів вища, ніж в алюмінію, і в 2,5 рази – ніж у заліза [3].

Світова аерокосмічна промисловість використовує 80 % титанових сплавів саме завдяки високому співвідношенню їх міцності до маси та корозійної стійкості. У сталеливарній індустрії титан використовується для розкиснення сталі, управління розміром зерен, стабілізації вмісту вуглецю і азоту. Сталі з підвищеним вмістом титану набувають таких властивостей, як висока міцність і корозійна стійкість [4, с.7].

Важко переоцінити роль титанового виробництва як в забезпеченні високотехнологічних галузей промисловості важливим стратегічним матеріалом, так і багатьох інших галузей промисловості. Споживання титану на душу населення сьогодні є важливим показником розвитку тієї чи іншої країни. Лише деякі, найбільш розвинуті у технічному відношенні країни, змогли створити власне виробництво металевого титану. В США воно розпочалося у

1947 році [5]; дещо пізніше – в Японії і Англії. Лише після цього в Радянському Союзі розпочалися роботи над створенням власного виробництва металевого титану [6].

Україна є однією з найбагатших за запасами титанової сировини світовою провінцією і донедавна, до початку 1990-х років, була потужним, одним з небагатьох світових виробників титанової продукції. Українська академічна і галузева наука була провідною в колишньому СРСР, та знаною у світі. Сьогодні титанове виробництво України, як і виробництво багатьох інших рідкісних металів, практично знищене. У той же час Росія, не маючи власної сировинної бази, забезпечувала виробництво з української титанової сировини і постачання на світові ринки майже 30 % титану авіапромислового призначення [7, с.4].

У результаті російської агресії Україна втратила частину виробничих потужностей титанової галузі. Ще 2014 року найбільший в країні виробник діоксиду титану – ПАТ «Кримський титан» перейшов під контроль окупаційної влади Криму³.

Виробництво діоксиду титану на ПАТ «Суміхімпром» зазнало значних руйнувань під час військових дій у 2022 році, і довгий час простоювало⁴.

Запорізький титано-магнієвий комбінат (ЗТМК) лише в тому ж, 2022 році, повернули у державну власність; на сьогодні він знаходиться у скрутному економічному стані, з технологічно і технічно застарілою виробничою базою. Комбінат здатен виробляти щонайбільше 7000 т титанової губки (близько 30 % проектної потужності) і 1000 т зливків титану методом електронно-променевого переплаву [8].

Збанкрутів у 2013 році Закарпатський завод порошкової металургії, який виробляв порошки металевого титану.

Донецький хіміко-металургійний завод (ДХМЗ) втратив виробництво лігатур для титанових сплавів на основі рідкісних металів: у 1997 році керівництво заводу сприяло передачі технології їх виробництва російському «ВСМВО-АВІСМА». На початку 2000-х років, після передачі підприємства в оренду Маріупольському металургійному комбінату ім. Ілліча, на ДХМЗ знищено виробництво йодидного титану. З лютого 2022 року зруйноване підприємство знаходиться на окупованій Росією території України.

Український уряд продав іноземному інвестору найбільшого виробника титанових концентратів – Об'єднану гірничо-хімічну компанію (ОГХК), – у складі Вільногірського гірничо-металургійного комбінату (ВГМК, Дніпропетровська область) та Іршанського гірничо-збагачувального комбінату (ІГЗК, Житомирська область), разом з родовищами стратегічно важливих ільменітових і рутилових руд. 29 травня 2025 року Антимонопольний комітет України дозволив компанії ООО "Цемін Україна", яка входить до холдингу азербайджанського інвестора Neqsol, придбати ОГХК, з четвертої спроби вона пішла з молотка за понад 3,94 млрд грн⁵

Наявний науковий потенціал практично знищеної титанової галузевої та заводської науки належить до вікової категорії 70+. Єдиний галузевий інститут – Інститут титану (м. Запоріжжя), – приватизовано шляхом продажу у 2025 році.⁶

³ Фірташ продав титановий бізнес у Криму російській компанії // Економічна правда. 31.12.2021 Джерело: <https://epravda.com.ua/news/2021/12/31/681122/>

⁴ обстріл "Суміхімпром" у березні 2022 року // Цензор.нет. 28.08.24
Джерело: https://censor.net/ua/news/3507127/general_y_rf_otrymaly_pidozru_za_organizatsiyu_obstrilu_sumyhimprom

⁵ Україна продає свою "титанову перлину" Азербайджану: АМКУ дозволив продаж ОГХК // Економічна правда. 29.05.2025 <https://epravda.com.ua/biznes/neqsol-otrimav-dozvil-na-kupivlyu-titanovoji-oghk-807335/>

⁶ Приватизація Інституту титану // Новини LIVE. 5 серпня 2025.
<https://novyny.live/industriyi/privatizatsiia-institutu-titanu-skilki-khoche-viruchiti-derzhava-272084.html>

Разом з тим, розвиток титанової галузі може бути одним з найбільш перспективних напрямів повоєнного розвитку економіки України. Це стосується виробництва не лише металевого титану, а й іншого титанового продукту – діоксиду титану. Розвиток цього напрямку – це не лише експортні перспективи України, а й передумови для розвитку підприємств-споживачів цінних продуктів в самій державі: виробників літаків, ракет та суден, машинобудування, лакофарбової, будівельної, хімічної та целюлозної промисловості, для яких повний цикл від сировини до кінцевої переробки вдома є суттєвою перевагою і рушієм розвитку. Але має бути усвідомлення, що титанову галузь промисловості в країні доведеться створювати фактично з «нуля».

З огляду на це, дослідження процесу зародження і розвитку титанової галузі промисловості України, як інтегрованої частини єдиної галузі колишнього Радянського Союзу, який відбувався, щоправда, в інших політичних і економічних умовах, аналіз минулого досвіду може бути корисним при розробці і реалізації майбутніх проєктів.

Історія становлення і розвитку титанової промисловості України в літературі радянського і пострадянського періоду не знайшла ще повного, систематизованого відображення. Проблематика титанового виробництва розглядалася до певної міри економістами, вченими спеціалізованих НДІ і працівниками галузі. Для істориків ця тема залишалась за великим рахунком «землею незнайомою» [7, с.5].

Незважаючи на те, що титан відомий понад 200 років, його й сьогодні нерідко називають «новим» або «молодим». «Новизна» полягає у відносно нетривалому періоді промислового використання металевого титану і його сплавів як конструкційних матеріалів.

Відкриття титану. Вперше у вигляді діоксиду титан відкритий англійцем Вільямом Мак Грегором у 1789 [7, с.26] році при дослідженні корнвалійського титаністого магнітного залізняку – менакеніту. (менахаліту) [7]. Цей оксид спочатку назвали «менакеном» «менаканумом».

Досліджуючи мінерал рутил у 1795 році німецький хімік Мартін Клапрот прийшов до висновку, що цей мінерал містить невідомий ще елемент, який назвав титаном; а новий оксид – «титановою землею». У 1797 році Клапрот встановив тотожність «титанової землі» і «менакену». Відтоді метал носить величне ім'я – Титан. Ця назва запозичена з давньогрецької міфології: Титани – діти богині Землі (Геї) та бога Неба (Урану)⁷.

Після цього відкриття хімічні сполуки титану були виявлені і в багатьох інших мінералах [1].

Спроби виділити металевий титан довгий час були безуспішними. Уперше металевий титан отримав Берцеліус у 1825 році, але це був дуже забруднений домішками метал [9]. До 1849 року за металевий титан сприймали металоподобний карбонітрид титану, який знаходили в шлаках доменних печей. Значного успіху вдалося досягти лише у 1887 році шведським вченим-хімікам Л.Ф. Нільсону і О. Петерсону, які отримали продукт з вмістом 95 % титану, відновлюючи тетрахлорид титану металевим натрієм [9, с. 10.]. За цим же методом – натрієстермічним відновленням тетрахлориду титану, – американський хімік Хантер у 1910 році зміг отримати декілька грамів більш чистого титану, але той містив кілька десятків відсотку домішок, які робили його практично непридатним для обробки [10, с.152].

У тому ж, 1910 році, російський вчений Д. Менделєєв, охарактеризувавши чотири відомі на той час мінерали титану – рутил, ільменіт, сфен і перовськіт, визначив метал як досить рідкісний в природі елемент, «практично малокорисний» [11, С. 18]. Та вчений помилявся. Невдовзі практичне застосування знайшли хімічні сполуки титану, зокрема діоксид титану TiO_2 . Перші ж дослідження цього матеріалу показали його надзвичайну білизну та непрозорість, що зробило його ідеальним кандидатом для використання у

⁷ "Titanium". *Encyclopædia Britannica*. 2006. <https://www.britannica.com/science/titanium>

виробництві пігментів. На сьогодні діоксид титану є основним товарним продуктом титанової галузі. Приблизно 95 % титанової сировини йде на виробництво TiO_2 [12].

Промислове виробництво діоксиду титану розпочалося на початку ХХ століття. У 1916 році компанія *Titan Co*, що знаходилася у Норвегії, почала комерційне виробництво TiO_2 [13]. Спершу його використовували як білий пігмент для фарб, завдяки його властивостям – чудовій покривній здатності і стійкості кольору.

До 1930-х років діоксид титану вже активно використовувався у багатьох галузях, включаючи виробництво паперу, пластмас і текстилю. Його популярність стрімко зростала, і TiO_2 поступово витісняв інші пігменти, такі як свинцевий білий, завдяки своїй нетоксичності та ефективності.

Після Другої світової війни виробництво і використання діоксиду титану значно розширилося. Він став основним компонентом у виробництві фарб і лаків, що використовувалися в автомобільній промисловості та будівництві. Завдяки своїм властивостям TiO_2 забезпечував високий рівень захисту поверхні від ультрафіолетового випромінювання, корозії та зносу.

У 1960-х роках діоксид титану почав використовуватися у харчовій промисловості як харчова добавка Е-171 [14]. Його використовували для надання білизни та яскравості різним продуктам, включаючи жувальні гумки, кондитерські вироби та молочні продукти.

У сучасному світі діоксид титану продовжує залишатися одним з найважливіших неорганічних матеріалів, що використовується промисловістю, універсальним продуктом із широким спектром застосування. Завдяки своїм унікальним властивостям, таким як високий рівень відбивання та хімічна інертність, діоксид титану став невід'ємним компонентом у багатьох продуктах повсякденного використання [15]. Якщо розглядати весь ринок титанової продукції, то частка діоксиду титану у ньому становить 90-95 %. У 2021 році світовий ринок діоксиду титану оцінювався у 20,9 млрд. дол. і до 2026-го має зрости до 27,9 млрд. дол. [16].

Виробництво діоксиду титану здійснюється в промисловості за двома технологіями: сульфатним або хлоридним способом.

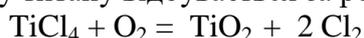
При сульфатному способі виробництва діоксид титану отримують кислотним розкладанням титанового шлаку концентрованою сірчаною кислотою. Після цього його гідролізують для отримання метатитанату титану, а потім прожарюють і подрібнюють для отримання діоксиду титану [10, с.179].

Перевагами сірчано-кислотного методу є низька ціна сировини, легкість отримання, більш проста технологія і апаратурне оформлення.

Недоліками цієї технології є його періодичність і значна тривалість процесу, великі питомі витрати сірчаної кислоти, води, утворення великих обсягів відходів і побічних продуктів, забруднення навколишнього середовища.

Хлоридний метод виробництва полягає у використанні титановмісної сировини, такої як хлорований шлак з високим вмістом титану, або штучний рутил, або природний рутил, яку хлорують для отримання тетрахлориду титану. $TiCl_4$ очищають дистиляцією, а потім окиснюють.

«Спалювання» тетрахлориду титану відбувається за реакцією [10, с.180]:



Ця реакція при 900-1000 °С протікає з достатньою швидкістю. Отриманий хлор повертають на хлорування титанової сировини.

Реакцію проводять в камері, в якій встановлена форсунка, куди подається кисень і випаровування тетрахлориду титану, попередньо нагріті до 1000-1100 °С. На виході із форсунки пара $TiCl_4$ реагує з киснем з утворенням жовто-зеленого полум'я. Потік газу виносить частинки діоксиду титану TiO_2 у пилову камеру і рукавні фільтри.

Через адсорбцію певної кількості хлору, TiO_2 необхідно нагріти або обробити паром, щоб видалити його.

Основні труднощі цього методу пов'язані з необхідністю попереднього нагрівання кисню і тетрахлориду титану.

На сьогодні виробники TiO_2 з $TiCl_4$ як джерело тепла використовують високочастотний плазмовий пальник.

Основні переваги методу спалювання тетрахлориду перед сірчаноокислотним методом [10, с.181]:

- 1) технологічна схема простіша, необхідні інвестиції приблизно у 1,5 рази нижчі;
- 2) схема замкнута (хлор утилізується), в той час як у сірчаноокислотній схемі проблематична утилізація гідролізної сірчаної кислоти;
- 3) діоксид титану більш високої чистоти, а якість (білизна) отриманого з нього пігменту вище.

Цей метод простіший, але використання хлору та його сполук в умовах хлорування при температурі 1000 °С або вище вимагає прийняття заходів по захисту технологічного обладнання від корозії.

Солі титану вже знаходили застосування в промисловості, але металевий титан, придатний для практичного використання, отримали лише у 1923 році нідерландські вчені Антон Едуард ван Аркель і Ян Хендрік де Бур. Розроблений ними спосіб виробництва полягав у термічній дисоціації газоподібного йодиду TiI_4 на нагрітій до високої температури (1300-1500 °С) поверхні (розжареному дроті з металевого титану) [17]. Йодидному титану високої чистоти притаманні унікальні властивості: висока пластичність, корозійна стійкість, жаротривкість, висока міцність.

Але йодидний метод виробництва титану виявився малопродатним для широкого використання у промисловості через низьку продуктивність процесу і високу собівартість готової продукції. Сьогодні цей метод використовують у промисловості лише за необхідності отримати титан найвищої чистоти.

Перший технологічний процес за допомогою якого почали виготовляти металевий титан у промисловому масштабі, був розроблений німецьким хіміком В. Кроллем у 1938 році. Титанова губка (пористі грудки металу без певної форми) утворювалася шляхом відновлення тетрахлориду титану розтопленим магнієм [4, с.5-9].

Ще до Другої світової війни Кролль намагався зацікавити своїм винаходом американський бізнес. Але на той час інтересу до титану у американців не було. З початком війни Кролль емігрував до США, де у 1940 р. отримав патент № 2205854 на метод виробництва титану і його сплавів [18].

У 1946 році технологія магнієтермічного відновлення тетрахлориду титану була випробувана в промислових умовах у США.

У 1948 р. титан у промисловому масштабі вперше в світі почала виробляти хімічна корпорація DuPont de Nemours, Inc [19]. Цей спосіб і сьогодні залишається основою промислового виробництва титанової губки.

За розповсюдженістю титан займає серед металів четверте місце (після алюмінію, заліза і магнію). Він складає 0,61 % земної кори, тобто його втричі більше, ніж міді, цинку, нікелю, ванадію, хрому і марганцю разом взятих [11, с. 15]. Титан при нагріванні активно взаємодіє з газами, тому у вільному вигляді в природі не зустрічається. Відомо більше 200 мінералів, в складі яких титан є одним з компонентів, але промислове значення мають лише п'ять з них: ільменіт або титанистий залізняк $FeO \cdot TiO_2$, рутил, перовськіт, лопарит, титаніт або сфен (33,7-40,8 %) [20, с.37]. Найбільше практичне значення мають ільменіт і рутил.

Основу мінерально-сировинної бази титану складають родовища трьох геолого-промислових типів: сучасні і древні річкові і прибережно-морські ільменітові, рутилові і комплексні ільменіт-рутил-цирконієві розсипи; корінні родовища ільменіт-магнетитових і ільменіт-титаномангнетитових руд в гранітних породах; анатаз-перовськіт-апатитові руди в корі вивітрювання гірських порід, які складаються більш ніж на 50 % з карбонатів.

Розвідані світові запаси титанової сировини на 2023 рік оцінювалися у 650 млн. т ільменіту і 49 млн. т рутилу. Світові ресурси анатазу, ільменіту і рутилу складають більше 2 млрд. т; на частку ільменіту припадає близько 90 % [21].

Основні етапи виробничого циклу перетворення титанвмісної сировини у готову продукцію за методом магнієтермічного відновлення тетрахлориду титану в загальних рисах полягають в наступному [20, 22].

Руда надходить на збагачувальну фабрику і послідовно проходить стадії подрібнення, просіювання, знепилювання, грохочення, збагачення в сепараторах гравітаційного, електростатичного і магнітного розділення. Потім ільменітовий концентрат надходить на титано-магнієві комбінати, де його піддають відновлювальній плавці в електричних дугових печах. Отриманий титановий шлак дробиться, подрібнюється, висушується і хлорується. Очищений тетрахлорид титану термічно відновлюється розтопленим магнієм в сталевих ретортах, в результаті чого утворюється губчатий титан. Останній подрібнюється і у вигляді фракцій різної крупності надходить на спеціалізовані підприємства з виробництва титанових виробів. Титанова губка є основним компонентом для виплавки зливків та подальшої їх переробки в листи, профілі, труби, та інший прокат.

Більшу частину титану, отриманого у вигляді губки або порошку, перетворюють у компактні заготовки методом дугової вакуумної плавки. Це основний спосіб отримання зливків титану. Вакуум печі запобігає окисненню титану і сприяє очищенню його від домішок. Методом плавки отримують заготовки титану масою від 3 до 10 т [10].

Витратні електроди пресують на гідростатичному пресі з подрібненої титанової губки (з розмірами шматків 5-30 мм) під тиском 0,2-0,4 МПа. Циліндричні брикети з'єднують в електрод потрібної довжини контактним торцевим зварюванням в процесі спікання, для чого через них пропускають електричний струм у камері дугової печі. Брикети зварюють і поза межами печі аргоно-дуговим способом.

При дуговій плавці в розплавленому стані знаходиться невелика кількість металу, тому складно забезпечити однорідність розподілу легуючих добавок в об'ємі зливка. Для забезпечення однорідності металу та усунення дефектів, проводять повторну плавку, використовуючи отриманий при першому перепаві зливка як витратний електрод. Після цього чистота титану складає 99,6 – 99,7 %.

Після другого перепаву зливки використовують для обробки тиском (кування, штампування, вальцювання). Плавку ведуть на постійному струмі, дотримуючись полярності: електрод – катод, розплав – анод. Перевага постійного струму полягає в стабільності дуги. До того ж, у цьому випадку під впливом електронного бомбардування на аноді виділяється 2/3 витратної енергії дуги, що сприяє збільшенню об'єму рідкого металу у кристалізаторі і утворенню більш однорідного зливка [10].

Іншим методом отримання зливків, який використовується і на вітчизняних підприємствах, є електронно-променева плавка.

Для отримання заготовок і виробів із титану, а також сплавів на його основі використовується в промисловості також метод порошкової металургії. Порошки отримують подрібненням титанової губки, відновленням діоксиду титану гідридом кальцію, а також електролітичним рафінуванням титанового брухту [23, 24].

Невеликі заготовки з порошку титану або його гідриду пресують в сталевих прес-формах під тиском 350-800 МПа. Заготовки масою 50-100 кг і більше пресують ізостатичним пресуванням. Спікання виконують у вакуумі $1,3 \times 10^{-2}$ – $1,3 \times 10^{-3}$ Па і температурі 1200-1400 °С.

Кінцева пористість виробів, спечених із гідрату титану, приблизно 2 % (при лінійній усадці 12-14 %). При роботі з більш грубозернистими порошками, отриманими подрібненням губки, лінійна усадка складає лише 4-5 %. Для отримання щільного металу необхідна проміжна ковка (обтиск) заготовки і повторне спікання. Великі заготовки масою 50-60 кг спікають у вакуумних індукційних печах [25, с. 155].

Механічні властивості титану, отриманого методом порошкової металургії, не відрізняються від властивостей титану, виплавленого в дугових печах. Методом порошкової металургії також можна отримувати сплави титану, пресуючи заготовки із суміші порошоків титану і легуючого елементу, з наступним спіканням заготовок у вакуумі [10].

Для підвищення жаростійкості, покращення механічних і корозійних властивостей в титан вводять легуючі добавки деяких металів – Al, V, Mo, Cr, Ni, Mn, Fe. Найчастіше такі добавки вводять у вигляді комплексних лігатур, які містять у своєму складі кілька металів. Легуючу добавку інколи змішують з губкою, яка надходить на пресування витратного електроду [26].

Створення в Радянському Союзі промислової технології виробництва металевого титану, його сплавів та титанових виробів розпочалося з досліджень, започаткованих в інституті *Діпрідмет* у 1947 році за ініціативою М.П. Сажина [27].

На першому етапі (1947-1949 рр.) до систематичних досліджень різних методів отримання металевого титану з його сполук методами металотермічного відновлення підключився Всесоюзний інститут авіаційних матеріалів (ВІАМ); пізніше – ще низка інших науково-дослідних установ: Центральний науково-дослідний інститут чорної металургії ім. І.П. Бардіна (ЦНДІЧормет), Інститут металургії ім. А.А. Байкова АН СРСР [28, с.38; 29, с.8].

Необхідною передумовою освоєння промислового виробництва виробів із титану і його сплавів була розробка відповідних технологічних процесів і сплавів з притаманними їм різноманітними властивостями.

Зупинимося на цій проблемі детальніше. Головну роль у розвитку цього напрямку відігравали великі науково-дослідні центри: *Діпрідмет*, *ВІАМ*, *ІМЕТ*, *ЦНДІЧормет*, та інші. Дослідженнями керувала Комісія Академії наук СРСР з координації науково-дослідних робіт з проблем титану [30, с.167-168]. Питання про вибір оптимального методу промислового виробництва титану з вітчизняних руд було базисним вже наприкінці 1940-х років. Твердження, що для СРСР кращим варіантом технології є відновлення тетрахлориду титану металевим магнієм (магнієтермічний метод), вважалося досить неоднозначним. Опоненти, серед яких знаходився відомий металург академік І.П. Бардін, стверджували, що простіше і дешевше буде отримання порошкового титану відновленням оксиду титану металевим кальцієм або гідридом кальцію (кальцієгідридний метод) [28, с.75]. Гостра і тривала дискусія дозволила визначитися з найбільш раціональним, прийнятним для організації масового виробництва в СРСР – магнієтермічним методом відновлення тетрахлориду титану, розробленим В. Кроллем.

У роботі [7, с.41] рішення про використання магнієтермічної технології отримання губчатого титану пояснюється кількома аргументами. По-перше, в країні було кілька діючих магнієвих заводів; по-друге, запаси руд магнію в країні були значними. По-третє, реконструкція діючих потужностей була менш витратною, ніж нове будівництво. Нарешті, суттєвим був вигравш в часі.

Ці аргументи не виглядають переконливими з огляду на те, що запаси натрієвої сировини в країні для виробництва металевого натрію і впровадження технології натрієтермічного відновлення титану були значно більшими. Сумнівним також є твердження про менш витратну реконструкцію діючих потужностей. Адже діючих потужностей з виробництва титану в країні не існувало, і мова могла йти лише про створення нового виробництва. Будівельникам добре відомо, що нове будівництво нерідко є менш витратним, ніж реконструкція діючого виробництва. На нашу думку, єдиною причиною прийняття рішення про запозичення американської технології виробництва титану було те, що вона була випробувана і освоєна світовою промисловістю, детально описана в технічній літературі в доступній для відтворення радянськими інженерами формі. До того ж, на той час в країні вже був певний досвід освоєння аналогічної технології цирконієвого виробництва.

До 1952 року галузева наука остаточно визначилася з технологією отримання металевого титану хлоруванням титанових шлаків з бідних ільменітових концентратів [22].

У 1954 р. на дослідному заводі у Подольську освоєно напівпромислове виготовлення губки металевого титану, та отримані перші дослідні зразки титанових зливків [22, с.11].

У цьому ж році, 9 березня, вийшла постанова Ради Міністрів СРСР № 407-177 «Про заходи по реалізації виробництва титану». Разом з тим складність і тривалість технологічного процесу зумовлювали диференційований підхід до побудови структури управління титановою підгалуззю.

Спочатку роботами по створенню титанової промисловості країни опікувалося Міністерство кольорової металургії (Мінкольормет) [31, С. 235].

Організація робіт по створенню нової підгалузі промисловості, та координація науково-дослідних робіт з проблем титану були покладені на Головне управління титанової, магнієвої і рідкіснометалевої промисловості (Головвідмет), реорганізоване з Головного управління промисловості рідкісних металів Міністерства кольорової металургії. У 1956 році з нього виділили Головне управління титаномагнієвої промисловості («Головтитан»), яке координувало всі роботи з розвитку нової галузі. Воно проіснувало до 1957 року. З цього часу пройшов розподіл функцій між Мінкольорметом і основним споживачем металевого титану – Міністерством авіаційної промисловості (МАП). Першому доручили керівництво видобутком і переробкою руд, та виробництвом титанової губки. До компетенції 8-го Головного металургійного управління МАП СРСР входило отримання зливків з титану і його сплавів, їх подальша переробка і постачання виробів на авіаційні заводи [32].

Титанова промисловість СРСР створювалася як єдиний комплекс, що включав видобування і збагачення руд, переробку титанових концентратів на шлак, виробництво губки, отримання зливків і напівфабрикатів.

Титан став розглядатися не лише як легуючий компонент або сировина для лакофарбової промисловості, а як унікальний за властивостями метал, що підштовхнуло до пошуку титанових руд і більш ретельного дослідження вже відкритих на той час покладів.

Для сировинної бази титанової промисловості СРСР характерна наявність досить великих запасів руд і різноманітних типів корінних і розсипних родовищ. І якщо перші при експлуатації потребували застосування підривних робіт, то другі, які знаходились, як правило, серед пухких порід – річних та прибережно-морських відкладень, – могли розроблятися без підривних робіт і з меншими витратами.

На першому етапі (1930 – середина 1950-х років) переважало використання родовищ титан-магнетитових і перовськітових корінних руд. Початком промислового видобування ільменіт – титано-магнетитів в СРСР була розробка Кусинсько-Копанського габрового комплексу на Південному Уралі у 1930-ті роки. До початку 1960-х років в Росії видобування титанових руд здійснювалося лише там, випускаючи ільменітовий концентрат на єдиній в СРСР збагачувальній фабриці. Обсяги виробництва були незначними. До середини 1960-х років родовище було відпрацьоване [33, с.6].

З 1951 року розроблялося Ловозерське лопаритове родовище в Мурманській області для отримання танталу, ніобію і титану [34, с.8].

З середини 1950-х років планувалося розробляти родовища в районах Сибіру і Далекого Сходу, де створити велику сировинну базу титанової промисловості. Та у 1960-і роки від цієї ідеї відмовилися, у зв'язку з відкриттям великих родовищ ільменіту в Україні [33, с.6].

Надалі структура сировинної бази СРСР різко змінилася, що було пов'язано з початком широкої розробки розсипних родовищ України – лейкоксенових пісковиків, комплексних та ільменітових розсипів.

Розсипи ільменіту на Волині, в Житомирській області були виявлені ще у 1924-1935 рр. [35; 36].

До середини 1950-х років геологи знайшли і вивчили аналогічні родовища в басейні українських річок Ірші і Лемни [37, с.31]; у 1955 р. – Самотканське (пізніше – Малишівське) розсипне циркон-титанове родовище в Середньому Придніпров'ї [38].

Завдяки своїй доступності та комплексному характеру складу руд саме ці родовища стали основним джерелом сировини для титанової промисловості СРСР.

Розсипи комплексного складу за сумою корисних важких кольорових мінералів (ільменіту, рутилу, циркону, дистену, ставроліту та інших) у більшості випадків виявилися більш багатими, аніж аналогічні закордонні.

Лише в Україні на базі великих родовищ – Іршанського і Самотканського (Малишівського), – вперше розпочато виробництво ільменітових і рутилових концентратів у масштабах, здатних задовольнити потреби виробників металевого титану. Це було зумовлено низкою факторів: легкість видобування і переробки при достатньо високому вмісті діоксиду титану (більше 53 %), наявністю розвиненої транспортної інфраструктури і кадрової бази. Отримання ільменітових концентратів Іршанським ГЗК розпочалось у 1956 році [38, С. 18].

Ще у 1924 році професором Бельським С. В. вперше виявлено на Волині, біля сіл Гацьківка і Добринь, наявність ільменіту в промислових концентраціях. У 1930-1932 р.р. під керівництвом Осколкова В.А. підраховані запаси титану, і в долині р. Ірша поблизу ст. Нова Борова намита пробна партія ільменітового концентрату, з якого отримали перший пігментний діоксид титану [39]. У 1935 році Волинська геологорозвідувальна партія Українського геологічного управління продовжила пошуки титану.

У 1950 році експедиція тресту «Союзспецрозвідка» встановила промислові концентрації ільменіту в долині р. Ірша. В 1951 р. ці роботи продовжила Волинська ГРП Західно-Української експедиції тресту «Союзспецрозвідка». У 1954 році підраховані і затверджені ДКЗ СРСР запаси титану Іршанського розсипу.

У 1957 році затверджені запаси кори вивітрювання Стремигородського, а в 1959 р. – Лемненського і Межирічного ільменітових родовищ.

На базі розвіданих запасів Іршанського розсипу у 1954 р. організовано Іршанське розвідувально-експлуатаційне підприємство, яке в тому ж році було підпорядковане Головному управлінню титаномагнієвої і рідкіснометалевої промисловості, а в 1956 р. – передано до складу об'єднання «Головтитан».

У 1954-1955 рр. збудована дослідна збагачувальна фабрика, дослідний кар'єр, невелика драга, фабрика для доводки чорнового концентрату. У лютому 1956 р. на дослідній фабриці отримали ільменітовий концентрат.

У 1958 році на родовищі ввели в експлуатацію драгу № 1, а в 1960 році – драгу № 2 та доводочну фабрику. Промислове видобування ільменітового концентрату здійснювалося за допомогою цих двох електричних драг (місткість по 210 л) з подальшим збагаченням чорнових концентратів на доводочній фабриці [40]. У 1961 р. підприємство переіменоване в Іршанський ГЗК (Київського раднагоспу).

У 1955 році геологи відкрили Самотканське (Малишівське) розсипне родовище ільменіт-рутил-цирконових пісків у Дніпропетровській області, яке стало основним джерелом ільменіту і єдиним постачальником рутилу в країні. Розсип складено глинисто-кварцевими пісками, які містять звичайний для прибережно-морських пісків комплекс рудних мінералів: циркон, рутил, ільменіт, дистен, силіманіт, ставроліт та інші. Рудоносні піски залягають під потужною товщею перекриваючих порід на глибині 25-40 м [41].

У 1956 р. – розроблено проєкт Верхньодніпровського гірничо-металургійного комбінату (зараз – Вільногірський ГМК) [42].

У 1961 р. стала до ладу перша черга кар'єру; в грудні 1961 р. введена в дію збагачувальна фабрика [43].

Піски родовища видобуваються у відкритих кар'єрах екскаваторами. Системою гідротранспорту піски транспортуються на збагачувальну фабрику повного циклу переробки. Збагачувальна фабрика Вільногірського ГМК має дільницю дезінтеграції і знешламлювання, дільницю гравітаційних методів збагачення, та сушильно-доводочну дільницю з використанням електричних і магнітних методів збагачення [41].

Рудні піски є щільними утвореннями, що важко розмиваються: вони містять до 20-35 % глини (в середньому 19 %), яка скріплює пісок і рудні мінерали. Схема первинного збагачення включає двостадійну дезінтеграцію. Потім в спеціальних апаратах – гідроциклонах і струменевих зумпфах, – відбувається розділення пульпи розмитих піщано-глинистих утворень на піщану, зернисту масу і глинисті шлами з розміром частинок $-0,044$ мм.

Відмиті від глини піски піддають грохоченню для відокремлення пісків класу $+2$ мм. Зерниста піщова маса $-2...+0,044$ мм, яка складається із зерен кварцу та рудних мінералів, піддається гравітаційному збагаченню на багатоярусних конусних сепараторах. Ці апарати великої одиничної потужності були створені спеціально для збагачення похованих пісків прибережно-морського розсипу. Головна їх перевага полягає в тому, що при своїй компактності мають велику продуктивність, зручні в обслуговуванні і ремонті, низькі витрати на транспортування пісків і продуктів їх збагачення. В цих апаратах відбувається відділення кварцу від важких мінералів. У результаті отримують чисті кварцові піски, які можуть використовуватися в багатьох галузях промисловості, та колективний концентрат важких мінералів.

Колективний концентрат зневоднюється, сушиться і підігрітим подається на доводочну дільницю для розділення на селективні концентрати. Для виділення селективних концентратів використовують електричні і магнітні методи збагачення. При цьому, враховуючи високі вимоги до якості концентратів і ступеня їх вилучення, в технологічній схемі доводки застосовують кілька стадій електричної і магнітної сепарації [44].

Першою операцією доводки на Вільногірському ГМК було розділення колективного концентрату в електрокоронних сепараторах ЕКС-2250 на провідники (ільменіт, рутил, хроміт) та непровідники (циркон, ставроліт, дистен-силіманіт, монацит, турмалін). Друга операція – отримання із провідників стандартного ільменітового концентрату на електромагнітних сепараторах 2ВК-5в, та нестандартного рутилового концентрату, який доводиться до кондицій на електрокоронних сепараторах ЕКС-1250. Третя операція – це виробництво стандартних цирконового, ставролітового і дистен-силіманітового концентратів розділенням непровідників на електромагнітних сепараторах МС-2 на ставролітовий продукт, який далі доводять до кондиції на електрокоронних сепараторах ЕКС 1250, і циркон-дистен-силіманітовий продукт з незначними домішками кварцу [41].

Останній продукт розділяють на концентраційних столах. У результаті останньої операції отримують цирконовий і дистен-силіманітовий концентрати, та відвальний кварц. Обидва чорнових концентрати піддають електрокоронній, електромагнітній, трибоелектричній сепараціям з отриманням стандартних концентратів.

При збагаченні пісків, окрім цирконового, отримують ільменітовий концентрат з вмістом діоксиду титану не менше 63 %, рутиловий (94 % TiO_2) і концентрати алюмосилікатів (дистен-силіманіт і ставроліт) [41].

З 1962 року комбінат безперервно збільшував виробничі потужності з видобування та переробки продуктивних пісків. У 1968 році проведена реконструкція збагачувальної фабрики – потужність її зросла вдвічі [29, с. 8-9; 43].

Забезпечення галузі титановими рудами – лише перша, сировинна ланка технологічного ланцюжка. Друга – це освоєння виробництва губчатого титану і постачання його виробникам продукції з титанових сплавів. Важливою і необхідною умовою розвитку титанової промисловості була розробка методів отримання металевого титану і напівфабрикатів з нього. Все це в сукупності складає науково-виробничу базу галузі.

Головною ланкою в забезпеченні обробних заводів первинним металевим титаном мали стати титаномагнієві комбінати. Для розгортання промислового виробництва титанової губки у відповідності з директивними вказівками з розвитку галузі в короткі терміни необхідно було перепрофілювати магнієві заводи, створити там титанові виробництва.

Планувалося створити титанові виробництва на магнієвих заводах: Дніпровському (ДМЗ, пізніше – Запорізький титаномагнієвий комбінат (ЗТМК), Березняківському (БМЗ) і

Усть-Кам'яногірському титаномагнієвому комбінаті (УКТМК). Будівництво на перших двох підприємствах здійснювалося практично одночасно; кожне з них намагалося першим отримати титанову губку. На Березняківському комбінаті виробництво мали освоїти у 1955 році.

Та першу губку в промислових масштабах отримали все ж на запорізькому комбінаті. Запорізький ТМК став першим в СРСР постачальником титанової губки. Її промислове виробництво тут розпочалося 29 червня 1956 року [45]. БТМК отримав першу продукцію лише у лютому 1960 року: давалася взнаки більш низька кваліфікація персоналу уральського підприємства [46].

Надалі ЗТМК, БТМК та УКТМК стали трьома центрами з виробництва первинного металевого титану, діяльність яких вивела СРСР на одну з перших позицій у світі [47; 6].

За першим проєктом потужність ЗТМК складала 5 тис.т, за кінцевим – 20 тис.т губчатого титану на рік [48].

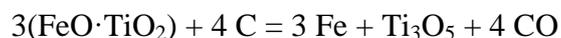
Технологія виробництва металевого титану на ЗТМК включала наступні операції:

- виробництво титанового шлаку;
- виробництво тетрахлориду титану;
- відновлення тетрахлориду титану магнієм;
- вакуумна сепарація реакційної маси.

Сировинною базою підприємства стали Іршанське і Малишівське родовища [49, с.8], титаномагнетитові руди яких містили 40 – 45 % TiO_2 , 30 % FeO , 20 % Fe_2O_3 і 5 – 7 % пустої породи.

Подальше пірометалургійне збагачення ільменітового концентрату здійснювалося в процесі виробництва титанового шлаку з метою відділення оксидів заліза від оксиду титану і отримання продукту з високим вмістом TiO_2 .

Для цього ільменітовий концентрат плавлять у суміші з деревним вугіллям і антрацитом в дугових електропечах потужністю 5 мВА, де оксиди заліза і частина титану відновлювалися за реакцією [10]:



Відновлене залізо науглецьовується, утворюючи чавун, який збирався на дні ванни печі, відділяючись від шлаку внаслідок різниці їх густини. Чавун і шлак розливали окремо у виливниці. Отриманий шлак містив 80 – 90 % TiO_2 .

Для отримання металевого титану використовували тетрахлорид титану, вироблений хлоруванням титанового шлаку. Для цього титановий шлак подрібнювали, змішували з вугіллям і кам'яновугільним пеком (так як процес хлорування може успішно протікати лише в присутності відновника), і брикетували при нагріванні до 800 °С без доступу повітря. Отримані брикети хлорували в спеціальних печах – хлораторах. У нижній частині печі знаходиться вугільна насадка, яка нагрівається при пропусканні через неї електричного струму. В піч подають брикети титанового шлаку, а через фурми – хлор.

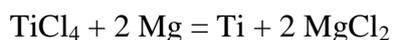
При температурі 800 – 1250 °С в присутності вуглецю утворюється тетрахлорид титану за реакцією [10]:



Як побічні продукти утворюються також хлориди інших металів ($FeCl_2$, $MnCl_2$, $CrCl_3$, $CaCl_2$).

Завдяки різним температур кипіння утворених хлоридів, тетрахлорид титану відділявся і очищався від інших хлоридів методом ректифікації в спеціальних установках.

Відновлення здійснювалося в спеціальних реакторах при температурі 950 – 1000 °С [10]. В реактор завантажували зливковий магній і після відкачування повітря та заповнення порожнини реактора аргоном в середину нього подавали пару тетрахлориду титану. Процес відновлення титану протікає за реакцією:



Металевий титан осідає на внутрішніх стінках, утворюючи губчасту масу, а хлористий магній у вигляді розплаву випускали через лютку реактора. В результаті відновлення утворюється реакційна маса, яка являє собою губку титану, просякнуту магнієм і хлористим магнієм, вміст яких досягає 35 – 40 %.

Для відділення титанової губки від магнію і хлористого магнію проводили вакуумну сепарацію реакційної маси. Процес відділення полягає в тому, що реакційну масу нагрівають до 900 – 950 °С в герметичному пристрої електронагрівальної печі, у якому створюється вакуум. При цьому частина хлористого магнію вилучається у рідкому стані, а решта хлористого магнію і магній випаровуються. Титанова губка після очистки направлялася споживачам, які виплавляють з неї зливки.

Після пуску другої черги у 1959 році підприємство більш, ніж у чотири рази, перекирило проектну потужність [50].

Таким чином, наведені факти свідчать про те, що комплекс робіт, пов'язаний з освоєнням рудної бази, початком виробництва губчатого титану, розробкою технології отримання титанових зливок і напівфабрикатів створили умови для промислового виробництва. Початок промислового випуску титанових сплавів і виробів з них знайшов відображення у постанові РМ СРСР № 857–469 сс від 21 червня 1956 р. «Про збільшення виробництва жаротривких сплавів, якісних легованих і низьколегованих сталей, феросплавів, легуючих кольорових і рідкісних металів, а також титану і магнію у 1957–1960 рр.». Постанова поставила крапку в суперечці між Мінкольтмет і Мінавіапромом про розмежування функцій по виробництву і переробці титану, і визначила рубежі розвитку галузі до 1960 р. [51]. Цією постановою виплавка зливок і виготовлення напівфабрикатів цілковито передавалися до відання Мінавіапрому СРСР [7, с.53]. Україні, тим самим, відводилася роль постачальника сировини.



Світлина 1. Титанова губка

Таким чином, комплекс досліджень у сфері промислового виробництва металевого титану, який був розпочатий в СРСР наприкінці 1940-х рр., отримав додатковий імпульс до середини 1950-х рр. Роботи велись в широкому діапазоні: від створення мінерально-сировинної бази галузі до вивчення сфер використання виробів з нового металу.

Реформування системи управління, яке розпочалося у 1957 році, передбачало відмову від галузевої системи управління через міністерства і перехід до територіальної системи управління, до відродження територіальних Рад народного господарства. 10 травня 1957 року Мінкольтмет ліквідували, а потім, 14 грудня 1957 р. – Мінавіапром. На базі першого утворили Державний комітет Ради Міністрів СРСР з чорної і кольорової металургії; на базі другого – Державний комітет Ради Міністрів СРСР з авіаційної техніки (ДКАТ РМ СРСР). Замість Головного металургійного управління у складі комітету було організоване Управління спеціальної металургії і авіаційних матеріалів, яке керувало галуззю лише номінально. Всі металургійні заводи в кількох регіонах виявилися у підпорядкуванні різних раднаргоспів. У розпорядженні Управління залишався єдиний важіль впливу на підприємства – планування завантаження обладнання наряд-замовленнями [52, с. 60].

До цього часу виробництво спеціальних конструкційних матеріалів (прокат титану, алюмінію, магнію, тугоплавких металів) перетворилося в самостійну підгалузь авіаційної промисловості.

У березні 1963 року ДКАТ РМ СРСР перетворили в Державний комітет з авіаційної техніки ВРНГ СРСР [53]; Держкомітет з чорної і кольорової металургії перейшов до відання Держплану СРСР.

На основі дослідження джерел можна прийти до висновку, що до 1961 року в Україні була створена сировинна база титанової промисловості всього Радянського Союзу. Додатково ставилось завдання раціонального використання титанової сировини з супутнім отриманням ванадію, ніобію, скандію, цирконію та інших металів [37, с. 59.]. Складалася ситуація, в результаті якої виробництво металевого титану в СРСР було практично повністю орієнтовано на споживання українських руд, в той час як на титаномагнетитових родовищах інших регіонів видобували супутні компоненти.

На початку 1960-х рр. була створена база для організації масштабного виробництва титанової губки: до діючих ЗТМК і БТМК невдовзі мав приєднатися УКТМК. Характерною рисою даного етапу – (1954 р. – початок 1960-х рр.), – був перехід від дослідно-експериментального і дослідно-промислового до промислового виробництва титану.

Прийнятий в СРСР курс на створення титанової промисловості включав також роботи з організації комплексу наукових установ, які досліджували технології виробництва титану і виготовлення виробів на всіх переділах.

У 1956 році у Запоріжжі була створена головна установа для розробки і вдосконалення способів виробництва титану і магнію в СРСР, а також проектуванням титаномагнієвих підприємств – Український науково-дослідний і проектний інститут титану [54, с.39]. Його спеціалісти спроектували обладнання для отримання губчатого титану (рудотермічні печі, високоефективні хлоратори), розробили нові способи очистки тетрахлориду титану, технологію відновлення і вакуумної сепарації в нових напівсуміщених апаратах і т.д. [55].

Важливі наукові дослідження проводились також безпосередньо на металургійних підприємствах. Таким чином, у другій половині 1950-х – початку 1960-х рр. в Радянському Союзі було освоєно промислове виробництво губчатого титану, зливків і напівфабрикатів на його основі. Вже з самого початку практика показала не лише високий попит на цю продукцію, але й великі перспективи використання. В СРСР був сформований конгломерат титанових підприємств, а Міністерство авіаційної промисловості призначене відповідальним за організацію і розвиток виробництва титанових виробів [7, с.66].

Як вважає Єжов О. [7], на початку 1960-х років завершився перший етап становлення титанової промисловості колишнього СРСР. З середини 1960-х років розпочався другий етап – нарощування обсягів промислового виробництва та створення масштабного виробництва, який тривав до початку 1990-х років, і завершився з розпадом Радянського Союзу.

З ростом потреби в титані розширювалася і модернізувалася виробнича база сировинних підприємств.

Так, на Іршанському ГЗК у 1966 р. здали в експлуатацію кар'єр № 1 для розробки родовищ терасової частини розсипу. У 1970 р. став до ладу Лемненський рудник із закінченим процесом видобування і збагачення; у 1971 р. – кар'єр № 2, куди перенесли драги та крокуючі екскаватори. На балансовому обліку ГЗК знаходилося 7 родовищ, у тому числі Стремигородське з комплексними апатит-ільменітовими каолінами і корінними рудами. В розробці знаходяться три – Лемненське (розсип III), Верхньо-Іршанське (Гацьківська ділянка), Іршанське (Шершнівська ділянка), запаси в яких складають 12 % від загальних на родовищі [33; 56].

Розширив виробництво концентратів і ВДГМК. У 1968 р. завершена реконструкція збагачувальної фабрики – потужність її зросла вдвічі. У 1980-ті роки переробку пісків та виробництво концентратів, металургійної продукції значно розширили. Виробничі потужності зросли в 5 разів [57].

До середини 1960-х років в Україні з'явилося кілька нових виробників титанової продукції.

У жовтні 1963 року на Сумському заводі суперфосфату пустили перший в СРСР цех з виробництва діоксиду титану, після чого завод став комбінатом. Другий цех ввели в експлуатацію у 1966 році [58].

Виробництво діоксиду титану з ільменітового концентрату на Сумському заводі здійснювалося за сірчаноокислотним методом, який включає наступні стадії [59]:

- 1) розклад концентрату сірчаною кислотою;
- 2) очистку розчину від заліза;
- 3) гідролітичне виділення метатитанової кислоти з сірчаноокислого розчину;
- 4) прожарювання осаду з отриманням діоксиду титану.

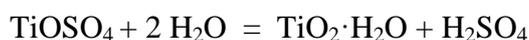
Цей метод забезпечує високе вилучення титану в готовий продукт, причому в технології використовується практично один реагент – сірчана кислота.

Розклад здійснюють концентрованою H_2SO_4 (92-94 %) або олеумом в сталевих реакторах. Внаслідок екзотермічності процесу після нагрівання кислоти з подрібненим концентратом до 125-135 °С реакція протікає інтенсивно із саморозігрівом до 180-200 °С і завершується за 5-10 хв. Отримана напівсуха маса («плав») містить оксосульфат титану ($\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), FeSO_4 , надлишкову H_2SO_4 . Плав вилуговують водою.

Розчини містять 110-120 г/л TiO_2 (в складі TiOSO_4), сульфати заліза FeSO_4 і $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, та 200-240 г/л активної H_2SO_4 . Для очищення від основної маси заліза відновлюють Fe^{3+} до Fe^{2+} залізною стружкою, а потім проводять кристалізацію залізного купоросу $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, охолоджуючи розчини до -5 °С. В результаті кристалізації вміст заліза в розчині знижується приблизно до 20 г/л.

Залізний купорос – це побічний продукт, який використовується у сільському господарстві як інсектофунгіцид.

Із розчинів, що містять оксосульфат титану, гідролітичним розкладом виділяють метатитанову кислоту (гідратований діоксид титану):



Гідроліз проводять наступним чином: вихідні розчини концентрують випаровуванням до вмісту 240-260 г/л TiO_2 , а потім нагрітий розчин за певним режимом розбавляють, доливаючи воду. При розбавлянні розчину виникають зародки – центри кристалізації, – а потім утворюється осад метатитанової кислоти.

Відфільтрований і промитий осад метатитанової кислоти прожарюють в барабанних печах, футерованих високоглиноземистою цеглою при максимальній температурі 850-1000 °С. Окрім води, при прожарюванні видаляються SO_3 , який міститься в осаді.

Комбінат виробляв щорічно до 40 тис. т діоксиду титану [60].

У квітні 1975 р. підприємство реорганізоване у виробниче об'єднання – ВО «Хімпром», яке знаходилося у підпорядкуванні Міністерства хімічної промисловості.

У 1969 році створено Кримське державне виробниче об'єднання «Титан» (м. Армянськ) [61]. Виробництво діоксиду титану на підприємстві розпочалося у 1971 році з пуску одного цеху (40 тис. т TiO_2 на рік). У 1978 р. введено в дію другий цех такої ж потужності [61].

Виробництво TiO_2 здійснювалося за сульфатною технологією, аналогічною технології ВО «Сумихімпром». Ільменіт або титановий шлак подрібнюють, сушать, а потім розкладають в концентрованій сірчаній кислоті. Отримують плав титанілсульфату (оксид-сульфат титану) – $\text{TiO}(\text{SO}_4)$, який охолоджують і розбавляють водою до відповідної концентрації. Потім тривалентне залізо у розчині титанілсульфату відновлюють до двовалентного. Отриманий розчин відстоюють і подають на чорнову фільтрацію. У відфільтрованому розчині при охолодженні викристалізовується залізний купорос, який

відділяють від маточного розчину на центрифугах. Розчин титанілсульфату випаровують до стандартної концентрації і подають на гідроліз. При гідролізі виділяються аморфні пластівці гідрату діоксиду титану. Отриману пульпу гідрату діоксиду титану фільтрують у дві стадії, на кожній з яких його відмивають від хромофорних домішок та відбілюють. Після внесення необхідних компонентів пасту гідрату діоксиду титану прожарюють у печах. У процесі прожарювання відщеплюється гідратована волога. Отриманий діоксид титану має пігментні властивості. Прожарений продукт подрібнюється в дві стадії і передається на обробку його поверхні, яку проводять відповідними хімічними речовинами для надання пігментному діоксиду титану відповідних споживчих властивостей. Оброблений діоксид титану висушують і передають на тонке подрібнення; після чого упаковують і відправляють на склад.

Ще одним виробником титанової продукції в Україні став Донецький хіміко-металургійний завод. У 1964 році на Донецькому ХМЗ розпочався випуск лігатур для титанових сплавів на основі рідкісних металів: ванадію, алюмінію, молібдену, вольфраму, ніобію, цирконію, та деяких інших металів [62, с.80].

Легуючі добавки таких металів, як Al, V, Mo, Cr, Ni, Mn, Fe та інших, вводили в титан для підвищення жаростійкості, покращення механічних і корозійних властивостей.

Зауважимо, що усі легуючі елементи за корозійною стійкістю можна розділити на чотири групи [63].

До першої групи належать елементи, що легко пасивуються, підвищують корозійну стійкість титану за рахунок гальмування анодного процесу (різною мірою й залежно від природи середовища). До цієї групи належать Mo, Ta, Nb, Zr, V (розташовані в порядку зменшення сприятливої дії на корозійну стійкість).

До **другої групи** металів зі схожим впливом на корозійну стійкість титану належать Cr, Ni, Mn, Fe. Ці елементи, деякі з яких є корозійностійкими (Cr, Ni), дещо знижують корозійну стійкість титану.

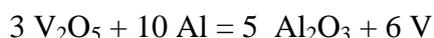
До **третьої групи** легуючих елементів, що мають загальні риси впливу на корозійну стійкість титану, належать Al, Sn, N, C. Встановлено, що добавки алюмінію знижують корозійну стійкість титану в активному і пасивному станах. Дещо менший негативний вплив алюмінію (до 5 % Al) у нейтральних середовищах. Зниження корозійної стійкості при легуванні алюмінієм пов'язане з полегшенням анодного і катодного процесів внаслідок зміни хімічної природи пасивних плівок.

До **четвертої групи** легуючих елементів, що впливають на корозійну стійкість титану, належать метали з низьким опором катодному процесу. За збільшенням ефективності дії на титан ці елементи розташовуються в наступному ряді: W, Mo, Ni, Re, Ru, Pd, Pt.

Введення в титанові сплави таких елементів, як молібден, ніобій, цирконій, тантал не лімітується за кількістю. Вони підвищують корозійну стійкість, сприяють зростанню міцності металу.

Виробництво ванадій-алюмінієвої лігатури (ВнАл) на Донецькому ХМЗ було організоване в цеху № 1 на тимчасовій установці, яку ввели в експлуатацію у березні 1964 року [64]. Цей вид лігатури використовується для випуску найбільш розповсюдженого титанового сплаву Ti – 6Al – 4V (за тодішньою класифікацією – BT6).

Ванадій-алюмінієву лігатуру з вмістом ванадію 70 % отримували позапічним алюмотермічним методом. Основою процесу є реакція відновлення пентоксиду ванадію алюмінієм, взятого з надлишком до стехіометрично необхідної кількості [10]:

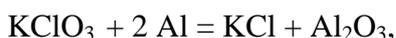


За алюмотермічним методом V_2O_5 в суміші з оксидом кальцію, алюмінієвою пудрою, доломітом, плавиковим шпатом (флюс), азотнокислим амонієм і порошком металевого магнію поміщали мульду (вилівницю) і підпалювали за допомогою терміту. Реакція

протікала без зовнішнього нагріву. За цим методом вилучення ванадію в лігатуру складало 91-92 %.

Лігатура випускалася однієї марки – ВнАл. Вміст V – 70 %. Для виробництва використовували бертолетову сіль, яку попередньо сушили у сушильній шафі при температурі 110-120 °С не менше 2-х годин, та просіювали через сито 2 мм. Більш грубі зерна подрібнювали. Як відновник застосовувався алюмінієвий порошок марок ПА-1, ПА-2, ПА-3, ПА-4.

Для забезпечення проплавлення і повного розділення продуктів реакції (металу і шлаку) в шихту вводили термітну добавку – суміш бертолетової солі з алюмінієм. При їх взаємодії протікає реакція:



за якою виділяється достатня кількість тепла для здійснення процесу проплавлення. Введення флюсів – діоксиду кальцію або флуористого кальцію, – дозволяє зменшити в'язкість і температуру плавлення глиноземистого шлаку, в результаті чого зростає рухливість реагуючих речовин, зростає швидкість реакції і відбувається більш повне розділення металу і шлаку [65, с. 3].

Процес виробництва лігатури складається з наступних операцій:

1. Підготовка шихтових матеріалів.
2. Дозування і змішування шихти.
3. Підготовка плавильної мульди (виливної) до плавки.
4. Проведення плавки.
5. Демонтаж виливної і подрібнення зливка лігатури для відділення сплаву від шлаку.

Дозування шихти є найбільш відповідальною операцією, так як алюмотермічний процес протікає з великою швидкістю і не піддається регулюванню під час плавки. Помилка при зважуванні компонентів шихти неминуче приводить до браку або й значних викидів шихтових матеріалів.

Питомі витрати матеріалів на 1 кг лігатури:

- пентоксид ванадію (вміст V - 56 %) – 1,3 кг;
- порошок алюмінію – 0,85-1,05 кг;
- кальцій флуоридний (плавиковий шпат) – 0,035-0,040 кг;
- оксид кальцію (ч) – 0,1-0,2 кг;
- доломіт – 0,11 кг;
- азотнокислий амоній – 0,00166 кг;
- магній металевий – 0,0005-0,001 кг;
- мідні вироби – 0,022 кг;
- графітові вироби – 0,0012 кг.

Питомі витрати електроенергії – 3,92 квт·год/кг; палива натурального – 0,826 кг/кг.

Через відсутність чистого плавикового шпату і оксиду кальцію в шихту вводили прожарений доломіт. Плавку спочатку вели в графітових тиглях, що викликало забруднення лігатури вуглецем. З 10 травня 1964 р. розпочали промислове виробництво на спеціально побудованій дільниці цеху лігатур. Обладнання дільниці включало міксер для змішування шихти (3 шт.), шахту для проведення реакційно-відновлювальної плавки на три тиглі, та дробарку для дроблення зливків. Лігатури плавили у мідних кубелях (виливницях) з мідними насадками. Якість ванадій-алюмінієвої лігатури зросла; зросло і вилучення ванадію у сплав [64].

Виробничі потужності дільниці дозволяли виготовляти 370 т лігатури на рік.

До кінця 1964 року виробили 207,42 т лігатури ванадій-алюміній (ВнАл) [64].

В наступні роки виробляли ванадій-алюмінієву лігатуру з вмістом ванадію 75 %.

У 1967 році виробничі потужності заводу з виробництва ванадій-алюмінієвої лігатури були завантажені на 76,8 % [66]. Вся лігатура вироблялася першим сортом.

Вироблена дослідна партія лігатур з вмістом ванадію 90 % для Верхнє-Салдинського металургійного заводу (ВСМОЗ, пізніше – ВСМВО «АВІСМА») [66].

Затримки з поставками хлористого калію, чистих оксидів кальцію і флуористого кальцію приводили до неритмічності виробництва ванадій-алюмінієвої лігатури.

Підприємство залишалося єдиним в країні виробником лігатур для титанових сплавів, тому спеціалістами ДХМЗ у співдружності з науково-дослідними організаціями постійно проводилися роботи по вдосконаленню виробництва. Значна частина досліджень виконувалася заводською науково-дослідною лабораторією та цеховим персоналом.

Так, у 1968 році, виконані дослідні роботи по скороченню витрат оксиду кальцію. Проводили дослідні плавки в сталевих тиглях, футерованих магнезитовими блоками. Досліди показали, що це є принципово можливим, але якість зливків лігатур була нижчою, ніж в мідних тиглях [67]. У цьому ж році освоєно виробництво п'ятикомпонентної лігатури (ванадій, молібден, хром та ін.), яка отримала марку К-5. До кінця року виробили близько 12 т цієї лігатури [67].

На дослідній установці заводська НДЛ проводила дослідно-промислові випробування лігатур методом алюмотермічного відновлення в захисному середовищі аргону.

За планом впровадження нової техніки впровадили виробництво лігатури алюміній-ванадій-молібден-титан, та освоїли виробництво лігатур із молібденового концентрату. Це дозволяло підприємству працювати в умовах існуючого в країні дефіциту оксиду молібдену.

У 1969 році впроваджена нова технологія виробництва 5-ти компонентної лігатури К-5 [68]. Введені нові ТУ на цю лігатуру та лігатуру «ванадій-алюміній».

Освоїли також випуск нових видів лігатур: алюміній-хром-молібден (АХМ, АХМ-50), алюміній-титан-молібден (АТМ) [68].

Виготовлені також дослідні партії цирконієвмісних лігатур: алюміній-циркон-ванадій (АЦВ), алюміній-циркон (АЦ-60), алюміній-циркон-молібден (АЦМ) [68].

За рахунок вдосконалення технології виробництва заводу вдалося досягти збільшення вилучення молібдену в різні види лігатур – від 81,2 % до 90,9 %; ванадію з пентоксиду у ванадій-алюмінієву лігатуру – 97,18 %; ванадію з пентоксиду у лігатуру К-5 – 88,2 % [68].

У 1971-72 роках за договором про співробітництво між ДХМЗ, ВІЛС, ВСМОЗ і підприємством п/с А-3700 виконали науково-дослідну роботу: «Розробка технології отримання різних видів лігатур для легування титанових сплавів» [69]. Робота була спрямована на організацію виробництва нових марок лігатур для легування титанових сплавів, пошуку оптимального складу шихти для виплавки зливків лігатур, що відповідають вимогам споживачів, та забезпечення максимального вилучення металу.

За результатами цієї роботи впровадили виробництво зливків лігатур алюмотермічним методом масою 500 кг. Встановили оптимальний склад шихти для отримання цирконіймісних лігатур зі зменшеним вмістом газових домішок. Освоїли випуск лігатур марок АЦМК і АЦМКФ, виплавлених у захисному середовищі аргону [69].

У 1972 році підприємство виробляло вже близько двох десятків різних лігатур в загальних обсягах близько 1100 т [69].

У 1974 році за договором з ВІЛС на заводі виконали ще одну НДР: «Розробка і впровадження дослідно-промислової технології отримання лігатури алюміній-цирконій-ванадій-молібден» [70], що дало змогу уточнити технологічні параметри і визначити оптимальні умови виплавки лігатури АЦВМ.

Виготовили дослідно-промислову партію, яку відправили на випробування підприємству п/с Р-6189.

Заводська науково-дослідна лабораторія у 1976 році розробила склад шихти, в якій частину алюмінієвого порошку замінили алюмінієвою крупкою марки АКП, що дозволяло значно скоротити витрати на виробництво лігатур, та зробити виробництво безпечнішим [71]. Результати роботи були впроваджені у виробництво лігатур в 1977 році.

Протягом 1977-1979 рр. ДХМЗ спільно з Гіредмет виконали НДР: «Вдосконалення і впровадження технології та апаратури алюмотермічного отримання лігатур для титанових сплавів» [72]. Метою цієї роботи була часткова заміна імпортного (фінського) пентоксиду ванадію на вітчизняний ванадат кальцію при виплавці ванадійвмісних лігатур.

Виготовили дослідну партію лігатури ВнАл із заміною у шихті 25 % пентоксиду ванадію на ванадат кальцію, яку відправили споживачу на випробування [72].

У відповідності з програмою робіт ДХМЗ, ВСМОЗ, Діридмет і ЦНДІ «Прометей» виплавлена дослідна партія лігатури алюміній-молібден-титан (АМТ) з використанням Алмаликського триоксиду молібдену [72].

Отримана лігатура відповідала вимогам технічних умов за всіма показниками окрім вмісту марганцю. Партія відправлена на випробування.

Балансові плавки лігатури ВнАл з використанням у шихті Ісфаринського пентоксиду ванадію показали, що вилучення ванадію в лігатуру нижче планового на 6 %. Причиною цього була нестабільність і неоднорідність Ісфаринського пентоксиду ванадію, а також те, що значна частка (більше 80 %) фракції була крупністю до 0,071 мм, що призводило до різкого зростання пиловиносу під час плавки.

Науково-дослідна лабораторія ДХМЗ встановила оптимальну температуру окиснювального випалу молібденового концентрату, що забезпечило його високу реакційну активність. Це дозволило проводити плавки лігатур АМТ-2 і АХМК-П без викидів і вибухів [72].

Розроблено раціональний склад шихти для лігатур АМТ-2, АХМК-1, АХМК-2 і АХМ-50 із застосуванням як відновлювача металів з оксидів алюмінієвої крупки в кількості 50 % від кількості алюмінієвого порошку. Процес став безпечнішим. Собівартість виробництва знизилася за рахунок застосування більш дешевого компонента шихти.

У 1978 році на ДХМЗ продовжили науково-дослідну роботу по вдосконаленню технології алюмотермічного виробництва лігатур. Вивчали використання ванадію для виплавки лігатур АВТУ і ВнАл, а також дослідні лігатури АМВТУ, АВТУ. Виготовили дослідні партії лігатур алюміній-хром-молібден-кремній (АХМК-1 і АХМК-2), які направили на випробування. В наступному, 1979 році, на підприємстві розпочалося промислове виробництво цих лігатур [72].

На початку 1980-х років завод виробляв понад 20 видів різних титанових лігатур загальним обсягом більше 2000 т [73].

У виробництво впровадили механізоване приготування шихти. У 1984 році впровадили дробоструминну установку для очистки зливків легуючих сплавів.

Наприкінці 1980-х років на ДХМЗ впровадили нову технологію отримання легуючих сплавів на основі цирконій-молібден марки АЦМ, що дало економію у 169 тис. крб. Вилучення молібдену з ангідриду молібдену в лігатури різних видів зросло до 90,9 – 94,7 %; з молібденового концентрату в лігатури – до 89,9 – 94,4 % [74, с. 20].

Обсяги виробництва лігатур для титанових сплавів на ДХМЗ у 1964-1991 роках наведено у табл. 1.

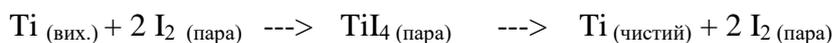
Значний внесок в організацію і розвиток виробництва легуючих сплавів на Донецькому ХМЗ для титанової галузі країни внесли спеціалісти підприємства Гендельман М.Я., Ходос І.Ф., Шершньов М.Г., Тверсков В.А., Якубін П.І., Шепель В.Д., Помазанов М.І., Хорошок В.Г., Арсентьев О.І., Михневич В.І., Ларичкин Є.А. Половиченко В.М., Ревко В.Ф., Савченко М.М., Оспіщев О.А., Погукай А.Д., Скороход О.В., Савельєв Н.І., Дюнов П.В.

Таблиця 1 — Обсяги виробництва лігатур для титанових сплавів на ДХМЗ

| Рік | Вироблено, т | Рік | Вироблено, т |
|------|--------------|------|--------------|
| 1964 | 207,42 | 1967 | 330,8 |
| 1965 | 296,85 | 1968 | 389,1 |
| 1966 | 321,96 | 1969 | 340,1 |
| 1970 | 432,5 | 1981 | 2349 |
| 1971 | 438 | 1982 | 2315,2 |
| 1972 | 1082 | 1983 | 2329,9 |
| 1973 | 1250,5 | 1984 | 2281 |
| 1974 | 1516 | 1985 | 2247,95 |
| 1975 | 1282 | 1986 | 1911,3 |
| 1976 | 1321 | 1987 | 1564,3 |
| 1977 | 2040 | 1988 | 1660,4 |
| 1978 | 1759,6 | 1989 | 1749,8 |
| 1979 | 2233 | 1990 | 1592,32 |
| 1980 | 2364,5 | 1991 | 1247,7 |

У 1966 році на ДХМЗ освоїли виробництво надчистого металевого титану методом йодидного рафінування. ДХМЗ з другої половини 1960-х років був єдиним в Україні та Східній Європі виробником пластичного надчистого йодидного титану. Виробництво стрижнів йодидного титану на Донецькому ХМЗ розпочалося наприкінці 1966 року у зв'язку з передачею цього виробництва від Подільського титано-магнієвого заводу (Росія) за рішенням Головного управління титано-магнієвої промисловості Міністерства кольорової металургії [75].

Технологія полягала у йодидному рафінуванні титанової губки за відомим методом ван Аркеля і де Бура. Процес йодидного рафінування титану можна представити наступною схемою [76, с.91]:



Титан взаємодіє з йодом при температурі (100-200) °С. Газоподібний TiI_4 дисоціює на нагрітій до (1300-1500) °С поверхні дроту і осаджується на ній. Йод, що вивільнився при цьому, знову вступає в реакцію з вихідним титаном, який знаходиться у апараті при низькій температурі та піддається рафінуванню.

Очистка від домішок кисню, азоту та вуглецю при йодидному рафінуванні пояснюється тим, що оксиди, нітриди і карбіди не реагують з йодом. Відбувається також очистка від більшості металевих домішок, які не утворюють летких йодидів.

Для організації виробництва у відділенні йодидного рафінування металів цеху № 2 було змонтовано додатково три термостати і допоміжне обладнання.

Процес здійснювався у циліндричному апараті зі сферичними дном і кришкою, виготовлених зі сплаву EI-435 (ХН78Т).

Термостатування здійснювалося у термостаті: нагрівання – електричне, охолодження – повітряне за допомогою вентилятора.

На рис. 1 наведена одна з відомих конструкцій промислового апарату для йодидного рафінування титану. Корпус апарату виготовлений з хромонікелевого сплаву (80 % Ni, 20 % Cr), стійкого до впливу йоду і йодидів титану.

Крупнозернистий порошок або стружку титану поміщають вздовж внутрішніх стінок апарату в кільцевому зазорі, утвореному розміщеним біля стінок циліндричним екраном із молібденової сітки. У центрі апарату натягнутий у формі U-подібних петель титановий дріт

діаметром 3-4 мм (загальною довжиною 11 метрів). Кінці дроту під'єднані до молібденових струмопроводів. На кришці апарата є гніздо для розміщення скляної ампули з йодом.

Реторту встановлюють у термостат, який дозволяє підтримувати температуру біля стінок, де знаходиться титан, що рафінується, в межах 100-200 °С [10].

Спочатку в реакторі створюють вакуум $1,3 \times 10^{-2} - 1,3 \times 10^{-3}$ Па, потім вводять йод (розбивши відтягнутий носик ампули), і подають на дріт електричний струм. Йод вводять в кількості 7-10 % від маси завантаженого титану. Апарат розрахований на випуск 24 кг рафінованого титану за цикл, або 10 кг на добу.

При оптимальних режимах процесу (температура стінок реактора 140-200 °С, температура дроту 1300-1400 °С) діаметр стрижня зростає приблизно на 10 мм за добу.

Дослідження показали, що швидкість осадження титану визначається стадією транспортування йодиду титану до поверхні дроту.

Для збереження сталої температури стрижня із зростанням його діаметра необхідно регулювати силу струму і напругу таким чином, щоб величина розсіяної потужності з одиниці поверхні стрижня була стабільною. Для цього необхідно витримувати співвідношення:

$$IE^3 = K = \text{const}; \quad K = 4\pi r C^2 L^3,$$

де I – сила струму, E – напруга, r – питомий опір, C – потужність, що розсіюється титаном при температурі стрижня, L – довжина дроту.

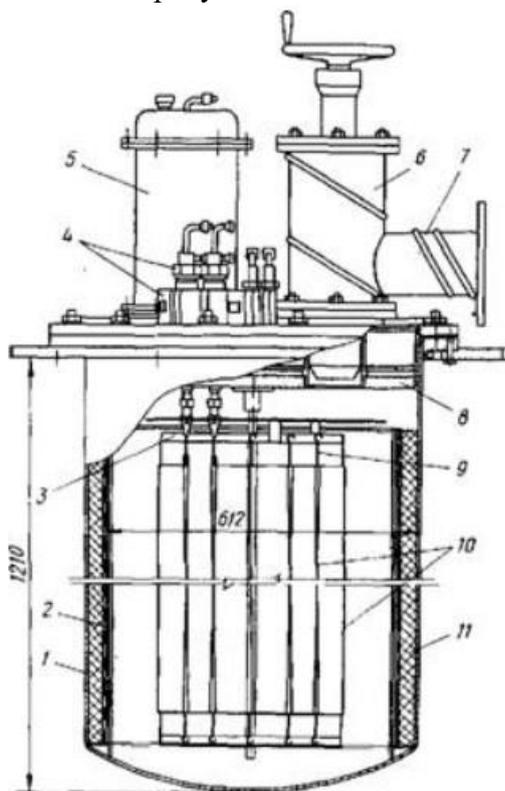


Рис.1. Апарат для рафінування титану способом термічної дисоціації йодидів⁸ :

1 – корпус апарату; 2 – молібденова сітка; 3 – підвіска для титанового дроту; 4 – струмовводи; 5 – термостат; 6 – вакуумний затвор; 7 – патрубок до вакуумної системи; 8 – кришка; 9 – молібденові крючки; 10 – титановий дріт; 11 – титанова губка, яка підлягає очищенню.

⁸ Энциклопедия по машиностроению XXL, с. 337 <https://mach-xxl.info>>info

За розрахованою величиною K будують залежність сили струму від напруги (вольтамперну криву), за якою керують процесом. У результаті рафінування отримували щільні стрижні титану діаметром 20-25 мм. Вміст домішок у рафінованому металі на порядок-два нижчий, ніж у металі, отриманому магністермічним відновленням хлоридів. Метал містить, %: O 0,003-0,005; N 0,001-0,004; C 0,01-0,03. Більша частина металевих домішок міститься у межах від сотих до тисячних відсотка.

Сировиною слугував титан губчатий згідно МРТУ-14 № 19-64 Запорізького ТМК. Нарощування титану в процесі рафінування здійснювалося на титановий дріт.

До кінця року технологія була освоєна і вироблено 85 кг стрижнів йодидного титану. Діаметр стрижнів – 20 мм (світлина 2). Витрати титанової губки з вмістом титану в ній 99,8 % склали 195,5 кг; отриманий йодидний титан містив 100 % металу. Вилучення титану на першому етапі виробництва не перевищувало 43,6 %. Низьке вилучення пояснюється тим, що губчатий титан, що не прореагував під час газотранспортної реакції, не використовувався повторно.

У наступному, 1967 році у цеху освоєно випуск йодидного біметалевого титан-молібденового дроту [66]. Більше 80 % дроту з титану і титанових сплавів використовується як зварювальний дріт, наприклад, для зварювання різного титанового обладнання, ремонтному зварюванні дисків турбін і лопатей авіаційних реактивних двигунів тощо. Висока пластичність титан-молібденового дроту для гетерів дозволяє застосовувати його для виробництва медичних зубних фіксуючих протезів складної форми.



Світлина 2. Стрижень титану йодидного

Виробництво титан-молібденового дроту стало розвиватися з другого півріччя, коли ввели в експлуатацію ще два термостати з ретортами додатково до трьох існуючих. Нарощування титану в процесі рафінування здійснювалося на молібденовий дріт.

Існуючі виробничі потужності цеху за стрижнями – 2,5 т/рік, – у 1967 році були практично повністю завантажені: вироблено 2445 кг стрижнів йодидного металу. Більше 95 % продукції за якістю відповідало першому сорту [66]. Потужності з виробництва титан-молібденового дроту – 5000 метрів погонних (м.п.), – використані на 43 % (вироблено 2160 м.п. дроту). Зросла і якість дроту – метал мав кращу пластичність. Але все ж 204 м.п. дроту вироблено з відхиленнями від заданого діаметру; 316 кг стрижнів виготовлено з відхиленнями за вмістом алюмінію [66].

У цьому році впровадили новий метод з'єднання вихідного титанового дроту з струмопроводами, який полягав у аргонно-дуговому зварюванні дроту з голками-струмопроводами замість запресовування дроту обсадкою голок. Це дозволяло скоротити трудові витрати на підготовку обладнання до роботи і, тим самим, продуктивність відділення рафінування.

У наступному, 1968 році, заводська науково-дослідна лабораторія ДХМЗ виконала науково-дослідну роботу: «Регенерація йоду у виробництві стрижнів титану йодидного і титано-молібденового дроту» [67]. За результатами роботи у 1969 році операція регенерації йоду впроваджена у виробництво. Інженери заводу розробили і впровадили у виробництво спосіб повторного використання губчатого титану, який не прореагував під час газотранспортної реакції, що дозволило підвищити вилучення металу до 59,4 % [68]. Вдосконалили також конструкцію бункера для завантаження йоду в реакційні апарати йодидного рафінування для забезпечення їх безпечного обслуговування.

У 1970 році спільно з «Гиредмет» проводилась НДР: «Вдосконалення методу йодидного рафінування металів», яка закінчилась у 1971 році [77]. Була підтверджена можливість здійснення низькотемпературного процесу йодидного рафінування титану в достатньо простій апаратурі; визначили основні технологічні параметри для різних умов ведення процесу. Вилучення титану з губки у йодидні стрижні довели до 77 %.

До середини 1970-х років номенклатуру титан-молібденового дроту на ДХМЗ розширили. Виробляли дріт діаметром, мм: 0,22; 0,6; 0,9; 1,0; 1,5; 2,0; 6,0 [70]. У виробництві стрижнів йодидного титану і дроту було задіяно шість установок.

У 1976 році за договором з *Діпрідмет* на заводі виконали науково-дослідну роботу: «Вдосконалення апаратурно-технологічної схеми йодидного рафінування металів з метою підвищення виходу якісної продукції і утилізації цінних компонентів» [71]. Провели дослідно-промислові випробування технології отримання титану і титан-молібденового дроту в умовах низькотемпературного режиму йодидного рафінування губчатого титану. За результатами випробувань була розроблена програма подальших робіт, які успішно завершилися у 1977 році. Встановлена принципова можливість проведення рафінування титану при термостатуванні реторти киплячою водою [78].

Наприкінці 1970-х років на підприємстві розпочалася нова науково-дослідна робота, яка виконувалася разом з *Діпрідмет*: «Впровадження нової апаратурно-технологічної схеми отримання йодидних металів на ДХМЗ і переробка відходів цього виробництва з метою підвищення вилучення».

Ставилось завдання отримати стрижень титану діаметром 40 мм. Змонтували установку Ц-40 і проводили роботи з відпрацювання режимних параметрів. До кінця 1981 року роботи, розпочаті у першому кварталі 1979 року, завершилися впровадженням більш ефективної апаратурно-технологічної схеми йодидного рафінування титану з економічним ефектом 16 тис. крб. [79].

Надалі на ДХМЗ проводилися роботи лише із вдосконалення і модернізації апаратури автоматичного управління процесом рафінування під керівництвом талановитого інженера Корепанова Б.Д.

До початку 1990-х років Донецький хіміко-металургійний завод залишався єдиним виробником йодидного металу у Східній Європі.

Значний внесок в становлення і розвиток виробництва йодидного титану в Україні внесли спеціалісти Донецького ХМЗ Савельєв Н.І., Щокин П.В., Хорошок В.Г., Половиченко В.М., Боярський О.М., Шепель В.Д.

У 1980-х роках в Інституті титану (м. Запоріжжя) була розроблена і успішно використовувалася на його дослідних заводах технологія переробки низькосортного губчатого титану та відходів з нього в якісні порошки металевого титану методами електrolітичного рафінування чи механохімічного подрібнення [80]. Як додатковий варіант переробки крупних фракцій губчатого титану в порошки була впроваджена нова технологія: гідрування – подрібнення – дегідрування. Порошки виробляли на Закарпатському дослідному металургійному заводі та Запорізькому металургійному дослідному заводі Інституту титану.

Таблиця 1 – Виробництво йодидного титану на ДХМЗ (1966-1990 рр.)

| Рік | Стрижні титану йодидного, кг | Титан-молібденовий дріт, м.п. |
|------|------------------------------|-------------------------------|
| 1966 | 85 | - |
| 1967 | 2446 | 2160 |
| 1968 | 2900 | 9669 |
| 1969 | 3000 | 9068 |
| 1970 | 2701 | 10048 |
| 1971 | 2100 | 3577 |
| 1972 | 1759 | 11626 |
| 1973 | 2200 | 10089 |
| 1974 | 3000 | 11851 |
| 1975 | 3059 | 10584 |
| 1976 | 3123 | 10569 |
| 1977 | 3174 | 10072 |
| 1978 | 3031 | 19161 |
| 1979 | 3500 | 10104 |
| 1980 | 3500 | 10216 |
| 1981 | 4027 | 12093 |
| 1982 | 3801 | 12023 |
| 1983 | 3801 | 10762 |
| 1984 | 3800 | 12001 |
| 1985 | 2301 | 12000 |
| 1986 | 1802 | 12023 |
| 1987 | 2635 | 12000 |
| 1988 | 2657 | 10535 |
| 1989 | 3011 | 9805 |
| 1990 | 3433 | 5981 |

Закарпатський металургійний завод був заснований у 1969 році як металургійний завод з виробництва ртуті біля Вишкового, де у 1950-х роках було відкрито родовище ртуті [81]. У зв'язку з відпрацюванням запасів ртутних руд з 1980 року завод почав переорієнтацію на порошкову металургію титану. У 1986 році були завершені будівництво і запуск в експлуатацію цеху з виробництва порошків титану і спечених виробів на основі порошкового титану. Щорічно завод випускав близько 1,8 тис. т продукції.

У 1990 році було отримано 1480 т титанового порошку [81].

Другий етап розвитку титанової промисловості в країні відбувався в умовах управління економікою областей і республік, яке здійснювалося як і раніше, безпосередньо з центру – через відповідні міністерства і відомства. В січні 1966 року раднаргоспи були ліквідовані. Українські підприємства – ЗТМК, ДХМЗ, Іршанський ГЗК та ВДГМК, – знову перейшли до відання Міністерства кольорової металургії, і Управління титано-магнієвої і рідкісноземельної промисловості в його складі.

Міністерство кольорової металургії СРСР здійснювало керівництво титаномагнієвою промисловістю, не розділяючи цей напрямок на «титановий» і «магнієвий» [82].

Надалі відомче підпорядкування найбільших титанових підприємств країни не змінювалося до розпаду СРСР.

Міністерство кольорової металургії СРСР 27 червня 1989 року було об'єднане з Міністерством чорної металургії СРСР в Міністерство металургії СРСР.

Наприкінці 1980-х – початку 1990-х рр. виробничі потужності титанової галузі колишнього Радянського Союзу досягли свого піку; завершився етап створення в країні промислового виробництва виробів з титану і його сплавів [7, с. 103].

Отже, говорячи про структуру сировинної бази металургії титану, треба підкреслити, що в 1960 – 1980-х рр. вона склалася наступним чином. Видобування і збагачення руд практично повністю було зосереджено в Україні, виробництво титанових шлаків – на заводах України і Росії.

Випуск титанової губки здійснювали БТМК (Росія), УКТМК, (Казахстан), ЗТМК (Україна) в пропорції, відповідно 40 %, 40 %, 20 % [49, с.9]. У 1990 р. випуск губчатого титану в СРСР досягнув 97,7 тис. т, перевищивши в 1,9 рази обсяги виробництва титанової губки всього західного світу, і в чотири рази – США. Середньорічні темпи приросту виробництва губки за 1965–1990 рр. склали 6,15 % [83]. До характерних рис розвитку індустрії титанової губки в країні в цей період можна віднести максимальне завантаження виробничих потужностей, а також постійне вдосконалення магнієтермічного методу, направлене на зростання циклової продуктивності апаратів. Специфічною особливістю була наступна диференціація джерел сировини: ЗТМК і БТМК використовували ільменітовий концентрат Верхньодніпровського (Вільногірського) ГМК та Іршанського ГЗК, а УКТМК брав до переробки титановий шлак, який надходив із ЗТМК і БТМК.

БТМК, в свою чергу, забезпечував ЗТМК і УКТМК зневодненим карналітом – сировиною для отримання магнію.

Основні українські віхи в історії титанової промисловості:

1. У лютому 1956 р. на дослідній фабриці Іршанського ГЗК отримали перший ільменітовий концентрат.

До 1961 року в Україні була створена сировинна база титанової промисловості всього Радянського Союзу. Лише на базі великих українських родовищ – Іршанського і Самотканського (Малишівського), – вперше розпочато виробництво ільменітових і рутилових концентратів у масштабах, здатних задовольнити потреби виробників металевого титану. Саме ці родовища стали основним джерелом сировини для титанової промисловості СРСР.

2. Запорізький ТМК став першим в СРСР постачальником титанової губки. Її промислове виробництво тут розпочалося 29 червня 1956 року.

3. У 1956 році у Запоріжжі була створена головна установа, яка займалася розробкою і вдосконаленням способів виробництва титану і магнію в СРСР, а також проектуванням титано-магнієвих підприємств – Український науково-дослідний і проєктний інститут титану.

4. У жовтні 1963 року на Сумському заводі суперфосфату запустили перший в СРСР цех з виробництва діоксиду титану.

5. У 1964 році на Донецькому ХМЗ розпочався випуск лігатур для титанових сплавів на основі рідкісних металів: ванадію, алюмінію, молібдену, вольфраму, ніобію, цирконію, та деяких інших металів. Підприємство було монополістом в СРСР у виробництві лігатур для титанових сплавів.

6. У 1966 році на ДХМЗ освоїли виробництво надчистого металевого титану методом йодидного рафінування; у 1967 році на підприємстві освоєно випуск йодидного біметалевого титан-молібденного дроту. ДХМЗ був єдиним в Україні та Східній Європі виробником пластичного надчистого йодидного титану.

7. В Інституті зварювання ім. Патона АН України у 1960-х роках вперше в СРСР розроблено обладнання і реалізовано метод електронно-променевого виплавлення титанових зливків.

8. У 1986 році освоєно виробництво порошків титану і спечених виробів на основі порошкового титану за технологією Інституту титану (м. Запоріжжя) на Закарпатському металургійному заводі.

Висновки

1. Зародження і розвиток титанової промисловості СРСР були викликані намаганнями керівництва країни в умовах «холодної війни» подолати десятирічне відставання в одній із базових галузей оборонної промисловості і народного господарства.

2. Становлення титанової промисловості України відбувалося як інтегрованої частини єдиного комплексу в СРСР, що включав видобування і збагачення руд, переробку титанових концентратів на шлак, виробництво губки, отримання зливків і напівфабрикатів.

3. В історії розвитку титанової промисловості колишнього СРСР можна виділити два етапи: – становлення, або початкова стадія промислового виробництва (1954 – початок 1960-х рр.); – розгортання крупносерійного виробництва виробів з титану і його сплавів (середина 1960-х – початок 1990-х років).

На першому етапі в основному сформувалася титанова галузь. Вона представляла собою комплекс видобувних, збагачувальних підприємств, титано-магнієвих комбінатів та металообробних заводів, які підпорядковувались двом відомствам: Мінкоптормету і Мінавіапрому.

На другому етапі був створений високоспеціалізований комбінований титановий комплекс гірничовидобувних, гірничозбагачувальних і титано-магнієвих підприємств зі стійкими кооперативними зв'язками, здатний конкурувати за кількісними і якісними показниками з провідними зарубіжними фірмами. Важливими його ланками були українські підприємства – ЗТМК, ДХМЗ, Іршанський ГЗК та ВДГМК, а також ВО «Суміхімпром» і ВО «Кримський титан». Особливу важливу роль в забезпеченні ефективного функціонування цього комплексу відігравав галузевий Інститут титану (м. Запоріжжя).

Література і джерела:

1. Еременко В.Я. Титан и его сплавы. – Киев: Изд-во АН УССР, 1955. – 399 с.
2. Солонина О.П., Глазунов С.Г. Жаропрочные титановые сплавы. М.: Металлургия, 1976. – 446 с.
3. Колачаев Б.А., Ливанов В.А., Буханов А.А. Механические свойства титана и его сплавов. – М.: Металлургия, 1974. – 543 с.
4. Глазунов С. Г., Важенин С. Ф., Зюков-Батырев Г. Д., Ратнер Я. Л. Применение титана в народном хозяйстве. – Киев: Техника, 1975. 200 с.
5. Kathleen L. Housley. Black Sand. The History of Titanium. – Metal Management Aerospace Inc., 2007. – 148 с.
6. Сажин Н.П. Развитие в СССР металлургии редких металлов и полупроводниковых материалов. – М.: ЦНИИТЭИ Цветмет, 1967. – 136 с.
7. Ежов А.О. Становление и развитие титанового производства на Урале (середина 1950-х гг. – начало 1990-х гг.): дисс. ... канд. истор. наук: 07.00.02 / Ежов Аркадий Олегович – Екатеринбург, 2018. – 292 с.
8. Григоренко Ю. Титанічна праця: як відновити потенціал титанової галузі країни / GMK Center, 28 Листопада 2019 р. <https://t.me/gmkcenter>.
9. Зубков Л.Б. Космический металл: Все о титане. (Наука и технический прогресс). М.: Наука, 1987. – 131 с.
10. Зеликман А. Н., Коршунов Б. Г. Металлургия редких металлов. – М.: Металлургия, 1991. – 432 с.
11. Николаев Г.И. Металл века. М., Металлургия, 1987. – 168 с.
12. Рикошинский А.Е. // Мировой рынок пигментного диоксида титана. Состояние, тенденции, прогнозы. – М.: Редакция еженедельника «Снабженец», 2003. – С. 53-61. – 832 с.
13. Химия: Справ. изд./В. Шретер, К.-Х. Лаутеншлегер, Х. Бибрак и др.: Пер. с нем. – М.: Химия, 1989. – Пер. изд.: ГДР, 1986. – 648 с.
14. Аликин, В.И., Ананьин, С.В., Тетюхин, Д.В. Новые области применения титановых сплавов / В.И. Аликин, С.В. Ананьин, Д.В. Тетюхин // Титан. – 1996. – № 1(9). – С.60–64.

-
15. «Система Оптимум» https://www.systopt.com.ua/item-dioksyd-tytanu-dvooksyd-tytanu?srsltid=AfmBOoo275f2gjXqiQ_im_hc1bUg36Q9PB4bgGciwnsJb_rwEwcIUjT
16. Володимир Хаустов / Перспективний шлях розвитку, про який усі забули // «Дзеркало тижня», 13.10. 2023.
17. Van Arkel, A. E.; de Boer, J. H. (1925). Darstellung von reinem Titanium-, Zirkonium-, Hafnium- und Thoriummetall. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie (нім.). 148 (1): 345-350. doi:10.1002/zaac.19251480133.
18. Патент США № 2205854 / 25.06.1940. Kroll W. Заявл. 06.07.1938.
19. Titanium: Past, Perfect, and Future. – Report. Front Cover. Washington D.C.: National Academy Press, Jan 15, 1983. – 209 P.
20. Тарасов, А.В. Металлургия титана / А.В. Тарасов. – М.: ИКЦ Академкнига, 2003. – 328 с.
21. U.S. Geological Survey, 2024, Mineral commodity summaries 2024: U.S. Geological Survey, 200 p. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2024/mcs2024.pdf>
22. Родякин В.В., Гегер В.Э., Скрыпнюк В.М. Магнетермическое производство губчатого титана. – М.: Metallurgia, 1971. – 216 с.
23. Metallurgia и химия титана: сб. тр. Института титана. – М.: Metallurgia, 1969. – Т.3. – 324 с. 24. Сергеев В.В., Галицкий Н.В., Киселев В.П. Metallurgia титана. – М.: Metallurgia, 1971. – 320 с.
25. Metallurgія рідкісних металів: підручник / І.Ф. Червоний, І.В. Пітак, О.І. Пономаренко та інші. – Харків: «Друкарня Мадрид», 2019. – 162 с.
26. Легирование и термическая обработка титановых сплавов: сб. трудов; под ред. А.Т. Туманова, С.Г. Глазунова, А.И. Хорева. – М.: ВИАМ ОНТИ, 1977. – 399 с.
27. Ночовная Н.А. Первопроходцы российского титана // Титан. – 2007. – № 1 (20). – С. 71–74.
28. История металлургии легких сплавов в СССР: 1945 – 1987; под ред. Ф. И. Квасова, Н. К. Ламана. – М.: Наука., 1988. – 440 с.
29. Квасов Ф.И., Каганович И.Н., Кожевникова Л.В. Титан. Производство, применение, люди. М., 1992. – 357 с.
30. Научное совещание по металлургии, химии и электрохимии титана // Известия АН СССР. Metallurgia и топливо. 1960. – № 2. – С. 167-168.
31. Цветная металлургия СССР. Под ред. П.Ф. Ломако, И.А. Стригина. – М.: Metallurgia, 1970. – 451 с.
32. РГАЭ. Ф. 9054. Оп. 4. Д. 17. Л. 2.
33. Корзун В.К., Шанаурин В.Е. Сырьевая база титановой промышленности /// Титан. – 1993. – № 2. – С. 6-12.
34. Быховский Л.З., Тигунов Л.П., Калиш Е.А. Сравнительная геолого-экономическая оценка месторождений титана России // Титан. – 2010. – № 1. – С. 4-10.
35. Мокрицький Г. П. «Батько» поліського титану (Степан Бельський) / Танго з минулим: неординарні постаті в історії Житомира: історико-краєзн. та біогр. есе-дослідж. // Г. П. Мокрицький. — Житомир: Волинь, 2014. — С. 207-211. — Бібліогр.: с. 382. — ISBN 978-96-690-170-8.
36. Погребной А.В. Иршанский горно-обогатительный комбинат // Титан. – 1993. – № 1. – С. 7-10.
37. Резниченко В.А., Устинов В.С., Карязин И.А., Петрунько А.Н. Электрометаллургия и химия титана. – М.: Наука, 1982. – 278 с.
38. Денисов С.И. Электротермия титановых шлаков. – М.: Metallurgia, 1970. – 168 с.
39. Иршанський гірничо-збагачувальний комбінат – Вікіпедія <https://uk.wikipedia.org/wiki/>
40. Иршанський гірничо-збагачувальний комбінат – Енциклопедія Сучасної України <https://esu.com.ua/article-12646>

-
41. Зубков Л.Б. Металл золотоцветного камня. – М.: Наука, 1989. – 160 с.
42. Бочкарев Э.П. Организация промышленности редких металлов в СССР и этапы развития ин-та Гиредмет. – С.8-23. // Сб. статей «Гиредмет на службе научно-технического прогресса» (для служ. пользования). – М.: Ротапринтный цех Гиредмета, 1981. – 324 с.
43. Сокил А.М. Верхнеднепровский государственный горно металлургический комбинат // Титан. – 1993. – № 4. – С. 35-36.
44. Гірничий енциклопедичний словник: у 3 т. / за ред. В. С. Білецького. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2004. – Т. 3. – 752 с.
45. История ЗТМК. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ztmc.zp.ua/ru/o-kombinate/istoriya>.
46. РГАЭ. Ф. 9054. Оп. 4. Д. 19. Л. 55.
47. Сергеев В.В., Безукладников А.Б., Малыгин В.М. Металлургия титана. М., 1979.
48. РГАЭ. Ф. 9054. Оп. 4с. Д. 19. Л. 12.
49. Titanium in CIS – London: Roskill Information Services LTD, 1995. – 40 P.
50. Козловский Ф.Н., Галкин П.Н. Путь к титану. – Запорожье: Промінь, 1985. – 386 с.
51. ГАРФ. Ф. 5446сч. Оп. 106сч. Д. 1071. Л. 271–309.
52. Квасов Ф. И. Александр Фёдорович Белов, 1906–1991 / Под ред. Б. И. Бондарева. – М. : ВИЛС, 1995. – 212 с.
53. ОАО «Авиапром». – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.oao-aviaprom.ru/about/nasha-istoriya/168>.
54. Петрунько А.Н. Украинский научно-исследовательский и проектный институт титана // Титан. – 1993. – № 4. – С. 39-40.
55. ГП «ГНИП Институт титана». – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.timag.org>.
56. Царьов В. На Іршанському ГЗК запустили фабрику після реконструкції. *uprom.info*. Національний промисловий портал. 3 жовтня 2019. <https://web.archive.org/web/20191229133921/https://uprom.info/>
57. Вольногорский государственный горно-металлургический комбинат. <https://we.archive.org/web/20120122123840/http://www.zircon.net.ua/>
58. Сумское производственное объединение «Химпром» имени 50-летия Великой Октябрьской социалистической революции // Украинская Советская Энциклопедия. Том 10. Киев: «Украинская Советская энциклопедия», 1984. – С. 536.
59. С. П. Черныш, И. Т. Тарасенко. Зрелость рабочего коллектива: Очерк истории Сумского ордена Ленина производственного объединения «Химпром» им. 50-летия Великой Октябрьской социалистической революции. – Харьков: «Промінь», 1983.
60. АТ «Сумихімпром» <http://www.sumykhimprom.com.ua/>
61. «Кримський Титан» Ukrainian Chemical Products, https://uk.wikipedia.org/wiki/Ukrainian_Chemical_Products
62. Мазурівське рідкіснометалічне родовище: Монографія / Шпильовий Л. В. Білецький В. С., Чернієнко Н. М., Стрекозов С. М. / За редакцією Білецького В. С. – Львів: Видавництво ПП «Новий Світ-2000», 2023. – 283 с.
63. Борисова Е. А. 25 лет работы титановой лаборатории / Сб. статей: Легирование и термическая обработка титановых сплавов; под ред. А.Т. Туманова, С.Г. Глазунова, А.И. Хорева. – М.: ОНТИ ВИАМ, 1977. – С. 13-16.
64. Архів ДХМЗ. Інв. № 93. Объяснительная записка к годовому отчету по основной деятельности за 1964 год. Донське, 1965 р. – 194 с.
65. Временная технологическая инструкция. Производство лигатуры алюминий-ванадий / ТИ–01–02–72: ДХМЗ. – Донское, 1972. – 11 с.
66. Архів ДХМЗ. Інв. № 118. Объяснительная записка и закрытые формы отчетности к годовому отчету по основной деятельности за 1967 год. Донське, 1968 р. – 249 с.

67. Архів ДХМЗ. № 124. Пояснительная записка и закрытые формы отчетности к годовому отчету по основной деятельности за 1968 год. Донское, 1969. – 79 с.
68. Архів ДХМЗ. Инв. № 134. Пояснительная записка и закрытые формы отчетности к годовому отчету по основной деятельности за 1969 год. Донское, 1970. – 148 с.
69. Архів ДХМЗ. Инв. № 161. Пояснительная записка к годовому отчету по основной деятельности за 1972 год. п. Донское, 1973. – 110 с.
70. Архів ДХМЗ. Инв. № 189. Пояснительная записка к годовому отчету по основной деятельности за 1974 год. п. Донское, 1975. – 104 с.
71. Архів ДХМЗ. Инв. № 212. Пояснительная записка к годовому отчету по основной деятельности за 1976 год. п. Донское, 1977. – 144 с.
72. Архів ДХМЗ. Инв. № 255. Пояснительная записка к годовому отчету по основной деятельности за 1979 год. п. Донское, 1980. – 125 с.
73. Архів ДХМЗ. Инв. № (2081). Пояснительная записка к годовому отчету по основной деятельности за 1981 год. п. Донское, 1982. – 105 с.
74. Архів ДХМЗ. Инв. № 390. Пояснительная записка к годовому отчету по основной деятельности за 1988 год. п. Донское, 1988. – 85 с.
75. Архів ДХМЗ. Инв. № 109. Закрытые формы отчетности и пояснительная записка к годовому отчету по основной деятельности Донецкого химико-металлургического завода за 1966 год. Донське, 1967 р. – 187 с.
76. Ковтун О.Н., Колмакова И.П., Колмаков А.А., Дружинина А.А. Металлургия редких металлов. – Красноярск: Сибирский федеральный университет. – 2008. – 256 с.
77. Архів ДХМЗ. Инв. № 146. Пояснительная записка к годовому отчету по основной деятельности за 1970 год. – Донское, 1971. – 142 с.
78. Архів ДХМЗ. Пояснительная записка к годовому отчету по основной деятельности за 1977 год. – Донское, 1978. – 146 с. Инв. № 240.
79. Архів ДХМЗ. Инв. № (2081). Пояснительная записка к годовому отчету по основной деятельности за 1981 год. – Донское, 1982. – 105 с.
80. Технологія виробництва порошків титану низької собівартості методом гідрування-дегідрування
<https://timag.org/uk/produce-titan-poroshkov-gubchatogo-ua/>
81. Закарпатський металургійний завод
https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%97%D0%B0%D0%BA%D0%B0%D1%80%D0%BF%D0%B0%D1%82%D1%81%D1%8C%D0%BA%D0%B8%D0%B9_%D0%BC%D0%B5%D1%82%D0%B0%D0%BB%D1%83%D1%80%D0%B3%D1%96%D0%B9%D0%BD%D0%B8%D0%B9_%D0%B7%D0%B0%D0%B2%D0%BE%D0%B4
82. Постановление СМ СССР № 640 от 21.08.1968. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://zakon.law7.ru/base19/part2/d19ru2834.htm>
83. Скородумов В.А., Никитина Т.И. Состояние и тенденции развития российской и зарубежной титановой промышленности // Цветная металлургия, 2007. – № 9. – С. 3-11.

РГАЭ – російський державний архів економіки
ГАРФ – державний архів російської федерації



УДК 553.93.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ АСПЕКТИ МАСЛЯНОЇ АГЛОМЕРАЦІЇ ЯК СПОСОБУ ПІДГОТОВКИ СОЛОНОГО ВУГІЛЛЯ ДО ТЕРМОПЕРЕРОБКИ

Тетяна Шендрік¹, Володимир Білецький², Наталія Десна³

¹L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry (IPOCC) National Academy of Sciences of Ukraine, 02160, Kyiv, Kharkivs'ke shosse, 50, Ukraine shendriktg@mail.com

²National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute" (NTU HPI), 61002, Kharkiv, 21 Kyrpuchova Str., Ukraine

³State University of Economics and Technology, 50005, Kryvyi Rih, 16 Medychna Str., Ukraine

Abstract

Стаття висвітлює результати вуглемасляної агломерації солоного вугілля (СВ) і вплив властивостей його складових – вугілля та мазуту М 100 на процес. Використано методи рентгенофазового аналізу (РФА), електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії, функціонального хімічного аналізу. Встановлено, що масляна агломерація солоного вугілля включає, крім зміни технічних характеристик (зниження зольності, солоності, вмісту вологи) низку фізико-хімічних взаємодій активних центрів органічної маси вугілля (ОМВ) та масляного агента. Методом ЕПР встановлено, що вміст парамагнітних центрів (ПМЦ) в агломераті значно менший, ніж у вихідних його компонентах. Це свідчить про різку зміну рівня міжмолекулярних взаємодій у системі. Результати рентгенівської дифракції свідчать про зміни структурної організації вугілля, які відчутні вже при вмісті 5% мазуту у сировині. Вугільний агломерат при вмісті мазуту близько 30% характеризується збільшенням частки неароматичних (полінафтоєвих) фрагментів у загальній структурній одиниці агломерату (~70% проти ~48% у вугіллі) та зростанням її впорядкованості (показник h/l зростає у 2 рази).

Результати ІЧ-спектроскопії та функціонального аналізу свідчать, що у продуктах агломерації концентрація хіноїдних структур на поверхні вугільних зерен нижча, ніж у вихідних зразках, що говорить про безпосередню реакційну активність хінонів у досліджуваному процесі. Крім того, не виключається активна участь у процесі формування агрегатів «вугілля-мазут» тіо- або етерних зв'язків органічної маси продукту. Порівняльні дослідження зміни інтенсивності та положення смуг в ІЧ-спектрах зразків підтверджують цей висновок. Судячи з даних ЕПР спектроскопії ймовірно є участь $RO_2\cdot$ або $RS_2\cdot$ радикалів у реакціях рекомбінації ПМЦ вугілля та масляного агента.

Результати піролізу солоного вугілля, його суміші з мазутом та вугільно-масляного агломерату свідчать, що саме масляна агломерація суттєво впливає на результати термолізу продукту. Піроліз агломерованого вугілля демонструє адитивне зростання ступеня конверсії органічної маси, що добре помітно з даних виходу газоподібних продуктів та смоли. Отримані результати свідчать про перспективність масляної агломерації як способу підготовки солоного вугілля до термопереробки.

Ключові слова: солоне вугілля, масляна агломерація, РФА, ЕПР, ІЧ-спектроскопія, піроліз.

1. Introduction

Актуальність та значущість досліджень, що пропонуються до уваги наукової спільноти, визначається по-перше, нетиповою перероблюваною сировиною – вугіллям з високим вмістом солей лужних металів, насамперед, натрію. Це так зване «солоне» або «засолене» вугілля», salty coal, salted coal, etc., (СВ), що є резервним паливним ресурсом декількох країн світу, як-от Україна, Китай, Польща, РФ тощо [1].

По друге, оригінальним є і запропонований авторами метод первинної переробки такого вугілля у спеціальному процесі його збагачення і зневоднення – метод масляної агломерації, сучасні уявлення та деякі проблеми якої висвітлені в огляді [2]. Агломерація паливної сировини цього типу може не тільки позбавити її зайвої зольності, вологості, але й знизити вміст розчинних солей, а також покращити реакційну здатність та транспортабельність. Одночасно, масляна агломерація відіграє суттєву роль у зменшенні зростаючого забруднення довкілля внаслідок використання вугілля через мінімізацію утворення вугільних відходів. Ефективність процесу оцінюють з точки зору збільшення вмісту органічної речовини (OMR) та зниження золи в отриманому продукті агломерації [3].

До того ж, масляна агломерація є універсальною технікою для збагачення дрібнодисперсного вугілля, яка оптимально використовує різницю в гідрофобності поверхні частинок вугілля та мінеральної речовини. Зростання агломератів до потрібних розмірів в основному визначається прискоренням і швидкістю руху частинок молекул води і масла [4].

Повертаючись до проблеми агломерації солоного вугілля як сировини, слід зазначити (нагадати), що історія електричних генерацій свідчить про роботу у 1950-60-х роках на засоленому вугіллі цілої низки теплоелектростанцій (ТЕС) Англії, США та ФРН [5 - 7]. Однак, серйозні труднощі, викликані при цьому через шлакування і корозію поверхонь нагріву котлів, послужили причиною заміни ТЕС своєї сировинної бази. Шахти, що видобували солоне вугілля, були закриті, а перед дослідниками постало питання пошуку нових прийнятних технологій його використання.

В Україні солоне вугілля, зважаючи на його потужні поклади і прийнятні паливні характеристики, наразі розглядається як ресурс з відкладеним попитом [1, 8] та певними перспективами до залучення у сировинну базу енергетики країни. Розробки різних підходів до визначення оптимальних шляхів використання СВ продовжуються науковцями академічних та освітніх установ [8, 9].

В цьому аспекті масляна агломерація СВ видається одним із оптимальних способів підготовки солоного вугілля до комплексної (або паливної) конверсії, оскільки поєднує процеси золо- та соле-видалення з поступовим формуванням сировини поліпшеної якості. Це відбувається шляхом структурування (злипання) тонкої полідисперсної вугільної фази у водному середовищі за допомогою масляних реагентів. Проте, деталі та механізми масляної агломерації солоного вугілля поки що вивчені недостатньо, хоча останнім часом з'явилася низка згаданих публікацій з цієї теми [2-4, 9, 10].

Схематичне уявлення про загальні стадії процесу масляної агрегації вугілля подано в роботі [10].

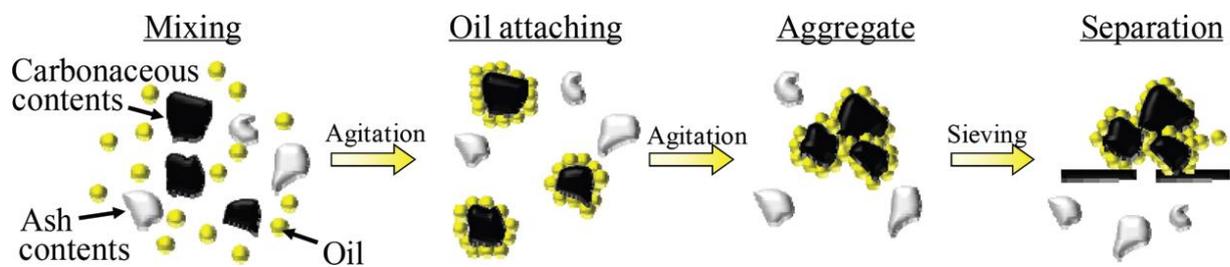


Рисунок 1: Принцип та концепція масляної агломерації у процесі знесолення вугілля

Автори [10], вивчаючи масляну агломерацію різних за якістю і метаморфізмом типів вугілля, встановили низку чинників, що впливають на характеристики агломерату та ефективність очищення залучення вугілля в агломерат. І це не лише тип нафти, зольність сировини, але й вміст кисню та співвідношення ароматичних та аліфатичні фрагментів структури вугілля.

Автори [11] визначають вирішальним первинний субпроцес масляної агломерації - «контакт реагент – вугільне зерно» (на рис. 1 субпроцес «Mixing»). Вони більш докладно аналізують чинники, що визначають результати кожної з фаз цього субпроцесу. Для фази «зустріч (вугільних зерен і крапель масла)» значущими є такі фактори як-от крупність об'єктів зустрічі, число Re, густина вугілля і рідини; кінематична в'язкість, дисипація енергії турбулентного потоку. Значущими факторами у фазі «зближення (вугільних зерен і крапель масла)» є поверхневі властивості об'єктів, що визначають знак і величину розклинювального тиску, значення рН, наявність поверхнево-активних речовин, температура водного середовища; форма зерен вугілля.

У фазі «прорив водної плівки (на поверхні вугілля)» значущими є ті ж фактори, що й для фази «зближення» плюс відносна швидкість об'єктів, їх маса, в'язкість води.

Для субпроцесу «закріплення масла по поверхні вугілля» (на рис. 1 субпроцес «Oil attaching») значущими є в'язкість масла-зв'язуючого, наявність супутніх хімічних взаємодій «масло – вугілля», поверхневий натяг масла, об'єм краплі масла, кінетична енергія об'єктів агрегатоутворення [11].

У роботі [12] встановлено вплив на результати процесу масляної агломерації вугілля його зольності, тривалості агітації (турбулентного перемішування) водо-масло-вугільної пульпи, її густини, витрат і виду масляного реагенту. Показано можливість ефективного збагачення вугілля крупності 0–0,1 (2) мм, зольності 10–70% і самовирівнювання процесу масляної агломерації при збільшенні зольності (тобто практична стабільність характеристик вугле-масляного агломерату і відходів агломерації при зростанні зольності вихідного вугілля).

Згадані праці, однак, роблять акцент на технологічних та режимних аспектах агрегування традиційного енергетичного вугілля, розглядають також вплив метаморфізму, окисненості, петрографічного складу, вплив сурфактантів, часу та інтенсивності перемішування субстрату тощо [2-4, 10, 12], але не розглядають фізико-хімічних аспектів процесу, тим більше, зовсім не торкаються впливу солоності на ефективність і результати агломерування вугілля з підвищеним вмістом солей.

В основі процесів агрегатоутворення вугілля лежить механізм адгезійної взаємодії олеофільної частки вугільної поверхні з маслами, в результаті якої досягається її селективне (часткове) змочування і поступове агрегування вугільно-масляної фази в турбулентному потоці води. Гідрофільні часточки вугілля та мінеральні сполуки, що не омаслюються, до складу агрегатів не залучаються, що дозволяє вилучати їх у вигляді породної суспензії [12]. У процесі масляної агломерації, як правило, знижується розмокання, набухання вугільної маси та зменшуються втрати ультратонких класів вугілля. Враховуючи специфіку вугілля з високим вмістом солей та з метою підвищення ефективності процесу, автори розробили

свою принципову схему процесу отримання агломератів нової якості з солоного вугілля України.

Запропоноване двостадійне обмаслювання зерен солоного вугілля дозволяє на першому етапі процесу створити мозаїчну гідрофільно-гідрофобну поверхню зерен (рис.2). Гідрофільні ділянки відіграють роль «вікон», через які розчинена сіль видаляється у водну фазу, гідрофобні ж ділянки стають центрами подальшої агломерації вугільних зерен.

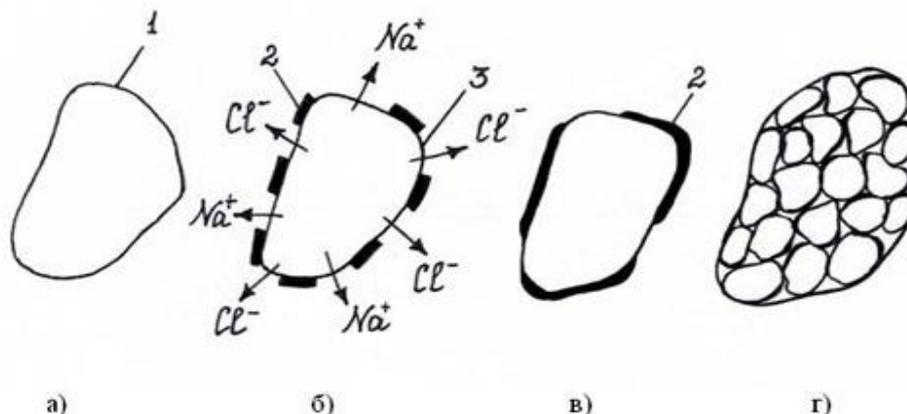


Рисунок 2 – Перетворення дисперсної маси солоного вугілля при суміщенні процесу "знесолення - агломерація":

а - вихідне вугільне зерно; б - вугільне зерно після обробки першою порцією реагенту; в - вугільне зерно після обробки другою порцією реагенту; г - вуглемасляний агломерат: 1 - зовнішня поверхня частинок солоного вугілля; 2 - масляна плівка на поверхні солоного вугілля; 3 - гідрофільні "вікна" вугільних зерен, через які відбувається видалення солей.

Технологічні властивості вуглемасляних агломератів як об'єктів зневоднення та гідро транспортування, спалювання та коксування також значно вищі, ніж природного розмеленого вугілля [2, 11, 12].

Розглядаючи основні структурні характеристики досліджених типів китайського вугілля, автори [10] зокрема, встановили, що кисневі функціональні групи (гідрофільні за природою) перешкождали маслу-зв'язуючому прикріплюватися до вуглецевої поверхні та утворювати об'ємний агрегат. А ароматичні функціональні групи у вугіллі погано взаємодіяли з аліфатичними функціональними групами у нафтовому зв'язуючому [10], що, очевидно, пояснюється стеричними утрудненнями. Водночас, ці ефекти потребують додаткових досліджень фізико-хімічних явищ в зоні контакту вугілля-зв'язуюче. Саме ці аспекти процесу (особливості хімічної структури як вугільної сировини, так і масла-зв'язуючого) та основні шляхи їхньої взаємодії, що надають нових якостей продукту, наразі не розкриті повною мірою.

Мета цієї роботи – з'ясувати основні фізико-хімічні явища в зоні безпосереднього контакту вугілля-масло, що мають вирішальне значення для розуміння механізму і результатів процесу масляної агломерації «солоного» вугілля, а також визначити її вплив на технологічні характеристики агломерованого вугілля. Отримати дані для прогнозування властивостей продукту-агломерату та підбору найбільш ефективних масляних реагентів.

Задачі роботи:

- дослідити фізико-хімічні взаємодії «вугілля – масло» в процесі масляної агломерації «солоного» вугілля методами рентгеноструктурного (фазового) аналізу, ЕПР, ІЧ-спектроскопії, функціонального хімічного аналізу;
- дати оцінку технічних характеристик продукту масляної агломерації дослідженого вугілля

2. Методи і матеріали

Дослідження виконано на кернових пробах вугілля Новомосковського родовища Західного Донбасу (Дніпропетровська обл., Україна). Вихідною сировиною прийнято солоне вугілля пласта с4₁ (свердловина 2-2) марки Д з характеристиками: $W^a=21,4\%$; $A_B^d = 9,9\%$; $C^{daf}=72,8\%$; $H^{daf}=5,0$; $V^{daf}=42,8$, із вмістом Na_2O в золі 9,3%.

Як масло-зв'язуюче використано мазут торгової марки М100. Максимальна густина мазуту М-100 при 20°C складає 1015 кг/м³, в'язкість – 50 мм²/с., характерною є низька зольність – не більше 0,15%. вміст сірки коливається від 0,5% до 3,5%. Теплота згоряння М100 лежить в межах 39,4–40,7 МДж/кг.

Зразок вугілля подрібнювали на кульовому млині, усереднювали шляхом квартування і зберігали в герметично закритих ємностях. Подрібнене до крупності 0 - 3 мм вугілля обробляли масляним агентом М 100 з метою підвищення гідрофобності поверхні зразка в спеціальних умовах [9]. Після цього аддукт змішували з водою у певній пропорції та обробляли другою (основною) порцією масляного агента, нагрітого до 90°C. Кількість реагенту підбирали експериментально, яка була б достатньою для утворення гранул, що обумовлено гранулометричним складом вугільної фази і товщиною контактних плівок масла-зв'язуючого. Як показали подальші дослідження, кількість мазуту залежить від гранулометричного складу вугілля і кількості гідрофільних центрів на поверхні органічної речовини [9, 11]. Чим гідрофільніша поверхня вугілля, тим більше масла необхідно для формування вугільно-мазутних агрегатів. Суміш перемішували у водній суспензії «вугілля : вода = 1 : 1» в лопатовій мішалці в турбулентному режимі протягом 10-15 хв.

В результаті проведеної процедури отримували агломерати солоного вугілля, в яких вміст мазуту М 100 становив 23% (А-23) та 29% (А-29%).

Візуальне дослідження процесу на межі вугілля – масло щодо penetрації масла у порувану структуру твердого компонента проведено на мікроскопі НЕОРНОТ-21⁹. На рис. 3 показано проникнення масла-зв'язуючого у пори і тріщини зерен вугілля, а також у міжзерновий простір вуглемасляного агрегата.

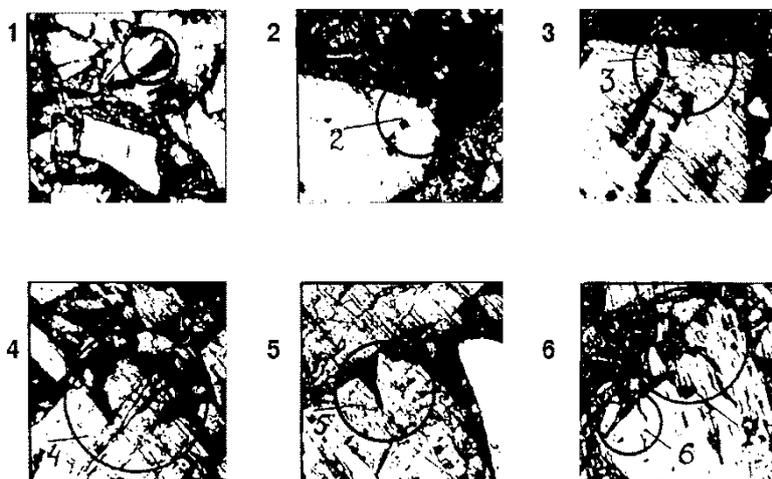


Рисунок 3. – Фрагменти аншліфів вуглемазутних агломератів. Колами позначені області з виступами, впадинами, раковинами, тріщинами, порами вугільних зерен, в які проникає масло-зв'язуюче, х200

⁹ Мікроскопічні дослідження вугле-масляних структур / В. С. Білецький, П. В. Сергєєв // Збагачення корисних копалин. – 2012. – Вип. 50 (91). – С. 105–109.

Вихідні матеріали та продукти агломерації аналізували за допомогою низки фізико-хімічних методів.

Електронний парамагнітний резонанс (ЕПР).

Спектроскопія ЕПР як метод дослідження структури і властивостей органічних речовин теоретично добре розроблений та досить широко використовується як при вивченні синтетичних, так і природних високомолекулярних сполук [13-15], але і дотепер існують розбіжності при інтерпретації природи парамагнітних центрів такої складної мінеральної породи як вугілля [14].

Спектри ЕПР зразків дають як мінімум наступну інформацію про досліджувану речовину [13,15]:

-концентрація (N_x , спін/г) парамагнітних центрів (ПМЦ). За інтегральною інтенсивністю лінії поглинання енергії можна оцінити вміст ПМЦ в системі.

-ширина лінії ΔH є мірою взаємодії ПМЦ з їхнім оточенням – спіновими центрами та ядрами вуглецевого (у нашому випадку) каркасі.

$$\Delta H = 1/T_1 + 1/T_2,$$

де T_1 – час спин-спінової, а T_2 – спин-граткової релаксації, сек [14].

-фактор спектроскопічного расщеплення (g-фактор) визначає положення лінії в спектрах ЕПР систем з неспареними електронами та дозволяє якісно визначити тип ПМЦ в системі.

Для визначення N_x виконувалося порівняння спектрів зразка та еталону, що вміщує відому кількість неспарених електронів. Як внутрішній еталон використано порошок MgO з мікродомішкою Mn^{+2} .

Ширина сигналу ЕПР зразка ΔH_x , визначалася як відстань між максимумом та мінімумом похідної поглинання ПМЦ, що розраховується через величину $\Delta H_p = 86,76$ Гс – відстань між третьою та четвертою компонентами тонкої структури сигналу парамагнітних іонів Mn^{+2} .

Запис спектрів ЕПР відбувався на радіоспектрометрі РЕ-1306, що працює в 3-х сантиметровому діапазоні (X-діапазон). Спектри ЕПР зразків, що вивчаються, фіксували на повітрі при кімнатній температурі. Точність вимірювання концентрації ПМЦ – 10%, ΔH – 0,5 Гс (Гаусс), g-фактора $\pm 0,0002$.

У таблиці 1 відображено парамагнітні характеристики об'єктів дослідження.

Рентгенофазовий аналіз (РФА)

За змінами, що відбуваються в структурній організації вугілля в процесі масляної агломерації, простежили за допомогою рентгеноструктурного (фазового) аналізу (РСА, РФА). Рентгеноструктурний аналіз матеріалів заснований на теорії рентгенівської дифракції, викладеній, зокрема, в роботах [17- 19].

Запис дифрактограм порошків досліджених зразків виконано на дифрактометрі “ДРОН УМ-1” з CuK_{α} -випромінення. Використовували щілини Соллера та нікелевий фільтр. Одержані дифрактограми розміщені нижче (рис.4).

Деконволюцію максимумів на дифрактограмах зразків проводили відповідно до принципу Ердмана – Полака [18], інтерпретація даних виконана згідно з експериментально-теоретичними висновками [19].

Розраховувано такі рентгеноструктурні параметри: міжплощинна відстань для різних типів вуглецевих структур (d_{002} , $d_{\gamma 1-3}$), мінімальний період повторюваності d_{10} ; показники міжшарової впорядкованості h/l для кожного типу структур; інтегральні інтенсивності для максимумів 002 та γ -складових структури органічної маси зразків; розміри структурних елементів надмолекулярної організації (НМО) – параметри L_a та L_c – повздовжний розмір та

товщина пакету структурних фрагментів відповідно; число шарів у пакеті m та інше [17]. Точність визначення $L_a - \pm 1 A^0$, $L_c - \pm 0,5 A^0$, $d - \pm 0,03 A^0$.

Визначення кисеньвмісних груп у досліджених зразках

Ур to now (дотепер) відомо декілька методів визначення вмісту кисеньвмісних функціональних груп (КФГ) у вугіллі, і кожна з яких можна піддати критиці [20-22]. Нами для визначення у досліджених об'єктах концентрації карбоксильних і фенольних гідроксильних груп використані модифіковані ацетатний і баритовий методи відповідно [20]. Вони дозволили відслідковувати зміни вмісту КФГ у різних процесах і продуктах конверсії ОМВ та отримати відтворювані результати. Відносна похибка паралельних даних у випадку СООН-груп складала 1,8%; середньоквадратичне відхилення $S_0 \pm 0,03$ мг-екв/г. При визначенні сумарного вмісту СООН- і $\text{OH}_{\text{фен}}$ -груп та вмісту хінонів відносна похибка складала $\leq 1,5\%$, $S_0 \pm 0,04$ [23]

Інфрачервона спектроскопія.

ІЧ-спектроскопія є одним з ефективних методів вивчення органічної та неорганічної речовини вугілля та інших видів твердих горючих копалин (ТГК) [24-26]. Структурно-груповий аналіз об'єктів за ІЧ-спектрами зводиться до пошуку характеристичних смуг поглинання та віднесення їх до відповідних функціональних груп з урахуванням чисельних значень частот максимумів поглинання, форми та інтенсивності смуг [24]. Запис спектрів вугілля та продуктів на їх основі проводили на спектрометрі Specord 75-IR, обробка спектрів виконана відповідно до результатів спеціальних досліджень [25]. Використовували таблетки аналізованої речовини з КВг концентрації 0,5% при терміні розмелювання в спеціальному лабораторному млині 60 хв.

Методика процесу піролізу дослідженого вугілля і його агломератів

Для визначення кількісного виходу продуктів термічної деструкції СВ та його агломератів використовували установку з кварцовим реактором, який дозволяє вивчати вплив умов піролізу та природи сировини на основні показники процесу. Швидкість нагріву складала $5^{\circ}/\text{хв}$. Піроліз проводили при 500°C , час ізотермічної витримки в атмосфері азоту складав 15 хв. Порядок процедур і відповідні розрахунки детально викладені в [27].

Results and Discussion

Для розуміння феномену, що відбувається в процесі та в результаті масляної агломерації солоного вугілля, отримано рентгеноструктурні (рентгенофазові), ІЧ-спектроскопічні, парамагнітні та інші фізико-хімічні характеристики вихідного вугілля, проміжного продукту (вугілля+5% мазуту) та вуглемасляних агломератів.

З отриманих даних (табл.1) видно, що перша порція (5% мас.) масляного компонента істотно не впливає на парамагнетизм вугілля. Сам масляний агент М 100 виявився носієм 3-х типів парамагнітних центрів, що різко відрізняються за своєю природою та релаксаційними характеристиками.

Аналіз літературних джерел дозволив віднести сигнал 1 до π -полі спряжених систем [13-15], сигнал 3 – до залізовмісних парамагнітних (або феромагнітних) структур [14], тоді як сигнал 2 з g -фактором 2,017 і $\Delta H = 12$ Гс має підстави вважатися пов'язаним з радикалами пероксидного R-O-O•- або сульфідного R-S-S• типу [15].

Парамагнітні властивості агломератів близькі до таких вихідного вугілля, крім вмісту ПМЦ, який значно знизився.

Таблиця 1 – Характеристики спектрів ЕПР зразків

| Показник | ΔH , Гс | g- фактор | N, спінів/г |
|--------------|-------------------|-------------|---------------------|
| | Вихідне вугілля | | |
| Сигнал | 4,6 | 2,0035 | $8,9 \cdot 10^{17}$ |
| | Мазут | | |
| Сигнал 1 | 4,6 | 2,0031 | $9,7 \cdot 10^{16}$ |
| Сигнал 2 | 12,4 | 2,0169 | не визначено |
| Сигнал 3 | 320 | ≈ 4 | не визначено |
| | Вугілля+5% мазуту | | |
| Сигнал | 4,9 | 2,0036 | $8,9 \cdot 10^{17}$ |
| | Агломерати | | |
| Сигнал А -23 | 4,8 | 2,0035 | $1,4 \cdot 10^{16}$ |
| Сигнал А -29 | 5,1 | 2,0035 | $4,8 \cdot 10^{16}$ |

Очевидно, що мазут у певних пропорціях (20-30%) та в описаному режимі агломерації суттєво (у 20-70 разів) знижує концентрацію неспарених електронів, що свідчить про рекомбінацію арильних (та/або ароксильних), судячи з величини g-фактору (=2,0035), радикалів. При цьому має бути зафіксованим збільшення показників L_a та L_c , що характеризують надмолекулярну структуру органічної маси об'єктів (див. табл. 3). Вірогідним є і утворення нових простих ефірних зав'язків в органічній масі продуктів агломерації, що буде підтверджено нижче даними ІЧ-спектроскопії.

Оскільки сигнали мазуту 2 типу в агломератах не спостерігаються, можна припустити, що згадані активні радикали прореагували з ОМВ, що привело до утворення непарамагнітних кисень- (сірко-) вмісних груп та рекомбінації арильних (ароксильних) радикалів компонентів. Зникненню центів 3 типу можна пояснити переходом залізовмісних сполук у водну фазу в процесі активного перемішування пульпи.

Зафіксовані зміни однозначно свідчать про хімічну взаємодію між вугіллям та мазутом або, принаймні, про різку зміну рівня міжмолекулярних взаємодій у системі, утворення Н-зв'язків у між фазній зоні вугілля-мазут. При цьому, мабуть, важлива роль належить воді як сильному гідролізуючому агенту [11]. Якщо це так, то неминучими є зміни і в надмолекулярній організації вугільної матриці, а також у складі активних кисневмісних груп. Дійсно (табл. 2), у процесі агломерування солоного вугілля відбулося зниження концентрації карбоксильних та хіноїдних груп при одночасному збільшенні фенольних гідроксилів. Збільшення концентрації фенольних груп можна пов'язати як з частковим відновленням хінонів протонодонорними фрагментами структури мазуту, так і гідролізом фенолятів в процесі агломерації, який включає в себе стадію водної обробки. Зменшення вмісту карбоксильних груп може бути пояснено їх частковим зв'язуванням в комплекси, етерні форми або декарбоксилюванням.

Особливо значущим є те, що у процесі агломерації відбувається істотне зниження вмісту натрію, ступінь знесолювання вугілля наближується до 56%, при цьому спостерігається очікуване адитивне підвищення калорійності аддукту (табл.2).

Таблиця 2. - Деякі характеристики вугілля і агломератів.

| Зразок | Кисневмісні групи, мг-екв /г | | | Вміст натрію, мг-екв /г | | Теплота спалювання, МДж/кг |
|----------|---------------------------------|------|----------|----------------------------|--------|----------------------------------|
| | ОН _{фен} | СООН | Хіноїдні | у вугіллі | у золі | |
| Вихідний | 1,60 | 0,20 | 9,3 | 0,30 | 4,08 | 24,3 |
| A -23 | 2,44 | 0,11 | 7,1 | 0,10 | 1,77 | 28,2 |
| A 29 | 2,40 | 0,10 | 6,5 | 0,10 | 1,88 | 28,6 |

Розглянемо окремо, як змінюється дифракційний профіль вихідних компонентів на певних етапах утворення агломератів (рис. 3).

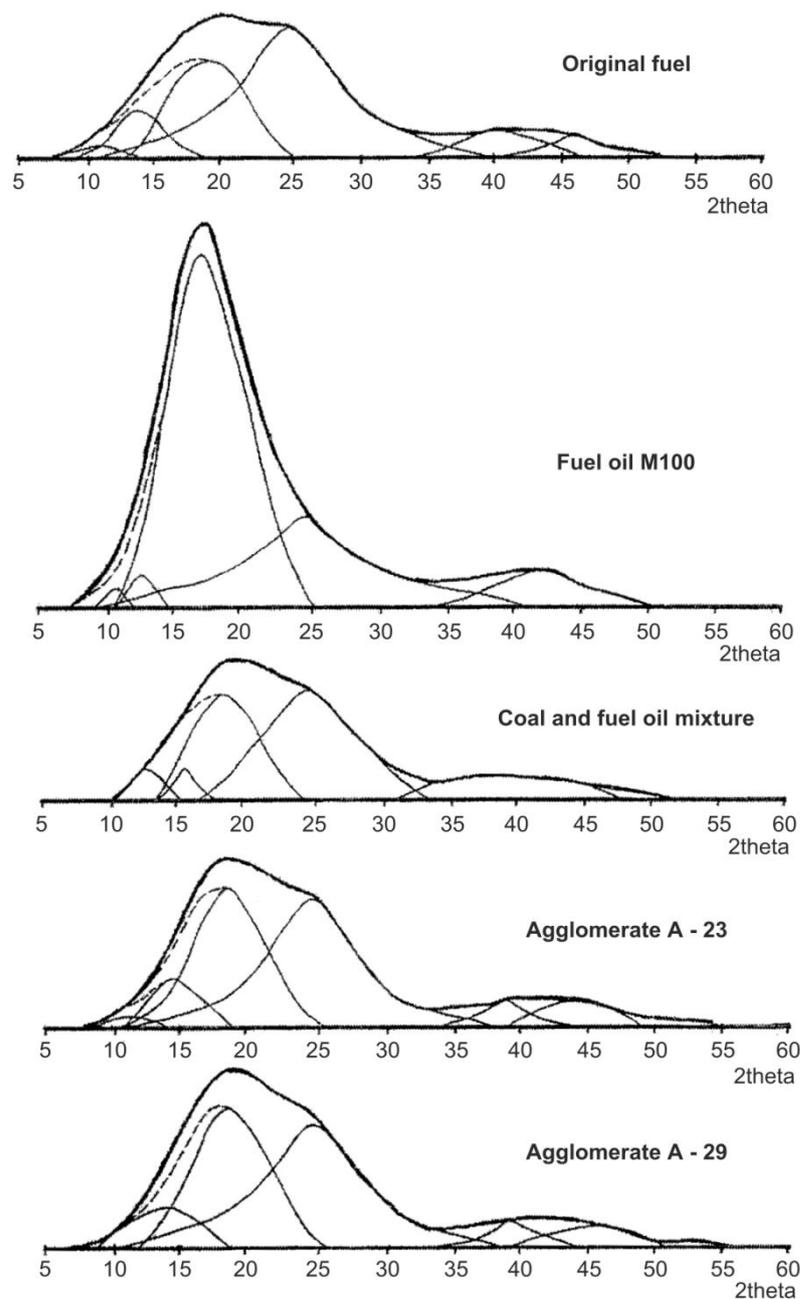


Рисунок 4. Дифрактограми досліджених продуктів

З рис. 4. видно, що основний максимум дифракції рентгенівських променів від вихідного вугілля і мазуту складається мінімум з двох значних гало: 1 – максимум 002 (на кутах $2\theta \approx 25^\circ$) обумовлений віддзеркаленням променю від графітоподібних сіток поліаренового характеру, складених у порівняно упорядковані пачки з кількох шарів; 2 – максимум (або γ -смуга при $2\theta \approx 18-20^\circ$) обумовлений упорядкованістю неароматичних (полінафтенних, богхедоподібних) структур [19]. У складі мазуту на відміну від вугілля переважна кількість структур – це неароматичні полінафтенні фрагменти (основною є γ -смуга при $2\theta \approx 18-20^\circ$), складені в пачки (середньостатистична кількість шарів $n \sim 3,6$). Вони добре впорядковані (параметр h/l має максимальне значення 3,8), відстань між шарами $\sim 0,49$ нм.

Після агломерації вугілля структура агломерату (рис. 4.) набагато ближча до структури вихідного вугілля, ніж мазуту, проте напівкількісний аналіз дифрактограм (табл. 3) свідчить про явні відмінності. Так, при вмісті мазуту близько 30% агломерат, як і очікувалося, характеризується більш значною часткою неароматичних структур ($\sim 50\%$) у загальній структурній одиниці агломерату проти $\sim 30\%$ у вугіллі. При цьому спостерігається зростання ступеня впорядкованості у неароматичній частині агломерату (h/l змінюється від 1,06 до 1,56). Максимум 002 при цьому не зазнає суттєвих змін.

Очевидно, що процес агломерації солоного вугілля призводить до істотного підвищення частки полінафтенних впорядкованих ланок у загальній структурі кінцевого продукту.

З даних таблиці 3 також видно, що невеликі зміни структурної організації вугілля починаються вже при додаванні першої порції мазуту (5%). Але вдосконалення надмолекулярної структури органічної маси об'єктів завершується на стадії власне агломерації.

Оглядові ІЧ-спектри об'єктів (Рис. 5) та детальний аналіз характеристичних смуг дають додаткові відомості про перетворення, що відбуваються в процесі омаслювання СВ (табл. 4.).

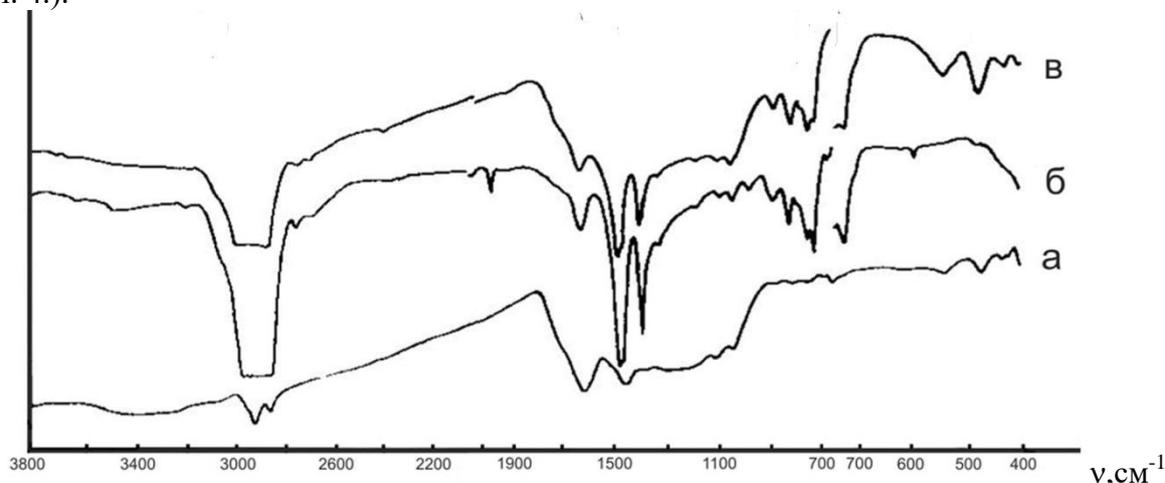


Рис. 5. Оглядові ІЧ-спектри агломерату А-23 та його компонентів:

а – досліджуване вугілля; б – мазут М100; в – агрегат «мазут-вугілля»

Обробку спектрів проводили методом базової лінії. Аналіз спектрів та віднесення смуг проводили відповідно до робіт [24-26]. Судячи з отриманих результатів, мазут М 100 різко відрізняється від інших зразків підвищеним вмістом неароматичних структур (CH_2 -групи з $\nu = 2920 \text{ cm}^{-1}$), тіо- або етерних зв'язків ($\nu = 1060 \text{ cm}^{-1}$), наявністю та високою концентрацією структур з двома сусідніми Н-атомами в ароматичному кільці ($\nu = 820 \text{ cm}^{-1}$). Частка метильних груп (смуги з $\nu = 2860$ та 1460 cm^{-1}) у складі зразків приблизно постійна. Вміст карбоксильних груп у мазуті близький до 0. У порівнянні з вугіллям їх вміст в агломератах знижений, причому більшою мірою, ніж має бути при механічному

(адитивному) підмішуванні мазуту у вугілля. Ці дані добре корелюють із результатами функціонального аналізу.

Різко відрізняється склад масляного агенту і за вмістом С=О хіноїдних структур, пов'язаних водневим зв'язком [24]. У продуктах агломерації концентрація хінонів нижча, ніж у вихідних зразках. Це узгоджується з даними таблиці 2, що говорить про безпосередню реакційну активність хінонів у процесі масляної агломерації солоного вугілля. Результати ІЧ-спектроскопії свідчать також про активну участь у процесі формування агрегатів «вугілля-мазут» тіо- або етерних зв'язків мазуту ($\nu = 1060 \text{ см}^{-1}$), що також підтверджує описані вище дані про ймовірну участь $\text{RO}_2\cdot$ або $\text{RS}_2\cdot$ радикалів у реакціях вугілля та масляного агенту.

Таблиця 4. Параметри ІЧ - спектрів досліджуваних об'єктів.
Відносна інтенсивність (I_x/I_{3400}) смуг характеристичних коливань

| Зразок | I_{2920} / I_{3400} | I_{2860} / I_{3400} | I_{1700} / I_{3400} | I_{1620} / I_{3400} | I_{1460} / I_{3400} | I_{1370} / I_{3400} | I_{1120} / I_{3400} | I_{1060} / I_{3400} | I_{820} / I_{3400} |
|---------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| Вугілля | 0,57 | 0,67 | 1,52 | 1,68 | 0,59 | 0,93 | 0,57 | 0,77 | 0,15 |
| Мазут | 6,20 | 0,61 | 0,09 | 5,33 | 0,47 | 0,74 | 0,33 | 5,19 | 1,00 |
| А -23 | 2,41 | 0,63 | 0,99 | 1,31 | 0,75 | 1,22 | 0,39 | 0,73 | 0,17 |
| А - 29 | 1,94 | 0,59 | 0,63 | 1,56 | 0,74 | 0,90 | 0,42 | 0,91 | 0,23 |

Детальний аналіз зміни відносних інтенсивності характеристичних смуг ІЧ-спектрів показав, що інтенсивності смуг з $\nu = 2920$ та 2860 см^{-1} , що відповідають за валентні коливання CH_2 та CH_3 -груп, практично адитивно залежать від вмісту мазуту в системі. Відчутний, але незначний антагонізм (негативна, від'ємна адитивність) спостерігається для смуг з $\nu = 1700 \text{ см}^{-1}$, (валентні коливання С=О в карбоксильних групах), з $\nu = 1120 \text{ см}^{-1}$ (площинні коливання спиртових груп). Більш суттєве відхилення від адитивності в сторону зниження інтенсивності фіксується для смуг з $\nu = 1060 \text{ см}^{-1}$ (валентні коливання вторинних спиртових груп) та з $\nu = 1620 \text{ см}^{-1}$ (валентні коливання С=О кетонів (або дикетонів, хінонів), що добре узгоджується з даними функціонального аналізу. Поряд з тим спостерігаються очікувані синергетичні ефекти, пов'язані з неадитивним зростанням інтенсивності смуг з $\nu = 1370 \text{ см}^{-1}$ (валентні коливання складних ефірних груп – етерів) та з $\nu = 1460 \text{ см}^{-1}$ (деформаційні коливання в альдегідних групах).

Поведінку смуги з $\nu = 820 \text{ см}^{-1}$, яка характеризує позаплощинні коливання С-Н груп при різних типах заміщення та змінює від'ємно від адитивності свою інтенсивність від вмісту М100 в зразках, можна пояснити збільшенням впорядкованості неароматичної частини органічної маси зі зростанням вмісту мазуту (див. табл.3).

Очевидно, що процес агломерації солоного вугілля призводить до істотного підвищення частки полінафтоєвих впорядкованих ланок у загальній структурі кінцевого продукту. За ІЧ-спектрами можна, на нашу думку, зробити висновок про посилення ролі міжмолекулярного водневого зв'язку (смуга 3400 см^{-1}) у процесі агломерування досліджуваного вугілля.

Смуги поглинання в області $400\text{-}500 \text{ см}^{-1}$ пов'язані, скоріше за все, з мінеральною (зольною) складовою вихідного вугілля, а підвищення інтенсивності в агломераті можна пояснити нерозчинністю мінералів (типу кварцу, піриту) в процесі утворення агломератів у водно-масляній суспензії, що концентруються у продукті.

Отримані кількома методами дані про різнобічні нові характеристики цільових продуктів – агломератів солоного вугілля – дають підґрунтя сподіватись на зміни ступеню конверсії підготовленого до переробки СВ в термічних процесах.

До прикладу виконано порівняльні дослідження процесу піролізу солоного вугілля, його суміші з мазутом та агломерату А-23 у кварцовому реакторі при 500°C при швидкості нагрівання 5°/хв та тривалості ізотермічної витримки 15 хв в атмосфері азоту [27]. Результати наведено у таблиці 5.

З результатів досліджень витікає, що суто масляна агломерація (як процес агрегування дрібних часток та знезолення і знесолення СВ) позитивно і суттєво впливає на процес піролізу, на відміну від слабшої дії механічно підмішаного масла. При цьому суттєво зростає ступінь конверсії органічної маси, що добре помітно після виходу газоподібних продуктів та смоли. Явно неадитивно зростає вихід газових продуктів з агломерованого вугілля при його піролізі.

Таблиця 5. – Результати процесу піролізу солоного вугілля, механічної суміші «вугілля-мазут» та вуглемасляного агломерату.

| Зразок | Вихід продуктів піролізу, мас. %. | | | |
|---------------------------|-----------------------------------|-------|----------------------|------|
| | твердий залишок | смола | Пірогенетична волога | газ |
| Вугілля | 68,9 | 1,5 | 13,6 | 16,0 |
| вугілля + 5% мазуту М 100 | 65,3 | 4,5 | 6,2 | 24,0 |
| Агломерат А 23 | 56,4 | 5,9 | 0,2 | 37,5 |

Судячи з результатів термолізу (табл. 5), твердий залишок (карбонізат) агломерату може бути цінним прекурсором вуглецевих сорбентів, про що говорить ступінь конверсії ОМ сировини (43,6 % мас) та високий вихід газових продуктів.

Беручи до уваги висновки циклу робіт зі спільної конверсії вугілля і побічних продуктів коксохімічного виробництва [28], термоліз агломератів СВ з М100 (та іншими оліями, що мають подібні характеристики, наприклад, побічні продукти КХЗ) здатний забезпечити підвищену механічну міцність (ММ) сорбентів на основі карбонізацій дослідженої сировини. Вона, ММ, у свою чергу, є одним з основних показників якості і можливих галузей застосування вуглецевих сорбентів.

Наведені дані, дозволяють висловити певну впевненість у перспективності та екологічній прийнятності процесів переробки солоного вугілля, що пройшли стадію масляної агломерації.

Висновки

1. Порівняльні дослідження агломерату солоного вугілля і його складових – вихідного вугілля та мазуту М 100 – методами РФА, ЕПР, ІЧ-спектроскопії та функціонального хімічного аналізу свідчать, що в процесі фізико-хімічної взаємодії активних центрів органічної маси вугілля та масляного агента відбуваються зміни на всіх ієрархічних рівнях структури речовини. Зокрема:

- за допомогою ЕПР встановлено, що парамагнітні властивості агломератів близькі до таких вихідного вугілля, крім вмісту ПМЦ, яке внаслідок масляної агломерації значно знизилося. Це свідчить про різку зміну рівня міжмолекулярних взаємодій у системі.

- методом ІЧ зафіксована трансформація органічної маси вугілля в процесі його масляної агломерації на молекулярному рівні, а саме: зниження вмісту карбоксильних та хіноїдних груп при одночасному збільшенні фенольних гідроксилів та етерних сполук.

- дані рентгеноструктурного аналізу свідчать про зміни на рівні надмолекулярної структури ОМВ внаслідок його масляної агломерації. При вмісті мазуту 20-30% агломерат характеризується адитивне збільшення частки неароматичних структур (~ 65-70%) у загальній структурній одиниці агломерату (проти ~48% у вугіллі). При цьому спостерігається зростання ступеня впорядкованості у полінафтоєвій частині агломерату (h/l змінюється від 1,06 до 1,56). Максимум 002 (графітоподібні структури) при цьому не зазнає суттєвих змін.

2. Масляна агломерація суттєвіше активізує процес піролізу, на відміну від механічно підмішаного масла. При цьому значно зростає ступінь конверсії органічної маси, що добре помітно зі зростання виходу газоподібних продуктів та смоли. У процесі масляної агломерації солоного вугілля утворюється продукт, що має підвищену калорійність (28 МДж/кг), зольність на рівні $10 \pm 2\%$, суттєво знижений до вміст солі ($\text{Na}_2\text{O} < 2\%$) [9], що робить його цінним енерготехнологічним ресурсом та розширює сфери використання.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ivanova A.V. High-chlorine coal as a differed demand product. Geological Journal (Ukraine). No 4 (373), pp.34-42. <https://doi.org/10.30836/igs.1025-6814.2020.4.206734>
2. Mustafa Özer, Omar M. Basha, Badie Morsi (2017) Coal-Agglomeration Processes: A Review. // International Journal of Coal Preparation and Utilization Volume 37, 2017 - Issue 3. Pp. 131-167. <https://doi.org/10.1080/19392699.2016.1142443>
3. G. H. V. C. Chary, Ankush Gupta & M. G. Dastidar. Oil Agglomeration of Coal Fines in Continuous Mode of Operation. Particulate Science and Technology. An International Journal. Volume 33, 2015. Pages 17-22. <https://doi.org/10.1080/02726351.2014.919549>
4. Saswati Chakladar, Ashok Kumar Mohanty & Sanchita Chakravarty. Clean Coal Technologies / Chapter. «Oil Agglomeration Towards Quality Enhancement of High-Ash Coals»: The Indian Scenario. First Online: 11 May 2021 pp 71–82. https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-030-68502-7_4
5. Leibiger H., Pester L., Pommerenke J. Stand und Perspektive der Erkundung der Salzkohlefelder der DDR // Z. Angew. Geol. – 1964.–т. 10.– №9.– S.474-478.
6. Staemler C. Unter suchngen an Salzkohlen der Egelner Mulde // Bergbautechnik.– 1960.– т.10.– №3.– S.142-144.
7. Lissner A., Kammler E., Suss M., Knopfe E., Glaser L. Uber eine salzhaltige Brankohle der Volksrepublik Polen // Abh. Sachs. Akad. Wiss. Leipzig. Nath Naturwiss.– 1971.– т.51.– №1.– S.9-42.
8. Shendrik, T.G., Saranchuk, V.I., 2003. Salty Coals. Skhidniy vidavnichiy dom [East Publ. House], Donetsk. 296 pp.
9. Biletskyi V.S. Technological and environmental aspects of Ukrainian salty soul development. Mining of Mineral Deposits. 2014, 8(4):527-534. <https://doi.org/10.15407/mining08.04.527>
10. Q. Wang, Niida H., Liu C. e.a. Oil aggregated behavior for coal recovery and combustion characteristics of their aggregates from different grade coals (2014) // International Journal of Sustainable Development and Planning 9(5):692-704 DOI: 10.2495/SDP-V9-N5-692-704
11. Research into the mechanism of aggregate-forming objects contact with oil aggregation of finely-dispersed coal / V. Biletskyi, P. Molchanov, V. Orlovskyy, L. Shpylovyi // Mining of mineral deposits. –2017. – Vol. 11 – № 4 – P. 19–28. – URL: <https://doi.org/10.15407/mining11.04.019>.
12. Research into the process of preparation of Ukrainian coal by the oil aggregation method / V. Biletskyi, P. Molchanov, M. Sokur, G. Gayko, V. Savyk, V. Orlovskyy, M. Liakh, T. Yatsyshyn, R. Fursa / Eastern-European Journal of Enterprise Technologies – 2017. – Vol. 3. – № 5 (87) – P. 45–53. –URL: <http://journals.uran.ua/eejet/issue/view/6296>
13. Free radicals in coals and synthetic fuels // OSTI ID: 657803 BOOK · 01. 01. 1984.

-
14. Electron paramagnetic resonance of coals. New approaches to an old problem with multifrequency electron paramagnetic resonance and spin echo A. Yu. Bresgunov, A. A. Dubinsky, O. G. Poluektov, G. A. Vorob'eva and Ya. S. Lebedev, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1990, 86, 3185 DOI: 10.1039/FT9908603185
15. Electron spin resonance studies of coals and coal conversion processes: A review. Bin Zhou, Qingya Liu, Lei Shi, Zhenyu Liu // *Fuel Processing Technology Volume 188*, 1 June 2019, Pages 212-227
16. Saranchuk V.I., Zajkovskij A.V., Shendrik T.G. Paramagnetism of low-metamorphized coals treated with solid alkali // *Khimiya Tverdogo Topliva.*– 1992.– Vol. 5.– pp. 52-57
17. Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля. – Киев: Наукова думка.– 1988.– 192с.
18. Камьянов В.Ф., Бодрая Н.В., Сивирилов П.Т. Рентгено-дифракционный анализ смолисто-асфальтовых компонентов нефти// *Нефтехимия*. 1989. т. 29, № 1, С. 3-13.
19. Королев Ю.М. Рентгенографическое исследование гумусового органического вещества // *Химия твердого топлива*. - 1989. - № 6, С. 11-19.
20. Компанец В.А., Бутузова Л.Ф., Шендрик Т.Г., Гнутикова Т.Д. Ускоренные методы определения кислородсодержащих групп в каменных углях // *Вопросы химии и химтехнологии*. -1977.-№47.-с.96-100.
21. Новые методы исследования гуминовых кислот / Под ред. Г.В.Елякова. -Изд. АН СССР ДВНЦ. Владивосток.-1972.-82 с.
22. Кучеренко В.А., Сапунов В.А., Рудаков Е.С. Восстановительные методы анализа кислородсодержащих групп в углях// *Укр. Хим. Журнал*. 1986.-т.58.-№11.-с.1188-1192.
23. Дюерфель К. Статистика в аналитической химии. - М.: Мир .-1969.-142 с.
24. Смит А. Прикладная инфракрасная спектроскопия. М.: Мир.- 1982.-328с.
25. Лихтенштейн В.И., Попов В.К., Русьянова Н.Д. ИК - спектроскопия ископаемых углей. Методика получения спектров в области гидроксильного поглощения // *ХТТ*. -1981.-№3.-с.68-74.
26. Coates J. Interpretation of Infrared Spectra: A Practical Approach. In: Meyers, R.A., Ed., *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2000. P. 10881-10882.
27. Saranchuk V.I., Butuzova L.F., Buravtsova O.A., Shendrik T.G. Pyrolysis of brown coal under the conditions of a limited access of oxygen // *Solid Fuel Chemistry.*– 1983.– Vol. 17.– Issue 6.– pp. 52-57.
28. Durable carbon sorbents from composite raw materials based on coke chemical by-products /Shendrik T.G., Tamko V.O.,Shevkoplyas V.M.,Bovan L.A., Tsyba M.M.// *Physical and organic chemistry, pharmacology and pharmaceutical technology of biologically active substances*: Kyiv: KNUTD. 2021. Issue 3, P.221-233. <https://er.knutd.edu.ua/handle/123456789/19980>



УДК 541.183:622.333

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВУГІЛЛЯ В ПРОЦЕСІ ЙОГО ГІДРАВЛІЧНОГО ТРАНСПОРТУВАННЯ

В.С. Білецький¹, Н.А. Десна², В.В. Білецький³

¹ Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» (НТУ «ХПІ») вул. Кирпичова, 2, Харків, 61002 Україна

² Державний університет економіки і технологій вул. Медична, 16, м. Кривий Ріг, 50005 Україна

³ Донецький національний університет імені Василя Стуса вул. 600-річчя, 21, Вінниця, 21021, Україна

Анотація

У статті в лабораторному і полігонному експериментах простежена еволюція поверхневих фізико-хімічних властивостей вугілля в процесі його гідравлічного транспортування.

Лабораторна імітація процесу гідравлічного транспортування вугілля здійснювалася перемішуванням водовугільної гідросуміші $T:P = 1:1$ в турбулентному режимі протягом 48 год, що еквівалентно переміщенню пульпи по вуглепроводу зі швидкістю 2 м/с на відстань 350 км. Вихідним слугувало вугілля марки Г крупністю 0-2 та 0-0,1 мм $A^d=8,6\%$. Дисперсне середовище – дистильована вода, 0,2% розчин $Ca(OH)_2$ і 0,1% розчин Na_2SiO_3 . Вугілля до і після гідравлічного транспорту досліджувалося методами ІЧ- та УФ-спектроскопії. Встановлено протікання окиснювально-гідролітичних процесів, пов'язаних з приєднанням води до гідрофільних груп (карбоксильних, карбонільних та ін.) і вимиванням окремих компонентів у рідку фазу. Реакції посилюються зі зміною рН середовища, тобто з введенням інгібіторів корозії вуглепроводу.

Полігонне моделювання процесу гідротранспорту коксівного вугілля виконане на гідродинамічному торі, який являв собою кільце діаметром 3 м із сталеві труби внутрішнім діаметром 202 мм, встановлене вертикально. Кільце оберталося від рушія з двигуном постійного струму. Кільцевий вуглепровід наповнювався водовугільною пульпою на 2/3 об'єму. Вихідний матеріал – вугільна шихта для коксування Донецького басейну ($A^d=9,0\%$, $S_t^d=2,2\%$, крупність 6 - 0 мм, марочний склад: Г - 33%; Ж - 33%; К - 25%; ПС - 9%). Відстань полігонного транспортування шихти – 2000 км. Вихідна шихта і після гідротранспортування на 300, 1000, 2000 км досліджувалася методом ІЧ-спектроскопії. Для шихти до і після гідравлічного транспорту визначався Дзета-потенціал поверхні вугільного матеріалу. За еволюцією ІЧ-спектрів проб встановлено окиснення вугільної фази, яке найбільш контрастно простежується при порівнянні спектрів вихідного вугілля і після гідравлічного транспортування на 1000-2000 км. Зі збільшенням дальності гідротранспортування зміни в спектрах збільшуються. Суттєві зміни форми зерен в результаті їх обкочування в трубопроводі спостерігаються вже в точці 450 км

гідротранспортування. Гідротранспорт веде до суттєвого зростання ζ -потенціалу вугільної поверхні. Це підтверджує її гідрофілізацію в процесі гідротранспорту.

Keywords: вугілля, поверхневі властивості, гідравлічний транспорт, молекулярна спектроскопія, лабораторний експеримент, полігонний експеримент.

1. Вступ

Однією з основних проблем гідравлічного транспортування вугілля, особливо на далекі відстані, є зміна фізичних, хімічних, а, отже, і технологічних характеристик органічної маси під час транспортування. Зокрема, в процесі гідротранспортування спостерігається подрібнення органічної маси вугілля, її розміщення, розмокання глини, зміна форми вугільних зерен.

Ю.Г. Світлим встановлено [1], що при гідротранспортуванні вугілля подрібнюється в насосах і трубопроводі. Зміна загального ступеню подрібнення вугілля сягає при дальності транспортування 500 км, 1000 км і 1500 км відповідно 1,4; 1,5; 1,8. Згідно номограм подрібнюваності вугілля Ю.Г. Світлого при довжині вуглепровода $L = 500$ км і матеріалі однорідної крупності в більш дрібні класи переходить: зерен 3 мм - 68%, 1 мм - 47%, 0,5 мм - 39%, 0,3 мм - 33%, 0,06 мм - 23%. При цьому відбувається обкатування вугільних зерен в трубопроводі магістральної гідротранспортної системи (МГТС), а також обволікання вугільних часточок розмокшими глинами [2]. В. Ердманом зафіксовано погіршення зневоднюваності гідравлічно транспортованого вугілля [3], а Ю. Гетом – погіршення коксівності [4], що автори пов'язували, зокрема, з його окисненням та іншими перетвореннями в процесі гідротранспорту.

У подальших дослідженнях робилася спроба відокремити дію на вугілля рідкої фази та механічних впливів. Так, дані наших досліджень за допомогою ІЧ-спектроскопії та мікроскопії, показують еволюцію поверхневих характеристик вугілля при його тривалому зберіганні, зокрема в умовах обводнених мулонакопичувачів. В результаті відбувається зміна гідрофобно-гідрофільного балансу в бік гідрофілізації органічної поверхні. Тривалий контакт вугілля з водою викликає значне зростання ζ -потенціалу, і, як наслідок, веде до збільшення ступеня гідратації вугільної поверхні [5].

У іншому нашому дослідженні методом ІЧ-спектроскопії у лежалою в обводнених мулонакопичувачах вугіллі в периферійних ланцюгах вугільної макромолекули виявлено нові кисеньвмісні групи, що свідчить про збільшення гідрофільності вугільної поверхні. Водночас, мікроскопічним аналізом на поверхні лежалою вугілля виявлено збільшення товщини оксі-плівки пропорційно з тривалістю перебування вугілля у мулонакопичувачі. За 60 діб товщина оксі-плівки збільшується з 0-0,2 до 1,3-1,6 мкм. Таким чином, дані ІЧ-спектроскопії і мікроскопічного аналізу кореспондуються [6].

У роботі [7] встановлено, що міцність на одноосьовий стиск і модуль пружності органічної речовини вугілля зменшуються зі збільшенням вмісту води у вугіллі, і ці обидва параметри мають експоненціальний зв'язок із вмістом води. Водночас, пластичність обводненого вугілля збільшується. У водонасиченому вугіллі, міцність на одноосьовий стиск і модуль пружності зменшуються на 48,3% і 37,6% порівняно з початковим сухим станом відповідно. Автори [7] на основі даних скануючої електронної мікроскопії роблять висновок, що, що кількість і розмір мікротріщин у обводненому вугіллі збільшуватиметься зі збільшенням вмісту води, а структурна цілісність вугілля погіршується. Гідратація глинистих мінералів спричиняє зниження локальної когезії вугілля.

Метою даної роботи є вивчення методами молекулярної спектроскопії еволюції поверхневих фізико-хімічних властивостей вугілля в процесі його гідравлічного транспортування.

Для досягнення цієї мети поставлені такі завдання досліджень:

- вивчення зміни поверхневих фізико-хімічних властивостей вугілля в процесі його лабораторного імітаційного гідравлічного транспортування;
- вивчення зміни поверхневих фізико-хімічних властивостей вугілля в процесі полігонного процесу його гідротранспорту.

2. Експеримент

Лабораторне дослідження виконано шляхом імітації гідротранспорту вугілля перемішуванням водовугільної гідросуміші $T : P = 1 : 1$ в турбулентному режимі протягом 48 год, що еквівалентно переміщенню пульпи по вуглепроводу зі швидкістю 2 м/с на відстань 350 км. Після перемішування пульпу піддавали вакуумній фільтрації. Вугільну речовину і сухий залишок фільтрату досліджувався методами ІЧ- та ЕПР-спектроскопії за методиками описаними у [8] на спектрометрах Perkin - Elmer -180 і PE - 1306. УФ-спектри одержані на приладі Specord. Досліджувалося газове вугілля крупністю 0 - 2 та 0 - 0,1 мм $A^d=8,6\%$. Дисперсне середовище – дистильована вода, 0,2% розчин $Ca(OH)_2$ і 0,1% розчин Na_2SiO_3 .

Полігонне моделювання процесу гідротранспорту коксівного вугілля виконане на гідродинамічному торі, який являв собою кільце діаметром 3 м із сталюї труби внутрішнім діаметром 202 мм, встановлене вертикально. Кільце оберталося від рушія з двигуном постійного струму. Воно наповнювалося водовугільною суспензією на $2/3$ об'єму, що по [9] забезпечує максимальне наближення умов моделі до реального лінійного вуглепроводу. Як об'єкт досліджень, взята вугільна шихта для коксування Донецького басейну ($A^d = 9,0\%$, $S_t^d = 2,2\%$, крупність 6 - 0 мм, марочний склад: Г - 33%; Ж - 33%; К - 25%; ПС - 9%). ІЧ-спектри одержані на спектрофотометрі Perkin - Elmer-180. Методика препарування вугілля [8].

3. Виклад основного матеріалу і результати

Здійснювався лабораторний і полігонний процес гідротранспорту вугілля. Еволюція його поверхневих фізико-хімічних властивостей в процесі гідротранспортування вивчалася шляхом молекулярної спектроскопії.

3.1. Лабораторне дослідження

Аналіз одержаних спектрів (рис. 1.) показує, що тривалий контакт дистильованої води з вугіллям (рис.1 б,в) приводить до зменшення інтенсивності піків при 380 см^{-1} , відповідаючих валентним коливанням груп C—O в фенолах [10]. Напевно має місце перехід фенолвмісних сполук у воду („висолювання“). Дещо слабкіше, але аналогічно змінюється вміст у вугіллі активних груп що належать різним спиртам та ефірам (область $1120 - 1030, 1010\text{ см}^{-1}$) [11-14], а також мінеральним речовинам типу каолініту. Наявний у вихідному вугіллі слабкий пік при 1550 см^{-1} , відповідаючий деформаційним коливанням NH— груп у вторинних амінах та амідах [15-16], зникає у вугільній речовині після фільтрації, що дає підставу твердити про „висолювання“ у воду і цих активних груп.

Мінеральні домішки (область $700 - 500\text{ см}^{-1}$) вугільної речовини також реагують з вугіллям. При цьому окремі елементи піритних включень та вуглистих аргелітів, за твердженням [10] виступають як активні гідрофільні центри вугілля. Дія на них води каталізує окислювально-відновлювальні реакції, в яких беруть участь сполуки металів. Ці процеси можуть бути причиною зникнення в спектрах вугілля обробленого водою середніх та сильних піків при 640 та 540 см^{-1} .

В спектрах рис.1 г-ж з'являються піки слабкої інтенсивності при 1200 см^{-1} , що вказують на присутність у вугілля груп =C-O-O [13-14] взаємодіючих з водним розчином $Ca(OH)_2$.

В присутності Na_2SiO_3 у вугіллі з'являється пік при 2100 см^{-1} , обумовлений валентними коливаннями груп в амінокислотах [13-14], пік при 1630 см^{-1} що вказує на валентні коливання груп C=O в хіноїдах [10].

Всі ці хімічні зміни обумовлюють підвищення гідратованості вугільної поверхні.

Аналіз ІЧ-спектрів сухого залишку фільтрату (рис. 2 а-с) показує наявність в них сполук які містять групи -ОН, -СО, -СОН, -NH (сильні піки в області 3400-3360, 2920, 2860, 1460-1462, 1170-1090, 875, 800-750, 670-650, 600-620 cm^{-1}). Це підтверджує висновок, про „висолювання“ кисень- та азотовмісних сполук у водну фазу, яке інтенсифікується в присутності інгібіторів.

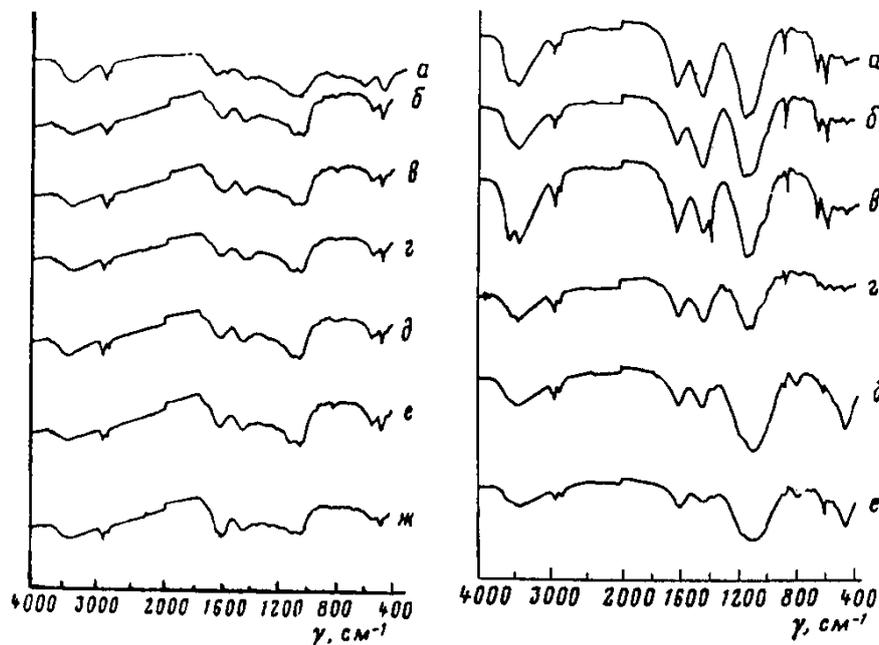


Рис.1. ІЧ-спектри вугілля: а- вихідного; б-ж - після гідротранспортування, б,в - у воді; г,д - водному розчині $\text{Ca}(\text{OH})_2$; е,ж - водному розчині Na_2SiO_3 ; б,г,е - фракція 0 - 0,1мм; в,д,е - фракція 0 - 2,0мм

Рис.2. ІЧ-спектри сухих залишків фільтратів: а,б - у воді; в,г - водному розчині $\text{Ca}(\text{OH})_2$; д,е - водному розчині Na_2SiO_3 ; а,в,е - фракція 0 - 0,1мм; б,г,д - фракція 0 - 2,0мм.

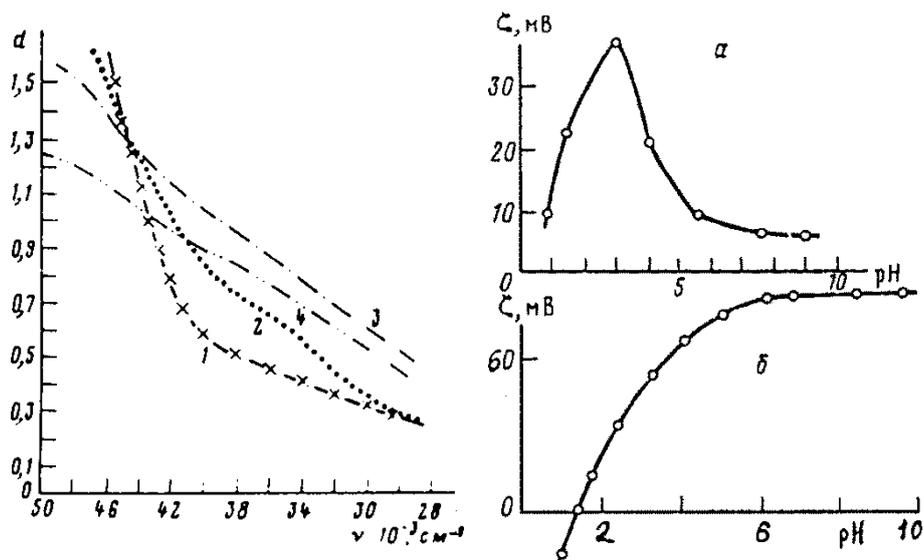


Рис. 3 УФ-спектри фільтратів вугілля та солей гумінових кислот: 1 - фільтрат вугілля з водою; 2,3 - з водним розчином $\text{Ca}(\text{OH})_2$; Na_2SiO_3 ; 4 - солі гумінових кислот.

Рис. 4 Залежність електрокінетичного потенціалу від рН-фактора для суспензії вугільної шихти: а - вихідної; б - після гідротранспорту.

3.2. *Полігонне моделювання* Аналіз ІЧ-спектрів шихти (рис. 5) показує, що зі збільшенням дальності гідропередачі L_T до 2000 км зміни в спектрах збільшуються. Водночас, відбувається обкочування вугільних зерен (рис. 6). При цьому суттєві зміни форми вугільних зерен спостерігаються вже при досягненні 450 км гідротранспортування.

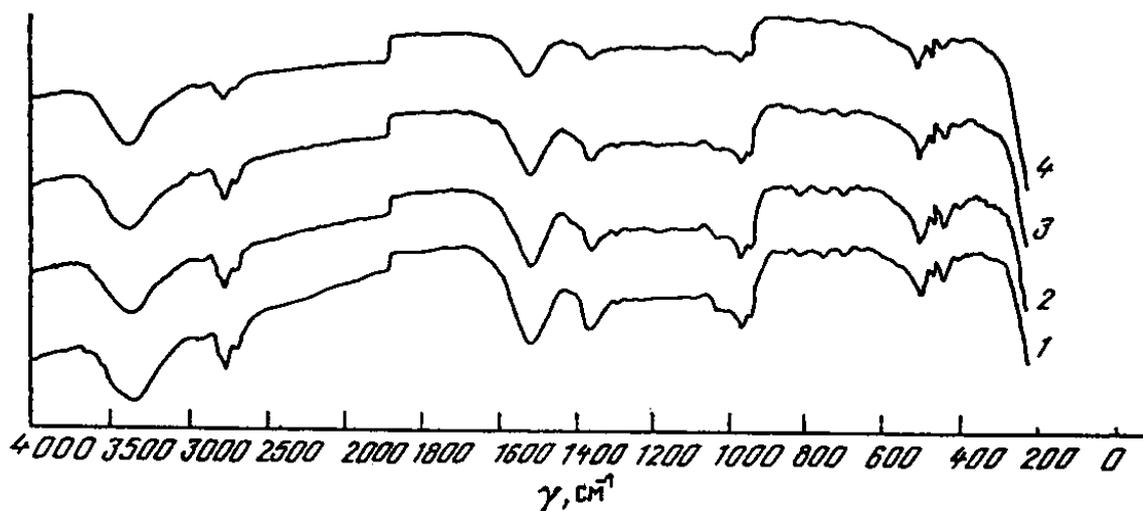


Рис. 5. ІЧ-спектри шихти коксівного вугілля Донецького басейну: 1 – вихідної шихти, 2-4 – після гідротранспортування на 300, 1000, 2000 км.

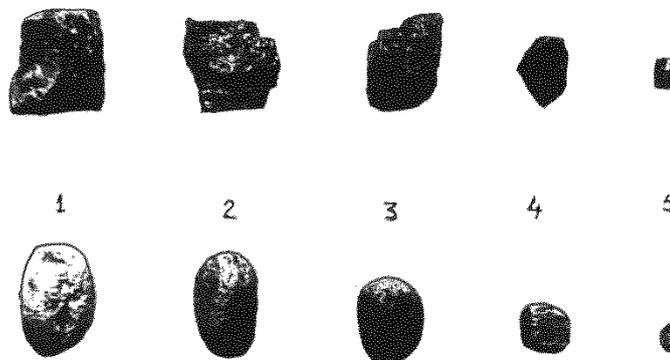


Рис. 6 Зміна форми зерен вугілля при його гідравлічному транспортуванні на відстань в 450 км.

Спостерігається зменшення інтенсивності смуг поглинання при $3050, 2910, 1450 \text{ cm}^{-1}$, відповідаючих валентним коливанням зв'язку С-Н в групах CH_2 та CH_3 [17-18], піків при 1380 та 1030 cm^{-1} , пов'язаних з валентними коливаннями груп $-\text{CO}$ та $-\text{CONH}$ [11, 12, 19], а також смуг поглинання при $870 - 860, 750 - 700 \text{ cm}^{-1}$, обумовлених різноманітними коливаннями зв'язку С-Н в групах $-\text{HC}=\text{CH}-$ і $\text{C}=\text{C}$ [17-18]. Аналогічність змін спектрів на ділянках $0 - 300, 300 - 1000$ та $1000 - 2000$ км шляху транспортування свідчить, очевидно, про схожість протікаючих процесів, які найбільш яскраво проявляються при $L_T = 1000; 2000$ км. До цих процесів, зокрема, слід віднести *окиснення вугільної фази*, що обумовлює зміну інтенсивності поглинання в областях, відповідаючих валентним та деформаційним коливанням полярних груп ($2100 - 2000, 1380, 1030 \text{ cm}^{-1}$). Зміни в інших областях спектрів викликані, імовірно, механічною деструкцією, що обумовлює зміни в поверхневих угрупованнях.

Методом електроосмосу на приладі оригінальної конструкції вимірювався ζ -потенціал шихти перед і після гідротранспорту. Одержані результати (рис. 4) показують, що залежності ζ (рН) для шихти до і після гідротранспорту різко відмінні. При цьому гідротранспорт веде до суттєвого зросту абсолютних значень ζ -потенціалу. Це підтверджує гідрофілізацію вугільної поверхні в процесі гідротранспорту.

4. Висновки

1. При лабораторній імітації гідротранспорту вугілля марки Г протікають окиснювально-гідролітичні процеси, пов'язані з приєднанням води до гідрофільних груп (карбоксильних, карбонільних та ін.) і вимиванням окремих компонентів у рідку фазу. Реакції посилюються зі зміною рН середовища, тобто з введенням інгібіторів корозії вуглепроводу.

2. При полігонному фізичному моделюванні гідравлічного транспорту вугільної шихти (суміш вугілля марок Г, Ж, К, ПС) на відстань до 2000 км відбувається окиснення вугільної фази, що ілюструється еволюцією ІЧ-спектрів вугілля. При цьому найбільш контрастно еволюція ІЧ-спектрів простежується при порівнянні спектрів вихідного вугілля і після гідравлічного транспортування на 1000-2000 км. Зі збільшенням дальності гідротранспортування зміни в спектрах збільшуються. Суттєві зміни форми зерен в результаті їх обкочування в трубопроводі спостерігаються вже в точці 450 км гідротранспортування.

Список літератури

1. Світлий Ю. Г., Круть О. А. Гідравлічний транспорт твердих матеріалів. Донецьк: Східний видавничий дім, 2010. — 268 с. ISBN 978-966-317-049-7
2. Rigby G.R., Callcot T.G. Slurry beneficiation and transportation system offers advantages for handling coking coals// Austr. Mining. - 1978. - № 2, p. 18-20.
3. Erdman W. Möglichkeiten der Entwässerung hydraulisch geförderter Steinkohlen / W.Erdman, R.Rolling, D.Leininger // Aufbereitungs-Technik. – 1978. – Bd. 19. – №. 8. – S. 357-362.
4. Gat U. Effect of pumping on the caking properties of coal// Canad. Mining. - 1974. v.67.,№ 752, p. 71-74.
5. Круть О. А. Аналіз зміни характеристик вугільної поверхні під дією зовнішніх впливів / О. А. Круть, В. С. Білецький // Форум гірників – 2007 : матеріали Міжнар. наук. конф., 11-13 жовтня 2007 р. Ч. 3. – Дніпро : ДВНЗ "НГУ", 2007. – 6 с.
6. Білецький В.С., Самилін В.М., Сергєєв П.В. Аналіз зміни характеристик вугільних шламів в умовах тривалого зберігання// Наукові праці Донецького державного технічного університету. – Вип. 27. – Донецьк: ДонДТУ, 2001. С. 23- 28.
7. **Meichang Zhang** and Rongshan Nie. Experimental Investigation on the Influence of Water Content on the Mechanical Properties of Coal under Conventional Triaxial Compression Rock Burst in Underground Engineering: Experiments and Analysis (Special Issue) Hindawi Hub Volume 2020 | Article ID 8872438 | <https://doi.org/10.1155/2020/8872438>
8. Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля. - Київ: Наукова думка. 1988. - 192 с.
9. Трайнис В.В. Параметры и режимы гидравлического транспортирования угля по трубопроводам. - М.: Недра, 1970. 192 с.
10. Кухаренко Т.А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. - М.: Недра, 1972. – 320 с.
11. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР- и масс-спектрологии в органической химии. М.: Изд-во Московского ун-та, 1979. 240 с.

-
12. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: основы, техника, аналитическое применение / Пер. с англ. Б. Н. Тарасевича, под ред. А. А. Мальцева. — М. : Мир, 1982. — 328 с. (рос.)
 13. К. Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Рипол Классик, 2013 - 234 с.
 14. Stuart В. Н. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. — Wiley, 2004. — 242 p.
 15. Плаксин, И. Н. Инфракрасная спектроскопия поверхностных слоев реагентов на минералах / И. Н. Плаксин, В. И. Солнышкин. М.: Наука, 1966. 200 с.
 16. Larkin P. J. Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation. — Elsevier, 2011. — 230 p. — ISBN 978-0-12-386984-5. (англ.)
 17. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. Рипол Классик, 2013 - 594 с.
 18. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry / Lindon J. — 2nd Ed. — Academic Press, 2010. — 3312 p. (англ.)
 19. Кендал Д. Прикладная инфракрасная спектроскопия. М.: Мир, 1970. - 180 с.
-



УДК 622.794:622.765.55

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВУГЛЕМАСЛЯНОГО КОНЦЕНТРАТУ

В.С. Білецький¹, Н.А. Десна², В.М. Орловський³, В.В. Білецький⁴

¹ Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» (НТУ «ХПІ») вул. Кирпичова, 2, Харків, 61002 Україна

² Державний університет економіки і технологій вул. Медична, 16, м. Кривий Ріг, 50005 Україна

³ Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова, вул. Чорноглазівська, 17, м. Харків, 61002, Україна

⁴ Донецький національний університет імені Василя Стуса вул. 600-річчя, 21, Вінниця, 21021, Україна

Анотація

Стаття включає комплексні дослідження фізичних властивостей окремих структурних типів вуглемаляного концентрату. Виконано огляд і аналіз загальновідомих і оригінальних методик досліджень міцності, липкості та гідрофобності поверхні вугільно-маляних агрегатів. Розглянуті і проаналізовані методи оцінки механічної і пенетраційної міцності окремих вуглемаляних агрегатів, інтегральної механічної міцності вугільного грануляту за методикою „циліндр - пуасон“ а також пластичної міцності речовини вуглемаляних агрегатів. Отримана кількісна оцінка таких фізичних властивостей окремих типів структур вуглемаляного концентрату: міцності за пенетраційним методом; пластичної міцності речовини агрегату; липкості до фторопласту; частки поверхні агрегатів вкритої гідрофобним зв'язуючим реагентом. Встановлено, що досліджувані I, II, III і IV типи структур вуглемаляних агрегатів суттєво відрізняються за фізичними властивостями, що, очевидно, визначає їх суттєві технологічні властивості.

Перспективним напрямком подальших досліджень є вплив структурних особливостей вуглемаляних агломератів на їх технологічні властивості, зокрема, як об'єктів зневоднення, гідравлічного транспортування, спалювання в топках, коксування, піролізу, а також як носіїв у процесах адгезійного збагачення гідрофобних корисних копалин. Такий підхід дозволить виявити найбільш перспективні галузі застосування вугільних агрегатів різних структурних типів, сформулювати основні вимоги споживачів до їх властивостей, створити апостеріорний базис для пошуку оптимальних технологічних режимів агрегації в кожному конкретному випадку застосування процесу і виокремити основні напрямки необхідних досліджень процесу в кожній з галузей.

Ключові слова: селективна маляна агломерація вугілля, вуглемаляний концентрат, фізичні властивості, механічна, пенетраційна і пластична міцність, липкість, гідрофобність, структурні типи вуглемаляних агрегатів.

1. Вступ

Селективна масляна агломерація вугілля – спеціальний процес збагачення і зневоднення тонкодисперсного вугілля у водо-вуглеводнево-вугільній суміші, що включає вибіркоче змочування часточок вугілля вуглеводневою рідиною, інтенсивне (турбулентне) перемішування водовуглемасляної суміші при якому відбувається активна адгезійна взаємодія між вуглеводневими компонентами, що веде до утворення вуглемасляних структур. У процесі турбулізації суспензії первинні вуглемасляні агрегати структурно перетворюються у агломерати та щільні гранули сферичної форми. Гідрофільні мінеральні частинки залишаються у водній фазі суспензії та відділяються разом з нею від гранульованого концентрату на зневоднювальних апаратах.

Кінцевий продукт масляної агломерації вугілля – вуглемасляний концентрат – агломерат або гранулят.

Найбільш відомими технологіями селективної масляної агломерації тонкодисперсного вугілля, яка розвивається з початку XX ст., є: Трент-процес [1]; процеси «Конвертоль» [1-3]; CFRI (Central Fuel Research Institute, Індія) [1, 4-6]; NRCC National Research Council Canada (Канада) [7, 8]; метод фірми «Шелл» (фірма „Шелл-Ойл“ SPS-технологія Shell Pelleting Separator) [1, 4]; метод ВНР (Broken Hill Proprietary, Австралія); процес «Оліфлок» (Німеччина) [1, 9] та ін. В Україні створено декілька різновидів процесів масляної агломерації вугілля – для гідравлічно транспортованого вугілля, високозольних відходів збагачення вугілля, коксівного і енергетичного вугілля [10, 11].

Попри вже солідну історію процесу масляної агломерації вугілля, науковий і промисловий інтерес до нього не згасає [12-15]. При цьому одним з найменш досліджених питань є фізичні, хімічні та технологічні властивості вуглемасляного концентрату. Проблема їх вивчення, порівняння результатів ускладнюється різноманітністю сировинної бази, яку складає вугілля різних стадій метаморфізму, басейнова специфіка властивостей вугілля, яка обумовлюється умовами вуглеутворення, петрографією вугілля, геохімічним складом шахтних вод тощо. Всі ці характеристики впливають на агрегаційну здатність вугільної речовини і врешті якість вуглемасляного концентрату. Крім того, як саме протікання процесу масляної агрегації вугілля, так і фізичні, хімічні та технологічні властивості вуглемасляного концентрату суттєво детермінуються ще однією його складовою – зв'язуючим реагентом, яким може бути широкий спектр речовин – нафтопродуктів, рідких продуктів коксового виробництва, вторинних масел тощо.

Аналіз існуючого масиву експериментальних даних та теоретичних робіт з селективної масляної агрегації вугілля показав, що без чіткої класифікації вугільних агрегатів за ключовими ознаками теоретичні викладки щонайменше хибуватимуть неоднозначністю, а технологічні рекомендації в ряді ситуацій можуть виявитися помилковими. З викладених міркувань в ряді робіт [1, 20, 21] в основу класифікації вуглемасляного концентрату запропоновано покласти структурні ознаки вуглемасляних агрегатів. Доцільність цього впливає, по-перше, з того, що на структуру агрегатів впливають всі вхідні і режимні параметри процесу масляної агрегації вугілля. По-друге, саме структура агрегатів визначає їх технологічні властивості. По-третє, структура агрегатів визначається типом агрегатоутворюючих сил та їх співвідношенням [20-22]. Отже, вона є загальною інтегруючою ознакою, відображаючою як сукупний вплив на технологічний процес різноманітних факторів, так і результати процесу, дозволяє судити про механізм агрегатоутворення.

У роботі [1] на основі узагальнення результатів виконаних досліджень та ~200 аншліфів вуглемасляних агломератів і гранул виділені такі основні типи їх структур (рис. 1):

I – ущільнені утворення, характерні наявністю тонких граничних плівок зв'язуючого між окремими зернами; II – структури з ввігнутими менісками зв'язуючого між зернами вугілля на поверхні агрегату; III – краплі зв'язуючого, заповнені вугільними зернами; IV – пухкі утворення (скупчення) вугільних зерен зв'язані місточками зв'язуючої речовини.



Рисунок 1. Основні типи структур вугільно-масляних агрегатів. Рисунки виконані з окуляру мікроскопів МБС-9, НЕОРНОТ-21.

Отже, актуальним є дослідження фізичних властивостей виділених основних типів структур вугільно-масляних агрегатів.

The goal

Мета цієї роботи – дослідження фізичних властивостей окремих типів структур вуглемаляного концентрату.

Задачі роботи:

- огляд і аналіз методик досліджень міцності, липкості та ліофільності (гідрофобності) поверхні вугільно-масляних агрегатів;
- кількісна оцінка таких фізичних властивостей окремих типів структур вуглемаляного концентрату: міцності за пенетраційним методом; пластичної міцності речовини агрегату; липкості до фторопласту; частки поверхні агрегатів вкритої гідрофобним зв'язуючим реагентом.

2. Експериментальні (методи та матеріали)

Для одержання вуглемаляних агрегатів різних структуральних типів взято вугілля Донецького вугільного басейну марки Г (газове) крупністю 1-0 і 0,1-0 мм, як основна зв'язуюча речовина – мазут М100. Процес пелетування вугільно-масляних агрегатів здійснювався на лабораторній установці при турбулентному перемішуванні водо-вугільно-маляної суміші. Режимні параметри процесу бралися за рекомендаціями [1] окремо для кожного окремого структурального типу вуглемаляного концентрату.

Методи досліджень.

Оцінка механічної міцності вуглемаляних агрегатів. Механічна міцність окремо взятого агрегату-гранули або їх вибірки – до 24 шт. (відносно міцні агрегати, одержувані, наприклад, на зв'язуючому – полімері бензолного виробництва коксохімічного або нафтопереробного заводу) може бути оцінена шляхом його статичного лінійного навантаження з фіксацією зусилля в момент руйнування. Для цього доцільно використати міцнісномір типу ПК-21-0,15, призначений для випробування каталізаторів, сорбентів та інших гранульованих матеріалів на механічну міцність у статичних умовах методом стиснення. Діапазон вимірювання від 1,5 до 150Н, середня похибка – 1%. У цьому ж ряду за необхідності можна обрати міцнісномір ПК-21-3,0, діапазон вимірювання міцності від 30 до 3000Н, похибка визначення зусилля руйнування – 1%.

Оцінка міцності вуглемаляних агрегатів за пенетраційною методикою Донецького національного технічного університету (ДонНТУ)

Для визначення міцності окремих агрегатів (гранул) в ДонНТУ створено оригінальний прилад конструкції Ю.Л. Папушина, в основу роботи якого покладено пенетраційний метод (рис. 2.).

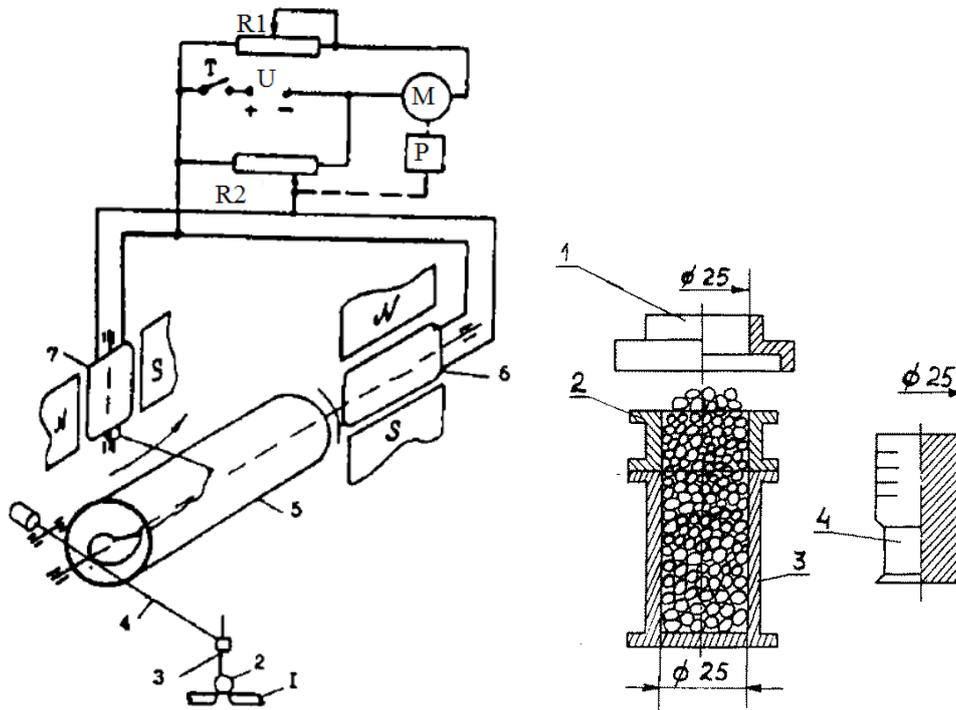


Рисунок 2. Принципова схема пенетраційного пристрою ДонНТУ для визначення міцності гранул:

1 - предметний столик, 2 - досліджувана гранула, 3 - індентор, 4 - важіль, 5 - барабан, 6,7 - рамки барабану та реєструючого механізму

Рисунок 3. Пристрій для визначення міцності грануляту:

1 - направляюча втулка, 2 - калібрувальний пристрій, 3 - циліндр, 4 - пуансон.

Функції індентора виконує металева голка діаметром 0,3 мм з плоским торцем. Пристрій включає блок формування механічного напруження (мікро-електродвигун М, редуктор Р, резистори R_1 та R_2 , джерело живлення U), предметний столик і механічну систему навантаження. Процес навантаження агрегату автоматично реєструється на діаграмі в координатах „зусилля P –переміщення l “. Числове значення руйнуючого зусилля (границі міцності) визначається точкою перетину дотичної до кривої $P(l)$ в області максимальної швидкості переміщення індентора. Прилад дозволяє визначити границю міцності агрегатів при їх крихкому і пластичному руйнуванні в межах 0 - 8 Н при діаметрі агрегатів до 20 мм, регулюємій в межах 1-10 ммхв швидкості навантаження, при похибці $\pm 0,1$ Н. В разових вимірах голка-індентор може замінюватися на плоску навантажуючу поверхню, що розширює можливості приладу.

Оцінка міцності вуглемаєляних агрегатів за методикою „циліндр - пуансон“. Для оцінки інтегральної механічної міцності вугільного грануляту може бути використана методика „циліндр - пуансон“. На робочий циліндр (рис. 3) співвісно встановлюють калібрувальний пристрій. У порожнину циліндра насипають пробу грануляту без ущільнень та струсів.

Далі калібрувальний пристрій знімається методом зсуву („зрізу“ по фланцю). На циліндр встановлюється направляюча втулка в яку опускається пуансон до торкання з матеріалом. Зібраний таким чином прилад встановлюється між поршнем і подушкою пресу. Потім пуансон плавно вдавлюється на фіксовану глибину (10 мм) зі швидкістю 1 ммс. Фіксується показання манометра преса. При розмірах приладу як на рис. 3. вдавлювання пуансону на 10 мм відповідає стиску проби грануляту на 20% об'єму. Результати визначення механічної міцності гранул виражаються у вигляді границі міцності на стиск шару гранул:

$$\sigma_{сг} = \left(\frac{D_{п}}{d_{п}} \right)^2 \cdot P_{с} \quad (1)$$

де $P_{с}$ — середнє показання манометра, кгсм²;
 $D_{п}$ — діаметр поршня;
 $d_{п}$ — діаметр пуансона.

Нами запропонована видозмінена методика визначення механічної міцності грануляту, яка полягає в навантаженні порції гранул засипаних в порожнину циліндра постійною вагою і за допомогою поршня. В цьому випадку міцність оцінюється по зміні об'єму $\Delta V_{г}$ грануляту вираженому в % (або по усадці $\Delta I_{г}$ в %).

Оцінка пластичної міцності речовини вуглемаєляних агрегатів

Пластична міцність грануляційної (агломераційної) речовини вимірюється пластомером, наприклад, типу К - 01 (рис.4.), призначеним для визначення міцності коагуляційних структур пастоподібних матеріалів.

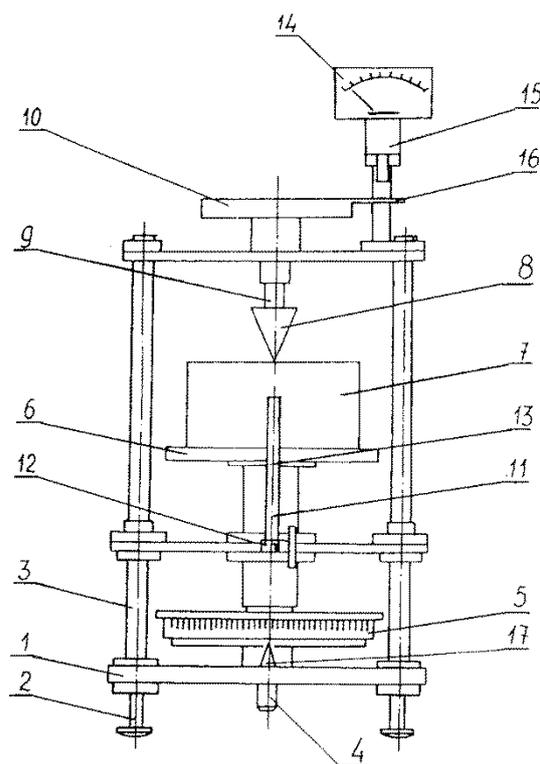


Рисунок 4. Пластомер К-01, загальний вигляд:

1 - основа, 2 - ніжка, 3 - стійка, 4 - вал, 5 - гайка-диск з лімбом, 6 - стіл, 7 - чашка, 8 - конус - індентор, 9 - шток, 10 - майданчик, 11 - лінійка, 12 - затискач, 13 - стрілка, 14 - індикатор годинникового типу, 15 - обойма, 16 - балка, 17 - стрілка.

В основу приладу покладено принцип проникнення в досліджувану масу навантаженого конуса. По мірі проникнення площа в даний момент напруження зсуву зменшується до врівноважування його з пластичною міцністю структури маси [16]. Величина пластичної міцності попередньо гомогенізованої та ущільненої до появи пружного ефекту грануляційної речовини визначається за формулою:

$$P_m = K_\alpha \cdot \frac{F_k}{h_\Pi^2}, \quad (2)$$

де K_α - постійна, що залежить від кута розхилу конусу α ; при $\alpha = 45^\circ$ $K_\alpha = 0,41$ [17]. F_k - навантаження на конус, яке визначається вагою навантаження; h_Π - либина проникнення конусу.

Основні характеристики пластомеру К-01: діапазон вимірювання пластичної міцності $P_m = (2,6 \cdot 10^3 - 8,5 \cdot 10^5) \text{ Нм}^3$; похибка σ_{pm} не більше 10%; діапазон змін навантаження на конус $F = (1,4 - 101,4) \text{ Н}$; загальна глибина проникнення конусу $h_{ok} = 0 - 15 \text{ мм}$; робоча глибина $h_{pk} = 7 - 15 \text{ мм}$.

Оцінка липкості вуглемаляних агрегатів. Липкість вуглемаляних структур можна визначити за емпіричною формулою А. Т. Єлішевича [18]:

$$S_f = \frac{P_s \times \tau_{fs}}{S_{pl} \times \tau_{ds}}$$

де P_s - зусилля що викликає відлипання, S_{pl} - площа пластини, τ_{fs} - тривалість відлипання; τ_{ds} - тривалість відлипання гранично зруйнованої структури нафтозв'язуючих.

Враховуючи низьку прядомість масляних агентів (під прядомістю мається на увазі здатність за певних умов давати, довгі рідкі нитки), що використовуються в процесах масляної агрегації вугілля, формулу (3) можна спростити прийнявши $\tau_{fs} \cong \tau_{ds}$. Але при цьому залишається неоднозначність визначення липкості, що обумовлено залежністю результатів вимірювань від швидкості прикладання зусилля (роз'єднання пластин). На це, зокрема, вказує Н.Дебройн та Р. Гувінк [19]. Тому В. Білецьким запропоновано визначати липкість за формулами [1]:

$$S_d = \int_{\tau_{pl}}^{\tau_{max}} \frac{P_s}{S_{pl}} \cdot d\tau \quad \text{або} \quad , \quad (4)$$

де τ_{max} - значення τ_{fs} при якому $P_s \rightarrow 0$. При такому підході значення параметру S_f фізично відповідає площі під кривою $P_s / S_{pl} (\tau_{fs})$. По аналогії з в'язкістю і для виокремлення від параметру S_f параметр S_d зручно називати **динамічною липкістю**, що повністю відповідає його фізичному змісту.

Для вимірювання S_f та S_d нами був сконструйований спеціальний прилад аналогічний описаному у [18]. Основою його слугували технічні (лабораторні) терези. На одній шальці встановлювався мірний посуд з поділками в 1 мл, зверху напроти нього - ємкість з водою і регулюючий кран з'єднаний зі зливною трубкою. Замість другої шальки терезів підвішувалася противага і пластина з матеріалу який досліджується. Перед вимірюванням липкості пластина ретельно склеювалася з вугільно - масляною речовиною агломерату або грануляту.

Визначення частки поверхні агрегатів вкритої гідрофобним зв'язуючим реагентом виконувалося методом вибіркової сорбції барвника (метод А. С. Колбановської) [23].

3. Результати і обговорення

Результати експериментального визначення міцності вуглемасяних агрегатів за пенетраційним методом; пластичної міцності речовини агрегату; її липкості до фторопласту; частки поверхні агрегатів вкритої гідрофобним зв'язуючим реагентом наведена у таблицях 1 і 2.

Таблиця 1. Результати експериментальних досліджень вуглемасяних агрегатів різного структурного типу на міцність за пенетраційним методом

| Тип структури вуглемасяного концентрату | Крупність вихідного вугілля ¹ | Масова частка мазуту в агрегатах ² $Q'_M, \%$ | Діаметр агрегатів ³ $d_a, \text{мм}$ | Межа міцності агрегатів за пенетраційним методом $P_p, 10^{-3} \text{Н}$ |
|---|--|---|--|---|
| I | 0 - 1,0 | 1 - 3 | 0,3 - 1,2 | 2,5 - 3,3 |
| | 0 - 0,1 | 5 - 7 | 0,2 - 0,4 | 2,5 - 3,0 |
| II | 0 - 1,0 | 8 - 15 | 0,5 - 3,0 | 1,6 - 1,9 |
| | 0 - 0,1 | 20 - 25 | 0,5 - 3,0 | 1,4 - 1,7 |
| III | 0 - 1,0 | понад 20 | 1 - 5 | 1,2 - 1,4 |
| | 0 - 0,1 | понад 30 | 1 - 5 | 1,1 - 1,3 |
| IV | 0,3 - 1,0 | 4 - 5 | 0,4 - 2,0 | - |

¹ За даними ситового аналізу

² За дозуванням реагенту при підготовці вихідної водо-масло-вугільної суміші

³ За мікроскопічними даними (мікроскоп МБС-9)

Таблиця 2. Результати експериментальних досліджень вуглемасяних агрегатів різного структурного типу на пластичну міцність, липкість та частку поверхні вкритої реагентом-зв'язуючим

| Тип структури вуглемасяного концентрату | Крупність вихідного вугілля | Пластична міцність речовини агрегату ¹ $P_m, \text{кг/см}^2$ | Липкість до фторопласту ² $S_f, \text{г/см}^2$ | Частка поверхні гранул вкрита мазутом ³ % |
|---|-----------------------------|--|--|---|
| I | 0 - 1,0 | 3,5 - 4,5 | 1,5 - 2,5 | 60 - 79 |
| | 0 - 0,1 | 2,5 - 3,8 | 3,0 - 4,0 | 58 - 76 |
| II | 0 - 1,0 | 1,2 - 1,5 | 18 - 20 | 86 - 95 |
| | 0 - 0,1 | 1,1 - 1,4 | 22 - 28 | до 95 |
| III | 0 - 1,0 | 0,7 - 0,8 | 10 - 15 | 100 |
| | 0 - 0,1 | 0,6 - 0,7 | 10 - 15 | 100 |
| IV | 0,3 - 1,0 | 1,8 - 2,0 | 2 - 3 | 40 - 44 |

¹ За результатами досліджень на пластомері К-01

² За методикою А.Т.Єлішевича [18]

³ За методикою А.С.Колбановської [23]

Найчастіше в практиці мають місце вуглемасяні концентрати I, II і IV структурних типів. Тому для них за методикою А.С.Колбановської проведено додаткове визначення частки поверхні вуглемасяних агрегатів вкритої зв'язуючою речовиною (табл. 3).

Отже, за даними виконаних досліджень, вугільномасяні агрегати I структурного типу характеризуються мінімальним загальним вмістом зв'язуючого (1-3 мас.% для вугілля крупності 0 - 1,0 мм і 5-7 мас.% для вугілля крупності 0 - 0,1 мм), практично повною відсутністю зв'язуючого в об'ємному стані, зв'язком вугільних зерен по масляних плівках товщиною 1-3 мкм (дослідження аншліфів на мікроскопі НЕОРНОТ-21), максимальною пластичною міцністю речовини агрегату, низькою липкістю та неповним покриттям масляним реагентом поверхні агрегатів і майже повною відсутністю обволікання реагентом-зв'язуючим вугільних зерен по водній плівці. Характерна особливість більшості гранул та агломератів I типу – чітко виражена будова „ядро-оболонка“, що сприяє збереженню коксівності вугілля в умовах гідротранспорту [24].

Таблиця 3. Частка площі поверхні вугільних зерен агрегатів масляним реагентом (% площі безпосереднього контакту „вугілля -масло“: % площі контакту через водну плівку)

| Вид вуглемасляного агрегату | Мазут М100 | Гас | Антраценове масло | Флотореагент ААР-2 |
|---|------------|---------|-------------------|--------------------|
| Гранули, Q _м =20 мас.% II тип структури | 81:14,7 | 78:19,8 | 87:10 | 86:5,12 |
| Агломерати, Q _м =5 мас.% I і IV тип структури | 79:0 | - | 83:2 | 85:0 |

Вугільномасяні агрегати II типу займають проміжне положення між агрегатами I та III типу. Ці агрегати мають середню пластичну і пенетраційну міцність, максимальну але нестабільну липкість, яка залежить від частки зв'язуючого в агрегаті, і практично повністю вкриті маслом-зв'язуючим (для мазута – 86-95% поверхні). При цьому 5-20% вугільної поверхні вкрита реагентом-зв'язуючим по водній плівці (табл. 3).

Агрегати III типу містять зв'язуюче головним чином в об'ємному стані. Пластична і пенетраційна міцність цих агрегатів мінімальна, липкість складає середні значення, але стабільна, всю поверхню вкриває масляна фаза.

Характерна особливість структур IV типу – місточковий зв'язок вугільних зерен. Це можуть бути рідинні місточки, місточки з твердіючого або пастоподібного зв'язуючого. Ці структури характерні малою пластичною міцністю, низькою липкістю і невеликим ступенем покриття агрегатів реагентом. При цьому вугільної поверхні вкритої реагентом-зв'язуючим по водній плівці майже немає (табл. 3).

На основі виконаних досліджень та даних [1, 20, 21] можна зробити висновок, що агрегатотворними в структурах II типу виступають головним чином капілярні сили на поверхні агрегату, в структурах III типу – сила поверхневого натягу крапель зв'язуючого, I та IV типу – відповідно сили зчеплення через масляні плівки та місточки зв'язуючого.

Висновки:

Вперше у практиці селективної масляної агрегації вугілля виконано огляд і аналіз загальновідомих і оригінальних методик досліджень міцності, липкості та ліофільності (гідрофобності) поверхні вугільно-масляних агрегатів. Зокрема, розглянуті і проаналізовані методи оцінки механічної і пенетраційної міцності окремих вуглемасляних агрегатів,

інтегральної механічної міцності вугільного грануляту за методикою „циліндр - пуасон“ а також пластичної міцності речовини вуглемаляних агрегатів.

Проведені комплексні дослідження і отримана кількісна оцінка таких фізичних властивостей окремих типів структур вуглемаляного концентрату: міцності за пенетраційним методом; пластичної міцності речовини агрегату; липкості до фторопласту; частки поверхні агрегатів вкритої гідрофобним зв'язуючим реагентом. Встановлено, що досліджувані I, II, III і IV типи структур вуглемаляних агрегатів суттєво відрізняються за фізичними властивостями, що, очевидно, визначає їх суттєві технологічні властивості.

Означено, що перспективним напрямком подальших досліджень є вплив структурних особливостей вуглемаляних агломератів на їх технологічні властивості. Зокрема, як об'єктів зневоднення, гідравлічного транспортування, спалювання в топках, коксування, піролізу, а також як носіїв у процесах адгезійного збагачення гідрофобних корисних копалин. Такий підхід дозволить виявити найбільш перспективні галузі застосування вугільних агрегатів різних структурних типів, сформулювати основні вимоги споживачів до їх властивостей, створити апостеріорний базис для пошуку оптимальних технологічних режимів агрегації в кожному конкретному випадку застосування процесу і виокремити основні напрямки необхідних досліджень процесу в кожній з галузей.

Література

1. Biletskyi, V. S. Theory and practice of selective oil aggregation of coal [Text] / V. S. Biletskyi, P. V. Sergeev, Y. L. Papushyn. – Donetsk: Grand, 1996. – 264 p.
2. Lemke K. Sortierung und Entwässerung von Schlam nach dem Convertol verfahren // Gluckauf - 1954. № 39/40, S. 219-224.
3. Lemke K. Wege und Ziele der Entwässerung von Fein- und Feinstkorn beider Aufbereitung von Steinkohle// Gluckauf, 1956. - № 17-18, S. 452-465.
4. Богенштейнер Б., Беренбек А. и др. Обогащение тонких угольных шламов методом селективной агломерации // Глюкауф. - 1976. № 23. С. 19-25.
5. Харада Т., Мацуо Т. Агломерация у рідинах// Ніхон Когьо Кайсі. - 1982. - № 1134, С. 714-722.
6. Деминерализация углей с помощью технологии агломерации / Саркар Д.Д., Конач Б.Б., Сакха С., Синха А.Р.// 7 Международный конгресс по обогащению угля. Сидней. 1976. - НЗ.
7. Chen C.H., Nguyen G.V. Cleaning a Western Canadian coals by spherical agglomeration//Proc. 73rd Annu. Meet., Montreal., 1980. - V.1, p. 22- 27.
8. Mehrotra V.P., Sastry K.V.S., Morey B.W. Review of oil agglomeration techniques for processing of fine coals// Int. J. Miner. Process. - 1983. - 11, №, p. 175-201
9. Bogenschneider B. Die betriebliche Erprobung des Oliflok-verfahrens bei der Ruhrkohle A. G. / B. Bogenschneider, W. Erdman // Aufbereitungs - Technik. - 1981. - № 4. - S. 188-198.
10. Research into the process of preparation of Ukrainian coal by the oil aggregation method / V. Biletskyi, P. Molchanov, M. Sokur, G. Gayko, V. Savyk, V. Orlovskyy, M. Liakh, T. Yatsyshyn, R. Fursa / Eastern-European Journal of Enterprise Technologies – 2017. – Vol. 3. – № 5 (87) – P. 45–53.
11. Sergeev, P. V. The trial-and modification principles of couplings for the processes of oil agglomeration of coal / P. V. Sergeev, V. S. Beletskij, A. T. Elishevich // Solid Fuel Chemistry. – 1993. – Available at: https://www.researchgate.net/publication/291065518_The_trial-and_modification_principles_of_couplings_for_the_processes_of_oil_agglomeration_of_coal.
12. Shrauti S.M., Arnold D. W. Recovery of waste fine coal by oil agglomeration // Fuel, 1995, 74 , № 3, p. 454-465.
13. Tovas D. Wheelock ea. The role of eir in oil agglomeration of coal at a moderate shear rate// Fuel, 1994, v. 73, № 7. p. 1103-1107.

-
14. G. H. V. C. Chary. Oil Agglomeration of Coal Fines in Continuous Mode of Operation // Particulate Science and Technology. An International Journal. Volume 33, 2015 - Issue 1: 2013 Conference on Powder and Granular Bulk Solids: Innovations and Applications (PGBSIA), Part 1.
 15. Aslan, N. 2013. Use of the grey analysis to determine optimal oil agglomeration with multiple performance characteristics. Fuel 109:373–378. DOI 10.1016/j.fuel.2013.02.069
 16. Ребиндер П.А., Семенов Н.А. Доклады АН СССР, т. XIV, № 6, 1949, С. 835.
 17. Гораздовский Т.Я., Ребиндер П.А. К теории конического пластометра// Коллоидный журнал.- 1970. -№ 4, т. XXXII,С. 512-520.
 18. Елишевич А.Т. Брикетирование со связующими. - М.: Недра, 1972, 216 с.
 19. Дебройн Н., Гувинк Р. Адгезия. М.: Издат. АН СССР, 1949. - 580 с.
 20. Румпф Х. Принципиальные основы и методы гранулирования// Химия и химическая технология - 1959. - № 1. С. 64-91.
 21. Rumpf H. Die Wissenschaft des Agglomerierens // Chemie-Ingenieur-Technik. - 1974 - № 1. S. 1-11.
 22. Вилесов Н.Г. Скрипко В.Я. Ломазов В.Л. Процессы грануляции в промышленности. - К.: Техніка, 1976. - 192 с .
 23. Колбановская А.С. Метод красителей для определения сцепления битума с минеральными материалами. - М.: Автотрансиздат, 1959. - 32 с.
 24. До питання збереження коксівності вугілля в умовах гідротранспорту: одержання вуглемасляних структур типу «ядро – оболонка» / В. С. Білецький, С. Ю. Потапенко // УглеХимический журнал. – 2016. – № 1. – С. 23–26.



УДК 622.794:622.765.55

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗНЕВОДНЕННЯ ВУГЛЕМАСЛЯНОГО КОНЦЕНТРАТУ

В.С. Білецький¹, Н.А. Десна², В.В. Білецький³

¹ Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» (НТУ «ХПІ») вул. Кирпичова, 2, Харків, 61002 Україна

² Державний університет економіки і технологій вул. Медична, 16, м. Кривий Ріг, 50005 Україна

³ Донецький національний університет імені Василя Стуса вул. 600-річчя, 21, Вінниця, 21021, Україна

Анотація

Стаття стосується збагачення і зневоднення вугілля, а саме – розвитку технології селективної масляної агломерації дрібно- і тонкодисперсного вугілля. Робота присвячена дослідженням технологічних властивостей вуглемасляного концентрату як об'єкту зневоднення. Зокрема, досліджено зневоднюваність вуглемасляних агрегатів окремих структурних типів на осаджувальній і фільтрувальній центрифугах, дренаванням, на ситах – дуговому ситі, віброгрохоті, сітчастому конвеєрі, у вакуум-фільтрах, спеціальними методами: методом механічного зриву водної плівки в ежекторі; в органічній рідині, а також застосування допоміжного методу „армування“ вуглемасляних агрегатів тонкодисперсним вугіллям. За результатами досліджень розроблені рекомендації по застосуванню дослідженої техніки і технології для зневоднення вуглемасляних агрегатів в залежності від їх структурного типу.

Ключові слова: збагачення і зневоднення вугілля, селективна масляна агломерація, вуглемасляний концентрат, структура вуглемасляних агрегатів, центрифугування, дренавання, грохочення, вакуумна фільтрація, спеціальні методи зневоднення.

1. Вступ

Дослідженню спеціального процесу збагачення і зневоднення тонкодисперсного вугілля у водо-вуглеводнево-вугільній суміші – селективної масляної агломерації – присвячена велика кількість робіт, головним чином авторів зі США, Німеччини, Канади, Індії, Японії, України та ін. країн-розробників цієї технології [1-19].

Частина з цих публікацій є ґрунтовними оглядами [5, 16-18], частина присвячена опису окремих варіантів процесу селективної масляної агломерації вугілля [2-4, 6-9], інші – визначенню оптимальних режимних параметрів процесу [1, 10-14]. При цьому більшість досліджень мають емпіричний характер, і тільки окремі присвячені розробці теоретичних

моделей масляної агломерації вугілля [1, 16, 18]. Дослідження впливу окремих факторів на технологічні характеристики вуглемасляного концентрату як об'єкту гідротранспорту та коксування вивчалися, зокрема, в роботах [20-22]. Дослідження фізичних властивостей вуглемасляного концентрату, які суттєво визначають його технологічні характеристики викладені в роботі [24]. При цьому в основу класифікації вуглемасляного концентрату покладені структурні ознаки вуглемасляних агрегатів [1, 16, 24]. А саме, виділені і досліджуються такі основні типи їх структур: I – ущільнені утворення, характерні наявністю тонких граничних плівок зв'язуючого між окремими зернами; II – структури з увігнутими менісками зв'язуючого між зернами вугілля на поверхні агрегату; III – краплі зв'язуючого, заповнені вугільними зернами; IV – пухкі утворення (скупчення) вугільних зерен зв'язані місточками зв'язуючої речовини [1, 24].

Актуальним є комплексні дослідження технологічних властивостей виділених основних типів структур вугільно-масляних агрегатів як об'єкту зневоднення, спалювання в топках, коксування, піролізу, зберігання.

Мета цієї роботи – дослідження технологічних властивостей окремих типів структур вуглемасляного концентрату як об'єкту зневоднення.

Задачі роботи:

- дослідження зневоднення вуглемасляного концентрату на осаджувальній і фільтрувальній центрифугах,
- дослідження зневоднення вуглемасляного концентрату дренажними,
- дослідження зневоднення вуглемасляного концентрату на ситах,
- дослідження зневоднення вуглемасляного концентрату у вакуум-фільтрах,
- дослідження зневоднення вуглемасляного концентрату спеціальними методами: 1. метод механічного зриву водної плівки; 2. метод зневоднення в органічній рідині; 3. метод „армування“ вуглемасляних агрегатів.

2. Експеримент (методи і матеріали)

Для одержання вуглемасляних агрегатів різних структуральних типів взято вугілля Донецького вугільного басейну марок Г (газове), К (коксівне), Ж (жирне), ПС (піснувато-спікливе), як зв'язуюча речовина використані кам'яновугільні масла та нафтопродукти – мазут М100, масло обмаслення вугільної шихти (МОШ) для коксування, полімер бензольного виробництва (ПБВ) Авдіївського коксохімічного заводу. Вихідні водо-вугільно-масляні суміші (пульпи) для селективної масляної агломерації вугілля готувалися з сухого вугілля або використовувалися пульпи апаратів збагачення – фугати осаджувальних центрифуг, відходи флотації. Крупність твердої фази пульп – від -0,06 мм (фугати), 0,5-0 мм (відходи флотації) до 1-0; 2-0 мм (сухе вугілля). Процес пелетування вугільно-масляних агрегатів здійснювався на стендовій установці безперервної дії при турбулентному перемішуванні водо-вугільно-масляної суміші. Режимні параметри процесу бралися за рекомендаціями [1] для кожного окремого структурального типу вуглемасляного концентрату.

Дослідження технологічних властивостей окремих типів структур вуглемасляного концентрату як об'єкту зневоднення виконувалося на осаджувальних і фільтрувальних центрифугах, дренажними, на ситах, на вакуум-фільтрах та спеціальними методами – ежектуванням (зрив поверхневої водної плівки), в органічних рідинах, „армуванням“ вуглемасляних агрегатів.

При цьому для зневоднення використані *центрифуги*:

- осаджувальна промислова центрифуга НОРШ-325, яка працювала в режимі $Fr = 2200$ при номінальній продуктивності по пульті $6 \text{ м}^3/\text{год}$. За числом Fr центрифуга НОРШ-325 є

аналогом „Супер-декантер-центрифуги“ фірми „Пенволт“, що застосовується для зневоднення вугілля із суспензій. Об'єкт досліджень – вуглемаляні агрегати I-IV структурного типу.

- фільтрувальна лабораторна центрифуга ЦЛС-3. Товщина ущільненого шару вуглемаляних агрегатів на фільтрувальній сітці з чарункою 0,2 мм дорівнювала 20 мм, тривалість центрифугування при заданому факторі $Fg = 8$ с, що за даними Харківського політехнічного інституту достатньо для стабілізації вологості осаду. Об'єкт досліджень – вуглемазутні агрегати I-IV структурного типу.

Для дослідження зневоднення вуглемаляного концентрату *дренуванням* первинно взяті агрегати II, III та IV структурних типів. Але так як на попередніх етапах дослідів виявлено підвищену злежуваність агрегатів III і IV типу, що пояснюється відповідно їх високою пластичністю та малою механічною міцністю, поглиблені дослідження зневоднення вуглемаляного концентрату дренажним виконані тільки для агрегатів (гранул) II типу. Дослідна установка моделювала шар матеріалу товщиною 1,2 м і конструктивно виконана з труби висотою 1,2 м, діаметром 100 мм, яка оперта на сито з чарунками 0,5 мм. Крупність досліджуваних вуглемаляних агрегатів d_0 складала 0,75; 1,25; 1,5; 2,0; 3,0 мм, тривалість дренажання $\tau_d = 0,15; 0,25; 0,5; 1,5; 10$ і 24 години.

Пробні досліди зневоднення вуглемаляного концентрату **на ситах** показали швидке зменшення живого перетину сита внаслідок залипання агрегатів III типу. Втрати агрегатів I та IV типу в підрешітний продукт досягають 30 – 60% в залежності від їх гранулометричного складу і величини отворів сита. Тому для ґрунтовних досліджень прийняті тільки агрегати II типу. Досліди проведені на дуговому ситі – аналозі використовуваного в процесі „Оліфлок“, щілина 0,5 мм, радіус вигину 3 м; віброгрохоті ГВ-0,6 та сітчатому стендовому конвеєрі з чарункою 0,5 мм, довжина робочої зони 0,5 м.

Дослідження зневоднення вуглемаляного концентрату у *вакуум-фільтрах* виконано на стенді Донецького національного технічного університету який моделював процес вакуумної фільтрації при розмірі чарунки сита 0,1 мм. Вакуумметричний тиск взято 0,6 кгс/см², що відповідає експлуатаційному для дискових вакуум-фільтрів. Попередні пробні досліди показали, що вугільні агрегати III типу легко руйнуються при фільтрації та забивають сито вакуум-фільтрів. Тому для досліджень взяті тільки агрегати I, II та IV структурних типів, одержані відповідно з вугілля крупності 0 - 1 мм та 0 - 0,1 мм. Визначався коефіцієнт питомого опору осаду (тобто опір на 1 м товщини осаду, 1/м²) [25] і питома продуктивність вакуум-фільтру для вихідного вугілля та агломератів прийнятої структури.

У роботі [1] запропоновано три нових оригінальних методи зневоднення вуглемаляного концентрату: 1. метод механічного зриву водної плівки ежектуванням; 2. метод зневоднення в органічній рідині; 3. метод „армування“ вуглемаляних агрегатів. Перші два мають самостійне значення, третій є додатковим технічним рішенням.

Зневоднення вуглемаляного концентрату *методом механічного зриву водної плівки* реалізоване і досліджувалося на стендовій ежекторній установці (рис. 1.). Об'єктом наших досліджень слугували вугільно-мазутні агрегати I та II типу, так як агрегати III та IV типу неприйнятні внаслідок своєї пластичності і механічної нетривкості що спричиняє залипання бункера, робочих камер та руйнацію агрегатів. Умови випробувань: температура повітря +1°C, +20°C; тиск у ресивері – 8 атм.; швидкість повітря на зрізі сопла ежектора – 102 мс.

Для реалізації методу *зневоднення вуглемаляного концентрату в органічній рідині* використано бак з мазутом М100 споряджений електропідігрівачем. Метод зневоднення в органічній рідині розроблений спеціально для агрегатів III типу, так як всі інші методи для них неприйнятні. Він полягає в тому, що агрегати поміщають в органічну рідину, наприклад, мазут (М100, М40) і нагрівають суміш до температури ~ 100°C. Волога агрегатів випаровується. Далі агрегатотвірне вугілля вилучають з рідини відомими методами

(вакуумування, фільтрація тощо) або використовують його в суміші з органічною рідиною (наприклад, як паливо).

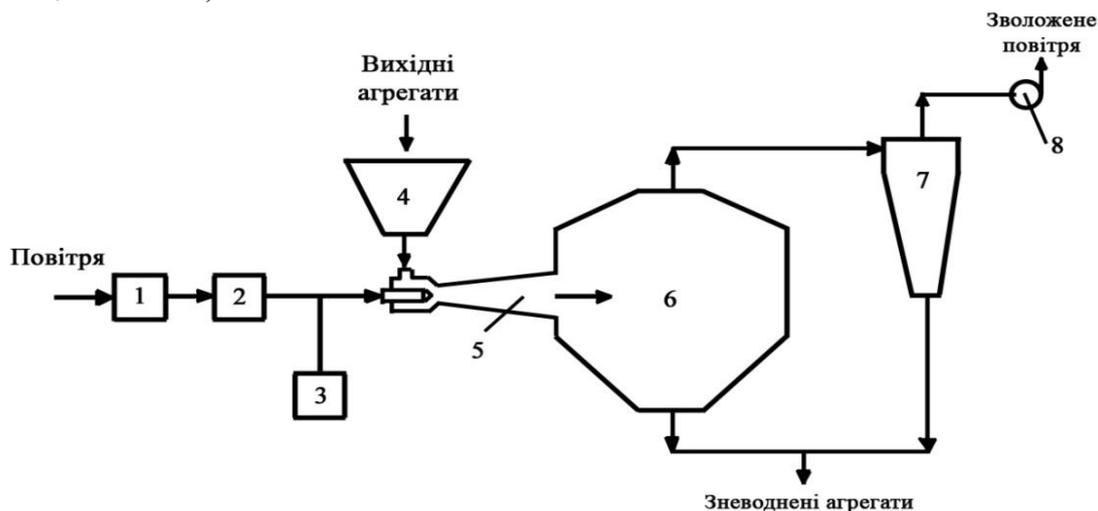


Рисунок 1. Стендова установка для зневоднення вугільних агрегатів методом механічного зриву водяної плівки: 1 – компресор; 2 – ресивер; 3 – диференціальний манометр; 4 – бункер; 5 – ежектор; 6 – бункер для зневодненого продукту; 7 – циклон; 8 – вентилятор.

Для реалізації *методу „армування“ вуглемасяних агрегатів* використано вуглемасяні гранули II типу в гідросуміші і вугільний концентрат крупністю 0-100 мкм. Процес «армування» здійснювали на стендовій установці пелетування вуглемасяного концентрату при режимних параметрах процесу пелетування.

3. Результати і обговорення

Дослідження зневоднення вуглемасяного концентрату на центрифугах

Осаджувальна центрифуга. Результати досліджень (табл. 1) показують, що осаджувальне центрифугування дозволяє ефективно зневоднювати агрегати I та IV структурних типів з масовою часткою зв'язуючого $Q_M = 1-6$ мас.%. Вологість кеку (осаду центрифуги) залежить від крупності агрегатотвірного вугілля і знаходиться в межах 14 - 23%. Тонкодисперсна породна фракція зольністю 79-86% при цьому виділяється в фугат. При зневодненні агрегатів III типу спостерігається зашламування центрифуги. Те ж саме має місце і при зневодненні суміші „вугілля – гранулят“ з вмістом масла-зв'язуючого понад 10-12 мас.%. При зневодненні агрегатів II типу осаджувальна центрифуга працює нестабільно.

Таким чином, визначальним для нормальної роботи осаджувальної центрифуги є вміст масяного реагенту у вихідному продукті, який визначає структуру агрегатів. Це, очевидно, обумовлено омасялюванням робочих поверхонь центрифуги, що урівнює сили тертя осаду по спіралі шнеку і по внутрішній поверхні ротора. Осаджувальну центрифугу можна рекомендувати для зневоднення вуглемасяних агрегатів тільки I і IV структурного типу із вмістом масла-зв'язуючого не більше $5 \div 6\%$. Отримані результати досліджень підтверджуються практикою селективної масяної агломерації вугілля – осаджувальну центрифугу успішно застосовують для зневоднення вуглемасяного концентрату при витратах масла $Q_M = 1-2$ мас.% [26], 4-6 мас. % [27].

Фільтрувальна центрифуга. Пробні експерименти показали, що агрегати III типу навіть при порівняно невеликому значенні $Fr = 100$ руйнуються і блокують отвори сита центрифуги, а агрегати IV типу руйнуються і значною мірою (до 40%) переходять у фугат. Тому далі досліджувався тільки вуглемасяний концентрат представлений агрегатами I ($Q_M =$

1-6 мас.%) та II ($Q_M = 8; 12; 15$ мас.%) структурних типів. Вихідне вугілля – марки Г, 2-0 мм, $A^d = 14,1\%$. Що стосується агрегатів I типу, то їх поведінка у фільтруючій центрифугі аналогічна поведінці неагломерованого вугілля. Тонкі неагломеровані фракції можуть через чарунки сита переходити у фугат. Але в цілому, як показали дослідження [28], зневоднення агрегатів I типу у фільтрувальних центрифугах ефективно. Результати досліджень зневоднення на фільтрувальній центрифугі агрегатів II типу проілюстровано на рис. 2.

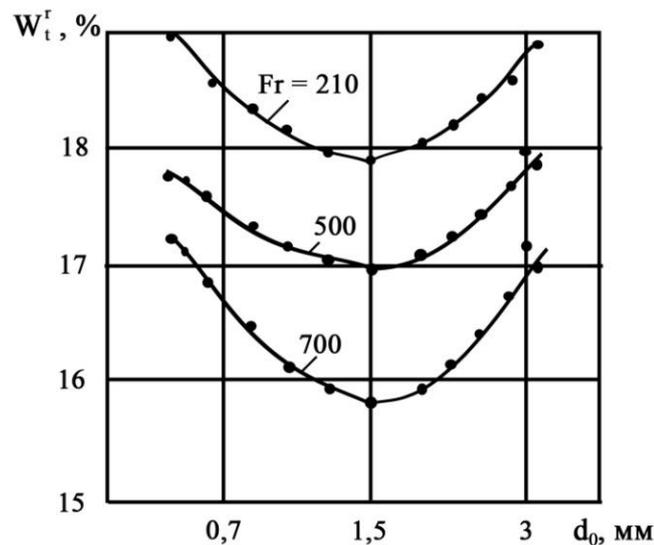


Рисунок 2. Результати зневоднення вуглемаєляних агрегатів II типу на центрифугі ЦЛС-3: W_t^r – загальна волога, %; d_0 – діаметр вуглемаєляних агрегатів, мм; Fr – число Фруда.

Експериментальні дані показують наявність чітко вираженого екстремуму-мінімуму кривої $W_t^r(d_0)$ при $d_0 = 1,5$ мм. Підвищену вологість дрібних агрегатів можна пояснити значним об'ємом поверхневої вологи, а крупного – наявністю механічно захопленої (затиснутої між агрегатами) вологи. Ступінь руйнування гранул II типу у фільтрувальній центрифугі за методом експертних оцінок для $Fr = 210, 500, 700, 1500, 2000$ складає відповідно 0; 5 - 10; 25 - 30; 70 - 80 і 90 - 100% вуглемаєляних агрегатів.

Дослідження зневоднення вуглемаєляного концентрату дренаванням

Результати досліджень зневоднення вуглемаєляного концентрату дренаванням проілюстровані на рис. 3.

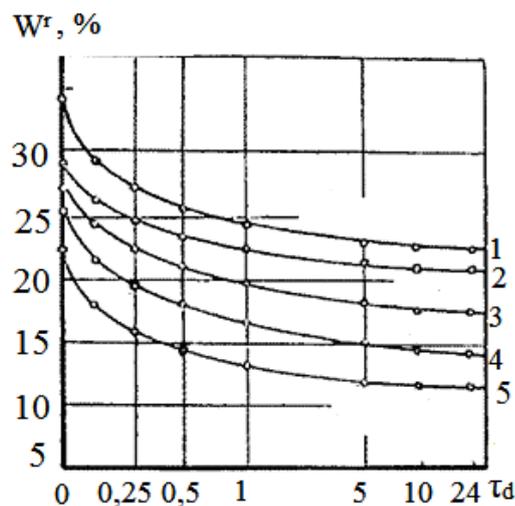


Рисунок 3. Результати дослідження зневоднення вуглемаляних агрегатів II типу дренажними. Середня крупність агрегатів d_0 : 1 – 0,75; 2 – 1,25; 3 – 1,5; 4 – 2,0; 5 – 3,0 мм

Аналіз отриманих даних показує, що вуглемаляні агрегати крупністю 0,75 - 3,0 мм дренажують до вологості 22 – 12%. Причому, найбільш інтенсивно дренаж протікає на початку процесу – за перші 30 хв. дренажує 70 - 85% вологи від повної її кількості, що видаляється за 24 год. Накопичення вологи в окремих зонах шару 1,2 м не спостерігається, тільки для агрегатів $d_0 = 0,75$ мм вологість нижніх шарів на 1-2% вище ніж верхніх. Таким чином, дренажування, як метод зневоднення гранул II типу є цілком прийнятним.

Дослідження зневоднення вуглемаляного концентрату на ситах

Результати досліджень (табл. 2) показують, що вологість вуглемаляних агрегатів II типу, зневоднених на ситах в 1,2 – 1,7 рази вища ніж при зневодненні у фільтрувальній центрифугі (табл. 1). Крім того, спостерігається обмаслення поверхні сит, забивка їх отворів мікроагрегатами.

Таблиця 2

Результати зневоднення вуглемазутних агрегатів II типу на ситах

| Грануло-твірний матеріал | Частка мазуту М100 в агрегатах мас. % | Вологість W' , % агрегатів при зневодненні на | | |
|--------------------------|---------------------------------------|---|--------------|--------------------|
| | | дуговому ситі | віброгрохоті | сітчатому конвеєрі |
| Вугілля | 12 | 21 - 22 | 19 - 20 | 21 - 23 |
| 0 - 2 мм | 15 | 19 - 20 | 17 - 18 | 19 - 20 |
| Фугат | 20 | 23 - 25 | 21 - 22 | 23 - 25 |
| НОГШ-325 | 25 | 22 - 24 | 19 - 21 | 22 - 24 |

Дослідження зневоднення вуглемаляного концентрату у вакуум-фільтрах

Одержані результати досліджень (табл. 3) свідчать про високу ефективність зневоднення вуглемаляного концентрату I та IV структурних типів на вакуум-фільтрі. При цьому питома продуктивність фільтру, що зневоднює вугільні агрегати I та IV типів, в порівнянні з неагрегованим вугіллям збільшується в 3 - 6 разів при одночасному зменшенні вологості осаду на 3 - 7%.

Таблиця 3 Результати досліджень зневоднення вугілля та вуглемаляних агрегатів методом вакуумного фільтрування

| Продукт | Витрати мазуту М100, Q_m , мас. % | Коефіцієнт питомого опору осаду $r_{ос}$, m^{-2} | Питома продуктивність тгод m^2 | Вологість осаду w' , % | Вміст твердого у фугаті $\rho_{вс}$, г/л |
|---------------------------------------|-------------------------------------|---|----------------------------------|--------------------------|---|
| Вугілля 0 - 0,1 мм | 0 | 39,0 | 0,529 | 30,3 | 32 |
| Агрегати IV типу з вугілля 0 - 0,1 мм | 3 | 0,56 | 3,95 | 23,8 | 1 - 3 |
| Вугілля 0 - 1 мм | 0 | 69,7 | 0,676 | 28,5 | 20 |
| Агрегати I типу з вугілля 0 - 1 мм | 3 | 5,0 | 2,32 | 25,3 | 1 - 3 |
| Агрегати II типу з | 10 | 0,08 | 1,02 | 30,7 | 1 - 3 |

Продуктивність фільтра при зневодненні агрегатів II типу більша ніж для вугілля на 30%. Але вологість залишається високою в результаті того що гравітаційна волога не видаляється. При цьому заповнення фільтруючого сита осадом не суцільне тобто порушувався традиційний механізм формування осаду і спостерігається обмаслення поверхні сита при його багаторазовому використанні для зневоднення гранул II типу. Різке збільшення продуктивності вакуум-фільтру, очевидно, обумовлене різким падінням гідравлічного опору осаду оцінюваного за коефіцієнтом r_{oc} . Для агрегатів IV типу цей коефіцієнт у порівнянні з вихідним вугіллям зменшується на два порядки (0,56 проти 39,0), а для агрегатів I типу – у 14 разів (5,0 проти 69,7). Це пов'язано з підвищенням водопроникності осаду для агрегатованого матеріалу за рахунок підвищення його пористості. Низький гідравлічний опір осаду для гранул II типу пояснюється ще й несформованістю власне суцільного осадового шару. Більший питомий опір шару вугілля 0 - 1 мм в порівнянні з вугіллям 0 - 0,1 мм пояснюється, очевидно, більшою щільністю упаковки зерен в шарі осаду за рахунок його полі- дисперсності [1].

Таким чином, для ефективного зневоднення вугільно-масляних агрегатів I та IV типів може бути рекомендовано застосування методу вакуумного фільтрування.

Дослідження зневоднення вуглемаляного концентрату методом механічного зриву водної плівки (МЗВП)

Результати стендових досліджень зневоднення вуглемаляного концентрату на установці рис. 1 такі. Вологість агрегатів до механічного зриву вологи складала: I типу – 17,5-20,9%; II типу – 18,5%; після зриву за умови температури робочого потоку повітря у ежекторі +1°C: I типу – 10,7-12,8%; II типу – 12,0%. Збільшення температури повітря з +1°C до +20°C дозволяє знизити вологість агрегатів I типу до 9-11 %, II типу до 10%. При цьому агрегати II типу періодично „залагають“ (залипають) в камері змішування ежектора та злежуються бункері для зневодненого продукту.

Так як вологість повітряно-сухих вугільномазутних агрегатів знаходиться в межах 3-7%, то метод механічного зриву водної плівки є найбільш ефективним нетермічним методом зневоднення вугільних агрегатів, що підтверджено і в роботі [29].

Дослідження зневоднення вуглемаляного концентрату в органічній рідині (ЗОР)

Для зневоднення вуглемаляного концентрату III типу з вологістю 10-12% у пробному експерименті його поміщали в бак з мазутом M100 споряджений електропідігрівачем. Суміш нагрівали до 100 °C і перемішували імпульсною мішалкою протягом 10-15 хв. (що достатньо для випаровування наявної в суміші вологи), потім суміш вакуумували на сітці з чарункою 0,1 мм. Суміш «мазут-вугілля» і знемаслене вакуумуванням вугілля досліджували на вологість. Встановлено, що завдяки застосуванню термообробки (по суті процес аналогічний термічній сушці), досягається загальна вологість суміші „агрегати-мазут M100“ 1 і 0,5% – відповідно для 10 і 15 хв. витримки при 100 °C. Вугільний осад – знемаслене вакуумуванням вугілля має дещо більшу вологість – відповідно 2-3% – очевидно за рахунок внутрішньої вологи вугілля. Зауважимо, що немає жодних принципів обмежень застосування цього методу до агрегатів усіх структурних типів. У плані розвитку досліджень селективної масляної агломерації вугілля актуальним є розширене дослідження зневоднення вуглемаляного концентрату в різних органічних рідинах, при різних температурах нагріву, для агрегатотворного вугілля різного ступеня вуглефікації, крупності, різних структурних типів вуглемаляних агрегатів.

Дослідження „армування“ агрегатів II структурного типу

Проведений комплекс досліджень зневоднення вуглемаляних агрегатів показав, що значною мірою воно утруднене підвищеною липкістю агрегатів до робочих поверхонь технологічного обладнання – сит центрифуг, вакуум-фільтрів, бункерів тощо.

Нами в пробному експерименті вставлено, що при 2-3 хвилинній агітації агрегатів II типу в гідросуміші з добавкою 5÷10 мас.% вугільного концентрату крупністю 0-100 мкм відбувається налипання зерен вугілля на поверхню агрегатів. Таке їх „армування“ різко змінює адгезійні властивості вуглемаляних агрегатів, радикально зменшує їх липкість, покращує сипучість. Це дозволяє суттєво покращити технологічні властивості агрегатів II типу при зневодненні їх у фільтруючих центрифугах, на ситах і методом механічного зриву водної плівки.

Висновки:

За результатами досліджень I тип структури агрегатів рекомендовано зневоднювати за допомогою центрифуг осаджувальної або фільтруючої, вакуум фільтром та методами МЗВП чи ЗОР;

Для зневоднення II типу структури вугільно-маляних агрегатів доцільно використовувати майже всі дослідженні методи крім осаджувальної центрифуги та вакуум фільтра;

III тип структури вугільно-маляних агрегатів можливо зневоднити тільки за допомогою ЗОР;

Зневоднення IV типу вугільно-маляних агрегатів доречно проводити у осаджувальній центрифугі, вакуум фільтру та за допомогою ЗОР.

Висновок

У таблиці 4 підсумовано всі проведені дослідження у вигляді карти-рекомендації по застосуванню методів зневоднення вугільних агрегатів в залежності від їх структурного типу.

Таблиця 4 Рекомендації по застосуванню методів зневоднення вуглемаляних агрегатів в залежності від їх структурного типу

| Тип структури агрегатів | Методи і апарати зневоднення | | | | | | | | | |
|-------------------------|------------------------------|-------------|--------|-------------|-------------------|---------|--------|-------------------|-------------|------------------------|
| | Центрифуги | | Сита | | | Дре- | Вакуум | Спеціальні методи | | |
| | осаджувальна | фільтрующая | дугове | віброгрозот | сітчатий конвейер | нування | фільтр | М З В П | З О Р | “Армування” агрегатів* |
| I | + | + | - | - | - | | + | + | + | |
| II | - | + | + | + | + | + | - | + | + | + |
| III | - | - | - | - | - | - | - | - | + | |
| IV | + | - | - | - | - | - | + | - | + | |

* — допоміжний метод

Література

1. Biletskyi, V. S. Theory and practice of selective oil aggregation of coal [Text] / V. S. Biletskyi, P. V. Sergeev, Y. L. Papushyn. – Donetsk: Grand, 1996. – 264 p.
2. Lemke K. Sortierung und Entwässerung von Schlamm nach dem Convertol verfahren // Gluckauf - 1954. № 39/40, S. 219-224.
3. Lemke K. Wege und Ziele der Entwässerung von Fein- und Feinstkorn beider Aufbereitung von Steinkohle// Gluckauf, 1956. - № 17-18, S. 452-465.

4. Богеншнейдер Б., Беренбек А. и др. Обогащение тонких угольных шламов методом селективной агломерации // Глюкауф. - 1976. № 23. С. 19-25.
5. Харада Т., Мацуо Т. Агломерация у рідинах// Ніхон Когьо Кайсі. - 1982. - № 1134, С. 714-722.
6. Деминерализация углей с помощью технологии агломерации / Саркар Д.Д., Конар Б.Б., Сакха С., Синха А.Р.// 7 Международный конгресс по обогащению угля. Сидней. 1976. - НЗ.
7. Chen C.H., Nguyen G.V. Cleaning a Western Canadian coals by spherical agglomeration//Proc. 73rd Annu. Meet., Montreal., 1980. - V.1, p. 22- 27.
8. Mehrotra V.P., Sastry K.V.S., Morey B.W. Review of oil agglomeration techniques for processing of fine coals// Int. J. Miner. Process. - 1983. - 11, №, p. 175-201/
9. Bogenschneider B. Die betriebliche Erprobung des Oliflok-verfahrens bei der Ruhrkohle A. G. / B. Bogenschneider, W. Erdman // Aufbereitungs - Technik. - 1981. - № 4. - S. 188-198.
10. Research into the process of preparation of Ukrainian coal by the oil aggregation method / V. Biletskyi, P. Molchanov, M. Sokur, G. Gayko, V. Savyk, V. Orlovskyy, M. Liakh, T. Yatsyshyn, R. Fursa / Eastern-European Journal of Enterprise Technologies – 2017. – Vol. 3. – № 5 (87) – P. 45–53.
11. Shrauti S.M., Arnold D. W. Recovery of waste fine coal by oil agglomeration // Fuel, 1995, 74 , № 3, p. 454—465.
12. Tovas D. Wheelock ea. The role of eir in oil agglomeration of coal at a moderate shear rate// Fuel, 1994, v. 73, № 7. p. 1103—1107.
13. G. H. V. C. Chary. Oil Agglomeration of Coal Fines in Continuous Mode of Operation // Particulate Science and Technology. An International Journal. Volume 33, 2015 - Issue 1: 2013 Conference on Powder and Granular Bulk Solids: Innovations and Applications (PGBSIA), Part 1.
14. Aslan, N. 2013. Use of the grey analysis to determine optimal oil agglomeration with multiple performance characteristics. Fuel 109:373–378. DOI 10.1016/j.fuel.2013.02.069
15. Rumpf H. Die Wissenschaft des Agglomerierens // Chemie-Ingenieur-Technik. - 1974 - № 1. S. 1-11.
16. Процессы грануляции в промышленности. - К.: Техніка, 1976. - 192 с .
17. Pratima Meshram, B.K. Purohit, M.K. Sinha, S.K. Sahu, B.D. Pandey Demineralization of low grade coal – A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. 41. p. 745–761
18. Mustafa Özer, Omar M. Basha, Badie Morsi. Coal-Agglomeration Processes: A Review. International Journal of Coal Preparation and Utilization 2017. Vol. 37. No. 3. p. 131–167.
19. Ercan Sahinoglu, Tuncay Uslu Effect of particle size on cleaning of high-sulphur fine coal by oil agglomeration. Fuel Processing Technology. 2014. Vol. 128. P. 211-219.
20. Влияние давления на технологические свойства углей при дальнем магистральном гидротранспорте / А. Т. Елишевич, В. С. Белецкий, В. И. Рыбаченко, И. Л. Бербенец, Г. Н. Лetyак, С. Л. Хилько // Химия твердого топлива. – 1988. – № 3. – С. 130–133.
21. Изменения технологических свойств коксующегося угля Кузбасса при дальнем гидравлическом транспортировании / А. Т. Елишевич, В. С. Белецкий, А. Ф. Гребенюк, Г. П. Маценко, И. Г. Дедовец, Ю. Н. Потапенко // Химия твердого топлива. – 1989. – № 4. – С. 54–59.
22. Электрокинетические свойства гидравлически транспортируемого угля / В. С. Белецкий, М. К. Борейко, П. В. Сергеев, И. Д. Зозуля // Химия твердого топлива. – 1989. – № 5. – С. 121–124.
23. Volodymyr Biletskyi, Natalya Desna, Vitalii Orlovskyy, Vitalii Biletskyi Research of Surface Physical and Chemical Properties of Coal in the Process of its Hydrotransportation. Petroleum and Coal. 2024. 66(2). P. 626-631

-
24. Volodymyr Biletskyi, Natalia Desna, Vitalii Orlovskiy, Vitalii Biletskyi. Дослідження фізичних властивостей вуглемаляного концентрату// Petroleum and Coal
25. Процессы и аппараты химической технологии (лабораторный практикум) / Нижегородский государственный технический университет (НГТУ). Составители: В.М. Воротынцев, В.С. Елифанова, П.Н. Дроздов. Н. Новгород, 2012. 19 с.
26. Chattopadhyay I., Sarkar G. Dewatering of coal by the use of additives// J. Inst. Rng.(India) Mining and Met. Div. - 1983, 64, № 2 , p. 53-57.
27. А.с. 289117 СССР. МКИ С10В 57/12. Способ переработки угольной шихты/ В.М.Черемонов, М.В.Циперович, В.П.Курбатов. ВУХИН. - Заявл. 25.08.67. № 1182688/25-26. Опубл. 08.12.70. Бюл. № 1. - 4 с.
28. Частичная масляная грануляция угля в магистральном трубопроводе – перспективный метод интенсификации обезвоживания гидросмеси / В. С. Белецкий, Т. В. Карлина, А. Т. Елишевич // Обогащение полезных ископаемых. – Киев : Техніка, 1985. – Вып. 35. – С. 76–80.
29. Скибенко В.М., Сергеев П.В., Білецький В.С. Аеромеханічне зневоднення дисперсних матеріалів //Збагачення корисних копалин, вип.10 (51), 2000. – с. 92-98.



УДК 532.517

ДИНАМІКА ВИХРОВОГО РУХУ АБО ЕВОЛЮЦІЯ ЗАВИХРЕНОСТІ

Володимир Білецький

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute" (NTU HPI), 61002, Kharkiv, 21
Kурpучова Str., Ukraine

У вітчизняній інженерній практиці гідравлічних розрахунків застосовується число Рейнольдса Re . Параметр завихреності застосовується рідко, хоча й присутній в програмних продуктах з моделювання течії рідин та газів, наприклад, *SolidWorks Flow Simulation*. Наявність у робочому просторі завихреності рідини є свідченням того, що в досліджуваному середовищі є «вихри» – обертові елементи об'єму. Кількісним виміром завихреності є швидкість ротора $\omega = \text{rot } v$.

Мета цієї роботи – більш детально познайомити аудиторію читачів з поняттям завихреності рідини та газу, показати взаємозв'язок завихреності і турбулентності, а також прокоментувати похідну завихреності за часом – її визначення, фізичний зміст і практичне значення.

Ключові слова: завихреність рідин і газів, турбулентність, похідна завихреності за часом.

Завихреність — це фізична величина, яка характеризує обертовий рух рідини або газу в певній точці потоку.

У векторній формі завихреність визначається як ротор (або векторне обертання) швидкості потоку:

$$\omega = \nabla \times v$$

де

- ω — вектор завихреності,
- $\nabla \times$ — оператор ротора,
- v — вектор швидкості рідини

Вступ. У ряді закордонних джерел розглядаються різні аспекти завихреності рідин і газів. Так, Morton, B. R. розглядає механізми генерації і згасання завихреності у рідинах [1]. У фундаментальній праці *Fluid Vortices* подається повноцінний фаховий огляд різнопланових вихрових течій (кільця, границі, стійкість, мультифазні ефекти) [2]. Gaudet, B. J. у роботі *Vorticity Dynamics* подає приклад застосування концептуальних моделей до прогнозування часових і просторових масштабів вихровості [3]. Névir, P. розширює енерго-вихрову теорію для різних моделей гідродинаміки [4]. Автори Liu, C., Gao, Y., Tian, S., & Dong, X. пропонують нове визначення локальної ротації (вихрового вектора) та декомпозиції векторів вихровості [5].

Ознайомлення з цими та іншими роботами з теорії турбулентності вельми корисні для вітчизняної науки і практики.

Загальний виклад. Турбулентність і завихреність тісно пов'язані між собою, але це не одне й те саме.

□ Завихреність (вихровість) показує місцеве обертання елементів потоку — тобто, наскільки частинки рідини або газу обертаються навколо певної осі. Її можна виміряти і обчислити за допомогою ротора швидкості:

$$\omega = \nabla \times v.$$

Завихреність може існувати як у ламінарних, так і у турбулентних потоках (наприклад, рівномірний вихор у воді).

□ Турбулентність – це хаотичний, безладний рух рідини або газу, у якому постійно виникають і руйнуються безліч дрібних вихорів різних масштабів. Тобто турбулентність — це стан потоку, насиченого завихреністю. Вона характеризується непередбачуваними змінами швидкості, тиску та напрямку руху частинок.

□ Взаємозв'язок завихреності і турбулентності:

- Завихреність — локальна характеристика (вимірює обертання в конкретній точці).
- Турбулентність — глобальна властивість потоку, що складається з багатьох таких обертових структур (вихорів).

Отже, можна сказати: турбулентність — це хаотична комбінація безлічі завихрених рухів різних масштабів.

Завихреність (або вихрове поле) визначається як ротор швидкості:

$$\omega = \text{rot } v = \nabla \cdot v.$$

Цей вектор описує **локальну кутову швидкість обертання** частинки рідини — тобто як швидко обертається малий елемент потоку навколо своєї осі. Якщо $\omega = 0$, потік — **безвихровий (потенціальний)**.

Розглянемо **похідну завихреності за часом**:

$$\partial \omega / \partial t$$

або повну похідну (для частинки потоку):

$$D\omega/Dt = \partial \omega / \partial t + (v \cdot \nabla) \omega.$$

Цю величину можна назвати **прискоренням ротора** або **швидкістю зміни завихреності**. Вона показує, як швидко змінюється обертальний стан потоку — тобто: наскільки швидко зростає або зникає завихреність у певній точці простору.

Інакше кажучи, якщо завихреність — це «обертання» частинок рідини, то її похідна — це "**обертальне прискорення**", або швидкість зміни обертання.

У гідродинаміці ця похідна має важливе значення. Рівняння розвитку завихреності (отримується, якщо взяти ротор рівняння Нав'є–Стокса):

$$D\omega/Dt = (\omega \cdot \nabla)v - (\nabla \cdot v)\omega + \nu \nabla^2 \omega,$$

де ν — кінематична в'язкість.

Цей вираз якраз описує "**прискорення ротора**", тобто зміну завихреності з часом. У цьому рівнянні:

- $(\omega \cdot \nabla)v$ — **розтягування вихорів** (наприклад, при зсуві потоку, коли нитки завихреності витягуються або закручуються);
- $(\nabla \cdot v)\omega$ — **вплив стискання/розширення** середовища (актуально для стисливих потоків);
- $v \nabla^2 \omega$ — **дифузія вихорів** через в'язкість (розсіювання завихреності).

Отже: **прискорення ротора** характеризує зміну інтенсивності й структури вихрових рухів у рідині або газі — тобто як швидко утворюються, посилюються, послаблюються або розсіюються вихри.

Якщо v — це лінійна швидкість руху частинки, $\omega = \text{rot} \cdot v$ — швидкість обертання частинки, то $D\omega/Dt$ — **кутове прискорення** або "прискорення обертання".

Отже, прискорення ротора — це **швидкість зміни завихреності** потоку. Воно показує, **як швидко змінюється обертальний стан рідини**: чи зростає, чи зникає вихор, як він розтягується або розсіюється.

У гідродинаміці цю величину описує рівняння розвитку завихреності, що відображає динаміку вихрових структур у потоці.

Графічна ілюстрація — як змінюється поле завихреності й його похідна (тобто "прискорення ротора") у простому потоці — наприклад, у зсувному шарі чи біля обертового циліндра показано на рис 1.

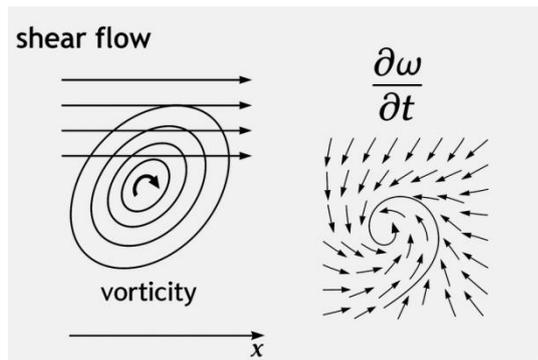


Рис. 1. Зміна поля завихреності та його похідна (тобто "прискорення ротора") у простому потоці — наприклад, у зсувному шарі чи біля обертового циліндра

Прискорення ротора (тобто швидкість зміни завихреності $Dt/D\omega$) **відіграє реальну роль** у сучасній гідроаеродинаміці, турбомашинобудуванні та фізиці плазми.

Зокрема, у **еродинаміці та авіації** прискорення ротора показує, як швидко змінюється інтенсивність вихрів, що утворюються на крилах, пропелерах, турбінах чи лопатях компресорів. Це знаходить застосування при :

- Оцінці нестационарних сил на крилі — при зльоті, маневрах або обриві потоку (stall). Зміна завихреності викликає зміну підйомної сили і моментів.
- **Моделюванні зривів і коливань вихрових структур** за крилом (ефект Kármán vortex street). Прискорення ротора допомагає оцінювати частоту та стабільність таких вихорів.
- **Оптимізації форм лопатей турбін і вентиляторів**, щоб зменшити пульсації тиску й шум.

У **гідродинаміці та гідротехніці, у потоках рідин** (води, нафти, гідросумішей) зміна завихреності має велике значення для **енергетичних втрат та ерозії**. Зокрема:

- В **турбінах, насосах, гідротрансформаторах** аналіз прискорення ротора дозволяє оцінити динаміку вихрових зон, які впливають на ККД.

• У гідротехнічних спорудах (наприклад, за затворами або перед турбіною) — допомагає визначити зони турбулентного збурення та імпульсні навантаження на стінки.

• У суднових гвинтах — дозволяє виявити умови виникнення кавітації, коли швидка зміна завихреності спричинює локальне падіння тиску.

У чисельному моделюванні потоків прискорення ротора часто використовується як критерій нестационарності: якщо $D\omega/Dt \rightarrow 0$, потік стаціонарний; якщо $D\omega/Dt$ набуває великого значення — потік переходить у турбулентний або вихровий режим.

• У сучасних CFD-кодах (Ansys Fluent, OpenFOAM) цей параметр може застосовуватись: для виявлення областей зародження вихрів; для візуалізації нестационарних структур (Q-критерій, λ_2 -критерій тощо).

У біомеханіці та мікрогідродинаміці, у мікроскопічних масштабах (кровоносні судини, мікроканали) прискорення ротора визначає динаміку обертання частинок і зсувні напруження, що важливо для моделювання кровотоку, роботи мікропомп, сенсорів і біочіпів.

У метеорології й кліматології завихреність і її похідна лежать в основі динаміки циклонів, смерчів, торнадо. Прискорення ротора у цьому контексті:

• показує інтенсивність розвитку вихрових структур у атмосфері (як швидко наростає або спадає обертальний рух);

• застосовується у чисельних моделях прогнозу погоди, коли аналізують, чи “посилюється” циклон або “розсмоктується”.

У фізиці плазми та астрофізиці прискорення ротора описує:

• еволюцію магнітних вихорів і струмових петель у плазмі;

• нестійкості типу Кельвіна–Гельмгольца у сонячному вітрі, атмосферах планет і зорях.

Таким чином, “прискорення ротора” — це міра швидкості зміни вихрових структур у потоці. Воно має широке практичне значення — від оптимізації крил і турбін до прогнозу погоди, моделювання плазми та мікрофлюїдних систем.

Наведемо наочний приклад: змодельуємо у *Python* два взаємодіючі вихори в 2D-потоці й побачимо:

• поле завихреності $\omega(x,y,t)$;

• його часову похідну $D\omega/Dt$ — тобто прискорення ротора.

Опис моделі:

Потік — площина $x,y \in [-2,2]$;

Два початкові вихори з центрами у $(-0.5,0-0.5, 0-0.5,0)$ та $(+0.5,0+0.5, 0+0.5,0)$;

Кожен вихор має швидкість, яка обертає навколишній потік;

Ми обчислимо $\omega(t)$ і $D\omega/Dt$ у кілька моментів часу, щоб побачити, де вихори посилюються або слабнуть.

Графіки (поля ω і $D\omega/Dt$ на кілька моментів часу) моделей показані на рис. 2.

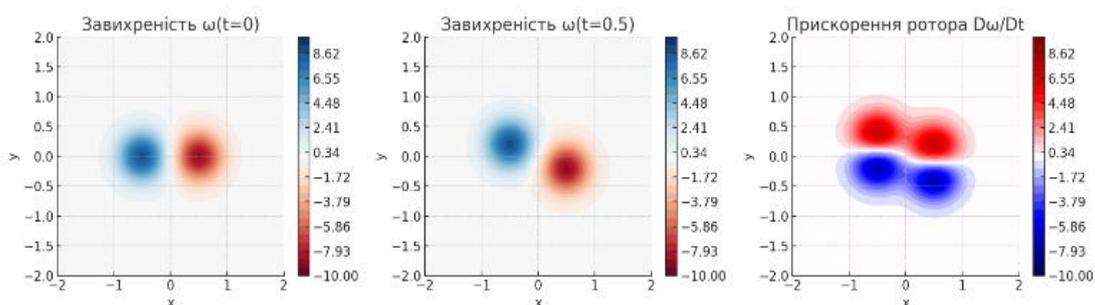


Рис.2. Графіки двох взаємодіючих вихорів у площині:

- перші два показують завихреність $\omega(x,y,t)$ у моменти часу $t=0$ і $t=0.5$;
- третій — **прискорення ротора** $D\omega/Dt$, яке виявляє, де й наскільки швидко змінюється інтенсивність вихорів

На ділянках червоного й синього кольору видно, як вихори зміщуються й підсилюються або послаблюються у часі.

Векторне поле швидкостей і напрямок обертання вихорів показані на рис. 3.

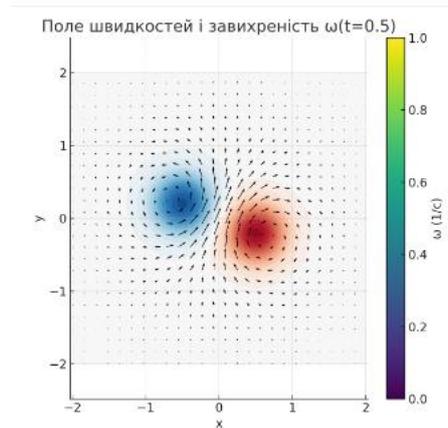


Рис. 3. Поле швидкостей у момент часу $t=0,5$: стрілки показують напрям і величину локальної швидкості потоку, а кольори — **завихреність** $\omega(x,y)$.

Добре видно, що кожен вихор має власний обертальний рух (ліва зона — проти годинникової стрілки, права — за годинниковою), а між ними формується зона взаємодії, де й виникає **прискорення ротора** — тобто зміна завихреності з часом.

Висновок

Таким чином, вивчення явища завихреності рідин і газів має як наукову корисність так і практичну цінність для інженерних розрахунків.

1. Наукова корисність вивчення явища завихреності рідин і газів має фундаментальне значення для розвитку теоретичної та прикладної гідродинаміки. Завихреність (вихровість) є ключовим параметром, який характеризує локальну обертальну поведінку елементів потоку, визначаючи структуру та динаміку течій. Її дослідження дозволяє глибше зрозуміти механізми енергетичних обмінів, турбулентності, дисипації енергії та формування вихрових структур у природних і технічних системах. З наукової точки зору, врахування завихреності сприяє:

- розвитку математичних моделей нелінійної динаміки рідин і газів;
- удосконаленню методів чисельного моделювання (CFD-аналізу);
- уточненню рівнянь Нав'є — Стокса через урахування вихрових компонент потоку;
- розумінню процесів самоорганізації, стійкості та взаємодії вихорів у багатокомпонентних середовищах.

Таким чином, завихреність виступає важливою узагальненою характеристикою стану потоку, що поєднує кінематичні та динамічні властивості середовища.

2. Практична цінність врахування завихреності має вирішальне значення в широкому спектрі інженерних і технологічних задач, зокрема:

- аеродинаміка — оптимізація форми літальних апаратів, лопатей турбін, крил і дифузorzів для зменшення опору та підвищення підйомної сили;

- гідротехніка — розрахунок турбулентних течій у каналах, трубопроводах, гідротурбінах і насосах;
- теплоенергетика — аналіз змішування потоків і підвищення ефективності теплообміну в теплообмінниках;
- екологічна інженерія — моделювання розсіювання домішок і забруднень у повітрі чи воді;
- автомобільна та авіаційна промисловість — прогнозування вихрових зон за корпусами для зменшення шуму, вібрацій і витрат палива;
- метеорологія й океанологія — опис макровихрових структур (циклонів, течій, струменів) у природних середовищах.

3. Теоретичне значення визначення похідної завихреності за часом полягає у поглибленні розуміння динаміки нестационарних течій, механізмів утворення та еволюції вихрових структур, а також у вдосконаленні математичних моделей гідродинаміки. Практичне значення полягає у можливості точнішого моделювання нестационарних потоків у турбомашинах, трубопроводах та аеродинамічних системах, оптимізації конструкцій і зменшенні енергетичних втрат за рахунок урахування змін вихровості в часі.

Література

1. Morton, B. R. (1984). *The Generation and Decay of Vorticity*. (pdf). ams.jhu.edu
2. *Fluid Vortices*. (1995). Springer. 861 p. https://link.springer.com/book/10.1007/978-94-011-0249-0?utm_source=chatgpt.com
3. Gaudet, B. J. (2006). *Vorticity Dynamics*. Journal of the Atmospheric Sciences. journals.ametsoc.org
4. Névir, P. (2009). Energy–Vorticity Theory of Ideal Fluid Mechanics. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 66(7). journals.ametsoc.org
5. Liu, C., Gao, Y., Tian, S., & Dong, X. (2018). *Rortex: A New Vortex Vector Definition and Vorticity Tensor and Vector Decompositions*. arXiv. arXiv

DYNAMICS OF VORTEX MOTION OR EVOLUTION OF VORTICITY

Volodymyr Biletskyi

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute" (NTU HPI), 61002, Kharkiv, 21 Кирпичова Str., Ukraine

In domestic engineering practice of hydraulic calculations, the Reynolds number Re is used. The vorticity parameter is rarely used, although it is present in software products for modeling the flow of liquids and gases, for example, SolidWorks Flow Simulation. The presence of fluid vorticity in the working space is evidence that there are "vortices" - rotating volume elements in the studied medium. The quantitative measurement of vorticity is the rotor speed $\omega = \text{rot } v$.

The purpose of this work is to familiarize the audience of readers with the concept of vorticity of liquids and gases in more detail, to show the relationship between vorticity and turbulence, and to comment on the derivative of vorticity with respect to time - its definition, physical meaning and practical significance.

Keywords: vorticity of liquids and gases, turbulence, time derivative of vorticity.



УДК 551.24

ВСТАНОВЛЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ПРОСТОРОВОГО РОЗМІЩЕННЯ ВУГЛЕВОДНЕВИХ СИСТЕМ У ВНУТРІШНІЙ ЗОНІ ПЕРЕДКАРПАТСЬКОГО ПРОГИНУ

І. В. Колодій¹, к. геол. н., ivannakolodiy@gmail.com;

Ю.І. Петраш², головний геолог, y.petras@ukr.net;

1 – Інститут геології і геохімії горючих копалин НАНУ, Львів, Україна,

2 – ТзОВ "Полісся", Львів, Україна

Встановлені закономірності поширення різних типів вуглеводневих систем (звичайних нафт, нафт перехідного стану, газоконденсатних систем). Їх диференціація в залежності від пластових термобаричних умов, глибини залягання покладів дає можливість, у поєднанні із лабораторними дослідженнями, прогнозувати фазовий стан та тип пластових флюїдів на початкових стадіях пошукових робіт.

Для зіставлення типів вуглеводневих систем використаний універсальний показник – об'ємне співвідношення газової і рідинної фаз та густина стабільної вуглеводневої фази.

Встановлено, що в проміжній області існування вуглеводневих систем, що розділяє звичайні нафти і газоконденсатні системи (в діапазоні величин газовмістів від $450 \text{ м}^3/\text{м}^3$ до $1800 \text{ м}^3/\text{м}^3$) можливе існування близько критичних та екстремальних (критичних) пластових вуглеводневих систем з властивостями густини стабільних вуглеводневих фаз $\rho_{\text{нст}} 750\text{--}850 \text{ кг}/\text{м}^3$ і $\lg \text{ газ}/\text{рід} - 2,5\text{--}3$ на глибинах нижче 6 км.

Прогнозування на пошуковому етапі за термобаричними параметрами типів вуглеводневих нафто-газоконденсатних систем – від звичайних нафт (НЗТ), нафт перехідного стану (НПС) до газоконденсатних систем (ГКС) є актуальним у зв'язку із збільшенням діапазону значень температур і тисків, в яких знаходяться поклади вуглеводнів.

Геотермічні умови в різних нафтогазоносних провінціях залежать від характеру їх геолого-тектонічної будови і гідрогеологічних умов. Зростання пластових температур по мірі зростання глибини занурення порід визначається величиною геотермічного градієнта, значення якого змінюється в широких межах не тільки в різних областях, але й в границях однієї. В результаті пластові температури можуть збільшуватись нерівномірно. В цьому плані при вирішенні питань про характер нафтогазоносності надр необхідно виходити з таких факторів, як гідродинамічний і геотермічний режими. Власне пластові тиски і температури є тими факторами, які визначають особливості розподілу вуглеводневих покладів в розрізі осадового покриву, так і їх фазовий стан.

Використання методу температурного аналізу розподілу нафтових покладів дозволило пояснити походження багатьох родовищ. В працях М. Б. Вассоевича, А. Ф. Добрянського, В. А. Соколова, А. А. Карцева та ін. приводяться дані про величини пластових температур, при яких вуглеводні знаходяться в рідкій фазі. За В. А. Соколовим максимальні температури не перевищують $180 \text{ }^\circ\text{C}$, за Прайсом – понад $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Узагальнення сучасних даних щодо

фазового стану вуглеводнів свідчать про можливість зберігання нафтових і нафтогазоконденсатних скупчень за температур 220–232 °С і вище.

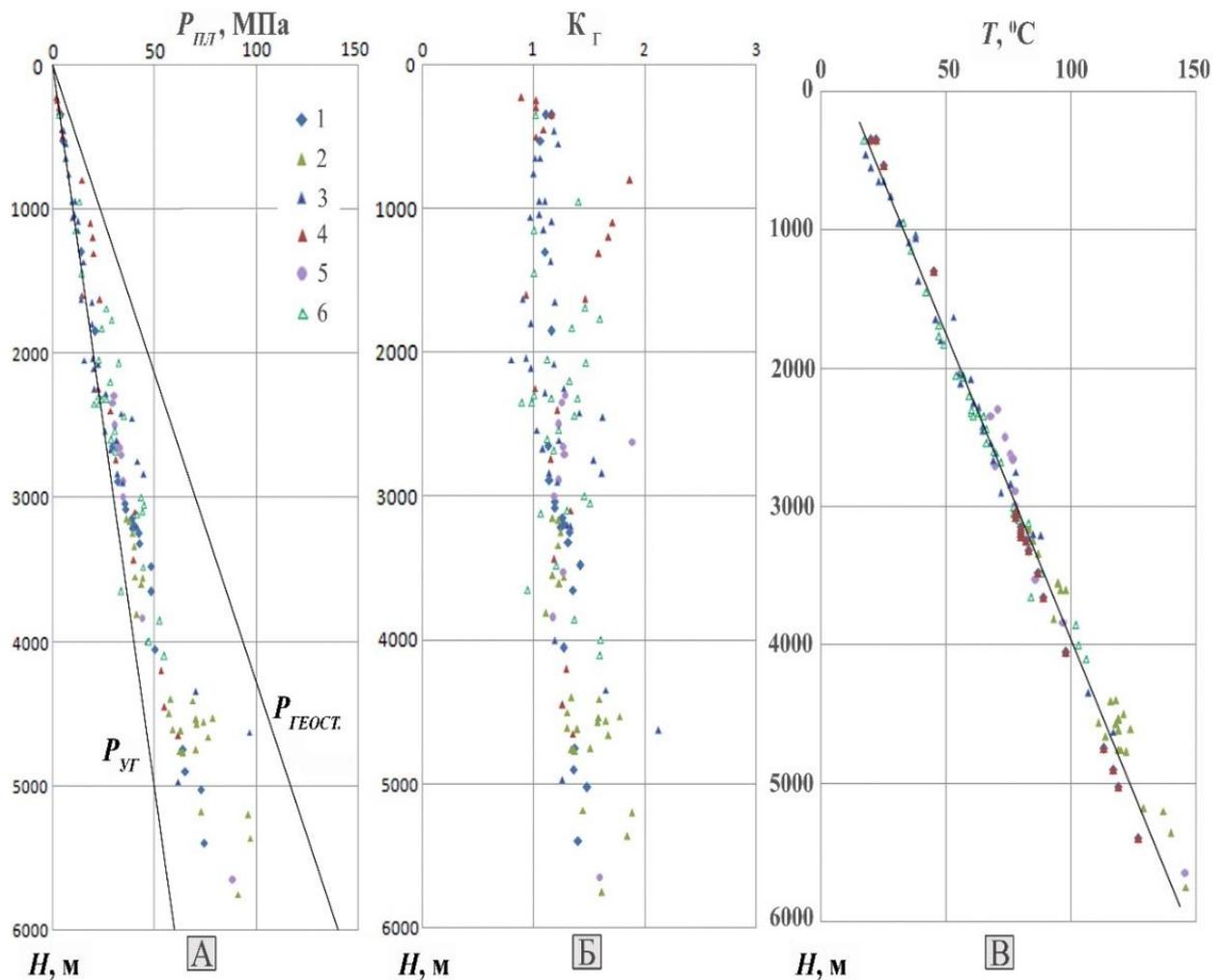
Мета досліджень полягала у встановленні закономірностей між параметрами що характеризують фізико-хімічні властивості флюїдів та термобаричними умовами їх залягання. Встановлення закономірностей поширення нафт з високим газовмістом (понад 300 м³/м³) і газоконденсатних систем в розрізі і по площі Внутрішньої зони Передкарпатського прогину для прогнозування термобаричних умов переходу НЗТ у НПС, знаходження зон контакту перехідних нафтових сполук з газоконденсатними системами. Узагальнення наявних результатів досліджень проб пластових флюїдів (виконаних в лабораторії глибинних флюїдів ЛВ УкрДГРІ, ЦНДЛ Об'єднання “Укрнафта” та ін.) – понад 100 пластових нафт, в тому числі 12 нафт перехідного стану і 12 газоконденсатних систем. Для зіставлення типів систем використовувався такий параметр, як об'ємне співвідношення газової й рідинної фаз (газовміст пластової вуглеводневої системи). Для ретроградних систем величина конденсатногазового фактора перераховувалась у рівноцінні значення газовмісту.

Результати досліджень.

Нами систематизовані дані вимірювань пластових тисків що характеризують палеогенові, рідше крейдові відклади Внутрішньої зони прогину. Початкові пластові тиски і температури, що визначалися прямими інструментальними замірами під час газо-гідродинамічних досліджень свердловин. Вони не лише характеризують термобаричні умови в надрах, але використовуються також для розрахунків окремих параметрів нафт. Зростання пластових температур по мірі зростання глибини занурення порід визначається величиною геотермічного градієнта, значення якого змінюється в широких межах не тільки в різних областях, але й в границях однієї. В результаті пластові температури можуть збільшуватись нерівномірно. В цьому плані при вирішенні питань про характер нафтогазоносності надр необхідно виходити з таких факторів, як гідродинамічний і геотермічний режими. Власне пластові тиски і температури є тими факторами, які визначають особливості розподілу вуглеводневих покладів в розрізі осадового покриву, так і їх фазовий стан.

Вивчення локалізації запасів нафти і конденсату на території Передкарпатського прогину показало, що понад 80% покладів приурочені до площ, які прилягають до найбільших тектонічних вузлів де зосереджені – Долинське, Битків-Бабченське та Бориславське родовища. Виділяються наступні основні джерела поступлення вуглеводнів в зоні перетину поперечних розломів з Передкарпатським повздовжнім, що дало можливість умовно виділити 6 ділянок, в межах яких розташовуються родовища та їх структурні блоки. Пластові тиски до глибини ~ 2 км пересічно дорівнюють умовним гідростатичним або незначно перевищують їх. На глибинах понад 4-5 км – Кг сягають 1,3-1,5 (окремі поклади на Новосхідницькому, Микуличинському та інших родовищах). Значно більші, в 1,5-1,8 разів, перевищення пластових тисків над умовно гідростатичними спостерігалися на різних глибинах, починаючи з 800 м (глибинна складка Бориславського родовища), та на глибинах 2-3 км (Південностинавське, Семигинівське, Гвіздецьке та інші родовища) і аж до 5,4 км (Янківське родовище) (рис. 1Б). Нафтові і газові родовища характеризуються найрізноманітнішими значеннями Кг, але в основному найбільше покладів вуглеводнів тяжіє до ділянок з гідростатичними пластовими тисками, тобто, де існує можливість достатнього відтоку води з резервуарів при заповненні їх нафтою під час формування покладів (Бориславський покрив). Оцінка залежності запасів покладів від Кг говорить про те що найбільші за запасами поклади характеризуються тисками близькими до гідростатичних, або незначно їх перевищують (1,2–1,4). Аналіз розподілу Кг в нафтогазоносних і водоносних пластах свідчить про те, що надгідростатичні пластові тиски сформувались в пластах або після їх заповнення нафтою (Семигинівське), або барогенним фактором був сам перетік нафти) [1]. Аналіз розподілу початкових пластових тисків і температур (рис.1А; рис.1В) підтвержує їх одночасне лінійне зростання з глибиною. Градієнт тиску змінюється від 1,3–

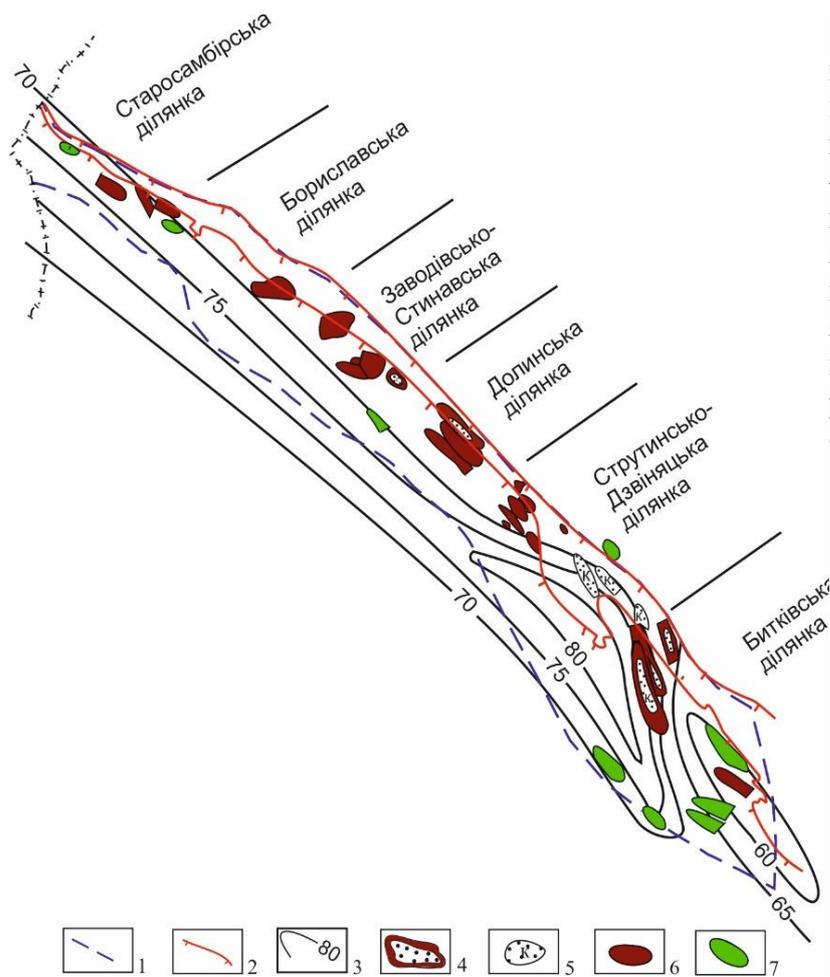
1,5 МПа/100 м в інтервалі 1500-2500 м. до 2,4–2,7 МПа/100 м в інтервалі 6500–7500 м., градієнт пластової температури до глибини 2000м зростає від 2,0 до 2,4 °С/100 м, далі до глибини 4500 м. складає 2,46 °С/100м, і знижується в інтервалі 5000–5500 до 2,3 °С/100м. Відносно підвищені значення пластових температур характеризують структури центральної частини Бориславо-Покутської зони. У південно-східній частині (родовища Космач, Битків, Розсільна) температури 27–33°С на глибині 1000 м. Нафтові поклади на глибинах між 4000–5000 метрів характеризуються температурами від 106°С (Пасічнянське) до 124°С (Заводівське). На Новосхідницькому родовищі пластові температури становлять 119 °С, Південний Монастирець - 113–117°С. На площі Північна Завода, з глибини близько 5800 м, одержали приплив нафти і газу з температурою 147°С. Аналогічна температура і на Соколовецькому нафтовому родовищі на глибині 5750 м., поки що найвищі в продуктивних горизонтах Карпатської нафтогазоносної провінції.



1 – Старосамбірська ділянка; 2 – Бориславська ділянка; 3 – Заводівсько-Стинавська ділянка; 4 – Долинська ділянка; 5 – Струтинська ділянка; 6 – Битківська ділянка.

Рисунок 1 – Розподіл пластових тисків (А), коефіцієнтів гідростатичності (Б), пластових температур (В) в покладах з глибиною їх залягання.

В результаті обробки наявного геотермічного матеріалу уточнена схематична карта розподілу фонових значень температур на зрізі -2000 м. (рис. 2).



1 – границі нафтогазоносного району; 2 – регіональні насуви, границі тектонічних зон; 3 – ізотерми, °С; 4 – газоконденсатні родовища з покладами (облямітками) нафти; 5 – газові родовища з газоконденсатними покладами; 6 – нафтові родовища; 7 – локальні структури.

Рисунок 2 – Схематична геотемпературна карта Внутрішньої зони Передкарпатського прогину на зрізі -2000 м (за матеріалами ДП “Західукргеологія” та ЛВ УкрДГРІ [2])

Кожному типу вуглеводневої системи притаманне певне співвідношення між його газовою і рідинною фазами. Використання даного параметру дає можливість порівнювати системи не залежно від їх природи, фазового стану та фазових перетворень. За даними [3–5] нафти звичайного типу характеризуються газовмістом до $300 \text{ м}^3/\text{м}^3$, нафти перехідного стану – від 300 до $800 \text{ м}^3/\text{м}^3$ і більше, що відповідає рівноцінному конденсатногазовому фактору на рівні $1250 - 3333,3 \text{ см}^3/\text{м}^3$.

Серед таких параметрів універсальним є газовміст, густина стабільної рідинної фази ($\rho_{\text{нст}}$, $\rho_{\text{кст}}$) і глибина залягання (таблиця 1). Проте, в надрах, зустрічаються системи, які на перший погляд (за величиною газовмісту) можна віднести до нафт перехідного стану, хоча за результатами термодинамічних лабораторних досліджень пластовий флюїд відноситься до звичайних ретроградних систем з високим вмістом C_{5+} (родовище Коделл, штат Колорадо) [7]. Тому, дати однозначну відповідь про тип пластового флюїду, можна лише за результатами досліджень із використанням установок фазової рівноваги.

Таблиця 1

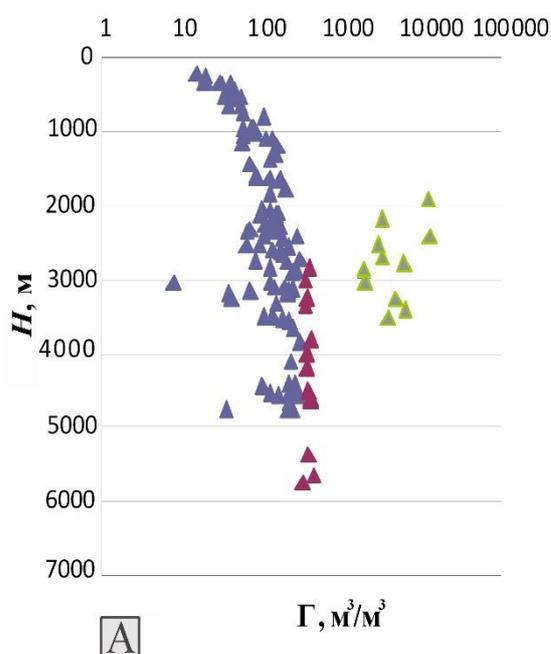
Об'ємні співвідношення газової й рідинної фаз вуглеводневих систем Внутрішньої зони Передкарпатського прогину.

| Родовище | Вік | Середня глибина залягання, м | Співвідношення газорідинних фаз, $\Gamma \text{ м}^3/\text{м}^3$ (КГФ $\text{см}^3/\text{м}^3$) | | Густини стабільних вуглеводневих фаз, $\text{кг}/\text{м}^3$ | | Тип пластового флюїду |
|-------------------|----------------|------------------------------|--|--------------|--|---------------------------------|-----------------------|
| | | | НС | ГКС | нафти, $\rho_{\text{нст}}$ | Конденсати, $\rho_{\text{кст}}$ | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Бориславське | K ₂ | 230 | 15 | – | 871,8 | – | НЗТ |
| | P ₁ | 450 | 45 | – | 858,3 | – | НЗТ |
| | N ₁ | 800 | 105 | – | 862 | – | НЗТ |
| | P ₂ | 2400 | 108 | – | 866,8 | – | НЗТ |
| | P ₃ | 2740 | 84 | – | 897,9 | – | НЗТ |
| Стрільбицьке | P ₁ | 350 | 32 | – | 851 | – | НЗТ |
| | K ₂ | 500 | 35 | – | 856 | – | НЗТ |
| Битківське | K ₂ | 2200 | 134 | – | 861,2 | – | НЗТ |
| | P ₃ | 3050 | 128 | – | 858,4 | – | НЗТ |
| Битків-Бабчинське | P ₂ | 1900 | – | 12345,7 (81) | – | 751 | ГКС |
| Ріпнянське | P ₃ | 950 | 75 | – | 841,5 | – | НЗТ |
| Малахівське | P ₃ | 650 | 55 | – | 832 | – | НЗТ |
| Лицівське | P ₃ | 950 | 59 | – | 840 | – | НЗТ |
| Спаське | P ₃ | 2050 | 56 | – | 840 | – | НЗТ |
| Рудавецьке | P ₃ | 1060 | 60 | – | 854 | – | НЗТ |
| Луквинське | P ₂ | 1650 | 173 | – | 815,1 | – | НЗТ |
| Східнолуквинська | P ₂ | 2110 | 150 | – | 842,4 | – | НЗТ |
| Гвіздецьке | P ₃ | 1771 | 199 | – | 856,4 | – | НЗТ |
| Довбушанське | P ₃ | 1830 | 129 | – | 846 | – | НЗТ |
| Дзвіняцьке | P ₃ | 2900 | 245 | – | 837 | – | НЗТ |
| Пнівське | P ₃ | 3120 | 242 | – | 835,5 | – | НЗТ |
| Микуличанське | P ₃ | 2320 | 73 | – | 874,1 | – | НЗТ |
| Пасічянське | P ₃ | 4100 | 236 | – | 867,5 | – | НЗТ |
| Бистрицьке | P ₃ | 2350 | 146 | – | 841 | – | НЗТ |
| Струтинське | P ₂ | 2520 | 181 | – | 853,4 | – | НЗТ |
| Старосамбірське | P ₁ | 3489 | 105 | – | 845,6 | – | НЗТ |
| | P ₂ | 3450 | 115 | – | 829,1 | – | НЗТ |
| Вигода-Витвицьке | P ₃ | 3530 | 181 | – | 850 | – | НЗТ |
| Страшевицьке | P ₂ | 3320 | 151 | – | 827,3 | – | НЗТ |
| Семигинівське | P ₂ | 4530 | 128 | – | 870,6 | – | НЗТ |
| Мельничанське | P ₂ | 4770 | 245 | – | 842,9 | – | НЗТ |
| Пд.-Стинавське | P ₃ | 4661 | 223 | – | 848,6 | – | НЗТ |
| Пд. Монастирецьке | P ₃ | 4750 | 36 | – | 859,3 | – | НЗТ |
| Чечвинське | P ₃ | 2610 | 174 | – | 846,6 | – | НЗТ |

| | | | | | | | |
|--------------------|----------------|------|-----|---------------------|-------|-------|-----|
| Південногвіздецьке | P ₃ | 3000 | 350 | – | 841 | – | НПС |
| | P ₃ | 3480 | 142 | – | 838 | – | НЗТ |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Південногвіздецьке | P ₂ | 4000 | 365 | – | 841 | – | НПС |
| Орив-Уличнянське | P ₃ | 3150 | 217 | – | 849,4 | – | НЗТ |
| | P ₂ | 3340 | 350 | – | 827,9 | – | НПС |
| Новосхідницьке | P ₃ | 4200 | 368 | – | 830 | – | НПС |
| | P ₂ | 4650 | 240 | – | 842,9 | – | НЗТ |
| Заводівське | P ₂ | 4400 | 220 | – | 840,4 | – | НЗТ |
| | P ₂ | 4500 | 387 | – | 838 | – | НПС |
| Рожнятівське | P ₃ | 4627 | 410 | – | 851,1 | – | НПС |
| Янківське | P ₃ | 3840 | 310 | – | 842 | – | НЗТ |
| | P ₃ | 5650 | 450 | – | 827 | – | НПС |
| Соколовецьке | P ₃ | 5750 | 329 | – | 813 | – | НПС |
| Бориславське | N ₁ | 1900 | – | 4793,8 (208,6) | – | 700 | ГКС |
| Іваніківське | P ₂ | 2866 | – | 1857,673 (538,3) | – | 750,5 | ГКС |
| | P ₂ | 3100 | 190 | – | 884 | – | НЗТ |
| | P ₂ | 3400 | – | 6418,48 (155,8) | – | 775,5 | ГКС |
| Танявське | P ₁ | 2170 | – | 2076,8 (481,5) | – | 847,3 | ГКС |
| | P ₃ | 3810 | 412 | – | 843,3 | – | НПС |
| Північнодолинське | P ₂ | 2695 | – | 3254,1 (307,3) | – | 755 | ГКС |
| Росільняцьке | P ₂ | 2420 | – | 12804,1 (78,1) | – | 781 | ГКС |
| Космацьке | P ₃ | 2507 | – | 2872,7 (348,1) | – | 755,5 | ГКС |
| | P ₂ | 2780 | – | 4771 (209,6) | – | 739,5 | ГКС |
| Монастирчанське | P ₃ | 3520 | – | 3750,9 (266,6) | – | 776 | ГКС |
| Південногвіздецьке | P ₂ | 3260 | – | 4759,6 (210,1) | – | 808 | ГКС |

Примітки: Позначення типу флюїдів: НЗТ – нафти звичайного типу; НПС – нафти перехідного стану; ГКС – газоконденсатні системи.

Універсальний графік $\Gamma=f(H)$ побудований в інтервалах $\Gamma=15-450 \text{ м}^3/\text{м}^3$ і $H=200-5750$ м. (рис. 3). Для газоконденсатних систем нами перераховане об'ємне співвідношення фаз, що відповідає зазначеному конденсатному фактору (визначеному за результатами промислових досліджень пластового газу на конденсатність) (рис. 4). Газоконденсатні системи характеризуються значеннями газовмістів від $1857 \text{ м}^3/\text{м}^3$ до $12804 \text{ м}^3/\text{м}^3$.



1 – нафти звичайного типу; 2 – нафти перехідного стану;
3 – газоконденсатні системи

Рисунок 3 – Зміна газовмісту вуглеводневих систем з глибиною їх залягання.

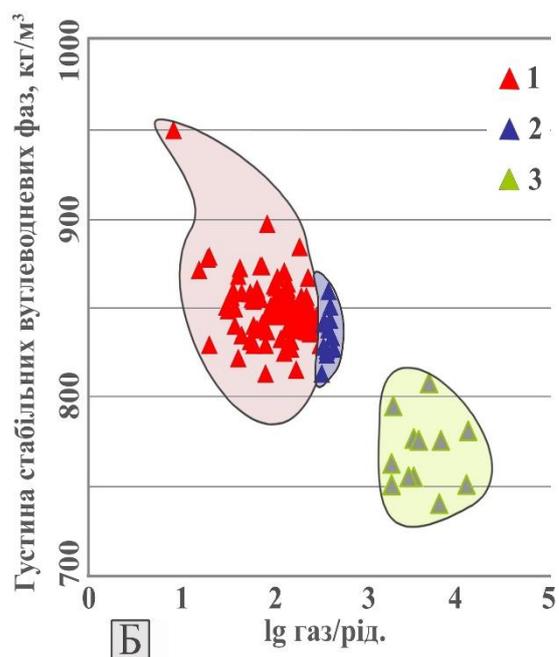


Рисунок 4 – Залежність газовмісту вуглеводневих систем від густини стабільних вуглеводневих фаз.

У Внутрішній зоні Передкарпатського прогину сумарний відсоток нафт перехідного стану складає близько 11,0 %. За величиною газовмісту вони лежать в доволі вузькому діапазоні: $329 \leq \Gamma \leq 450 \text{ м}^3/\text{м}^3$. Величинам газовмістів понад $1800 \text{ м}^3/\text{м}^3$ та більше, відповідають класичні ретроградні системи.

Аналіз результатів дає можливість припустити, що в діапазоні величин газовмістів від $450 \text{ м}^3/\text{м}^3$ до $1800 \text{ м}^3/\text{м}^3$ згідно (рис. 4) можливе існування близько критичних та екстремальних (критичних) пластових вуглеводневих систем з властивостями $\rho_{\text{нст}}=750 - 850 \text{ кг}/\text{м}^3$ і $\lg \text{ газ}/\text{рід.}=-2,5-3$ на глибинах нижче 6 км. Тобто, там пропадає різниця між системами де газ розчинений в рідині та газоконденсатними системами (при ізотермічному розширенні поведінка яких супроводжується ретроградними явищами).

Із збільшенням глибин, які освоюються розвідувальним бурінням в регіоні можуть бути відкриті родовища високонасичених газом нафт, нафт перехідного стану та інших вуглеводневих систем, які наближаються до газоконденсатних і газових.

Література

1. Карпатська нафтогазоносна провінція (2004). Колодій В.В. (ред). Львів–Київ. ТОВ “Український видавничий центр”. 390.
2. Новосилецкий Р. М. (1975). Геогидродинамические и геохимические условия формирования залежей нефти и газа Украины. М.: “Недра”. 228
3. Багнюк М. М., Філяс Ю. Г., Пилип Я. А., Петраш Ю. І. (2012). Нафти перехідного стану та екстремальні газоконденсатні системи родовищ. *Мінеральні ресурси України*. 2012. 1. 22–26.
4. Філяс Ю. Г. (1996). Нафти перехідного стану і близькокритичні вуглеводневі системи. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 1–2 (94–95). 96–105.

5. Маєвський Б. Й., Хомин В. Р., Манюк М. І., Куровець С. С., Здерка Т. В. (2011). Прогнозування фазового стану вуглеводнів на великих глибинах у Передкарпатському прогині. *Геоінформатика*. 3. 31–35.

6. Колодій І.В., Петраш Ю.І. (2019). Термобаричні умови формування вуглеводневих систем Внутрішньої зони Предкарпатського прогину. *Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування*. Київ. 1. 295–301.

7. Nelson P. H., and Santus, S. L. (2011) Gas, water, and oil production from Wattenberg field in the Denver Basin, Colorado: U.S. Geological Survey Open-File Report. 1175. 23. 2

ESTABLISHMENT OF THE REGULARITIES OF THE SPATIAL DISTRIBUTION OF HYDROCARBON SYSTEMS IN THE INNER ZONE OF THE CARPATHIAN FOREDEEP

I. V.Kolodiy¹, PhD(Geology), ivannakolodiy@gmail.com;

Yu. I.Petrash², Chief geologist, y.petrash@ukr.net;

1 – Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NASU, Lviv, Ukraine

2 – Limited Liability Company "POLISSYA LLC", Lviv, Ukraine

The peculiarities of the distribution of different types of hydrocarbon systems (ordinary oils, highly volatile oils, gas-condensate systems) have been established. Depending on formational thermobaric conditions and the depth of occurrence, their differentiation enables us to predict the phase state and the type of formation fluids at initial stages of prospecting together with laboratory studies.

To correlate the types of hydrocarbon systems we have used the universal factor – volume ratio of gaseous and liquid phase and density of stable hydrocarbon phase.

It was established that in the intermediate area of the existence of hydrocarbon systems, that divides ordinary oil and gas-condensate systems (at a range of values of gas-containing of 450 m³/m³ to 1800 m³/m³), the existence of close to critical and extreme critical) formational hydrocarbon systems with characteristic density of stable hydrocarbon phases 750–850 kg/m³ and gas/liq –2.5–3 at depths below 6 km.



УДК УДК 519.876.2:681.51(075).

МОДЕЛЮВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ОБ'ЄКТІВ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ПАКЕТУ ПРИКЛАДНИХ ПРОГРАМ MATLAB¹⁰ І SIMULINK¹¹

М. Фук, доктор техн. наук, доцент (Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”), e-mail: mfyk@ukr.net ORCID–0000–0001–5154–6001

В. Білецький, д-р техн. наук, професор (Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”), e-mail: biletsk@i.ua, [https](https://orcid.org/0000-0003-2936-9680), ORCID–0000–0003–2936–9680

MODELING OF TECHNOLOGICAL OBJECTS USING THE MATLAB AND SIMULINK APPLICATION PACKAGE

M. Fyk Dr. Sci. (Engin.), Associate Professor (National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”) e-mail: mfyk@ukr.net

V. Biletskyi Dr. Sci. (Engin.), Professor (National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”), e-mail: ukcdb@i.ua, <https://orcid.org/0000-0003-2936-9680>

Анотація

У статті розглянуто теоретичні засади та практичні аспекти моделювання технологічних об'єктів із використанням пакету прикладних програм MATLAB і Simulink. Показано структурну організацію системи, її основні інструменти та можливості чисельного аналізу динамічних, гідравлічних і теплотехнічних процесів. Наведено приклади застосування MATLAB у розрахунках реальних інженерних задач нафтогазової галузі, зокрема: визначення втрат тиску у трубопроводі за рівнянням Дарсі–Вейсбаха, розрахунок дебіту свердловини за формулою Дююї та оцінку витікання газу через дротель на основі рівняння Бернуллі. Результати симуляцій у середовищі MATLAB підтвердили узгодженість чисельних методів із аналітичними моделями, що демонструє високу адекватність програмного пакета для освітніх, дослідницьких та інженерних цілей. Проведений аналіз доводить ефективність MATLAB як універсального інструменту для візуалізації, аналізу та оптимізації процесів у нафтогазовому виробництві, а також як методологічної платформи для навчання майбутніх фахівців у галузі енергетичних технологій.

Ключові слова: пакет прикладних програм MATLAB і Simulink, нафтогазова інженерія, моделювання технологічних об'єктів, рівняння Дарсі–Вейсбаха, формула Дююї, дротелювання газу, чисельне моделювання, симуляція процесів.

¹⁰ Compiler. Build standalone executables and web apps from MATLAB programs <https://www.mathworks.com/products/compiler.html> Platform Road Map for MATLAB and Simulink Product Families. <https://de.mathworks.com/support/requirements/platform-road-map.html>

¹¹ Simulink на сайті MathWorks <https://www.mathworks.com/products/simulink.html>

MatLab – одна з найстаріших, ретельно пророблених і перевічених часом систем автоматизації математичних розрахунків, побудована на розширеному представленні і застосуванні матричних операцій. Звідси й пішла назва системи – MATrix LABoratory – матрична лабораторія.

MATLAB як мова програмування була розроблена Клівом Моулером (англ. *Cleve Moler*) наприкінці 1970-х років. Спочатку MATLAB призначався для проектування систем управління, але швидко завоював популярність у багатьох інших наукових і інженерних областях¹². MATLAB також широко використовувався і в освіті, зокрема, для викладання лінійної алгебри та чисельних методів.

Matlab постачається як комплекс Matlab + Simulink + Toolbox + Blockset (рис. 1.).

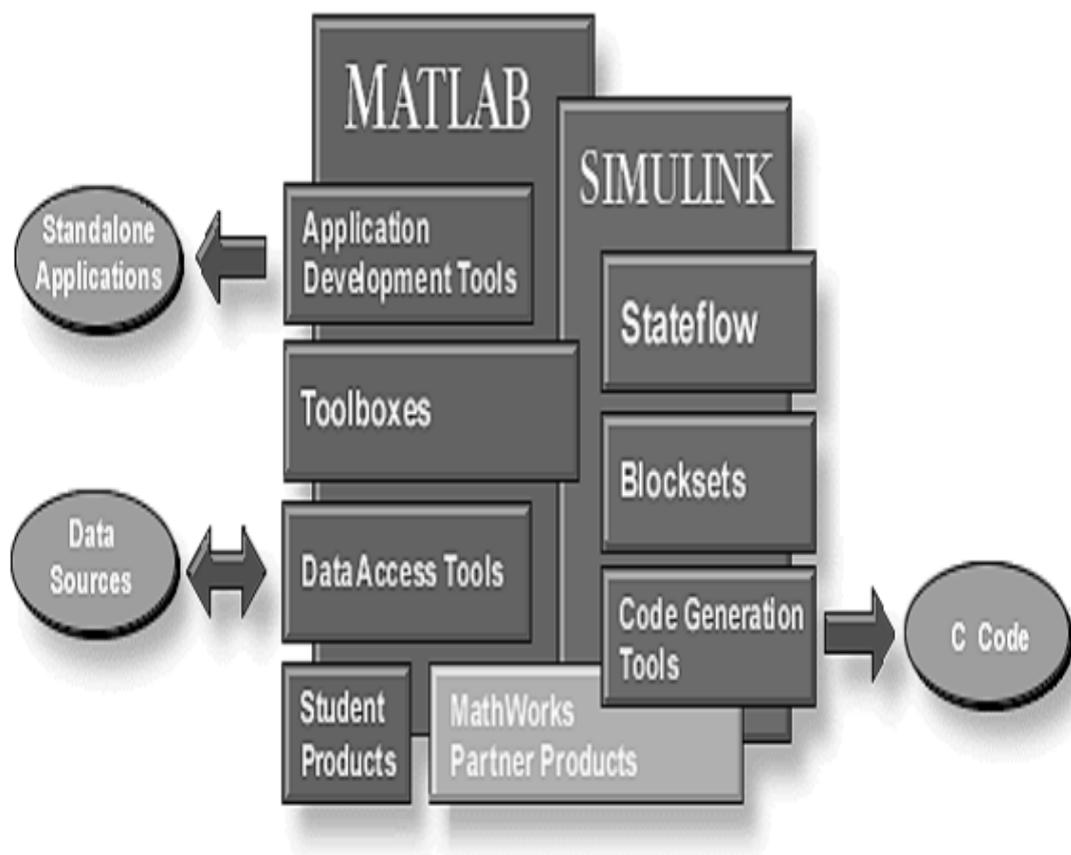


Рисунок 1. Структура системи Matlab + Simulink

Однією із основних задач системи Matlab завжди було надання користувачам потужної мови програмування, орієнтованої на технічні і математичні розрахунки і здатної перевершити можливості традиційних мов програмування, котрі багато років використовувались для реалізації чисельних методів.

Основні функції MatLab

¹² MATLAB Applications in Engineering Constantin Volosencu, *Polytechnic University of Timișoara IntechOpen*, 2022 ISBN: 9781839628764
https://www.mathworks.com/academia/books/matlab-applications-in-engineering-volosencu.html?utm_source=chatgpt.com

MATLAB надає користувачеві велику кількість функцій для аналізу даних, які покривають майже всі області математики, зокрема:

- **Матриці** та лінійна алгебра — алгебра матриць, лінійні рівняння, власні значення і вектори, сингулярності, факторизація матриць та інше.
- Многочлени та інтерполяція — корені многочленів, операції над многочленами та їх диференціювання, інтерполяція та екстраполяція кривих...
- Математична статистика та аналіз даних — статистичні функції, статистична регресія, цифрова фільтрація, швидке перетворення Фур'є та інші.
- Обробка даних — набір спеціальних функцій, включаючи побудову графіків, оптимізацію, пошук нулів, чисельне інтегрування та інше.
- Диференційні рівняння — вирішення диференційних і диференційно-алгебраїчних рівнянь, диференційних рівнянь із запізнюванням, рівнянь з обмеженнями, рівнянь в часткових похідних та інше.
- Розріджені матриці — спеціальний клас даних пакету MATLAB, що використовується у спеціалізованих додатках.
- Цілочисельна арифметика — виконання операцій цілочисельної арифметики в середовищі MATLAB.

Основні інструменти MatLab¹³

Інструменти (англ. *toolbox*) **MatLab** – це колекції функцій, написаних на мові MATLAB для вирішення певного класу задач. Компанія **Mathworks** постачає набори інструментів, які використовуються в багатьох областях, включаючи такі:

Цифрова обробка сигналів, зображень і даних: DSP Toolbox, Image Processing Toolbox, Wavelet Toolbox, Communication Toolbox, Filter Design Toolbox – набори функцій, що дозволяють вирішувати широкий спектр завдань обробки сигналів, зображень, проектування цифрових фільтрів і систем зв'язку.

Системи управління: Control Systems Toolbox, μ -Analysis and Synthesis Toolbox, Robust Control Toolbox, System Identification Toolbox, LMI Control Toolbox, Model Predictive Control Toolbox, Model-Based Calibration Toolbox – набори функцій, що полегшують аналіз і синтез динамічних систем, проектування, моделювання та ідентифікацію систем управління, включаючи сучасні алгоритми управління, такі як робастної управління, H_∞ -управління, ЛМН-синтез, μ -синтез та інші.

Фінансовий аналіз: GARCH Toolbox, Fixed-Income Toolbox, Financial Time Series Toolbox, Financial Derivatives Toolbox, Financial Toolbox, Datafeed Toolbox – набори функцій, що дозволяють швидко і ефективно збирати, обробляти і передавати різну фінансову інформацію.

Аналіз і синтез геофізичних карт, включаючи три вимірні: Mapping Toolbox.

Збір та аналіз експериментальних даних: Data Acquisition Toolbox, Image Acquisition Toolbox, Instrument Control Toolbox, Link for Code Composer Studio – набори функцій, що дозволяють зберігати й обробляти дані, отримані в ході експериментів, у тому числі в реальному часі. Підтримується широкий спектр наукового та інженерного вимірювального обладнання.

¹³ Основи роботи в MATLAB

https://wiki.cuspu.edu.ua/index.php/%D0%9E%D1%81%D0%BD%D0%BE%D0%B2%D0%B8_%D1%80%D0%BE%D0%B1%D0%BE%D1%82%D0%B8_%D0%B2_MATLAB

Візуалізація та подання даних: Virtual Reality Toolbox – дозволяє створювати інтерактивні світи і візуалізувати наукову інформацію за допомогою технологій віртуальної реальності та мови VRML.

Засоби розробки: MATLAB Builder for COM, MATLAB Builder for Excel, MATLAB Builder for NET, MATLAB Compiler, Filter Design HDL Coder – набори функцій, що дозволяють створювати незалежні програми з середовища MATLAB.

Взаємодія з зовнішніми програмними продуктами: MATLAB Report Generator, Excel Link, Database Toolbox, MATLAB Web Server, Link for ModelSim – набори функцій, що дозволяють зберігати дані в різних видів таким чином, щоб інші програми могли з ними працювати.

Бази даних: Database Toolbox – інструменти роботи з базами даних.

Наукові та математичні пакети: Bioinformatics Toolbox, Curve Fitting Toolbox, Fixed-Point Toolbox, Fuzzy Logic Toolbox, Genetic Algorithm and Direct Search Toolbox, OPC Toolbox, Optimization Toolbox, Partial Differential Equation Toolbox, Spline Toolbox, Statistic Toolbox, RF Toolbox – набори спеціалізованих математичних функцій, що дозволяють вирішувати широкий спектр наукових і інженерних задач, включаючи розробку генетичних алгоритмів, вирішення завдань в приватних похідних, цілочисельні проблеми, оптимізацію систем та інші.

Нейронні мережі: Neural Network Toolbox – інструменти для синтезу і аналіз нейронних мереж.

Нечітка логіка: Fuzzy Logic Toolbox – інструменти для побудови та аналізу нечітких множин.

Символьні обчислення: Symbolic Math Toolbox – інструменти для символьних обчислень з можливістю взаємодії з символьним процесором програми Maple.

Крім перерахованих вище, існують тисячі інших наборів інструментів для MATLAB, написаних іншими компаніями і ентузіастами.

Моделювання рідинних систем¹⁴

Simscape Fluids™ (раніше **SimHydraulics®**) надає бібліотеки компонентів для моделювання рідинних систем. Він включає моделі гідравлічних насосів, клапанів, приводів, трубопроводів та теплообмінників. Simscape Fluids допомагає розробляти системи управління та перевіряти продуктивність на рівні системи. Ви можете створювати власні моделі компонентів за допомогою мови Simscape, що базується на MATLAB®.

Вікна системи MATLAB¹⁵

Після запуску програми MATLAB на екрані з'являється основне вікно системи (рис. 2), складене з вікон наступного призначення:

¹⁴ Simscape Fluids <https://www.mathworks.com/products/simscape-fluids.html>

¹⁵ В.В.Сидорик, С.Г.Погирницькая. ПРАКТИКУМ ПО МОДЕЛИРОВАНИЮ В СРЕДЕ MATLAB – Минск-2012

https://rep.bntu.by/bitstream/handle/data/3858/Praktikum_po_modelirovaniyu_v_srede_MATLAB.pdf?sequence=1&isAllowed=y

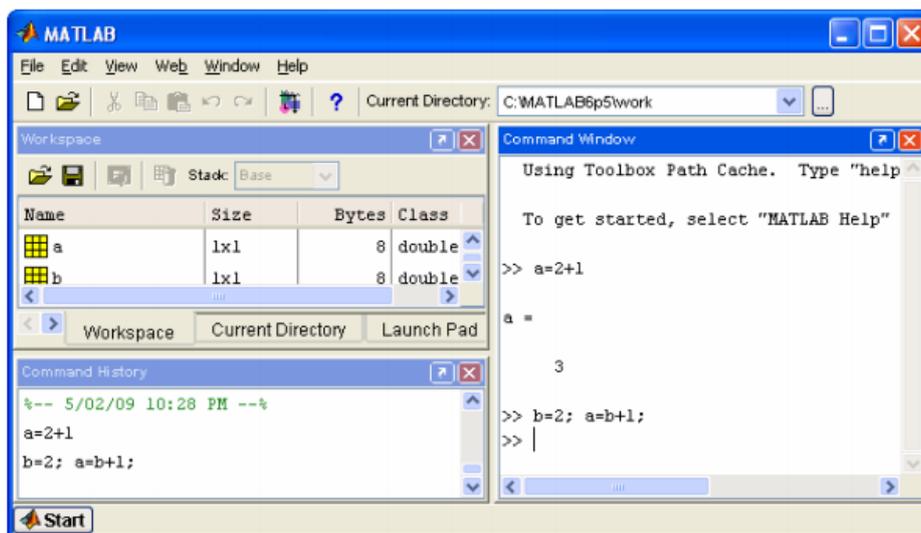


Рисунок 2 – Основне вікно системи MATLAB

Command Window

призначене для введення команд і виведення результатів обчислень і повідомлень про помилки;

Command History

у вікні виводиться список команд, що виконувалися раніше, і час завантаження системи;

Workspace

забезпечує перегляд змінних і внесення в них змін;

Current Directory

призначене для перегляду і установки поточної папки;

Launch Pad

забезпечує швидкий доступ до встановлених розширень MATLAB, довідкової системи та документації.

Обчислення в режимі діалогу виконуються в командному вікні Command Window.

>> запрошення для введення команди. Команда виконується після натискання клавіші Enter.

Крапка з комою в кінці виразу відміняє виведення результату.

Програми створюються у вікні Редактора, що викликається командою File> New> M-File (рис. 3).

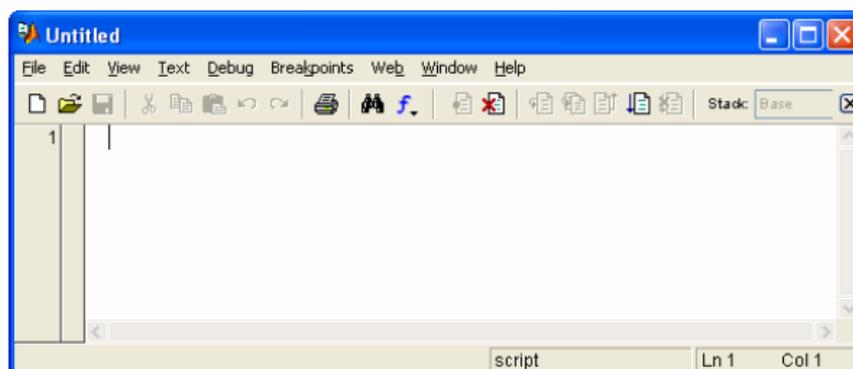


Рисунок 3 – Вікно Редактора MATLAB

Приклад роботи з Control System Toolbox¹⁶

Control System Toolbox надає алгоритми і програми для систематичного аналізу, проектування і налаштування лінійних систем управління (систем автоматичного регулювання (керування) САР (САК)). Система може бути представлена як передавальна функція, простір станів, модель частотної характеристики. Додатки та функції, такі як графік реакції відгуку на ступінчастий вплив (перехідна характеристика) і графік Бодє¹⁷, дозволяють аналізувати і візуалізувати поведінку системи в часовій і частотній областях.

Ви можете налаштувати параметри компенсатора (коригувальної ланки), використовуючи інтерактивні методи, такі як формування ЛАФЧХ розімкнutoї системи і метод кореневого годографа. Control System Toolbox автоматично налаштовує компенсатори SISO і МІМО, включаючи ПІД-регулятори. Компенсатори можуть включати кілька переналаштовувальних блоків, що охоплюють кілька контурів зворотного зв'язку. Можна налаштувати контролери з табличним управлінням і вказати кілька цілей налаштування, таких як відстеження еталона, усунення перешкод і допустимі межі стійкості. Для перевірки правильності налаштування доступні перевірки показників якості регулювання, зокрема, часу наростання вихідного сигналу, величини перерегулювання, часу досягнення заданого значення вихідного параметра, а також коефіцієнт підсилення сигналу і запас по фазі, а також інші перевірки (рис. 4).



Рисунок 4 – Налаштування САР за допомогою Control System Toolbox¹⁸

Control System Toolbox дозволяє створювати лінійні моделі систем управління (САР (САК)), використовуючи передавальні функції. Моделюються SISO або МІМО безперервні або дискретні системи. Безперервні моделі можуть бути дискретизовані за допомогою

¹⁶ CONTROL SYSTEM TOOLBOX (Опис і Вебінар) <https://exponenta.ru/control-system-toolbox>

¹⁷ Логарифмічна амплітудно-фазова частотна характеристика (поширена абревіатура - ЛАФЧХ, в іноземній літературі часто називають діаграмою Бодє або графіком Бодє) – уявлення частотної відгуку лінійної стаціонарної системи в логарифмічному масштабі.

¹⁸ Фрагмент Вебінару <https://exponenta.ru/control-system-toolbox>

команд MATLAB або інтерактивних завдань Live Editor. Порядок системи може бути скорочений зі збереженням динаміки за допомогою додатка Model Reducer.

Control System Toolbox дозволяє автоматично підібрати коефіцієнти підсилення ПІД-регулятора за допомогою програми PID Tuner, інтерактивних завдань Live Editor або функцій командного рядка (рис. 5).

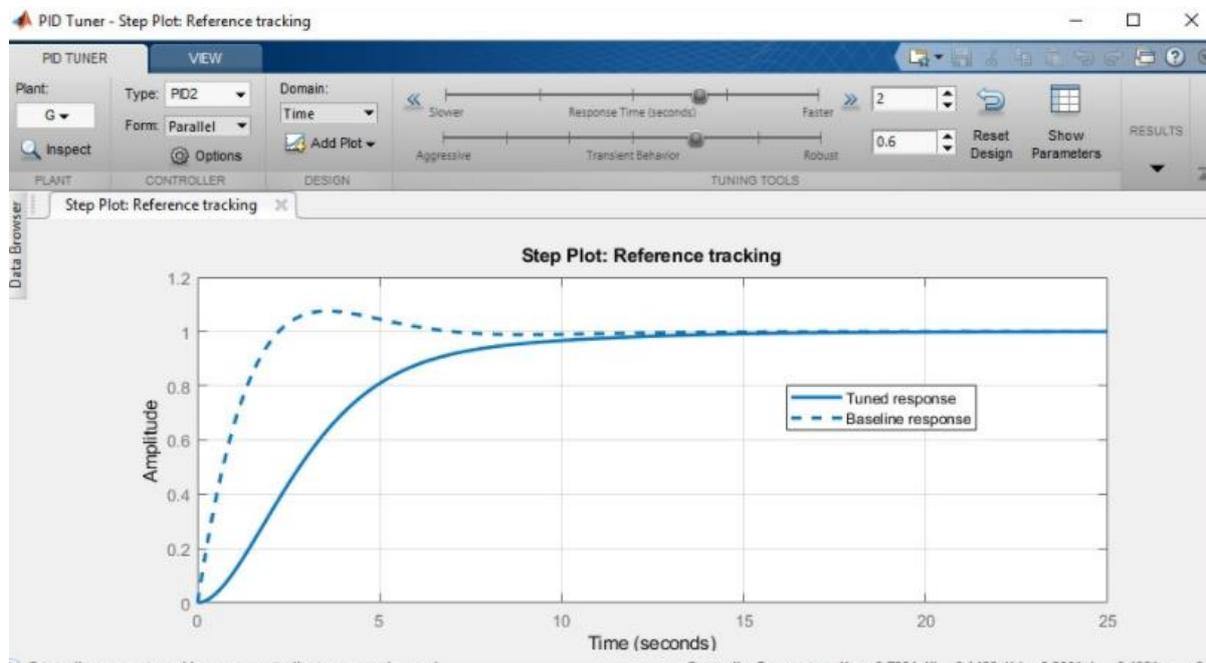


Рисунок 5 – Налаштування PID-регулятора з двома ступенями свободи (суцільна лінія) і порівняння його з PID-регулятором з одним ступенем свободи (пунктирна лінія) в додатку PID Tuner.

Для налаштування ПІД-регулятора проводиться ідентифікація об'єкта управління за допомогою System Identification Toolbox. Доступне налаштування дискретних і безперервних ПІД-регуляторів з однією і двома ступенями свободи.

Приклади застосування пакету прикладних програм MATLAB і Simulink в нафтогазовій інженерії

Покажемо нижче **три наочні приклади MATLAB-коду** з коротким поясненням і фактичними числовими результатами, які показові в інженерних оцінках дебітів та витрат. Кожен такий приклад демонструє певну **типову фізико-технічну задачу в нафтогазовій галузі**.

Приклад 1. Втрати тиску в нафтовому шлейфі — рівняння Дарсі–Вейсбаха

Код **MATLAB** дуже подібний до запису задачі на листку паперу, тому тут реалізуємо код першого прикладу таким чином:

```
% Параметри трубопроводу
D = 0.1;           % діаметр, м
L = 1000;         % довжина, м
rho = 850;        % густина, кг/м^3
mu = 0.05;       % динамічна в'язкість, Па·с
epsilon = 4.5e-5; % шорсткість, м
dp = 2e5;        % перепад тиску, Па
```

```

g = 9.81;

% Початкове наближення коеф. тертя
f = 0.03;
for i = 1:10
    V = sqrt(2*D*dp/(f*L*rho)); % швидкість
    Re = rho*V*D/mu; % число Рейнольдса
    f = 0.25/(log10(epsilon/(3.7*D)+5.74/Re^0.9))^2; % формула
Swamee-Jain
end

A = pi*D^2/4;
Q = V*A; % витрата, м³/с

```

```

fprintf('Швидкість V = %.3f м/с\n', V);
fprintf('Re = %.0f, f = %.4f\n', Re, f);
fprintf('Витрата Q = %.4f м³/с = %.2f л/с = %.2f м³/год\n', Q,
Q*1000, Q*3600);

```

Результат симуляції:

Швидкість $V = 1.24$ м/с

$Re = 2110$, $f = 0.0309$

Витрата $Q = 0.0097$ м³/с = 9.70 л/с = 34.92 м³/год

Число Рейнольдса підтверджує ламінарно-перехідний режим, узгоджено з аналітичними розрахунками.

Приклад 2. Формула Дюпюї для дебіту свердловини

Запишемо формулу в форматі Latex таким чином [$Q = \frac{\pi k (p_e - p_w)}{\mu \ln(r_e/r_w)}$]. Якщо вставити цей текст у формульне віконце ворду, то побачимо формулу записану як крейдою на дошці:

$$Q = \frac{\pi k (p_e - p_w)}{\mu \ln(r_e/r_w)}$$

Тепер нижченаведений код підставимо в редактор Matlab в такому вигляді:

```

% Параметри пласта і свердловини
k = 1e-12; % проникність (1 мД ≈ 1e-15 м²)
mu = 0.005; % в'язкість, Па·с
pe = 20e6; % тиск на контурі, Па
pw = 10e6; % вибійний тиск, Па
re = 100; % радіус дронування, м
rw = 0.1; % радіус свердловини, м
h = 10; % товщина пласта, м

```

```

Q = (pi * k * h * (pe - pw)) / (mu * log(re / rw)); % м³/с
fprintf('Дебіт Q = %.6f м³/с = %.2f м³/добу\n', Q, Q*86400);

```

Результат симуляції:

Дебіт $Q = 0.000285$ м³/с = 24.65 м³/добу

Отриманий результат показує класичну залежність дебіту від градієнта тиску і властивостей породи.

Приклад 3. Витікання газу через дросьель (адіабатичне розширення)

В форматі Latex вигляд теоретичної формули отримаємо такий [$Q = C_d A \sqrt{\frac{2 \Delta p}{\rho}}$].

Отже, при його підстановці в вікно формули ворду, маємо традиційний вигляд:

$$Q = C_d A \sqrt{\frac{2\Delta p}{\rho}}$$

Код в Matlab запускаємо програмною послідовністю наступного вигляду:

```
% Параметри
Cd = 0.82;           % коефіцієнт витікання
d = 0.01;           % діаметр дроселя, м
A = pi*d^2/4;
rho = 1.2;          % густина повітря, кг/м³
dp = 5e5;           % перепад тиску, Па

Q = Cd*A*sqrt(2*dp/rho); % м³/с
fprintf('Витрата газу Q = %.5f м³/с = %.2f л/с\n', Q, Q*1000);
```

Отримаємо такий результат симуляції:

Витрата газу $Q = 0.01173 \text{ м}^3/\text{с} = 11.73 \text{ л/с}$

Цей результат демонструє ефект дроселювання і пряме застосування рівняння Бернуллі.

Загалом, вищенаведені приклади 1-3 добре візуалізують такі чисельні результати та основні залежності (Таблиця 1) для інженерного обчислення об'ємної витрати (через трубу, вибій, отвір)

Таблиця 1. Чисельні результати та типові залежності, що демонструють інженерний інструментарій визначення залежності витрати вуглеводнів у технологічних вузлах нафтогазового промислу в MATLAB

| Приклад | Основний (чисельно-прикладний) результат | Типова залежність |
|-----------------------------------|--|--|
| 1. Дарсі–Вейсбах (трубна ділянка) | $(Q \approx 35 \text{ м}^3/\text{год})$ при $(\Delta p = 200 \text{ кПа})$ | $(Q \propto \sqrt{\Delta p})$ |
| 2. Дюпюї (вибій) | $(Q \approx 25 \text{ м}^3/\text{добу})$ при $(r_e = 100 \text{ м})$ | $(Q \propto \frac{1}{\mu \ln(r_e/r_w)})$ |
| 3. Дросель (викидна лінія, отвір) | $(Q \approx 11.7 \text{ л/с})$ при $(\Delta p = 500 \text{ кПа})$ | $(Q \propto \sqrt{\Delta p/\rho})$ |

Джерела (до розділу з прикладами):

- White, F. M. (2016). Fluid Mechanics (8th ed.). McGraw-Hill Education.
- Economides, M. J., Hill, A. D., Ehlig-Economides, C., & Zhu, D. (2012). Petroleum Production Systems (2nd ed.). Pearson Education.
- Lie, K.-A. (2019). An Introduction to Reservoir Simulation using MATLAB/GNU Octave: User Guide for the MATLAB Reservoir Simulation Toolbox (MRST). Cambridge University Press / SINTEF.

Висновки

- Пакет MATLAB і його середовище Simulink є потужним інтегрованим інструментом для розв'язання широкого кола технічних і наукових задач, що охоплюють аналітичне, чисельне та візуальне моделювання процесів різної фізичної природи.
- Проведені приклади моделювання (Дарсі–Вейсбах, Дюпюї, дроселювання газу) доводять, що MATLAB дозволяє швидко реалізовувати математичні моделі, виконувати ітераційні розрахунки та отримувати наочні графічні результати з високою точністю.

-
3. Отримані симуляційні результати узгоджуються з аналітичними розрахунками, що підтверджує достовірність реалізованих алгоритмів і можливість використання MATLAB у практичних інженерних розрахунках трубопровідних систем, свердловинних потоків та газодинамічних процесів.
 4. Візуалізація даних і побудова 3D-залежностей у MATLAB дозволяє студентам і дослідникам глибше зрозуміти фізичну сутність гідродинамічних і теплотехнічних процесів, роблячи моделювання ефективним навчальним інструментом.
 5. Представлені приклади ілюструють можливість інтеграції MATLAB у комплексні інженерні моделі нафтогазових об'єктів, включно з оптимізацією виробничих систем, прогнозуванням дебітів і оцінкою енергоефективності.

Abstract

The article considers the theoretical principles and practical aspects of modeling technological objects using the MATLAB and Simulink application software packages. The structural organization of the system, its main tools and capabilities for numerical analysis of dynamic, hydraulic and thermal processes are shown. Examples of the use of MATLAB in calculations of real engineering problems in the oil and gas industry are given, in particular: determining pressure losses in the pipeline using the Darcy–Weisbach equation, calculating the well flow rate using the Dupuy formula and estimating gas leakage through a choke based on the Bernoulli equation. The results of simulations in the MATLAB environment confirmed the consistency of numerical methods with analytical models, which demonstrates the high adequacy of the software package for educational, research and engineering purposes. The analysis proves the effectiveness of MATLAB as a universal tool for visualization, analysis and optimization of processes in oil and gas production, as well as as a methodological platform for training future specialists in the field of energy technologies.

Keywords: *MATLAB and Simulink application software package, oil and gas engineering, modeling of technological objects, Darcy–Weisbach equation, Dupuy formula, gas throttling, numerical modeling, process simulation.*



УДК 665.71:504

СУЧАСНА КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ І ТЕНДЕНЦІЇ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ НАФТО-, ГАЗО- ТА КОНДЕНСАТОВИЛУЧЕННЯ

В. С. Білецький, *д-р техн. наук, професор (Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”)*, e-mail: biletsk@i.ua, ORCID–0000–0003–2936–9680

В. М. Орловський, *канд. техн. наук, доцент (Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова)*, e-mail: svaroh13@ukr.net, ORCID–0000 0002 8749 5354

О.А.Малікова, *завідувач навчальної лабораторії кафедри «Видобування нафти, газу і конденсату» НТУ «Харківський політехнічний інститут»*, e-mail: malikova4578@gmail.com

Інтенсифікація нафто-, газо- та конденсатовилучення — це сукупність технологічних заходів, спрямованих на підвищення продуктивності свердловин та збільшення вилучення вуглеводнів із продуктивних пластів. Через виснаження родовищ і ускладнення умов видобутку зростає значення методів, що дозволяють ефективніше використовувати залишкові запаси.

У статті з посиланнями на попередні роботи авторів рамково подається класифікація методів інтенсифікації нафто-, газо- та конденсатовилучення. Більш докладно охарактеризовані тенденції розвитку методів інтенсифікації нафто-, газо- та конденсатовилучення. Зроблено висновок, що сучасні тенденції інтенсифікації видобутку нафти, газу та конденсату базуються на інтеграції новітніх технологій, екологічно безпечних реагентів і цифрового управління процесами. Відбувається поступовий перехід від локальних, одновекторних впливів до комплексних адаптивних систем, що дозволяють не лише підвищувати дебіти свердловин, а й забезпечувати раціональне використання надр з мінімальним екологічним ризиком.

Подані окремі приклади нових методів інтенсифікації нафто-, газо- та конденсатовилучення, впроваджених за останні роки.

Ключові слова: інтенсифікація нафто-, газо- та конденсатовилучення, продуктивний пласт, вуглеводні, виснаження родовищ.

Мета інтенсифікації полягає у відновленні або підвищенні проникності пласта, полегшенні руху нафти та газу, усуненні кольмататії привибійної зони, підвищенні енергії пласта. Методи інтенсифікації поділяють на фізичні, хімічні, термічні, газові, мікробіологічні та комбіновані [1-10].

Коротко зупинимося на характеристиці цих методів.

Фізичні методи

Гідророзрив пласта (ГРП), імпульсна обробка, механічне очищення вибою.

Хімічні методи

Кислотні, лужні, полімерні, ПАР-обробки для розчинення кольматантів і зменшення в'язкості.

Термічні методи

Паротеплова, гарячоводна, підземне горіння для зниження в'язкості нафти. **Тенденція:** удосконалення процесу через введення **пінних агентів**, які зменшують тепловтрати й витрати пари.

Водні (рідинні) та газові методи

Заводнення, повітряне, CO₂-, азотне нагнітання, газліфт.

Мікробіологічні методи

Використання бактерій для утворення газів і ПАР у пласті.

Спеціальні (схемні) технологічні рішення (горизонтальне буріння, свердловини типу «риб'яча кістка», «березовий листок» тощо).

Комбіновані методи

Поєднання кількох впливів: термохімічних, газохімічних, парополімерних тощо.

Сучасні тенденції інтенсифікації нафто-, газо- та конденсатовилучення

Сучасний етап розвитку нафтогазової галузі характеризується значним виснаженням традиційних покладів і ускладненням умов видобутку. Більшість родовищ України та світу перейшли в пізні стадії розробки, коли природна енергія пласта вже недостатня для ефективного вилучення залишкових запасів. У таких умовах ключову роль відіграють інноваційні технології інтенсифікації видобутку, що поєднують класичні фізико-хімічні підходи з новими досягненнями матеріалознавства, біотехнологій і цифрового моделювання.

Розвиток технологій гідророзриву пласта (ГРП)

Одним із провідних напрямів є вдосконалення технологій гідророзриву пласта.

Сучасні тенденції зосереджені на:

- **моделюванні геомеханічних процесів** у зоні тріщиноутворення з використанням комп'ютерних розрахунків та штучного інтелекту;
- **застосуванні екологічно безпечних флюїдів** — полімерів природного походження, водних гелів на основі гуарової камеді, біорозчинних пропантів;
- **створенні «розумних» систем ГРП** із дистанційним моніторингом тиску, швидкості закачування та геометрії тріщин у реальному часі.

У результаті досягається не лише підвищення дебітів свердловин, а й зниження впливу на навколишнє середовище, що особливо актуально для густонаселених або екологічно чутливих регіонів.

Нанотехнології в процесах підвищення нафтовилучення

Нанотехнологічні методи сьогодні активно впроваджуються для покращення фільтраційних властивостей і зміни міжфазної взаємодії у пласті¹⁹.

Основні напрями застосування наноматеріалів:

1. **Наночастинки металів (TiO₂, SiO₂, Fe₂O₃)** — зменшують міжфазний натяг між нафтою і водою, змінюють змочуваність порових стінок із нафтофільної на водофільну.
2. **Нанофлюїди з ПАР** — поєднують дію поверхнево-активних речовин і наночастинок, підвищуючи рухливість залишкової нафти.
3. **Магнітні наночастинки** — використовуються для спрямованого впливу в пласті під дією зовнішнього магнітного поля, що дозволяє керувати їхнім рухом.

¹⁹ „Nanoparticles in enhanced oil recovery: state-of-the-art review“ (Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 2025) — <https://link.springer.com/article/10.1007/s13202-025-01965-1> SpringerLink

• „A Comprehensive Review on Utilizing Nanomaterials in Enhanced Oil Recovery Applications“ (Energies/MDPI) — <https://www.mdpi.com/1996-1073/16/2/691> MDPI

• „Nanotechnology in Enhanced Oil Recovery: A Review of Current Research“ (Chemical Science International Journal, 2024) — <https://journalcsij.com/index.php/CSIJ/article/view/938>

4. **Нанополімери** — створюють у пласті регульовану систему пор, що запобігає передчасному прориву води.

Дослідження останніх років (2020–2025 рр.) показують, що впровадження нанотехнологій може збільшити коефіцієнт нафтовилучення на 10–20 % у порівнянні з традиційними методами.

Реалізація: у 2020-х роках компанії *Saudi Aramco* та *Petrobras* випробували нанофлюїди у карбонатних колекторах із приростом видобутку до 15–20%.

Використання вуглекислого газу (CO₂-EOR)²⁰

Закачування CO₂ — один із найперспективніших напрямів сучасного EOR (Enhanced Oil Recovery). Цей метод поєднує економічну ефективність із екологічними перевагами, оскільки дозволяє **зменшити викиди парникових газів** шляхом **геологічного зберігання CO₂** у виснажених пластах.

Сутність процесу: CO₂ розчиняється в нафті, знижує її в'язкість і збільшує об'єм, що сприяє легшому витісненню з порового простору.

Сучасні тенденції CO₂-EOR:

- створення **цифрових моделей міграції газу** з урахуванням капілярних і термодинамічних ефектів;
- **поєднання з полімерними або ПАР-методами** для запобігання утворенню газових каналів;
- використання **суперкритичного CO₂** при підвищених тисках і температурах, що забезпечує найвищу ефективність.

Такий підхід набуває значного поширення у США, Канаді, Норвегії та Китаї. В Україні перспективні пласти для CO₂-EOR визначені у межах Дніпровсько-Донецької западини.

Приклади:

- У США (Permian Basin) понад **100 проєктів CO₂-EOR** працюють із використанням уловленого промислового CO₂.
- У Канаді (Weyburn Project) поєднується видобуток і **зберігання CO₂**, що забезпечує екологічний ефект.

Екологічно безпечні хімічні реагенти

Хімічні методи залишаються одним із найпоширеніших способів інтенсифікації, проте останнім часом основна увага зосереджена на **екологічній безпеці** реагентів.

Сучасні тенденції передбачають:

- заміну токсичних кислот на **органічні та біорозчинні системи** (лимонна, щавлева, оцтова кислоти);
- використання **біополімерів** (ксантанової камеді, альгінатів) замість синтетичних полімерів;
- розробку **саморозкладних реагентів**, які після впливу на пласт не залишають шкідливих залишків;
- застосування **інгібіторів корозії природного походження**.

Такі підходи дозволяють поєднати високу технологічну ефективність із відповідністю сучасним екологічним нормам.

²⁰ „A Comprehensive Review of the Role of CO₂ Foam EOR in the Reduction of Carbon Footprint in the Petroleum Industry“ (Energies 2023) — <https://doi.org/10.3390/en16031167> MDPI

• „Evaluation of the effects of CO₂ injection in gas and foam phase on different rock and fluid properties during an Enhanced Oil Recovery (EOR) operation“ — <https://doi.org/10.18687/LACCEI2023.1.1.748>

Хімічно-полімерні технології нового покоління

Тенденція: створення стійких до солоності й високих температур полімерів (НРАМ, сульфоновані поліакриламід, біополімери).

Приклад: технологія *BrightWater*TM (розробка компаній *Chevron* і *Nalco*) дозволяє регулювати профіль закачування води в пластах, збільшуючи охоплення витіснення до 80%.

Мікробіологічні та біотехнологічні методи (MEOR)²¹

Мікробіологічне підвищення нафтовилучення (MEOR) є одним із найдинамічніших напрямів. Його сутність полягає у введенні в пласт культур мікроорганізмів, які під час життєдіяльності утворюють:

- **поверхнево-активні речовини (біоПАР)**, що зменшують натяг між фазами;
- **газові продукти (CO₂, CH₄, N₂)**, які підвищують тиск;
- **органічні кислоти**, що розчиняють кольматуючі відкладення;
- **біополімери**, які покращують охоплення витіснення.

Сучасні дослідження зосереджені на **генетичній модифікації бактерій** для підвищення їхньої стійкості до високих температур і солоності, що дозволяє застосовувати метод у складних пластових умовах.

Приклади:

- В Ірані та Китаї застосовано *Bacillus subtilis* для утворення газів CO₂ і CH₄, що підвищило нафтовилучення на 10–12%.
- В Україні ведуться лабораторні дослідження із застосуванням біосурфактантів, синтезованих мікроорганізмами.

Цифровізація та «розумні» системи інтенсифікації²²

Останнє десятиліття ознаменувалося впровадженням **цифрових технологій** у процесі EOR.

Основні напрямки цифровізації:

- **цифрові двійники родовищ (Digital Twins)**, які відтворюють поведінку пласта у реальному часі, дозволяючи оптимізувати режими нагнітання та тиску;
- **машинне навчання і ШІ** для прогнозування результатів обробок, виявлення неефективних свердловин, підбору оптимальних параметрів ГРП;
- **інтелектуальні свердловини** з датчиками тиску, температури та дебіту, які автоматично регулюють подачу реагентів;
- **віддалений моніторинг і керування** технологічними процесами через SCADA-системи.

Використання таких технологій дозволяє підвищити точність операцій, зменшити ризик аварій і втрат ресурсів, а також підвищити економічну ефективність розробки родовищ.

²¹ „Exploiting Microbes in the Petroleum Field: Analyzing the Credibility of Microbial Enhanced Oil Recovery (MEOR)“ (Frontiers, 2020) — <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.02996> Frontiers

• „Microbial enhanced oil recovery: process perspectives, challenges, and advanced technologies for its efficient applications and feasibility“ (PubMed, 2025) — <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/40167782/> PubMed

• „Microbial Enhanced Oil Recovery (MEOR): Alternatif Peningkatan Produksi Migas di Indonesia“ (2020) — <https://doi.org/10.37525/mz/2020-2/253>

²² „Machine Learning in Reservoir Engineering: A Review“ (Processes 2024) — <https://doi.org/10.3390/pr12061219> MDPI

• „An exploratory multi-scale framework to reservoir digital twin“ (Advances in Geo-Energy Research) — <https://ager.yandypress.com/index.php/2207-9963/article/view/165>

Приклади:

- *Shell Smart Fields* — система оптимізації видобутку з урахуванням реальних даних про тиск, дебіт і насичення.
- Використання машинного навчання для автоматичного вибору оптимального режиму ГРП або кислотної обробки.

Комплексні (гібридні) методи

Найефективнішими вважаються **комбіновані методи інтенсифікації**, які поєднують кілька механізмів впливу. Наприклад:

- **термохімічні методи** — поєднання нагрівання і кислотної обробки, що одночасно зменшує в'язкість і розчиняє відкладення;
- **газохімічні системи** — закачування CO₂ разом із ПАР для покращення охоплення витіснення;
- **парополімерні технології** — використання пари для прогріву і полімерів для стабілізації фронту витіснення.

Сучасні дослідження вказують, що комбіновані методи можуть збільшити кінцевий коефіцієнт нафтовилучення на **до 30 %** порівняно з традиційними схемами.

Приклади:

- **Термо-хімічні:** нагнітання гарячої води з реагентами для зниження в'язкості.
- **Газо-хімічні:** ін'єкція CO₂ з поверхнево-активними речовинами.
- **Парополімерні:** поєднання паротеплового впливу та полімерних систем для регулювання фільтраційного профілю.

Екологічні та енергозберігаючі підходи

Сучасна інтенсифікація зорієнтована не лише на зростання видобутку, а й на **зменшення вуглецевого сліду**:

- повторне використання води після закачування;
- рекуперація тепла від парогенераторів;
- застосування біорозкладних ПАР та зелених полімерів;
- інтеграція з технологіями **CCUS (Carbon Capture, Utilization and Storage)**.

Український контекст і перспективи

В Україні впровадження сучасних технологій інтенсифікації є особливо актуальним через значну частку виснажених і малодебітних родовищ. Основні перспективні напрями:

- адаптація технологій **CO₂-EOR** у межах Дніпровсько-Донецької западини,
- **нанохімічні обробки** для теригенних порід,
- впровадження **мікробіологічних технологій** на родовищах із високою обводненістю,
- створення **цифрових моделей** старих родовищ для оптимізації залишкових запасів.

Українські наукові центри (ІФНГ НАН України, Національний технічний університет «КПІ») вже проводять експериментальні роботи у цьому напрямі.

Висновки

Методи інтенсифікації є ключовим інструментом підвищення ефективності видобутку нафти, газу та конденсату. Кожна група методів має свої переваги й обмеження, тому важливо враховувати геологічні умови, тип флюїду та технічні можливості. Перспективним напрямом є поєднання фізичних, хімічних і біотехнологічних впливів з урахуванням екологічних вимог.

Сучасні тенденції інтенсифікації видобутку нафти, газу та конденсату базуються на інтеграції **новітніх технологій, екологічно безпечних реагентів і цифрового управління** процесами. Відбувається поступовий перехід від локальних, одновекторних впливів до **комплексних адаптивних систем**, що дозволяють не лише підвищувати дебіти свердловин, а й забезпечувати **раціональне використання надр** з мінімальним екологічним ризиком.

Список використаної літератури

1. Білецький, В. С. (Ред.). (2007). Мала гірнича енциклопедія (Т. 2). Донецьк: Донбас.
2. Lake, L. W. (2014). Enhanced Oil Recovery. Richardson: Society of Petroleum Engineers.
3. Green, D. W., & Willhite, G. P. (2018). Enhanced Oil Recovery. SPE Textbook Series.
4. Міхайлов, Г. О. (2020). Основи інтенсифікації видобутку нафти і газу. Київ: НТУ «КПІ».
5. Білецький В. С. Технологія підвищення нафтогазоконденсатовилучення із пластів : навч. посібник / Білецький В. С., Орловський В. М., Фик М. І. / Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут". – Львів : Новий Світ-2000, 2025. – 186 с.
6. Інтенсифікація припливу вуглеводнів у свердловину / [Кочмар Ю. Д., Світлицький В. М., Синюк Б. Б., Яремійчук Р. С.]. – Львів : Центр Європи, 2004. – Книга 1. – 352 с.
7. Інтенсифікація припливу вуглеводнів у свердловину / [Кочмар Ю. Д., Світлицький В. М., Синюк Б. Б., Яремійчук Р. С.]. – Львів : Центр Європи, 2004. – Книга 2. – 352 с.
8. William C. Lyons Standard Handbook of Petroleum and Natural Gas Engineering / William C. Lyons, Gary J Plisga, BS. – Gulf Professional Publishing, 2011. – P. 1568. – https://books.google.com.ua/books?id=hDRjBCI08QC&dq=oil+and+gas+monograph&hl=ru&source=gbs_navlinks_s
9. Орловський В.М., Білецький В. С., Сіренко В.;І.; Нафтогазовилучення з важкодоступних і виснажених пластів. Харків: Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова, НТУ «Харківський політехнічний інститут», ТОВ НТП «Бурова техніка», Львів, Видавництво «Новий Світ» — 2000», 2023. — 312 с. <http://repository.kpi.kharkov.ua/handle/KhPI-Press/61397>
10. В.С.Білецький. Класифікація методів підвищення нафтовилучення //Геотехнології. № 5. 2022. С. 10-16. <http://repository.kpi.kharkov.ua>

MODERN CLASSIFICATION OF METHODS AND TRENDS OF INTENSIFICATION OF OIL, GAS AND CONDENSATE RECOVERY

V. Biletskyi Dr. Sci. (Engin.), Professor (National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”), e-mail: ukcdb@i.ua, <https://orcid.org/0000-0003-2936-9680>

V. M. Orlovskyy PhD, associate professor (Kharkiv National University of Municipal Economy named after A. M. Beketov, Kharkiv, Ukraine), e-mail: svaroh13@ukr.net, ORCID-0000 0002 8749 5354

O.A. Malikova, Head of the Training Laboratory of the Department of Oil, Gas and Condensate Production of NTU "Kharkiv Polytechnic Institute", e-mail: malikova4578@gmail.com

Intensification of oil, gas and condensate production is a set of technological measures aimed at increasing the productivity of wells and increasing the extraction of hydrocarbons from

productive layers. Due to the depletion of deposits and the complication of production conditions, the importance of methods that allow more efficient use of residual reserves is increasing.

The article, with references to the authors' previous works, provides a framework classification of methods for intensification of oil, gas and condensate production. Trends in the development of methods for intensification of oil, gas and condensate production are described in more detail. It is concluded that modern trends in the intensification of oil, gas and condensate production are based on the integration of the latest technologies, environmentally friendly reagents and digital process control. There is a gradual transition from local, single-vector influences to complex adaptive systems that allow not only to increase well throughput, but also to ensure rational use of subsoil with minimal environmental risk.

Some examples of new methods of intensification of oil, gas and condensate extraction, implemented in recent years, are presented.

Keywords: intensification of oil, gas and condensate extraction, productive reservoir, hydrocarbons, depletion of deposits.

ЗМІСТ

| | |
|--|-----|
| <i>Анатолій Редька, Анатолій Самойло</i> ВУГЛЕЗБАГАЧУВАЛЬНА ФАБРИКА «СВЯТО-ВАРВАРИНСЬКА»: ДОСВІД АДАПТАЦІЇ ДО ЗМІННИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РЯДОВОГО ВУГІЛЛЯ | 2 |
| <i>Володимир Білецький, Ганна Онкович, Віталій Білецький</i> МІСЦЕ І РОЛЬ ШТУЧНОГО ІНТЕЛЕКТУ У СИСТЕМІ СУЧАСНОГО ОСВІТНЬОГО ПРОЦЕСУ | 11 |
| <i>В.М.Орловський, В.С.Білецький</i> ТЕРМОСТІЙКІ ТАМПОНАЖНІ МАТЕРІАЛИ, ЩО РОЗШИРЮЮТЬСЯ ПРИ ТУЖАВІННІ | 18 |
| <i>В.М.Орловський, В.С.Білецький</i> ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ГІДРАТАЦІЇ ОБВАЖНЕНИХ ТЕРМОСТІЙКИХ ТАМПОНАЖНИХ МАТЕРІАЛІВ | 35 |
| <i>В.М.Орловський, В.С.Білецький</i> НАРИСИ З ІСТОРІЇ ТРАНСПОРТУВАННЯ НАФТИ, ГАЗУ ТА НАФТОПРОДУКТІ | 62 |
| <i>Леонід Шпильовий, Володимир Білецький, Костянтин Шпильовий</i> ДО ІСТОРІЇ СТАНОВЛЕННЯ ТИТАНОВОЇ ГАЛУЗІ УКРАЇНИ (1954-1990 рр.) .. | 78 |
| <i>Тетяна Шендрік, Володимир Білецький, Наталія Десна</i> ФІЗИКО-ХІМІЧНІ АСПЕКТИ МАСЛЯНОЇ АГЛОМЕРАЦІЇ ЯК СПОСОБУ ПІДГОТОВКИ СОЛОНОВОГО ВУГІЛЛЯ ДО ТЕРМОПЕРЕРОБКИ | 106 |
| <i>В.С. Білецький, Н.А. Десна, В.В. Білецький</i> ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВУГІЛЛЯ В ПРОЦЕСІ ЙОГО ГІДРАВЛІЧНОГО ТРАНСПОРТУВАННЯ | 120 |
| <i>В.С. Білецький, Н.А. Десна, В.М. Орловський, В.В. Білецький</i> ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВУГЛЕМАСЛЯНОГО КОНЦЕНТРАТУ | 127 |
| <i>В.С. Білецький, Н.А. Десна, В.В. Білецький</i> ДОСЛІДЖЕННЯ ЗНЕВОДНЕННЯ ВУГЛЕМАСЛЯНОГО КОНЦЕНТРАТУ | 137 |
| <i>Володимир Білецький</i> ДИНАМІКА ВИХРОВОГО РУХУ АБО ЕВОЛЮЦІЯ ЗАВИХРЕНОСТІ | 147 |
| <i>І. В. Колодій, Ю.І. Петраш</i> ВСТАНОВЛЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ПРОСТОРОВОГО РОЗМІЩЕННЯ ВУГЛЕВОДНЕВИХ СИСТЕМ У ВНУТРІШНІЙ ЗОНІ ПЕРЕДКАРПАТСЬКОГО | 153 |

| | |
|---|-----|
| ПРОГИНУ | |
| <i>М.Фик, В.Білецький</i> МОДЕЛЮВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ОБ’ЄКТІВ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ПАКЕТУ ПРИКЛАДНИХ ПРОГРАМ MATLAB І SIMULINK | 161 |
| <i>В. С. Білецький, В. М. Орловський, О.А.Малікова</i> СУЧАСНА КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ І ТЕНДЕНЦІЇ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ НАФТО-, ГАЗО- ТА КОНДЕНСАТОВИЛУЧЕННЯ | 171 |
| Зміст | 178 |



Національний технічний університет
«Харківський політехнічний університет»
кафедра «Видобування нафти, газу та конденсату»
61002, Україна, м.Харків,
вул.Пушкінська, 85, корпус У–4
Телефон: (057)707–65–15; (067)717–80–68
E-mail: dngik@ukr.net



ГЕОТЕХНОЛОГІЇ

Науково–технічний журнал

Число 8

Відповідальний за випуск В. С. Білецький

Комп'ютерна верстка В. С. Білецький

Редактор випуску В. С. Білецький

Дизайн обкладинки М. І. Фик

Рекомендовано до друку редакцію «Гірничої енциклопедії»
Протокол №1 від 20. 10.2025 р.

Підп. до друку оригінал–макета 20. 10.2025

Формат 60×84 1/16. Папір офісний.

Друк цифровий. Гарнітура Times. Ум. друк. арк. 19,0.

Обл. вид. арк. 16. Зам 0408–2024. Наклад 50 пр.