



Журнал виходить за участі редакції  
української «Гірничої енциклопедії»



# ГЕОТЕХНОЛОГІЇ

Число 9

ISSN 2616–8839

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

2026

**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  
**Баргащук 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  
**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](mailto:dngik@ukr.net), [ukcdb@i.ua](mailto:ukcdb@i.ua), [ukcdb2021@ukr.net](mailto: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»



# GEOTECHNOLOGIES

Volume 9

ISSN 2616–8839

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"

2026

**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;

**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](mailto:dngik@ukr.net) , [ukcdb@i.ua](mailto: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>



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

## ДОСЛІДЖЕННЯ СПОВІЛЬНЮВАЧА ТУЖАВІННЯ ТАМПОНАЖНИХ РОЗЧИНІВ “ДЕКСТРИН”

**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-0009 0009 5961 7164

## RESEARCH OF THE RETARDER HARDENING OF TAMPONATION SOLUTIONS “DEXTRIN”

### ABSTRACT

**Actuality of problem.** This work is being conducted in response to the need to expand the range of domestic reagents that retard the thickening and hardening of cement solutions used in cementing oil and gas wells. The work is devoted to examining the technological properties of cementitious materials with the addition of the reagent "dextrin" under conditions simulating reservoir conditions.

**The purpose of article.** To investigate a retarder for thickening and hardening of cement slurries intended for cementing deep wells with high reservoir temperatures in oil and gas reservoirs.

**Methods and apparatus.** In the process of conducting research, modern regulatory and technical means and new developments of cement materials and the results of their implementation in the oil and gas industry of Ukraine were used.

**Results.** Laboratory analysis of cementitious materials intended for use in difficult mining and geological conditions of oil and gas deposits was conducted using the cement mortar setting retarder "dextrin".

**Scientific value of development.** The optimal formulations of cement mortars with the use of the “dextrin” retarder reagent, intended for use in difficult mining and geological conditions, were selected.

**Practical meaning.** The introduction of the “dextrin” retarder reagent will ensure high quality fastening when cementing deep oil and gas wells.

**Keywords:** Keywords: cement mortar, technological properties of mortar, rheological parameters, hydration rate, setting retarder.

### 1. ВСТУП

У зв'язку із обмеженим асортиментом реагентів, які використовуються для регулювання властивостей тампонажних розчинів, актуальним стало вивчення можливостей застосування деяких продуктів промисловості України як реагентів для нафтогазової галузі.

---

До основних властивостей тампонажних розчинів, які потребують регулювання відносяться терміни прокачування (прокачуваність), реологічні параметри, величина водовідділення та ін.

Камінь, що утворюється у процесі тужавіння (затвердіння) повинен мати високі фізико-механічні показники і низьку проникність.

Як правило, при зміні одного з параметрів тампонажного розчину (каменю) змінюються й інші його властивості і не завжди у потрібному напрямку.

Згідно з існуючими класифікаціями [1] усі реагенти-сповільнювачі, які створюють навколо цементних часток у тампонажному розчині екрануючі плівки та перешкоджають процесу гідратаційного тужавіння, за своєю хімічною будовою можна розділити на декілька основних груп. Серед них:

- окси-амінокарбонові кислоти та їх солі;
- цукри;
- борати, фосфати;
- похідні лігніну;
- природні танінові продукти;
- гумати;
- похідні поліцукридів;
- продукти на основі вінілових та акрилових полімерів та інші.

До розріджувачів тампонажних розчинів належать речовини перших шести груп.

При дослідженні впливу на терміни тужавіння тампонажних розчинів органічних речовин встановлено, що реагенти, які містять гідроксильні і карбоксильні групи, а також сульфо-, амідо- і аміно- групи та належать до одно-, двохосновних карбонових кислот, сульфокислот, амінів, низькомолекулярних амідів, одно-, двох- і трьохатомних аліфатичних спиртів не значно впливають на терміни тужавіння цементних розчинів [2].

Збільшення ступеню полімеризації посилює сповільнюючу дію органічних речовин на терміни тужавіння тампонажних розчинів.

Як сповільнювачі тужавіння цементів значний інтерес являють собою багатоатомні поліфеноли, двохосновні аліфатичні оксикислоти з числом груп  $\text{COOH}$  не менше двох, одно-двоосновні циклічні оксикислоти з числом гідроксильних груп не менше трьох, циклічні оксисульфокислоти з сумарним числом сульфогруп і гідроксидів не менше трьох на одне бензольне, нафталінове, або друге циклічне ядро.

У більш пізніх класифікаціях реагентів-сповільнювачів [3] додатково з'являється група органічних фосфонових комплексонів, до якої входять, зокрема, оксиетилідендифосфонова кислота (ОЕДК) та нітрилотриметилфосфонова кислота (НТФК).

Більш широкий огляд існуючих реагентів-добавок до тампонажних розчинів та їх властивостей наведено у [4, 5].

На даний час не існує єдиної думки що-до ефективності деяких реагентів-добавок до тампонажних розчинів, тому нами були проведені дослідження вітчизняних реагентів, які впливають на терміни тужавіння тампонажних розчинів.

У процесі пошуку оптимального реагента-сповільнювача досліджено декілька реагентів, зокрема меляса, зелена патока, зелена патока+ $\text{NaCl}$ , пентаеретрит, глюконат кальцію, поліетиленгліколь, поліакриламід, лимонна, адіпінова, борна кислоти та ін., декстрин, триполіфосфат натрію, бура.

Одержані нами результати лабораторних досліджень далеко не завжди співпадають з даними, наведеними у літературних джерелах, а деякі реагенти, наприклад, глюконат кальцію, зелена патока, бура, зовсім не відповідають характеристикам наведеним у джерелах дослідників.

Єдиним придатним для використання в якості сповільнювача загушення і тужавіння тампонажних розчинів виявився реагент декстрин.

---

## 2. ПОСТАНОВКА МЕТИ

**Метою** даної роботи є дослідження вітчизняного реагенту-сповільнювача загущення і тужавіння тампонажних розчинів.

Для досягнення цієї мети поставлено такі завдання досліджень:

- дослідження технологічних властивостей тампонажних розчинів з домішками реагенту «декстрин»;
- дослідження впливу домішками реагенту «декстрин» на технологічні властивості тампонажного каменю.

## 3. МЕТОДИ ТА МАТЕРІАЛИ

При дослідженнях технологічних властивостей тампонажних розчинів, основні параметри: рухливість, густина, стабільність визначались у відповідності із стандартними методиками (ДСТУ Б В.2.7-86-99 Цементи тампонажні. Методи випробувань). Водовідділення тампонажних розчинів досліджувалась з допомогою мірного циліндра місткістю 250 см<sup>3</sup> з нанесеним градуванням [5]. Швидкість тужавіння тампонажних розчинів визначались на приладі Віка, а час прокачування при температурах і тисках, що моделюють пластові – на консистометрі КЦ-3 [6, 7].

Реологічні властивості тампонажних розчинів досліджувались на ротаційних віскозиметрах ВСН-3 і Реотест-2.

При формуванні взірців тампонажного каменю в умовах, що моделюють пластові (температура, тиск), вони зберігались в автоклавах на установці АУ-1-71-ІЕ, конструкції Полтавського відділення УкрНДГРІ (коливання температури  $\pm 5$  °С, тиску  $\pm 2$  МПа) [6, 8 – 10]. Взірці формувались циліндричної форми висотою і діаметром 3 см.

Механічна міцність тампонажного каменю досліджувалась на лабораторному пресі ПСУ-10 (точність вимірювань  $\pm 0,25$  МПа) [7, 8, 10, 11].

Адгезія тампонажного каменя до металу визначалась за допомогою лабораторного пресу ПСУ-10 та спеціальної приставки до нього [7]. Принцип вимірювань адгезії заснований на видавлюванні стрижня, який знаходиться у цементному камені, сформованому при відповідних термодинамічних умовах (температура, тиск).

Газопроникність тампонажного каменю досліджувалась на установці ГК-5 за методикою [6, 8, 10, 12, 13].

## 4. ВИКЛАД ОСНОВНОГО МАТЕРІАЛУ І РЕЗУЛЬТАТИ

Наведемо характеристику реагентів і матеріалів, які використані при дослідженні сповільнювача загущення і тужавіння тампонажних розчинів.

Реагент «декстрин» належить до класу поліцукридів і отримується при термічній обробці кукурудзяного, картопляного чи крохмалю іншого походження у присутності або відсутності хімічних агентів. При нагріванні сухого крохмалю до 200–250°C відбувається часткове розкладання його і отримується суміш менш складних поліцукридів, зокрема, декстрин. Декстрин також утворюється при нагріванні крохмалю протягом 10 хвилин при 180–200 °С. Після охолодження отриманий декстрин легко відділяється від крохмалю шляхом розчинення у воді (декстрин має кращу розчинність у воді краще, ніж крохмаль, і тому легко відділяється від непрореагованого крохмалю) [14 – 16].

Залежно від типу крохмалю, який використовується для виготовлення реагенту, декстрини поділяються на кукурудзяні і картопляні, також залежно від виду каталізатора поділяються на кислотні і квасцеві.

Декстрини бувають вищого, першого та другого сорту. Як реагент-сповільнювач тампонажних розчинів підходить найдешевший декстрин другого сорту.

Кукурудзяний декстрин має світло-жовтий колір, картопляний – світло-коричневий. За своєю дією на тампонажний розчин ці декстрини суттєво не відрізняються між собою.

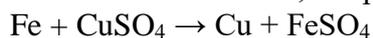
Декстрин розчиняється у воді приблизно на 80 % з утворенням тривкого колоїдного розчину з рН = 6 – 7. Він відноситься до четвертого класу небезпеки.

Мідний купорос або сульфат міді у безводному стані  $\text{CuSO}_4$ , біла дрібнокристалічна речовина. При поглинанні води сульфат міді набуває синього або блакитного кольору. Мідний купорос виготовляється з мідного металобрухту [17].

Сульфат міді добре розчиняється у воді. З водного розчину кристалізується у вигляді кристалогідрату  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  синього кольору, відомого під назвою мідний купорос (синій камінь). При температурі вище  $96^\circ\text{C}$  у рівновазі з водним розчином переходить у тригідрат:  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Кристалогідрат зневоднюється прогріванням у мілкому керамічному посуді, при помішуванні та обережному нагріванні (перегрів призводить до забруднення у сірий колір продуктами більш глибокого розкладу). Оскільки залишковий тиск водяної пари над безводним сульфатом міді вищий, ніж над багатьма іншими зневоднюючими речовинами, його можна також отримувати зневодненням кристалогідрату в ексикаторі над іншими поглиначами води при звичайній температурі.

Оскільки мідь малоактивний метал з розчинів сульфату міді вона може бути витіснена більшістю інших металів, наприклад залізом:



Як тампонажні матеріали досліджувався тампонажний портландцемент для помірних температур ПЦТІ-100, а також суміші ПЦТІ-100 із кислотою золю Курахівської та Ладизенської ДРЕС.

Портландцемент тампонажний для помірних температур ПЦТІ-100 виготовляється промисловістю згідно з ДСТУ Б В. 2.7-88-99 Портландцементи тампонажні. Технічні умови [18].

Зола Курахівської ДРЕС являє собою порошок темно-сірого кольору з густиною  $1950 - 2050 \text{ кг/м}^3$  та питомою поверхнею  $350 - 400 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Хімічний склад за окислами, %:  $\text{SiO}_2 - 52,0 - 54,0$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 15,0 - 24,0$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 17,0 - 23,0$ ;  $\text{CaO} - 2,2 - 2,8$ ;  $\text{MgO} - 2,0 - 3,0$ ;  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} - 1,7 - 3,4$ ; в.п.п. –  $3,4 - 3,7$ .

Зола Ладизинської ДРЕС – порошок зеленувато-сірого кольору з густиною  $23,0 - 25,0 \text{ кг/м}^3$  і питомою поверхнею  $230 - 250 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Хімічний склад за окислами, %:  $\text{SiO}_2 - 50,0 - 55,0$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 21,0 - 24,0$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 10,0 - 12,0$ ;  $\text{CaO} - 2,0 - 2,2$ ;  $\text{MgO} - 1,9 - 2,1$ ;  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} - 1,8 - 2,3$ ; в.п.п. –  $5,1 - 5,4$ .

Серед головних властивостей тампонажних розчинів слід відмітити густина, рухливість, водовідділення і час загушення та тужавіння.

У процесі дослідження тампонажних розчинів з добавками реагенту-сповільнювача «декстрин» вивчено вплив реагенту на технологічні властивості розчинів на основі тампонажного портландцементу ПЦТІ-100 та тампонажних сумішей ПЦТІ-100 з кислими золами ТЕС (табл. 1).

З таблиці 1 бачимо, що добавка реагенту «декстрин» дещо підвищує рухливість тампонажних розчинів, але при цьому знижує їх стабільність. Добавка у тампонажний розчин мідного купоросу дещо знижує його рухливість і значно підвищує седиментаційну стійкість.

Встановлено, що реагент «декстрин» дещо знижує реологічні параметри тампонажних розчинів (вимірювання проводились на ротаційному віскозиметрі ВСН-3). Спостерігається зниження динамічного напруження зсуву ( $\tau$ ) у 1,3 – 3,3 рази і пластичної в'язкості ( $\eta$ ) у 1,1 –

1,45 рази. При цьому тенденція зниження реологічних параметрів зростає із збільшенням добавки «декстрин» до тампонажного розчину. Значне падіння  $\tau$  призводить до зниження границі переходу від ламінарного режиму течії тампонажного розчину у заколонному просторі до турбулентного, що, сприяє кращому заміщенню промивальної рідини тампонажним розчином.

Таблиця 1 – Технологічні властивості тампонажних розчинів з добавками реагенту «декстрин»

Склад тампонажної суміші, масових часток %					В/С	Рухливість, м	Водовідділення, мл	Динамічне напруження зсуву, Па	Пластична в'язкість, Па·с
ПЦТІ-100	ЗК <sub>к</sub>	ЗК <sub>л</sub>	Декстрин	Мідний купорос					
100	–	–	–	–	0,50	0,20	3,75	2,0	0,045
100	–	–	0,3	–	0,50	0,23	5,0	1,1	0,040
100	–	–	0,5	–	0,50	0,25	8,75	0,6	0,031
50	50	–	–	–	0,55	0,19	1,25	10,1	0,075
50	50	–	0,3	–	0,55	0,21	1,25	7,5	0,069
50	50	–	0,5	–	0,55	0,22	6,25	5,6	0,060
50	50	–	0,3	0,3	0,55	0,19	1,25	8,4	0,078
50	50	–	0,4	0,4	0,55	0,18	0	9,9	0,085
50	–	50	–	–	0,47	0,22	3,75	5,6	0,058
50	–	50	0,3	–	0,47	0,23	4,25	4,1	0,050
50	–	50	0,5	–	0,47	0,24	10,5	3,2	0,041
50	–	50	0,3	0,3	0,47	0,22	3,75	4,8	0,053
50	–	50	0,4	0,4	0,47	0,20	2,5	5,0	0,064

У таблиці 2 наведені основні результати досліджень прокачуваності тампонажних розчинів з добавками реагенту-сповільнювача «декстрин».

З наведених даних видно, що реагент «декстрин» є сповільнювачем тужавіння тампонажних розчинів при температурах до 100 °С. Добавка реагенту «декстрин» змінюється від 0,1 % від маси сухого матеріалу при 75 °С до 0,5 % при 100 °С. Подальше збільшення концентрації реагенту «декстрин» у тампонажному розчині не призводить до подовження терміну його прокачування.

З практики цементування свердловин відомо, що деякі реагенти можуть підсилювати дію інших, наприклад, при підвищених температурах, так званий синергетичний ефект [5, 19].

Для розширення термічного інтервалу сповільнючої дії реагенту «декстрин» було вибрано мідний купорос (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O). Проведені дослідження тампонажних розчинів з добавками реагенту «декстрин» у комбінації з мідним купоросом дали позитивні результати.

Із результатів досліджень (табл. 2) бачимо, що при використанні комбінованої добавки – реагент «декстрин» + мідний купорос температурний інтервал застосування сповільнювача загушення і тужавіння тампонажних розчинів «декстрин» розширюється до 120 °С.

Таблиця 2 – Час прокачування (прокачуваність) і тужавіння тампонажних розчинів з добавками реагенту-сповільнювача «декстрин»

Склад тампонажної суміші, масових часток %					В/С	Прокачуваність, год.-хв.			Час тужавіння, год.-хв., при $t=75\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P=0,1\text{ МПа}$	
ПЦТІ-100	ЗКк	ЗКл	Декстрин	Мідний купорос		$t=75\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P=40\text{ МПа}$	$t=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P=60\text{ МПа}$	$t=120\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P=80\text{ МПа}$	початок	кінець
100	–	–	–	–	0,50	1-10	0-50	–	1-30	2-00
100	–	–	0,10	–	0,50	4-30	1-20	–	6-00	8-00
100	–	–	0,50	–	0,50	5-40	2-50	–	8-00	–
50	50	–	–	–	0,55	1-30	1-00	–	1-50	2-40
50	50	–	0,05	–	0,55	3-00	1-20	–	3-50	4-50
50	50	–	0,10	–	0,55	6-00	1-30	–	8-00	–
50	50	–	0,50	–	0,55	6-00	3-30	2-00	8-00	–
50	50	–	0,30	0,30	0,55	6-00	5-10	3-00	8-00	–
50	50	–	0,40	0,40	0,55	6-00	6-00	4-10	8-00	–
50	–	50	–	–	0,47	1-30	1-00	–	1-40	2-30
50	–	50	0,05	–	0,47	3-20	1-40	–	4-05	5-20
50	–	50	0,10	–	0,47	6-00	1-50	–	8-00	–
50	–	50	0,50	–	0,47	6-00	4-10	2-30	8-00	–
50	–	50	0,30	0,30	0,47	6-00	5-25	3-15	8-00	–
50	–	50	0,40	0,40	0,47	6-00	6-00	4-25	8-00	–

Сьогодні міцність є основним показником якості тампонажного каменю.

У таблиці 3 показані основні фізико-механічні властивості тампонажного каменю з добавками реагенту «декстрин». При їх розгляді можна відзначити деякі закономірності. Зокрема, при температурі  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  через 2 доби тужавіння тампонажного розчину спостерігається падіння міцності у взірців, що містять добавку реагенту «декстрин». При комбінованій добавці реагенту «декстрин» + мідний купорос через 2 доби тужавіння камінь, як правило, ще не сформований.

При підвищенні температури до  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  через 2 доби тужавіння тампонажного розчину абсолютні значення міцності дещо підвищуються. При комбінованій добавці реагенту «декстрин» + мідний купорос через 2 доби тужавіння камінь уже встигає сформуватись.

При збільшенні температури до  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  через 2 доби відбувається значна інтенсифікація тужавіння тампонажного розчину і, в результаті, значно підвищуються показники міцності каменю. При цьому показники міцності каменю з добавками реагенту «декстрин» майже вирівнюються із взірцями, які не містять добавки сповільнювача, а у взірців з комбінованою добавкою спостерігається навіть перевищення міцності над взірцями, які не містять добавки сповільнювача.

Отже, добавка у тампонажний розчин реагенту-сповільнювача «декстрин» на перших етапах тужавіння сповільнює гідратацію та процес формування каменю.

Таблиця 3 – Технологічні властивості тампонажного каменю з добавкою реагенту-сповільнювача «декстрин»

Склад тампонажної суміші, масових часток %	В/С	Міцність каменю через 2 доби, МПа	Газопроникність каменю через 2 доби, $\text{мкм}^2 \times 10^{-3}$
---	-----	--------------------------------------	--

ПЦТІ-100	ЗКк	ЗКл	Декстрин	Мідний купорос		$t=75\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P=40\text{ МПа}$	$t=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P=60\text{ МПа}$	$t=120\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P=80\text{ МПа}$	$t=75\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P=40\text{ МПа}$	$t=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P=60\text{ МПа}$	$t=120\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P=80\text{ МПа}$
100	-	-	-	-	0,40	19,5	15,2	-	0,80	1,14	-
100	-	-	0,5	-	0,40	2,1	10,1	-	-	2,15	-
100	-	-	-	-	0,50	12,8	9,3	-	1,75	2,10	-
100	-	-	0,5	-	0,50	0,8	3,7	-	-	3,25	-
50	50	-	-	-	0,55	10,0	15,2	18,0	1,55	1,01	0,88
50	50	-	0,3	-	0,55	1,0	14,4	15,7	-	1,43	1,05
50	50	-	0,5	-	0,55	0,3	12,8	15,5	-	1,61	1,11
50	50	-	0,3	0,3	0,55	-	11,7	18,7	-	2,08	0,95
50	50	-	0,4	0,4	0,55	-	7,9	22,8	-	3,01	0,53
50	-	50	-	-	0,47	12,1	13,2	20,2	1,57	1,60	0,75
50	-	50	0,3	-	0,47	3,6	10,1	16,1	3,85	3,12	1,30
50	-	50	0,5	-	0,47	1,2	6,9	14,0	-	3,70	1,40
50	-	50	0,3	0,3	0,47	-	8,8	19,9	-	2,48	0,46
50	-	50	0,4	0,4	0,47	-	5,7	24,8	-	3,25	0,33

Газопроникність тампонажного каменю, як правило, зменшується з ростом температури. У міру зростання міцності каменю газопроникність зменшується.

У таблиці 4 наведені дані дослідження адгезії сформованого тампонажного каменю з добавками реагенту «декстрин» до металу.

При температурі 75 °С спостерігається зниження адгезії тампонажного каменю з добавками реагенту «декстрин» до металу порівняно із взірцями, які не містять добавки сповільнювача. З підвищенням температури показники адгезії з добавками реагенту «декстрин» майже вирівнюються із взірцями, які не містять добавки сповільнювача, а у взірців з комбінованою добавкою спостерігається перевищення показників адгезії над взірцями, які не містять добавки сповільнювача.

У проведених дослідженнях прослідковується взаємозв'язок між міцністю і адгезією – з ростом міцності збільшується і показник адгезії (табл. 4).

Таблиця 4 – Адгезія тампонажного каменю з добавками реагенту «декстрин» до металу

Склад тампонажної суміші, масових часток %					В/С	Адгезія до металу, МПа		
ПЦТІ-100	ЗКк	ЗКл	Декстрин	Мідний купорос		$t=75\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P=40\text{ МПа}$	$t=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P=60\text{ МПа}$	$t=120\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P=80\text{ МПа}$
100	-	-	-	-	0,50	3,3	5,3	-
100	-	-	0,5	-	0,50	1,0	4,0	-
50	50	-	-	-	0,55	4,4	5,2	13,0
50	50	-	0,5	-	0,55	1,5	5,7	7,5
50	50	-	0,3	0,3	0,55	-	7,3	12,6
50	-	50	-	-	0,47	5,0	5,4	11,5
50	-	50	0,3	-	0,47	2,9	4,6	12,4
50	-	50	0,5	-	0,47	2,0	5,0	12,7
50	-	50	0,3	0,3	0,47	-	5,5	14,6

Промислове впровадження реагенту-сповільнювача «декстрин» відбувалось при цементуванні 2-ої секції технічної колони у свердловині № 8-Краснозаводська при вибійних умовах:  $t = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 68\text{ МПа}$ . Для цементування використовувалась цементно-зольна суміш: ПЦТІ-100 : ЗК<sub>Л</sub> – 50 : 50 із добавкою реагенту «декстрин» – 0,07 % від маси сухого в'язучого матеріалу. Густина тампонажного розчину становила 1730 кг/м<sup>3</sup>, час прокачування на консистометрі КЦ-3 – 3 год 45 хв. Цементування пройшло успішно.

Також впровадження реагенту-сповільнювача «декстрин» проводилось при установці цементного мосту в інтервалі 3230 – 3150 м у свердловині № 4-Селюхівська при вибійних умовах:  $t = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 47\text{ МПа}$ . Для установки цементного мосту використовувалась цементно-зольна суміш: ПЦТІ-100 : ЗК<sub>Л</sub> – 50 : 50 із добавкою реагенту «декстрин» – 0,08 % від маси сухого в'язучого матеріалу. Густина тампонажного розчину становила 1730 кг/м<sup>3</sup>, час прокачування на консистометрі КЦ-3 – 4 год 15 хв. Цементний міст успішно встановлено з першої спроби.

## 5. ВИСНОВКИ

5.1. У результаті проведеного комплексу дослідних робіт встановлено, що реагент «декстрин» є оптимальним сповільнювачем тампонажних розчинів, який сповільнює загущення і тужавіння розчинів при температурах до 100 °С, а в комбінації з мідним купоросом до 120 °С. Реагент «декстрин» дещо знижує реологічні параметри тампонажних розчинів. Рациональна величина добавки реагенту «декстрин», залежно від пластових умов застосування, знаходиться у межах від 0,05 до 0,5 % від маси сухого матеріалу.

5.2. Реагент «декстрин» сповільнює гідратацію цементу на ранніх стадіях тужавіння і не знижує темп росту технологічних властивостей тампонажного каменю у період ОЗЦ.

Ефективність від використання реагенту «декстрин» обумовлена його відносно невисокою ціною, екологічністю (IV клас безпеки), а також тим, що реагент виготовляється вітчизняними виробниками.

Впровадження нового реагенту поліфункціональної дії «декстрин» дозволить забезпечити високу якість кріплення свердловин.

## СПИСОК СКОРОЧЕНЬ

НТФК – нітрилотриметилфосфонова кислота;  
ДСТУ – Державний стандарт України;  
ПВ УкрДГРІ – Полтавське відділення Українського державного геологорозвідувального інституту;  
ПЦТІ-100 – портландцемент тампонажний для помірних температур;  
ДРЕС – Державна районна електростанція;  
в.п.п. – втрати маси при прокалюванні;  
ТЕС – теплова електростанція;  
ЗК<sub>к</sub> – кисла зола Курахівської ДРЕС;  
ЗК<sub>Л</sub> – кисла зола Ладижинської ДРЕС;  
В/С – водосумішеве відношення;  
ОЗЦ – очікування затвердіння цементу.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ / REFERENCES

1. Мариампольский Н. А. Классификация реагентов-регуляторов сроков схватывания, разжижителей и понизителей водоотдачи тампонажных цементных растворов // Сборник Промывка и цементирование скважин. – Москва: Недра, 1973. – С. 78 – 81.

2. Рахимбаев Ш. М., Баш С. М. К вопросу о влиянии органических веществ на срок схватывания портландцемента // ЖПХ (Журнал прикладной химии). – 1968. – т. XII. – вып. 12. – С. 2618 – 2624.
3. Булатов А. И., Мариампольский Н. А., Пеньков А.И. Материалы и химические реагенты для буровых и тампонажных растворов. – Москва: ВНИИОЭНГ ОИ, 1986. – С. 40.
4. Булатов А. И., Данюшевский В. С. Тампонажные материалы. – Москва: Недра, 1987. – С. 193 – 200.
5. Данюшевский В. С., Алиев Р. М., Толстых И. Ф. Справочное руководство по тампонажным материалам. – Москва: Недра, 1987. – 373 с.
6. Орловський В. М. Тампонажні матеріали, що розширюються при твердінні: Монографія / В. М. Орловський. – Полтава, 2015. – 129 с.
7. Investigation of Dolomite-Ash Grouting Mixtures for Cementing Oil and Gas Wells // V. M. Orlovskiy, V.S. Biletskyi, N.A. Desna. – Petroleum and Coal, 2023. – № 65(2), pp. 581–590.
8. Heat-Resistant Backfill Materials, Expanding During Hardening / V. M. Orlovskiy, V. S. Biletskyi, N. A. Desna, N. V. Ponomarenko // Petroleum and Coal, 2021. – № 63(1). – P. 8 – 16.
9. Physico-Chemical Peculiarities of Weighted Thermostable Plugging Materials Hydration // Vitalii Orlovskiy, Myroslav Malovanyu, Volodymyr Biletskyi, Mykola Sokur / Chemistry & Chemical Technology, 2021 Vol. 15, No. 4, pp. 599–607. <https://doi.org/10.23939/chcht15.04.599>
10. 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.
11. ДСТУ Б В.2.7-86-99 Цементи тампонажні. Методи випробувань. – Київ, 1999. – 22 с.
12. Vitalii Orlovskyy. Research of lime-ash plugging mixtures / Vitalii Orlovskyy, Volodymyr Bileckyy, Myroslav Malovanyu // Chemistry & chemical technology, 2022, No. 4, pp. 621–629.
13. Герц В. И., Крих Б. В., Романенко В. И. Упрощенная методика подсчета газопроницаемости цементных образцов // Вопросы глубокого бурения на нефть и газ. – ВИЭМС. – Вып. 2, сер. Техника и технология геологоразведочных работ, организация производства, РС 1970. № 9. – С. 37 – 39.
14. ДСТУ 4643:2006 Декстрини. Технічні умови. – Київ: Держспоживстандарт України, 2006. – 16 с.
15. Черних В.П., Авраменко Н.М. Фармацевтична енциклопедія. – Київ: МОРІОН, 2016. – 1632 с.
16. Універсальний словник-енциклопедія – Львів: ТЕКА, 2006. – 1432 с.
17. Мала гірнича енциклопедія : у 3 т. / за ред. В. С. Білецького. – Д. : Донбас, 2004. – Т. 1 : А – К. – 640 с.
18. ДСТУ Б В.2.7-88-99. Портландцементи тампонажні. Технічні умови. – Київ, 1999. – 18 с.
19. Тампонажные растворы для глубоких скважин / З. А. Балицкая, И. Г. Верещака, В. В. Сачков и др. – Москва: Недра, 1976. – С. 62 – 66.

## ABSTRACT (IN UKRAINIAN)

**Актуальність проблеми.** Робота виконується у зв'язку з необхідністю розширення асортименту вітчизняних реагентів-сповільнювачів загущення і тужавіння тампонажних розчинів при цементуванні нафтових і газових свердловин. Робота присвячена дослідженню технологічних властивостей тампонажних матеріалів з добавками реагенту “декстрин” в умовах, що моделюють пластові.

**Мета.** Дослідження сповільнювача загущення і тужавінні тампонажних розчинів для застосування при цементуванні глибоких свердловин з високими пластовими температурами на нафтових і газових родовищах.

**Методи і апаратура.** У процесі проведення досліджень використано сучасні нормативні і технічні засоби і нові розробки тампонажних матеріалів та результати їх впровадження в нафтогазовій галузі України.

---

**Результати.** Проведений лабораторний аналіз тампонажних матеріалів, призначених для застосування у складних гірничо-геологічних умовах родовищ нафти і газу, із застосуванням реагента-сповільнювача загущення і тужавіння тампонажних розчинів “декстрину”.

**Наукова цінність розробки.** Проведено підбір оптимальних рецептур тампонажних розчинів із застосуванням реагенту-сповільнювача загущення і тужавіння “декстрин”, призначених для застосування в складних гірничо-геологічних умовах.

**Практичне значення.** Впровадження реагенту-сповільнювача “декстрин” дозволить забезпечити високу якість кріплення при цементуванні глибоких нафтових і газових свердловин.

**Ключові слова:** тампонажний розчин, технологічні властивості тампонажних розчинів, реологічні параметри, швидкість гідратації, сповільнювач тужавіння.

## ABSTRACT (IN POLAND)

**Pilność problemu.** Praca jest prowadzona w związku z potrzebą rozszerzenia asortymentu krajowych reagentów-opóźniaczy zagęszczania i twardnienia roztworów cementowych przy cementowaniu odwiertów naftowych i gazowych. Praca poświęcona jest badaniu właściwości technologicznych materiałów cementowych z dodatkiem reagenta „dekstryna” w warunkach symulujących warunki złożowe.

**Bramka.** Cel: Badanie środka opóźniającego zagęszczanie i twardnienie zaczynów cementowych przeznaczonych do cementowania głębokich odwiertów o wysokich temperaturach złóż w złożach ropy naftowej i gazu.

**Metody i sprzęt.** W procesie prowadzenia badań wykorzystano nowoczesne środki regulacyjno-techniczne oraz nowe osiągnięcia w zakresie materiałów cementowych i wyniki ich wdrożenia w przemyśle naftowym i gazowym Ukrainy.

**Wyniki.** Analizę laboratoryjną materiałów cementowych przeznaczonych do stosowania w trudnych warunkach górniczo-geologicznych złóż ropy naftowej i gazu ziemnego przeprowadzono z wykorzystaniem opóźniacza wiązania zaprawy cementowej „dekstryna”.

**Wartość naukowa opracowania.** Wybrano optymalne receptury zapraw cementowych z zastosowaniem opóźniacza „dekstrynowego”, przeznaczone do stosowania w trudnych warunkach górniczo-geologicznych.

**Znaczenie praktyczne.** The introduction of the “dextrin” retarder reagent will ensure high quality fastening when cementing deep oil and gas wells.

**Słowa kluczowe:** zaprawa cementowa, właściwości technologiczne zaprawy, parametry reologiczne, szybkość hydratacji, opóźniacz wiązania.

## 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://www.biletisk.com>



УДК 622.693.4

УДК 662.61

## ДО ТЕОРІЇ І ПРАКТИКИ ОТРИМАННЯ ВОДОВУГІЛЬНОГО ПАЛИВА

**В. С. Білецький** *д-р техн. наук, професор (Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"), e-mail: biletisk@i.ua, https, ORCID-0000-0003-2936-9680*

**О.А.Круть** *д-р техн. наук, гол. н. с., директор Інституту вугільних. енерготехнологій НАНУ (Київ).*

**Ю.Г.Світлий**, *канд. техн. наук, доцент (Запоріжжя)*

**Анотація.** Водовугільне паливо (ВВП) — це дисперсна суспензія тонкоподрібненого вугілля у воді (зазвичай 70–80 % вугілля, 30–20 % води) з добавками-пластифікаторами. Сьогодні його актуальність визначається сукупністю енергетичних, екологічних та економічних чинників.

1. *Енергетична безпека та використання місцевих ресурсів: ВВП дає змогу залучати низькосортне, шламове та відвальне вугілля, зменшуючи імпорт рідких палив. Підвищує диверсифікацію паливного балансу, що особливо важливо в умовах воєнних і логістичних ризиків. Дозволяє переробляти накопичені відходи збагачення, зменшуючи техногенне навантаження.*

2. *Екологічні переваги порівняно з традиційним вугіллям: Завдяки водній фазі зменшується пиління під час транспортування і зберігання. Під час спалювання можливе зниження викидів  $NO_x$  (через нижчу температуру факела) та частково  $SO_2$  (за рахунок сорбентів). Менший ризик самозаймання й вибухонебезпечності порівняно з пиловогільним паливом.*

3. *Технологічна гнучкість: Може використовуватися в котлах і пальниках, адаптованих під рідке паливо, що спрощує модернізацію існуючих ТЕЦ. Підходить для газифікації та піролізу, відкриваючи шлях до синтез-газу та хімічної переробки. Забезпечує керованість процесу горіння, подібну до мазуту.*

4. *Економічні аспекти: Нижча вартість у регіонах із доступним вугіллям. Зниження витрат на пилоприготування і пилоподавлення. Можливість локального виробництва з мінімізацією транспортних витрат.*

5. *Перспективи в умовах енергетичного переходу: Хоча глобальний тренд пов'язаний із декарбонізацією, ВВП може відігравати перехідну роль: як альтернатива мазуту в кризових умовах; як сировина для технологій уловлювання  $CO_2$ ; як спосіб екологічнішої утилізації вугільних відходів.*

*Отже, актуальність отримання водовугільного палива зумовлена потребою у підвищенні енергетичної незалежності, раціональному використанні вугільних ресурсів і зменшенні екологічних ризиків традиційної вугільної енергетики. Для України, з огляду на наявну сировинну базу та необхідність модернізації теплової генерації, ця технологія має стратегічний і прикладний інтерес.*

---

*Ключові слова: Водовугільне паливо, терія ДЛФО, енергетичні, екологічні та економічні чинники, технологія виготовлення ВВП.*

## І. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ФОРМУВАННЯ ВИСОКОКОНЦЕНТРОВАНИХ ВОДОВУГІЛЬНИХ СУСПЕНЗІЙ

Основою для розгляду висококонцентрованих дисперсних систем є характерне для них усіх поєднання двох загальних особливостей: сильно розвиненої міжфазної поверхні  $S$  і великої концентрації  $\phi$  дисперсної фази. У результаті в концентрованих системах виникають стійкі термодинамічні просторові структури, утворені зчепленням частинок дисперсної фази між собою [1, 2].

Справді, утворення просторових тримірних структур у результаті зчеплення частинок дисперсних фаз через прошарки рідкого середовища кардинальним чином відображається на властивостях висококонцентрованих дисперсних систем і, насамперед, на їх основних реологічних характеристиках [2, 3].

Збільшення дисперсності та концентрації дисперсних фаз у рідкому або газовому середовищі супроводжується винятково різким (на порядки величин) зростанням в'язкості, появою та зростанням граничної напруги зрушення, зсувної пружності та періоду релаксації таких дисперсних систем [4].

Виникнення просторових структур і різка зміна у зв'язку із цим реологічних властивостей висококонцентрованих дисперсних систем у свою чергу призводить до прояву низки специфічних особливостей таких систем. Наприклад, характерний розмір частинок дисперсних фаз визначається умовою сумірності молекулярних сил зчеплення між зафіксованими в структурній сітці частинками, і зовнішніх механічних впливів на дисперсні системи [4], а седиментаційна стійкість, як правило, забезпечується високою міцністю виникаючих структур. Разом з тим для таких систем вирішальної ролі набуває динамічна структурна стійкість, тобто стійкість структури, утвореної зчепленням частинок, до зовнішніх механічних впливів.

Таким чином, у висококонцентрованих системах визначальне значення відіграє співвідношення між потенційною енергією взаємодії (зчеплення) частинок і кінетичною енергією, яку надають їм зовнішні механічні впливи. Звідси маємо, що регулювання реологічних властивостей і керування процесами структуроутворення повинне бути ґрунтоване на поєднанні механічних впливів з фізико-хімічним керуванням міцністю зчеплення в контактах між частинками шляхом зміни природи поверхні частинок, зокрема, за допомогою модифікування цієї поверхні добавками поверхнево-активних речовин (ПАР), що адсорбуються.

Отже, основу цієї глави становить розгляд закономірностей контактних взаємодій і кінетики процесів структуроутворення у висококонцентрованих дисперсних системах в умовах динамічних (механічних) впливів на них у присутності поверхнево-активного середовища.

Характерні для висококонцентрованих дисперсних систем просторові структури, властивості яких головним чином визначаються поверхневими явищами на міжфазних границях, виникають мимовільно, оскільки відповідно до принципу Гельмгольца [5], їхнє утворення супроводжується зменшенням надлишкової міжфазної енергії Гібса і відповідним зростанням ентропії системи, а процес структуроутворення завершується формуванням термодинамічно стійких систем. Тип цих структур визначається типом контактів між частинками дисперсних фаз [2] (рис. 1).

Коагуляційні структури характеризуються порівняно слабкими за силою взаємодії контактами між частинками. Міцність цих контактів визначається ван-дер-ваальсовими молекулярними силами зчеплення на ліофобних ділянках макромозаїчної поверхні частинок через найтонші прошарки дисперсійного середовища, фіксована товщина яких відповідає

мінімальному значенню поверхневої енергії Гібса [3]. За даними теоретичних розрахунків і експериментальних досліджень сила взаємодії частинок дисперсної фази в коагуляційних структурах становить у середньому  $10^{-10}$  Н на контакт [6, 7].

Однак міцність контакту в значній мірі залежить від умов його утворення, які визначають фіксовану рівноважну товщину прошарку рідкої фази між частинками (рис. 2). У процесі зближення частинок у поле дії ван-дер-ваальсових сил, вони переборюють енергетичний бар'єр у структурованій рідині [8, 9] або електростатичні сили відштовхування, що виникають внаслідок утворення подвійних адсорбційних шарів [10, 11].

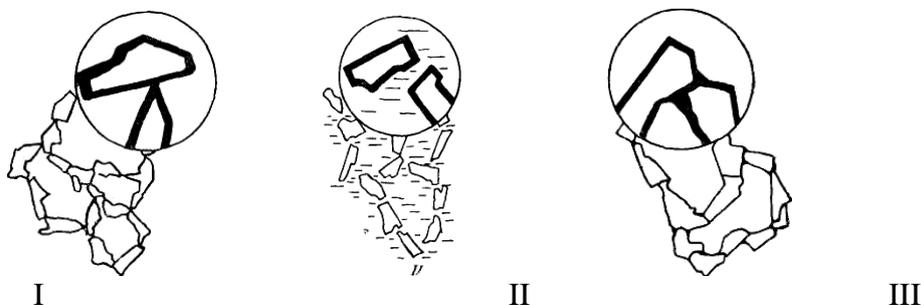


Рисунок 1 – Основні типи контактів між частинками твердих дисперсних фаз у концентрованих дисперсних системах (за П.О. Ребіндером [1-3]): I - атомний контакт; II - коагуляційний контакт; III - фазовий контакт.

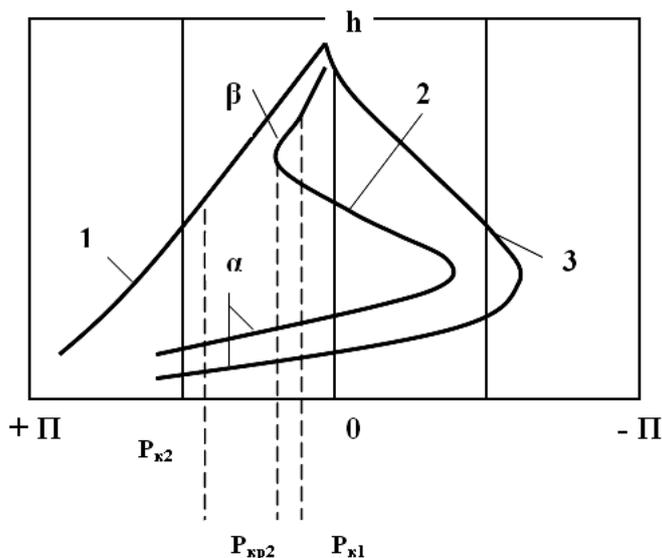


Рисунок 2 – Ізотерми розклинюючого тиску змочуючих плівок (за Б.В. Дерягіним та М.В. Чураєвим [12]):

$h$  - товщина плівки;  $\Pi$  - розклинюючий тиск.

1 - товсті ( $\sim 100$  нм) стабільні плівки, добра змочуваність;

2 - товсті метастабільні  $\beta$ -плівки, які при пориві переходять у тонкі ( $\sim 10$  нм) термодинамічно стійкі  $\alpha$ -плівки;

3 - тонкі  $\alpha$ -плівки ( $\sim 1$  нм), погана змочуваність.

За [1, 2] поверхневі шари води можуть бути 2-х принципово різних типів – зі зменшеною та збільшеною тангенційною рухливістю молекул води. Перші мають місце на гідрофільних поверхнях, другі - на гідрофобних.

Відповідно до цього частинки в коагуляційній структурі можуть фіксуватися на відстанях ближньої ( $H_1 \approx 10^{-9}$  м) або далекої ( $H_2 \approx 10^{-7}$  м) взаємодії (рис. 3), що й визначає

різницю майже на два порядки в енергії й силі зв'язку між ними [7]. Сила та енергія зв'язку коагуляційних контактів різко падає при покритті поверхні частинок моношарами поверхнево-активної речовини [13-15]. У цьому випадку якщо полярна група молекули ПАР адсорбується безпосередньо гідрофільною поверхнею твердої фази, вуглецевий ланцюг звернений назовні. Адсорбуючись, ПАР розсовують частинки, принаймні, на відстань двох мономолекулярних шарів, одночасно екрануючи найбільш енергетично активні ділянки макромозаїчної поверхні частинок. Взаємодія між частинками при цьому здійснюється по вуглецевих метильних групах  $\text{CH}_3$  із мінімальною міцністю зв'язку.

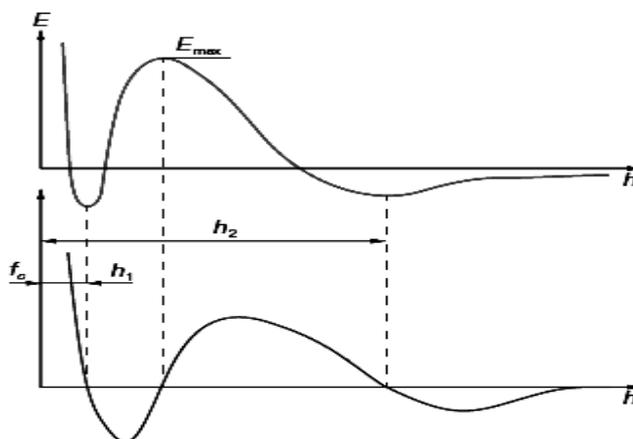


Рисунок 3 – Умови взаємодії між частинками дисперсних фаз залежно від відстані між ними  $H$  [7, 10, 11]:

$E$  – енергія, накопичена в шарі між частинками при їхньому зближенні;  $F$  – сумарна сила взаємодії між частинками.

Наявність у складі ВВВС частинок різної природи і дисперсності визначає їхній нерівноцінний внесок у зміцнення структури при підвищенні концентрації твердої фази. Виходячи із принципів аддитивності сучасної теорії міцності [16] і того факту, що до складу твердої фази ВВВС входять поряд з вугільними частинками переважно глинисті та кварцові мінерали [17], формулу для визначення граничної напруги зсуву можна записати в наступному виді:

$$P_m = P_m^B + P_m^Г + P_m^K \quad (1)$$

де  $P_m^B$ ,  $P_m^Г$ ,  $P_m^K$  – міцність структури, утвореної відповідно вугільними, глинистими і кварцовими частинками.

Проаналізуємо більш докладно внесок кожної складової формули (1) у створення коагуляційної дисперсної структури ВВВС.

Міцність структури, створеної у висококонцентрованій дисперсній системі, визначається міцністю одиничних контактів, які у свою чергу залежать від балансу сил, що виникають при взаємодії частинок [17-19]. Відповідно до сучасного трактування теорії Дерягіна – Ландау – Фервея – Овербека (ДЛФО) у тонкому прошарку рідини між частинками, що зближуються, виникає розклинюючий тиск, що перешкоджає або сприяє утворенню коагуляційного контакту між цими частинками. При відсутності хімічних реагентів у дисперсній системі величина розклинюючого тиску визначається формулою [18]:

$$\Pi(h) = \Pi_e(h) + \Pi_m(h) + \Pi_s(h) \quad (2)$$

де  $\Pi_e(h)$  – електростатична сила відштовхування, обумовлена взаємним перекриванням ПЕШ; вона дає позитивний внесок при зближенні однойменно заряджених частинок;

$\Pi_m(h)$  – молекулярна складова, що визначається Ван-Дер-Ваальсовими силами притягання та що вносить, як правило, негативний внесок у  $\Pi(h)$ ;

$P_s(h)$  – структурна складова, пов'язана з утворенням граничних шарів розчинника з особливою структурою.

Розглянемо внесок кожної складової у величину розклинюючого тиску, враховуючи особливості будови і властивості поверхні компонентів, що входять до складу твердого середовища ВВВС.

Для вугільних частинок характерна ліофобноліофільна мозаїчність поверхні [20]. Поряд з конденсованими ароматичними ядрами аліфатичними групами на поверхні вугілля, особливо марок Д и Г, присутні кисневмісні функціональні групи: карбоксильні, гідроксильні, які дисоціюють у водному середовищі з утворенням йонів водню [21]. Негативно заряджені радикали, що створюються, є гідрофільними центрами, активно взаємодіють з молекулами води. Чергування гідрофільних і гідрофобних ділянок на поверхні вугільних частинок виключає прояв структурної складової розклинюючого тиску [17]. Товщина залишкового водного прошарку між частинками на нашу думку визначається балансом молекулярних і електростатичних сил. Взаємодіючи по гідрофобних ділянках, вугільні частинки фіксуються переважно в положенні ближнього потенційного мінімуму, що відповідає силі зв'язку в одиничних контактах  $F_c = 10^{-8} - 10^{-9}$  Н [22]. Однак висока міцність зв'язку в одиничних контактах ще не вказує однозначно на підвищену міцність всієї коагуляційної структури. Наявність у складі вугільної фракції ВВВС частинок крупністю більше ніж 5 мкм у кількості 75 – 77 % істотно впливає на величину числа контактів між частинками в одиниці об'єму  $n_v$ :

$$n_v = \frac{f(\varphi)}{\delta^2} \quad (3)$$

Можна припустити, що порівняно низькодисперсні вугільні складові твердої фази ВВВС не можуть утворити структури дисперсій з максимальною міцністю.

Дисперсії кварцу відносяться до типових гідрофільних систем. Наявність міцного граничного шару в поверхні кварцових частинок пов'язана з орієнтацією диполів води під дією сильного електричного поля поверхні частинок  $\text{SiO}_2$  ( $\approx 10^5$  В/см). В області значень рН = 6-8, характерних для промислових ВВВС, довжина граничного шару змінюється в межах 6-16 нм [17].

Високий негативний заряд поверхні кварцу, наявність міцного гідратного шару підвищує величину розклинюючого тиску, що перешкоджає фіксації кварцових частинок у положенні ближнього потенційного мінімуму ( $H_1 = 10^{-9}$  м). Крім того, при відсутності в рідкій фазі суспензії ПАР або електролітів, здатних знижувати йонно-електростатичну складову енергії взаємодії, частинки кварцу зберігають агрегативну стійкість. Коагуляційна структура навіть за рахунок фіксації частинок у подальшій потенційній ямі не утвориться.

Отже, внесок складової  $P_{mv}^k$  у збільшення сумарної міцності структури ВВВС незначний. Кварцові частинки через слабку коагуляційну активність не можуть істотно підвищувати міцність зв'язків у суспензії. Для них характерний навіть зворотний ефект. Переміщуючись під дією гравітаційних сил, частинки кварцу, особливо великі ( $> 10$  мкм), сприяють розриву існуючих коагуляційних контактів, ослабленню структурного каркаса та дестабілізації суспензії [23].

Для глинистих мінералів баланс сил, що визначає положення частинок при їхній взаємодії, носить більш складний характер. На їхній поверхні є, як мінімум, п'ять типів активних центрів, з якими взаємодіють молекули води [23]: обмінні катіони; гідроксильні групи кислої ( $\text{SiOH}$ ) і основного ( $\text{AlOH}$ ,  $\text{MgOH}$ ) характеру; координаційно-ненасичені катіони  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ; поверхневі атоми кисню. Наявність такого потужного арсеналу активних центрів сприяє утворенню навколо глинистих частинок гідратних шарів, що володіють відмінними від об'ємної води властивостями. Товщина цих граничних шарів змінюється в межах від 8 – 10 нм для монтморилоніту, до 2,5-3 нм для каолінів [24]. Вони характеризуються підвищеною (приблизно на порядок) в'язкістю у порівнянні з об'ємною

водою [25], володіють пружністю зсуву та відповідною границею текучості [26]. Поява позитивної структурної складової розклинюючого тиску при перекритті граничних шарів викликана не тільки аномальними властивостями води в цих шарах, але і процесами дегідратації катіонів на поверхні глинистих мінералів, що також пов'язано з витратами енергії [16].

Методами радіоспектроскопії, ЯМР [27], електрокінетичними і спектральними дослідженнями показано, що граничні шари характеризуються відмінною від об'ємної води сіткою водневих зв'язків, що істотно впливає на прилеглі шари води.

Це визначає різке збільшення внеску електростатичних ефектів (йонних і дипольних компонентів) у сумарну енергію взаємодії частинок і утворення просторової коагуляційної структури за участю міжмолекулярних водневих зв'язків між глинистими частинками. Разом з Ван-Дер-Ваальсовими силами водневі зв'язки сприяють зближенню дисперсних частинок [28].

Характерною рисою глинистих мінералів є більша ємність обміну, що обумовлює при низьких концентраціях електроліту в дисперсійному середовищі високий заряд поверхонь і значні сили їхнього йонно-електростатичного відштовхування. Обмінні катіони мають порівняно слабку енергію специфічної адсорбції, здатні дисоціювати і утворювати поблизу поверхні розвинутий подвійний шар.

Поряд із силами йонно-електростатичного відштовхування глинисті дисперсії мають схильність до йонно-електростатичних сил притягання на відстанях менших за  $(2-3) \cdot 10^{-9}$  м, що відповідають положенню ближнього енергетичного мінімуму. Виникнення цих сил зумовлено перерозподілом катіонів у зазорі між частинками, що зближуються. Зосереджуючись в центрі зазору потенційної ями потенціалів, що перекривається, катіони утворюють йонно-електростатичні містки між частинками. Отримані дані [29] показують, що енергія йонно-електростатичної взаємодії глинистих частинок на малих відстанях істотно перевищує енергію міжмолекулярного притягання. Це дає підставу вважати, що ближній потенційний мінімум у глинистих дисперсних системах має в основному йонно-електростатичну, а не молекулярну природу.

Таким чином, поряд зі складовими розклинюючого тиску, розглянутими узагальненою теорією ДЛФО, при визначенні енергії взаємодії між глинистими частинками необхідно враховувати також енергію водневих зв'язків і йонно-електростатичного притягання. Оскільки розрахунковим шляхом визначити міцність контактів між глинистими частинками практично неможливо, то уявлення про силу зчеплення в контактах можна одержати на підставі емпіричних даних.

Обов'язкова умова утворення істинно-коагуляційних структур - наявність у всій сукупності частинок твердої фази частинок колоїдних розмірів ( $10^{-9} - 10^{-7}$  м) [30, 31], здатних до броунівського руху [32].

У реальних системах звичайно присутні фракції анізотричних частинок, середній розмір яких може бути як більше, так і менше зазначеного. Однак при наявності в системі навіть невеликого вмісту подібних частинок необхідно враховувати контактні взаємодії між ними. Причому ця частка вискодисперсних частинок колоїдних розмірів може становити від загального їх числа твердої фази всього кілька відсотків. Розподіляючись у загальному об'ємі дисперсії, вони утворюють у сукупності з більшими частинками просторовий тривимірний каркас, що складається з ланцюжків або агрегатів із частинок. Імовірність і швидкість утворення таких структур, тим більше, чим вища їхня дисперсність і, отже, здатність брати участь у тепловому броунівському русі, і чим сильніше виражена анізотричність або ліофобно-ліофільна мозаїчність поверхні.

При збільшенні концентрації твердої фази в рідкому середовищі досягається такий же критичний рівень, що відповідає початку утворення просторової структурної сітки. Ця концентрація може бути названа першою критичною концентрацією структуроутворення ( $\varphi_{c1}$  або ККС1). Поява просторової структури супроводжується виникненням слабких коагуляцій-

них контактів з фіксацією частинок переважно в положенні далекого енергетичного мінімуму [30, 31] ( $H_2 \approx 10^{-8}-10^{-7}$  м) з енергією взаємодії порядку декількох  $kT$  [32, 33] і силою зчеплення в контакті  $F_c$  порядку  $10^{-11}$  Н. Такі маломіцні коагуляційні структури характеризуються наявністю тиксотропних властивостей, причому тиксотропне відновлення зруйнованої механічними впливами структури обумовлюється поновленням слабких коагуляційних контактів.

Стійкість таких систем максимальна за умови повного тиксотропного відновлення структури. При руйнуванні структури зовнішніми механічними впливами і підтримці з їхньою допомогою досягнутого ступеня руйнування, а також при введенні коагулянтів такі системи стають агрегативно та кінетично нестійкими.

У висококонцентрованих системах структурна в'язкість  $\eta$  і міцність  $P_m$  дисперсної системи зростають як внаслідок збільшення числа контактів між частинками на одиницю об'єму, так і в результаті підвищення ймовірності фіксації частинок у положенні ближнього потенційного мінімуму (ближня коагуляція в дисперсіях з рідким малов'язким середовищем) з відповідним збільшенням міцності контактів. Відповідно зростає структурна стійкість дисперсних систем до зовнішніх механічних впливів, разом з тим швидкість тиксотропного відновлення зруйнованої структури збільшується. Седиментаційна стійкість дисперсної системи забезпечується фіксацією частинок у структурній сітці, але при руйнуванні структури така система втрачає кінетичну стійкість.

Фіксація частинок твердої фази в рідкому дисперсійному середовищі на відстанях ближньої або дальньої коагуляції; тиксотропна оборотність структур, зокрема внаслідок наявності частинок, здатних до броунівського руху, а також перемішування суспензії; прояв пружності, повзучості та велика в'язкість, - всі ці особливості характеризують коагуляційні структури. Разом з тим вони відрізняються різко вираженою залежністю структурно-механічних характеристик від впливу фізико-хімічних і механічних факторів.

Характерне для таких систем досить різке збільшення міцності та в'язкості у вузькому діапазоні зростання концентрації не може бути поясненим тільки збільшенням числа контактів на одиницю об'єму системи.

Вважають, що в таких системах при  $\phi > \phi_c$  найбільш імовірною стає фіксація частинок на відстані ближньої коагуляції ( $H_1 \approx 10^{-9}$  м) і тому міцність таких коагуляційних контактів зростає до  $10^{-8} - 10^{-9}$  Н. Разом з тим високий закритичний об'ємний вміст твердої фази призводить до того, що безперервна зсувна деформація таких систем взагалі не може здійснювати тиксотропних змін дисперсної системи.

Розрахунковий критичний об'ємний вміст дисперсної фази у випадку, якщо частинки твердої фази являють собою сфери однакового діаметра, з урахуванням об'єму адсорбованого на поверхні частинок шару дисперсійного середовища становить 0,74.

При збільшенні анізотричності частинок цей критичний об'ємний вміст знижується. У висококонцентрованих дисперсних системах зростає роль іонно-електростатичних сил притягання (що, наприклад, характерно для водних дисперсій глинистих мінералів [34]). Поряд із цим підвищення концентрації дисперсної фази супроводжується зростанням ролі сил відштовхування на відстанях  $H < 10^{-9}$  м. Пробій адсорбційного шару супроводжується стрибкоподібним збільшенням міцності зчеплення в контактах до  $10^{-8} - 10^{-6}$  Н.

Розгляд у загальному виді особливостей дисперсних систем з контактами коагуляційного типу показує, що зміна їх основних структурних параметрів: дисперсності та об'ємного вмісту дисперсної фази в рідкому дисперсійному середовищі, введення добавок поверхнево-активних речовин дозволяє у винятково сильному ступені (у межі більш ніж на десять порядків) змінювати структурно-механічні властивості коагуляційних структур.

## II. ОСНОВНІ ЧИННИКИ, ЯКІ ВИЗНАЧАЮТЬ ТЕХНОЛОГІЮ ВИГОТОВЛЕННЯ ВОДОВУГІЛЬНОГО ПАЛИВА

### 2.1 Гранулометричний склад вихідного вугілля.

Основними технологічними факторами, які забезпечують максимально можливу концентрацію водовугільного палива і, відповідно, найбільш високий енергетичний потенціал при задовільних реологічних та седиментаційних характеристиках є гранулометричний склад розмеленого вихідного продукту та вид хімічної домішки – пластифікатора. Теоретичні проробки та досвід світової практики свідчать про те, що першою та основною умовою виготовлення водовугільної суспензії підвищеної концентрації є помел вихідного продукту до такого гранулометричного складу, який би забезпечував максимальне упакування в одиниці об'єму і на той же час відповідним чином розвинену зовнішню поверхню. В цьому плані, вітчизняними та закордонними дослідниками стосовно до конкретних умов і вимог виготовлення водовугільного палива було запропоновано кілька моделей гранулометричного складу вихідного продукту, які характеризуються однією загальною відзнакою – бімодальністю.

Теоретично подібне гранулометричне розподілення можна отримати на основі відомої формули Альфреда

$$CRFT = \left[ \frac{D_{\mu}^n - D_S^n}{D_l^n - D_S^n} \right] \cdot 100; \quad (4)$$

де CRFT – сумарний масовий вихід частинок вугілля, крупність яких менша за завдану крупність, %;  $\mu$  – діаметр (розмір) завданої частинки, мкм;  $D_l$  – діаметр найбільш великої частинки, мкм;  $D_S$  – діаметр найменшої частинки, мкм;  $n$  – показник степеню, який характеризує розподілення частинок всередині сукупності.

Як свідчить досвід найбільша щільність упакування відповідає величині  $n = 0,3 - 0,5$ . Гранулометричне розподілення за формулою Альфреда передбачає наявність у вугіллі від 5 до 20 % колоїдних частинок, крупність яких не перевищує 0,003 мм, які знаходяться у дефлокульованому стані і перешкоджають осіданню більш крупних частинок при зберіганні або переміщенні потоку суспензії у ламінарному режимі. Ці частинки також запобігають седиментації (осіданню) крупних класів вугілля, підтримуючи систему в агрегативно стійкому стані за рахунок своєрідної просторової «сітки» створеної тонкими зернами вугілля, яка утримує більш крупні зерна від осідання. Але, сприяючи підвищенню текучості водо вугільних суспензій, колоїдні частинки, на той же час, обумовлюють підвищення енергоємності помелу. На практиці для отримання вихідного продукту бімодального гранулометричного складу застосовують різні технологічні засоби (відсів та перемішування продуктів тонкого та грубого помелу тощо) та подрібнювальні пристрої (дезінтегратори, кульові, стержневі і вібраційні млини).

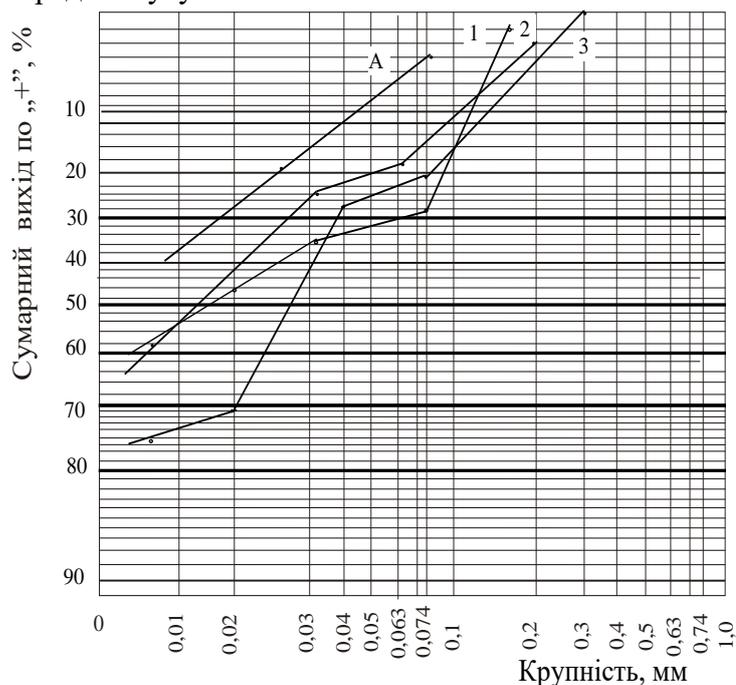


Рисунок 4. Гранулометричне розподілення вихідного вугілля марки «Г»: А – одномодальний склад; 1, 2, 3 – бімодальні склади.

Процес тонкого помелу є дуже енергоємним. Так, наприклад, при двостадійному мокрому помелі у кульовому та стержневому млинах на одну тонну вихідного вугілля марки ДГ витрачають від 90 до 110 кВт електроенергії.

Витрати енергії в залежності від млина: 1. Кульові млини (закритий цикл) : Крупність продукту:  $d \approx 45\text{--}60$  мкм. Питома енергія: 35–60 кВт·год/т. 2. Стрижневі + кульові млини (двоступенева схема): Крупність:  $d \approx 50$  мкм. Питома енергія (сумарно): 30–50 кВт·год/т. 3. Планетарні та вібраційні млини (лабораторія/малотоннажні лінії): Крупність продукту:  $d \approx 10\text{--}30$  мкм (легко досягається –50 мкм). Питома енергія: 80–150 кВт·год/т

Досвід експлуатації гідротранспортного паливноенергетичного комплексу Белово-Новосибірськ (Росія) свідчить про те, що саме за рахунок високої енергоємності двостадійного помелу на блок виготовлення ВВП початкового терміналу припадає 75,1 % експлуатаційних витрат [35].

На той же час, аналіз кінетики подрібнення вугілля та результатів власних та виконаних іншими науковцями досліджень свідчить про можливість отримання бімодального гранулометричного розподілення вихідного продукту для виготовлення ВВП шляхом помелу в одну стадію регулюванням гранулометрії помельних тіл [36].

Різноманітність властивостей кам'яного і бурого вугілля та антрацитів виключає можливість вибору гранулометричного складу помельних тіл шляхом теоретичного обґрунтування, що можливо здійснити лише шляхом експериментальних досліджень стосовно до конкретного вихідного продукту. За вихідний пункт при цьому можна орієнтовно прийняти результати досліджень, наведені у роботі [37].

Таблиця 1 Завантаження кульового млина розмелювальними тілами.

Варіанти завантаженн я	Гранулометричний склад кульового завантаження млина, %			
	Діаметр куль, мм			Середньозваже- ний діаметр, мм
	40	20	10	
I	100	–	–	40,0
II	50	25	25	27,5
III	60	20	20	30,0
IV	40	30	30	25,5
V	70	15	15	32,5

Гранулометричний склад продукту різних варіантів помелу наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Гранулометричний склад вугілля після помелу у кульовому млині.

Крупність , мм	Варіанти кульового завантаження млина									
	I		II		III		IV		V	
	$\gamma, \%$	$\Sigma \gamma, \%$	$\gamma, \%$	$\Sigma \gamma, \%$	$\gamma, \%$	$\Sigma \gamma, \%$	$\Gamma, \%$	$\Sigma \gamma, \%$	$\gamma, \%$	$\Sigma \gamma, \%$
+ 0,50	0,7	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-
0,30-0,50	0,8	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-
0,25-0,30	0,6	2,1	0,1	0,1	0,5	0,5	-	-	1,1	1,1
0,20-0,25	2,8	4,9	2,8	2,9	2,7	3,2	-	-	3,3	4,4
1,10-0,20	9,9	14,8	8,0	10,9	8,5	11,7	4,3	4,3	9,2	13,6
0,08-0,10	23,0	37,8	18,5	29,4	19,5	31,2	15,5	19,8	21,9	35,5
0,04-0,08	7,1	44,9	6,5	35,9	6,8	38,0	4,5	24,3	6,1	41,6
0,02-0,04	30,1	75,0	33,8	69,7	34,0	72,0	33,2	57,5	31,9	63,5
0-0,02	25,0	100	30,3	100	28,0	100	42,5	100	26,5	100

Порівняльну оцінку якості помелу за виходом у розмеленому продукті класу  $-0,02$  мм, який визначає вміст у суспензії колоїдних частинок, можна зробити на підставі даних, які наведено на рис. 5. Вплив варіанта кульового завантаження млина на ефективну в'язкість ВВП показано на рис. 6.

Аналіз характеристик водовугільної суспензії, яку виготовлено за наведеними варіантами кульового завантаження свідчить про таке.

Збільшення середньозваженої крупності кульового завантаження млина призводить до збільшення виходу класу  $-0,02$  мм, який визначає вміст у суспензії колоїдних частинок.

Суспензії, які виготовлено по варіантах I та IV седиментаційно нестійкі. У першому випадку через недостатній вміст класу  $-0,02$  мм, а у другому — надмірний, що призводить до зростання в'язкості і навіть повної втрати текучості. Суспензія, яку виготовлено по варіанту II нестабільна: через трое діб зберігання її в'язкість зростає на 50–60 %. Також нестабільною є суспензія, яку виготовлено за варіантом V – розшарування відбувається через нетривалий час зберігання.

Таким чином, найбільш придатним для виготовлення водовугільного палива з задовільними характеристиками виявилось завантаження млина за варіантом III.

Характеристики водовугільних суспензій змінюються зі зміною ступеня метаморфізму вихідного вугілля. Орієнтовно визначено вихід класу крупністю  $-0,04$  мм у розмеленому продукті, необхідного для забезпечення стабільності водовугільного палива, у залежності від виходу летких речовин  $V^{daf}$ , %.

$$\text{Для вугілля марок Д та Г} \\ \gamma_{-0,04} = 108 - 0,75V^{daf}; \quad (5)$$

$$\text{Для вугілля марок Г, Ж, К, ПС, П} \\ \gamma_{-0,04} = 88 - 0,24V^{daf}; \quad (6)$$

$$\text{Для вугілля марок П, А} \\ \gamma_{-0,04} = 100 - 1,26V^{daf}; \quad (7)$$

Результати досліджень свідчать про те, що оптимальним вмістом класу  $-0,04$  мм у вихідному продукті водовугільних суспензій слід вважати: для вугілля марок Д та Г — 20–25 %; для вугілля марок Г, Ж, К, ПС, П — 15–20 %; для вугілля марок П, А — 8–15 %.

Зниженню енергоємності та покращенню якості продукту помелу вихідного продукту для виготовлення водовугільного палива сприяє синергетична дія механічного напруження та помельного середовища (як помельних тіл, так і рідини), що обумовлює включення до технології операції попереднього перемішування композиційних складових у перемішувачі найпростішої конструкції (напр., шнековому).

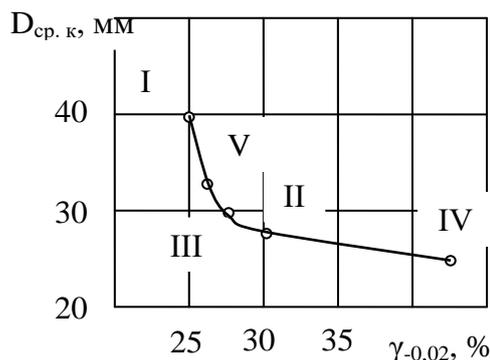


Рис. 5. Залежність виходу класу  $-0,02$  мм від кульового завантаження млина.

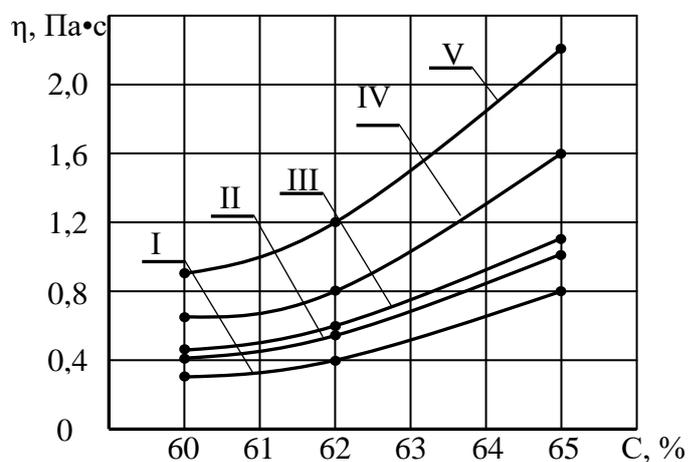


Рис. 6. Залежність ефективної в'язкості від масової концентрації ВВП та гранулометричного складу помельних тіл.

---

Аналіз експериментальних даних показує, що за інших рівних умов попереднє перемішування композиційних компонентів водовугільного палива двічі зменшує вихід класу +0,1 мм у продукті помелу та на 20 % збільшує вихід класу –0,04 мм, зокрема, за рахунок дії ефекту Ребіндера [38, 39]. Збільшується також статична та динамічна стабільність суспензії.

## 2.2 Застосування хімічних домішок.

### 2.2.1 Забезпечення максимально можливої концентрації.

Водовугільне паливо (висококонцентрована водовугільна суспензія) як штучна паливна композиція, яку створено на основі тонкодиспергованого вугілля, певного гранулометричного складу, води різної якості, як диспергувального середовища, з розчиненими у ній хімічними домішками, вміщує як органічні горючі, так і мінеральні негорючі компоненти. Саме від вмісту останніх і залежить енергетичний потенціал водовугільного палива, підвищення якого є найважливішим завданням розвитку та впровадження технології.

При заданій або обґрунтовано прийнятій зольності вихідного продукту та відомим якісним характеристикам диспергувального середовища основну роль у підвищенні енергетичного потенціалу водовугільного палива відіграватиме досягнення максимально можливої масової концентрації, що забезпечується спеціальним гранулометричним складом продукту розмелювання та введенням у композицію високоєфективних диспергувальних та стабілізуювальних хімічних домішок.

При забезпеченні спеціального гранулометричного складу вихідного продукту (бімодального, отриманого шляхом двостадійного помелу у кульовому та стержневому млинах, або такого, що до нього наближається, шляхом помелу в одну стадію у будь-якому розмелювальному пристрої) максимальна масова концентрація водовугільної суспензії, виготовленої на основі твердого палива високого ступеню метаморфізму без застосування хімічних домішок не перевищуватиме 56-58 % при не зовсім задовільних реологічних (високий рівень ефективної в'язкості) і седиментаційних характеристиках, а також нестійкому агрегативному стані.

Використання такої водовугільної суспензії як котельного палива вимагає з умов оптимізації реологічних та седиментаційних характеристик зниження концентрації до 50-54 %, що призведе до зниження енергетичного потенціалу. Тому вирішальну роль у композиції водовугільного палива набувають хімічні домішки, які у сукупності з певним гранулометричним складом вихідного продукту дають можливість виготовити висококонцентровану дисперсну систему з прийнятними для заданих умов текучістю та стабільністю.

Функції хімічних домішок можливо в основному звести до такого:

- \* підвищення гідрофільності дуже розвиненої поверхні вугільних частинок шляхом обволікання дуже тонкою (до 15-20 ангстрем) оболонкою, яка попереджує безпосередній контакт між найдрібнішими частинками;

- \* диспергування вугільних частинок у диспергувальному середовищі, що перешкоджає їх агломерації з утворенням крупних флокул;

- \* регулювання водневого показника дисперсних систем.

Дію хімічних домішок (поверхнево-активних речовин) у певному наближенні можна звести до зниження деформації зсуву або напруження зсуву. З цієї точки зору можна розглядати й твердження про те, що в коагуляційній структурі частинки зв'язані між собою Ван-дер-ваальсовськими силами через тонкі прошарки рідкого середовища, а поступове видалення її з достатньо великих площ контакту обумовлює зближення їх та викликає значне зміцнення структури (див. вище викладки згідно теорії ДЛФО).

Таким чином, можна відмітити, що використання поверхнево-активних речовин, також як і введення у систему додаткової кількості дисперсійного середовища (зменшення

---

концентрації), дозволяє знизити потенційну енергію взаємодії між найдрібнішими частинками дисперсної фази, тобто частково зруйнувати структуру та реалізувати найбільшу текучість при найменшій величині ефективної в'язкості.

Отже, виготовлення водовугільного палива, виходячи з умов максимальної текучості при збереженні агрегативної стійкості та седиментаційної стабільності, а також високого енергетичного потенціалу при інших оптимальних параметрах може бути реалізовано за рахунок раціонального вибору хімічної домішки.

Рішення цього завдання може бути здійсненим шляхом двох методичних підходів.

Перший передбачає виконання технічного та елементного аналізів вихідного продукту з метою визначення сприйнятливості водовугільного палива, яке виготовлене на його основі, до хімічних домішок.

За теоретично задовільних результатах аналізів вихідного вугілля і не дуже жорстких вимогах до його гранулометричного складу проводять реологічні дослідження ВВП та визначають його реологічні характеристики з використанням різних типів хімічних домішок і при різних варіантах їх дозування. У випадку незадовільних даних технічного та елементного аналізів вихідного продукту та реологічних характеристиках водовугільного палива проводять комплекс досліджень (трудомісткий багатофакторний експеримент), виходячи з його призначення, підбираючи гранулометричний склад вихідного продукту, відповідно до його властивостей, у сукупності з різними хімічними домішками при їх різному дозуванні.

Більш доцільним для практики може бути використання другого, більш простого методичного підходу, який передбачає визначення ефективності взаємодії хімічних домішок з іншими композиційними складовими водовугільного палива лише на базі реологічних досліджень. При цьому треба мати на увазі, що склад вихідного продукту водовугільного палива та кількість хімічних домішок, що вводять у композицію вже раніше визначені і прийняті оптимальними.

Такий методичний підхід обумовлений тим, що уявна на перший погляд простота композиції водовугільного палива (вугілля–вода–хімічна домішка) може привести до серйозної помилки про можливість безперешкодного його виготовлення із заданим енергетичним потенціалом та споживчими якостями, оскільки кожен з компонентів має бути розглянутим не лише як одне ціле, а як сукупність окремих речовин та елементів, які мають свої особливості, свої фізико-хімічні властивості, що знаходяться у різних співвідношеннях як у самому компоненті, так і в композиції вцілому.

З іншого боку теорію пластифікуючого та диспергуючого ефекту різних хімічних домішок для регулювання реологічних характеристик дисперсних систем підвищеної концентрації (особливо вугільних) до теперішнього часу розроблено недостатньо, тому вибір їх у кожному окремому випадку доцільно здійснювати експериментальним шляхом.

У цьому плані за участі авторів було проведено експериментальне дослідження, що дало можливість визначення ступеню впливу різних хімічних домішок на реологію водовугільного палива, його споживчі властивості та енергетичний потенціал.

Дослідження було проведене на водовугільному паливі масовою концентрацією  $C = 65\%$ , виготовлене на основі вугілля марки Г зольністю на суху масу  $A^d = 16,5\%$ . Гранулометричне розподілення після подрібнення у дробарці та мокрого помелу у кульовому млині з запропонованим гранулометричним складом куль було таким: 0,20-0,30 мм – 3,2%; 0,08-0,20 мм – 28,0%; 0-0,08 мм – 68,8%. Як диспергувальне середовище було використано водопровідну воду незмінної якості.

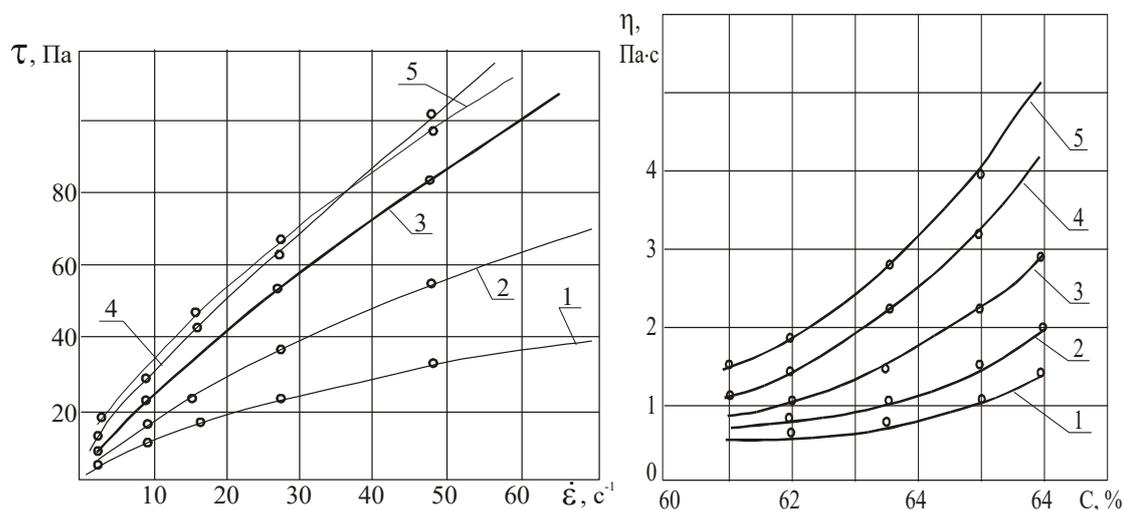
Коротку характеристику хімічних домішок, які було використано при проведенні експерименту, наведено у табл. 3.

Таблиця 3. Характеристика хімічних домішок (1 % на суху масу вихідного продукту).

Назва	Вихідна сировина для виробництва	Характеристика	Постачальник
1. Дофен – суперпластифікатор	Відходи фенольного виробництва	Масова частка сухої речовини 42-48 %, густина – 1108 кг/м <sup>3</sup> .	ТОВ «НВО Інкор і К» КХП Фенольний завод (Україна)
2. НФУ – продукт ко-нденсації формальдегіду з нафтаденом	Відходи нафтаденового виробництва	Масова частка сухої речовини 35– 40 %.	Новомосковський завод (Росія).
3. ЛСТ – лігносульфонати магнієві та амонієві.	Модифіковані відходи целюлозно-паперової промисловості	Масова частка сухої речовини 47-50 %, молекулярна маса 2000- 10000.	Пермський та Солікамський заводи ЦБК (Росія)
4. УЦР – вуглелужний реагент	Продукт вилужування бурого вугілля лугою натрію	Масова частка сухої речовини 100 %.	Семенівський завод гірничого воску (Україна)
5. Сульфогумат натрію.	Модифіковані гумнові кислоти бурого вугілля	Масова частка сухої речовини 4-15 % (лабораторне виробництво).	ІНФОВ НАН України

Примітка: Експерименти виконані до 2014 р.

Результати експериментів наведено на рис. 7 та 8.



1, 2, 3, 4, 5 – водовугільні суспензії (ВВС) з хімічними домішками „Дофен”, НФУ, ЛСТ, УЦР та суфогумат натрію.

Рис. 7. Залежність дотичних напружень від швидкості зсуву водовугільних суспензій з різними хімічними домішками.

Рис. 8. Залежність ефективною в'язкості від масової концентрації водовугільних суспензій з різними хімічними домішками.

Оцінюючи наведені залежності з точки зору реологічних характеристик, а отже й досягнення певного енергетичного потенціалу, можна бачити, що у даних умовах та для

даних композицій найгірші показники мають водовугільні суспензії з домішками УЩР та сульфогумат натрію (криві 4 та 5). При цьому дані, на основі яких побудовано залежності  $\tau = f(\dot{\epsilon})$ , є дуже близькими та навіть перетинаються при градієнті швидкості близько  $40 \text{ с}^{-1}$ , що можна пояснити однією й тією ж речовиною (буре вугілля), яку покладено в основу виробництва УЩР та сульфогумату натрію.

Найкращі показники мають ВВС, до композиції яких введено хімічну домішку „Дофен” (криві 1). Залежності 2 та 3 займають проміжне положення між кривими 3, 4 та 5, що вимагає ретельного обґрунтування застосування цих домішок у кожному конкретному випадку з точки зору технічної і економічної доцільності.

Аналіз експериментальних матеріалів щодо залежності ефективної в'язкості від масової концентрації водовугільного палива свідчить про таке. При використанні хімічних домішок Дофену та НФУ (криві 1, 2) спостерігається збільшення ефективної в'язкості у 2,1-2,2 рази по мірі підвищення масової концентрації від 61 до 66 %. Для того ж діапазону зміни концентрацій при використанні пластифікаторів, виготовлених на основі бурого вугілля (УЩР та сульфогумат натрію) ефективна в'язкість збільшується у 3,6-3,9 рази (криві 4, 5). Проміжне положення між ними за своїми реологічними характеристиками займають водовугільні суспензії, виготовлені з застосуванням пластифікатора ЛСТ.

Оцінюючи дані експериментальних досліджень з точки зору максимального вмісту твердого матеріалу в композиції водовугільного палива, можна побачити, що при максимально допустимій в'язкості до  $1,2 \text{ Па}\cdot\text{с}$  для забезпечення надійного транспортування магістральними трубопроводами та до  $2,0 \text{ Па}\cdot\text{с}$  – промисловими та внутрішньоцеховими гідротранспортними системами у залежності від типу хімічної домішки, марки та якості вихідного вугілля величину масової концентрації можна рекомендувати такою, як це наведено у табл. 4.

Таблиця 4. Масова концентрація ВВП при застосуванні різних хімічних домішок.

Ефективна в'язкість $\eta_{\text{ef}}$ при $\dot{\epsilon} = 9 \text{ Па}\cdot\text{с}$	Максимально можлива масова концентрація водовугільного палива С, %				
	Дофен	НФУ	ЛСТ	УЩР	Сульфогумат натрію
До 1,2	66,0	65,0	62,5	61,5	< 60
До 2,0	> 67,0	> 66,0	64,8	63,2	62,3

Аналіз експериментальних даних, які отримано при дослідженнях у діапазоні масової концентрації водовугільного палива від 54 % (без застосування пластифікатора) до максимально отриманої 67 % з застосуванням найбільш ефективної хімічної домішки, підтверджує пряму залежність енергетичного потенціалу від концентрації і дає можливість оцінки ефективності застосування різних хімічних домішок. Розрахункові дані в цьому напрямку наведено у табл. 5. Розрахунок виконано для вугілля з  $A^d = 16,5 \%$ ;  $W_i^r = 9,0 \%$ ;  $Q_i^r = 5792 \text{ ккал/кг}$ .

Таблиця 5. Теплотвірна здатність ВВП у залежності від масової концентрації.

Допустима концентрація, %	Без пластифікатора			З пластифікатором							
	54	56	58	60	61	62	63	64	65	66	67
Вологість, $W_i^r$ %	46	44	42	40	39	38	37	36	35	34	33
Нижча теплотвірна здатність, $Q_i^r$ , ккал/кг	3193	3334	3474	3615	3685	3755	3825	3845	3966	4036	4106

Аналіз розрахункових даних, які наведено у табл. 5. показує, що збільшення масової концентрації водовугільного палива на 1 % має своїм наслідком підвищення енергетичного

потенціалу більш ніж на 70 ккал/кг. При підвищенні концентрації з 54 % (без застосування хімічної домішки) до 67 % (із застосуванням найбільш ефективного пластифікатора) енергетичний потенціал зростає на 913 ккал/кг. У діапазоні зміни масової концентрації від 60 до 67 % енергетичний потенціал водовугільного палива лише за рахунок раціонального вибору хімічної домішки може бути підвищеним на 495 ккал/кг або на 7 %.

Проте, треба враховувати, що фізико-механічні характеристики та споживчі властивості і якість водовугільного палива детермінують характеристики та властивості вихідних компонентів, а також їх співвідношення у композиції і кожна з диспергуючих, пластифікуючих та стабілізуючих домішок, які використовують при його виготовленні, вступає до взаємодії з компонентами вихідного палива та діє з різною ефективністю. Ця обставина не виключає відхилень від описаного вище характеру взаємодії хімічних домішок з дисперсійною системою, у випадку іншого вихідного продукту, з іншими властивостями та характеристиками.

Вибір та застосування хімічних домішок у технології виготовлення водовугільного палива має бути обґрунтованим не лише у технічному, але й у економічному аспектах з урахуванням вартості та наявності сировини для виробництва, можливості виробництва та доставки продукту до місця використання, призначення ВВП та відповідності вимогам до нього і т. і.

### 2.2.2 Регулювання текучості водовугільних суспензій у динамічних умовах.

Для ефективного протікання різноманітних гетерогенних процесів у дисперсних системах велике значення має забезпечення максимальної текучості системи. Типовим прикладом технологічного процесу, який вимагає забезпечення максимальної текучості системи, є трубопровідний гідравлічний транспорт концентрованих водовугільних суспензій, а також якість їх розпилювання у камері спалювання при використанні як котельного палива. Складність вирішення проблеми максимальної текучості у даному випадку визначається трьома основними вимогами до систем, які містять тверду фазу у рідкому дисперсійному середовищі:

- \* необхідністю досягнення високих (не менших за 60-65 % за масою) концентрацій твердої дисперсної фази у дисперсійному середовищі;

- \* необхідністю отримання агрегативно стійких суспензій з достатньо низьким рівнем ефективної в'язкості ( $\eta_{\text{ef}}$  не більше 1 Па·с при градієнті швидкості деформації зсуву  $\dot{\epsilon} \approx 10 \text{ c}^{-1}$ ) та напруженні зсуву  $\tau$  не більше 5-10 Н/м<sup>2</sup>, при  $\dot{\epsilon} > 10 \text{ c}^{-1}$ , яку характеризує лінійна залежність  $\tau$  ( $\dot{\epsilon}$ );

- \* забезпеченням седиментаційної стійкості системи, що особливо важко здійснювати при наявності частинок з максимальним розміром 200-250 мкм та при низькій ефективній в'язкості та міцності просторової структури.

Необхідні та достатні умови для створення найбільшої текучості дисперсних систем, досягаються, по-перше, діянням механічних навантажень, які викликають часткове або повне руйнування коагуляційних структур (у нашому випадку гомогенізація) і, по-друге, застосуванням у сполученні з механічними діями добавок поверхнево-активних речовин, адсорбційний шар яких на поверхні частинок створює структурно-механічний бар'єр, що перешкоджає коагуляції частинок при динамічних діях.

Переважає значення у регулюванні структурно-реологічних властивостей концентрованих дисперсних систем, особливо у забезпеченні максимальної текучості, належить механічним (вібраційним) діям. Добавки поверхнево-активних речовин виконують лише допоміжну функцію.

Проте, останнім часом у технології дисперсних систем високої концентрації виникли вимоги забезпечення максимальної текучості із збереженням необхідної седиментаційної стійкості при відсутності інтенсивних механічних дінь. Тобто, максимальна текучість повинна бути характерною властивістю дисперсних систем. На перший план, таким чином,

виходять хімічні методи регулювання сили та енергії міжчастинкових взаємодій та седиментаційної стійкості суспензій.

Збільшення концентрації та дисперсності твердої фази у рідкому середовищі при збереженні необхідної текучості та седиментаційної стійкості дають можливість інтенсифікувати процеси, знизити їх енергоємність, підвищити якість дисперсних матеріалів та ефективність використання сировини для їх виготовлення.

Проте, треба мати на увазі, що успішне рішення кожного з вказаних завдань неминуче призводить до виникнення перешкод у вирішенні інших. Так, збільшення концентрації водовугільної суспензії вище 60 % звичайно відповідає переходу у область співвідношення об'ємних концентрацій  $S \geq S_{кр}$  з характерним для неї різким зростанням в'язкості та напружень зсуву, що приводить до суттєвого зростання енергоємності гідравлічного транспортування та погіршення якості факелу розпилювання.

Поряд з цим, високі значення міцності, в'язкості та особливо об'ємної концентрації водовугільної суспензії забезпечують необхідну седиментаційну стійкість, тобто виключають можливість її розшарування. Хоча в інтервалі об'ємних концентрацій  $S_0 \div S_{кр}$  в'язкість та напруження зсуву відносно невеликі і зростають відносно повільно із збільшенням дисперсності твердої фази та її концентрації у дисперсійному середовищі, в цій області простежується також структуроутворення та пов'язаний з ним нелінійний (неньютонівський) характер течії [тобто  $\eta_{ef} = f(\dot{\epsilon})$ ], а також поява граничного напруження зсуву  $\tau_0 > 0$ . Відносно легке руйнування цих структур в умовах зсувного деформування обумовлює значне підвищення текучості суспензій, але одночасно призводить до втрати седиментаційної стійкості. Підвищити седиментаційну стійкість можна за рахунок підвищення концентрації дисперсної фази, якщо при цьому буде збережено необхідну текучість.

### Література

1. Ребиндер П.А. Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. 1963, т. VIII, №2, С. 161.
2. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика – новая область науки / Ребиндер П.А. – М.: Знание, 1958. – 64 с.
3. Ребиндер П.А. Избранные труды / Ребиндер П.А. – М.: Наука, 1978. – С. 49.
4. Урьев Н.Б. Высокодисперстные системы / Урьев Н.Б. // Коллоидный журнал, 1978, т. XL, № 5. – С. 915.
5. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики / Еремин Е.Н. – М.: Высшая школа, 1978. – 390 с.
6. Щукин Е.Д. Кинетика и катализ / Щукин Е.Д. – 1965. т. 6. – С. 641.
7. Полак А.Ф. Твердение мономинеральных вяжущих веществ / Полак А.Ф. – М.: Стройиздат, 1966. – 208 с.
8. Русанов А.И. Реология высокодисперсных систем / Русанов А.И., Щукин Е.Д., Ребиндер П.А. // Коллоидный журнал, 1968, т. 30. – С. 573.
9. Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры / Ефремов И.Ф. – Л.: Химия, 1971. – 192 с.
10. Дерягин Б.В. О суспензиях / Дерягин Б.В. // Коллоидный журнал, 1954, т. XVI, в. 6. – С. 425.
11. Дерягин Б.В., Ландау Л. Д. ЖЭТФ, 1945, т. 15, в. XI, С. 663.
12. Дерягин Б.В. О суспензиях / Дерягин Б.В. // Коллоидный журнал, 1954, т. XVI, в. 6. – С. 406-411.
13. Ребиндер П.А. Поверхностно-активные вещества / Ребиндер П.А. –М.: Знание, 1961, С. 46.
14. Шварц А. Поверхностно-активные вещества и моющие средства / Шварц А., Перри Дж., Берн Дж. // Пер. с англ., М.: издат. Ин. лит., 1960. – 555 С.

15. Шинода К. Коллоидные поверхностно-активные вещества / Шинода К., Накагава Т., Тама-муси Б. и др. // Пер. с англ., М.: Мир, 1966. – 320 с.
16. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика: Избр. Тр. / Ребиндер П.А. – М.: Наука, 1979. – 384 с.
17. Дерягин Б.В. Вода в дисперсных системах / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, Ф.Д. Овчаренко и др. – М.: Химия, 1989. – 288 с.
18. Богданов О.С. Физико-химические основы теории флотации / О.С. Богданов, А.М. Гольмак, И.А. Каковский и др. – М.: Наука, 1983.– 284 с.
19. Кондратьев А.С. Транспортирование водоугольных суспензий: гидродинамика и температурный режим / А.С. Кондратьев, В.М. Овсянников, Е.П. Олофинский и др. – М.: Недра, 1988. – 213 с.
20. Хан Г.А. Флотационные реагенты и их применение / Хан Г.А., Габриелова Л.И., Власова Н.С. – М.: Недра, 1986. – 271 с.
21. Плаксин Н.С. Инфракрасная спектроскопия поверхностных слоев реагентов на минералах / Плаксин Н.С., Солнышкин В.И. – М.: Наука, 1966. – 200 с.
22. Корженевская Н.Г. Состав водной фазы водоугольных суспензий при различных значениях рН / Корженевская Н.Г., Хилько С.Л. // Химия твердого топлива. – 1989. - №5. – С. 109-113.
23. Глембоцкий В.А. Аполярные реагенты и их действие при флотации / Глембоцкий В.А., Дмитриева Г.М., Сорокин М.М. – М.: Наука, 1968. – 144 с.
24. Мелик-Гайказян В.И. К механизму действия аполярных собирателей и некоторых ПАВ при пенной флотации / Мелик-Гайказян В.И., Плаксин И.Н., Ворончихина В.В. // ДАН СССР. – 1967. – Т.173, №4. – С. 883-886.
25. Ворончихина В.В. Об оценке активности аполярных реагентов / В.В. Ворончихина, Е.В. Гаврилова, З.И. Глазунова и др. // Обогащение неметаллических полезных ископаемых. – 1974. – С. 15-19.
26. Тетерин Н.Н. К определению флотационной активности аполярных реагентов / Н.Н. Тетерин, В.И. Мелик-Гайказян, З.И. Глазунова и др. // Обогащение руд. – Ленинград. - №3. – С. 29-31.
27. Елишевич А.Т. Исследование влияния содержания минеральных примесей на реологические свойства водоугольных суспензий / А.Т. Елишевич, Н.Г. Корженевская, В.Г. Самойлик, С.Л. Хилько // Химия твердого топлива. – 1988. - №5. – С. 130-133.
28. Корочкин Г.К. Физико-химические основы интенсификации технологии приготовления высококонцентрированных водоугольных суспензий из углей Кузбасса : автореф. дис на соискание степени канд. техн. наук / Ин-т горючих ископаемых. – М.: 1998. – 23 с.
29. Круть А.А. Высокотемпературные угольные шламы – дополнительный источник энергоносителей / Круть А.А. // 36. Наук. Пр. ДНТУ. Сер. Електротехніка та енергетика, 2000. – № 21. – С. 34.
30. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии / Воюцкий С.С.– М.:Химия, 1975. – 515 с.
31. Кройт Г.Р. Наука о коллоидах / Кройт Г.Р. – Издательство, 1955. – 538 с.
32. Эйнштейн А. Броуновское движение / Эйнштейн А., Смолуховский М. – М.: 1936. – 607 с.
33. Зимон А.Д. Адгезия пыли и порошков / Зимон А.Д. – М.: Химия, 1976. – 432 с.
34. Осипов В.И. Порошки / Осипов В.И., Соколов В.Я. – Вестник МГУ, сер. геолог., 1974, № 1. – С. 116.
35. Круть О. А., Білецький В. С. Водовугільне паливо: стан і перспективи. // Вісник НАН України. — 2013. — № 8. — С. 58—65.
36. Мурко В. И. «Физико-технические свойства водоугольного топлива» ГУ КузГТУ. — Кемерово, 2009 — 195 с. — ISBN 5-202-00257-2.
37. Мурко В.И. Научные основы процессов получения и эффективного применения

---

водоугольных суспензий: Автореферат диссертации д-ра техн. наук: 05.17.07/ Ин-т горючих ископаемых.– М., 1999.–48 с.

38. Використання ефекту Ребіндера при підготовці водовугільного палива / В. С. Білецький, Ю. Г. Світлий, О. А. Круть // Гірничий вісник [наук.-техн. збірник /Криворізький держаний університет]. – Кривий Ріг, 2012. – Вип. 95. – С. 140–144.

39. Білецький В.С., Круть О.А., Світлий Ю.Г. Раціональне подрібнення вугілля у технології виготовлення водовугільного палива // Зб. наукових праць ДНТУ , сер. Електротехніка та енергетика. Вип.. 45 (131).– 2008.– с. 27 – 39.

## TO THE THEORY AND PRACTICE OF OBTAINING HYDROCOAL FUEL

**V. S. Biletskyi**, Doctor of Technical Sciences, Professor (National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”), e-mail: [biletsk@i.ua](mailto:biletsk@i.ua), [https](https://orcid.org/0000-0003-2936-9680), ORCID-0000-0003-2936-9680

**O.A. Krut**, Doctor of Technical Sciences, Senior Researcher, Director of the Institute of Coal Energy Technologies of the National Academy of Sciences (Kyiv).

**Y.G. Svitlyi**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor (Zaporizhia)

***Abstract.** Hydrocoal fuel (HCF) is a dispersed suspension of finely ground coal in water (usually 70–80% coal, 30–20% water) with plasticizer additives. Today, its relevance is determined by a combination of energy, environmental and economic factors.*

*1. Energy security and use of local resources: GWP allows for the use of low-grade, sludge and waste coal, reducing the import of liquid fuels. Increases the diversification of the fuel balance, which is especially important in conditions of military and logistical risks. Allows for the processing of accumulated enrichment waste, reducing the technogenic load.*

*2. Environmental advantages compared to traditional coal: Thanks to the aqueous phase, dusting during transportation and storage is reduced. During combustion, NO<sub>x</sub> emissions can be reduced (due to lower torch temperature) and partially SO<sub>2</sub> (due to sorbents). Lower risk of spontaneous combustion and explosion compared to pulverized coal fuel.*

*3. Technological flexibility: Can be used in boilers and burners adapted for liquid fuel, which simplifies the modernization of existing CHPs. Suitable for gasification and pyrolysis, opening the way to synthesis gas and chemical processing. Provides controllability of the combustion process, similar to fuel oil.*

*4. Economic aspects: Lower cost in regions with available coal. Reduction of costs for dust preparation and dust suppression. Possibility of local production with minimizing transportation costs.*

*5. Prospects in the context of energy transition: Although the global trend is related to decarbonization, GDP can play a transitional role: as an alternative to fuel oil in crisis conditions; as a raw material for CO<sub>2</sub> capture technologies; as a method of more environmentally friendly utilization of coal waste.*

*Thus, the relevance of obtaining water-coal fuel is due to the need to increase energy independence, rational use of coal resources and reduce environmental risks of traditional coal energy. For Ukraine, given the existing raw material base and the need to modernize thermal generation, this technology is of strategic and applied interest.*

**Keywords:** Hydrocarbon fuel, DLFO theory, energy, environmental and economic factors, GDP production technology.



УДК 661.424  
УДК 553.04 Н

## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЕ ВИЛУЧЕННЯ ЗОЛОТА З ГІДРОМІНЕРАЛЬНОЇ СИРОВИНИ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ КРАУН-ЕТЕРІВ

**В. С. Білецький** *д-р техн. наук, професор (НТУ “Харківський політехнічний інститут”), e-mail: [biletsk@i.ua](mailto:biletsk@i.ua), [https, ORCID-0000-0003-2936-9680](https://orcid.org/0000-0003-2936-9680)*

**Анотація.** У статті обґрунтовано можливість застосування краун-етерів як супрамолекулярних реагентів для селективного вилучення золота з гідромінеральної сировини. Розглянуто нанотехнологічні підходи до збагачення йонних, молекулярних та ультрадисперсних форм золота з природних і техногенних водних систем. Проаналізовано сировинну базу гідромінеральних джерел золота, сучасні наукові напрацювання у сфері супрамолекулярної хімії та механізми комплексоутворення золота з макроциклічними лігандами. Показано, що кисневмісні, сірковмісні та азотовмісні краун-етери можуть цілеспрямовано використовуватися для вилучення різних форм золота. Обґрунтовано перспективність модифікованих краун-етерів у екобезпечних нанотехнологіях гірничої справи.

**Ключові слова:** золото, гідромінеральна сировина, супрамолекулярна хімія, краун-етери, нанотехнології.

**1. Вступ.** Виснаження багатих золоторудних родовищ і зростання ролі техногенних та низькоконцентрованих джерел зумовлюють необхідність розвитку альтернативних методів вилучення благородних металів. Особливий інтерес становить гідромінеральна сировина, у якій золото перебуває у вигляді комплексних йонів, молекулярних кластерів і наночастинок. Традиційні гідрометалургійні методи мають суттєві екологічні обмеження, що актуалізує застосування підходів супрамолекулярної хімії.

Стале зростання попиту на золото в електроніці, приладобудуванні, відновлюваній енергетиці та високотехнологічних галузях зумовлює необхідність удосконалення технологій його видобутку й вилучення. Поряд із традиційною мінеральною сировиною все більшого значення набувають **гідромінеральні джерела** — шахтні та дренажні води, технологічні розчини гідрометалургійних виробництв, хвостосховища, а також техногенні водні об’єкти, у яких золото присутнє в розсіяних формах і низьких концентраціях. Освоєння такої сировини відповідає сучасній концепції комплексного використання надр і зменшення техногенного навантаження на довкілля.

Традиційні методи вилучення золота з розчинів, передусім ціанування, незважаючи на високу ефективність, характеризуються суттєвими екологічними ризиками та проблемами селективності. У складних багатокомпонентних розчинах одночасно присутні йони міді, цинку, нікелю, заліза та інших металів, що ускладнює селективне вилучення саме золота й потребує багатостадійних схем очищення. У зв’язку з цим особливої актуальності набувають

**молекулярно керовані методи екстракції**, здатні забезпечити вибіркоче зв'язування цільового металу на основі принципів супрамолекулярної хімії.

Супрамолекулярний підхід ґрунтується на використанні органічних рецепторів, які формують із металами комплекси за рахунок нековалентних взаємодій — координаційних зв'язків, йон-дипольних сил, водневих зв'язків і гідрофобних ефектів. Особливе місце серед таких рецепторів займають **макроциклічні сполуки**, зокрема краун-етери, що мають внутрішню порожнину з донорними атомами та здатні селективно зв'язувати катіони й комплексні частинки визначених розмірів і електронної будови. Просторова організація макроциклу створює так званий «ефект попередньої організації», завдяки якому енергія комплексоутворення зростає, а селективність різко підвищується.

У гідромінеральних середовищах золото може перебувати в різних хімічних формах: у вигляді хлоридних комплексів  $\text{AuCl}_2^-$  та  $\text{AuCl}_4^-$ , ціанідних комплексів, а також нейтральних або слабо заряджених координаційних сполук. Хімічна природа золота як «м'якого» катіона відповідно до принципу HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) визначає його підвищену спорідненість до донорних атомів сірки та азоту. Саме тому модифіковані краун-етери, що містять у кільці атоми S або N, розглядаються як перспективні селективні екстрагенти золота з водних розчинів.

Попередні дослідження у сфері супрамолекулярної екстракції металів продемонстрували високу ефективність макроциклічних рецепторів щодо лужних, лужноземельних та деяких перехідних металів. Водночас питання цілеспрямованого застосування краун-етерів для **селективного вилучення золота з гідромінеральної сировини** залишається недостатньо розробленим, особливо в контексті геотехнологічних процесів і масштабованих схем збагачення. Це зумовлює необхідність системного аналізу структурних особливостей краун-етерів, їх донорних властивостей та відповідності різним формам перебування золота в розчинах.

Таким чином, використання краун-етерів як супрамолекулярних рецепторів відкриває нові можливості створення екологічно безпечних, високоселективних і ресурсоефективних технологій вилучення золота з розсіяних та техногенних джерел. Розроблення науково обґрунтованих підходів до вибору типу макроциклу залежно від хімічної форми золота є важливим завданням сучасних нанотехнологій у гірництві та гідрометалургії.

**2. Сировинна база гідромінерального золота.** До гідромінеральної сировини золота належать природні підземні та поверхневі води золотоносних районів, гідротермальні розчини, шахтні й кар'єрні води, а також технологічні розчини збагачувальних фабрик. Золото в таких системах перебуває у формі аніонних, катіонних і нейтральних комплексів, що ускладнює його вилучення традиційними методами.

### **3. Мета і задачі дослідження**

Метою роботи є обґрунтування вибору краун-етерів для супрамолекулярного вилучення йонних і молекулярних форм золота з гідромінеральної сировини.

Задачі:

- аналіз форм знаходження золота;
- оцінка селективності різних типів краун-етерів;
- визначення найбільш перспективних макроциклів для нанотехнологій гірництва.

### **4. Методологія досліджень**

Методологія включає аналіз літературних джерел, порівняльну оцінку донорних властивостей атомів O, S і N у макроциклах, а також застосування концепції жорстких і м'яких кислот та основ (HSAB). Для довідкової і технічної функції застосовано ШІ.

### **5. Результати досліджень та обговорення**

Краун-етери різної хімічної природи проявляють відмінну селективність щодо форм золота. Кисневмісні макроцикли, зокрема 18-crown-6 (рис. 1), ефективні для стабілізації супутніх катіонів. Ці макроцикли є відправною точкою у розвитку супрамолекулярних екстрагентів. Їх просторова будова формує координаційну порожнину, здатну стабілізувати металокомплекси за рахунок донорно-акцепторних взаємодій.

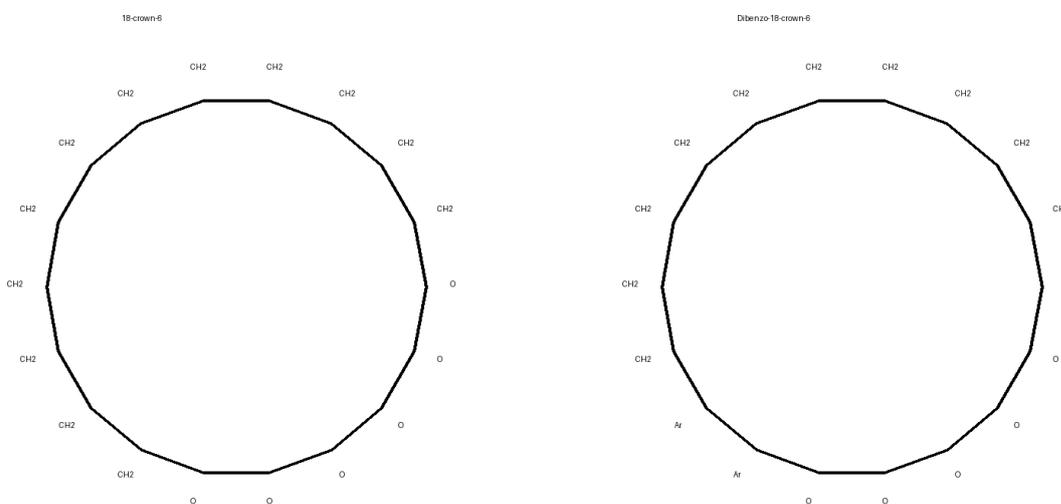


Рисунок 1 – Структурна формула краун-етеру 18-crown-6

Рисунок 2 – Структурна формула dibenzo-18-crown-6

Модифікований dibenzo-18-crown-6 (рис. 2) підвищує ефективність міжфазного перенесення комплексів золота. Ароматичні похідні краун-етерів характеризуються підвищеною гідрофобністю та жорсткістю структури, що покращує екстракцію нейтральних молекулярних комплексів золота.

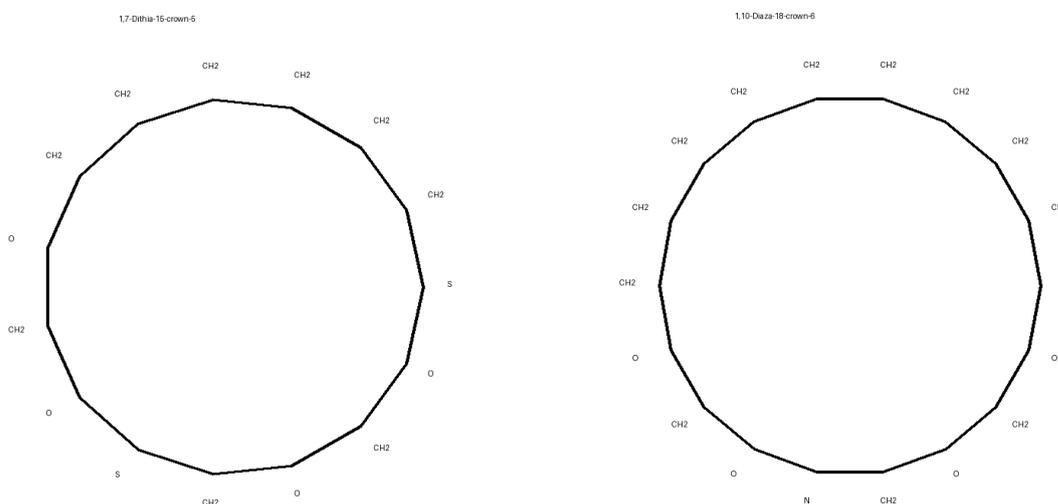


Рисунок 3 – Структурна формула 1,7-dithia-15-crown-5

Рисунок 4 – Структурна формула 1,10-diaza-18-crown-6

Найвищу спорідненість до золота як м'якої кислоти мають сірковмісні краун-етери типу 1,7-dithia-15-crown-5 (рис. 3). Включення атомів сірки до макроциклу різко підвищує спорідненість до м'яких катіонів, зокрема Au(I), що відповідає принципу HSAB. Саме тому тіакрауни є перспективними селективними екстрагентами золота.

Азотовмісні макроцикли, зокрема 1,10-diaza-18-crown-6 (рис. 4), перспективні для стабілізації молекулярних і кластерних форм золота. Азотовмісні макроцикли формують стабільні координаційні вузли з комплексами золота завдяки неподілимим електронним парам атомів N, що сприяє утворенню донорно-акцепторних зв'язків.

Аналіз літературних даних і узагальнення координаційно-хімічних закономірностей дозволяють розглядати краун-етери як перспективні селективні рецептори для вилучення золота з гідромінеральних розчинів. Ефективність їх застосування визначається поєднанням трьох ключових чинників: розміру макроциклічної порожнини, природи донорних атомів у кільці та гідрофобно-гідрофільного балансу молекули.

### **Взаємодія краун-етерів з йонними формами золота**

У хлоридних та змішаних гідрометалургійних розчинах золото переважно перебуває у вигляді комплексних аніонів  $\text{AuCl}_2^-$  та  $\text{AuCl}_4^-$ . Безпосереднє зв'язування аніонних комплексів краун-етерами є обмеженим, однак у присутності протонованих або металокомплексних форм макроциклів можливе утворення йонних асоціатів типу «рецептор – протион – золотохлоридний комплекс». У таких системах краун-етер фактично виконує роль органічної фази-носія, що селективно стабілізує координаційне оточення золота.

Класичні кисневмісні краун-етери (рис. 1) мають обмежену спорідненість до золота через «жорсткий» характер донорних атомів O. Вони здатні брати участь у стабілізації катіонів-містків ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), які, у свою чергу, асоціюються з аніонними комплексами золота, формуючи екстракційно здатні йонні пари. Такий механізм є опосередкованим і характеризується помірною селективністю.

Натомість тіафраун-етери (рис. 3), що містять атоми сірки, демонструють значно вищу спорідненість до  $\text{Au(I)}$  завдяки відповідності принципу HSAB: м'яка кислота  $\text{Au}^+$  ефективно координується м'якими донорами S. У водно-органічних системах це сприяє утворенню внутрішньосферних комплексів, у яких золото частково витісняє хлорид-ліганди та включається у координаційне оточення макроциклу. Такий механізм забезпечує підвищену селективність щодо золота порівняно з більшістю супутніх металів, які віддають перевагу кисневим донорам.

Азакраун-етери (рис. 4) займають проміжне положення. Атоми азоту здатні координувати  $\text{Au(III)}$  у складі хлоридних комплексів, формуючи змішані координаційні вузли. При цьому можливе утворення донорно-акцепторних зв'язків типу  $\text{N} \rightarrow \text{Au}$ , що підвищує стійкість екстрагованих частинок. Такі макроцикли є перспективними для вилучення золота з окисних хлоридних середовищ, характерних для гідрометалургійної переробки руд.

### **Екстракція молекулярних форм золота**

Окрім йонних комплексів, у деяких технологічних середовищах золото може бути присутнім у вигляді нейтральних або слабо заряджених координаційних сполук. У цих випадках вирішальну роль відіграють гідрофобні та  $\pi$ -взаємодії між органічною оболонкою комплексу золота та макроциклічною структурою рецептора.

Dibenzo-похідні краун-етерів (рис. 2) характеризуються підвищеною жорсткістю структури та наявністю ароматичних фрагментів, що сприяє міжмолекулярним  $\pi$ - $\pi$  та дисперсійним взаємодіям. Це підвищує розчинність комплексів золота в органічній фазі та полегшує їх перенесення з водного середовища. У такому випадку екстракція відбувається за механізмом супрамолекулярної інкапсуляції, коли макроцикл стабілізує зовнішню координаційну оболонку металу без повного витіснення первинних лігандів.

### **Структурні чинники селективності**

Порівняння різних типів краун-етерів свідчить, що селективність до золота визначається не лише природою донорних атомів, а й геометрією макроциклу. Оптимальний розмір

порожнини забезпечує просторову відповідність координаційному вузлу металу, що знижує ентропійні втрати при комплексоутворенні. Надмірно великі макроцикли формують менш стабільні комплекси, тоді як занадто малі — не дозволяють реалізувати повноцінну координацію.

Важливим фактором є також гідрофобність зовнішньої поверхні молекули. Зі збільшенням органічного фрагмента (ароматичні кільця, алкільні замісники) зростає здатність комплексу переходити в органічну фазу, що є критичним для рідинно-рідинної екстракції. Таким чином, ефективний екстрагент золота повинен поєднувати м'які донорні атоми у внутрішній порожнині та гідрофобну оболонку ззовні.

### Технологічні аспекти застосування

З технологічної точки зору, використання краун-етерів відкриває можливості створення селективних екстракційних систем для переробки низькоконцентрованих розчинів, характерних для гідромінеральної сировини (табл. 1 і 2).

**Таблиця 1 – Порівняльна характеристика краун-етерів**

Краун-етер	Донорні атоми	Переважає форма золота	Селективність	Призначення
18-crown-6	O	Аніонні комплекси (опосередк.)	Середня	Стабілізація катіонів
Dibenzo-18-crown-6	O	$AuCl_4^-$	Висока	Міжфазне перенесення
1,7-dithia-15-crown-5	S	$Au^+$ , $Au^{3+}$	Дуже висока	Селективна екстракція
1,10-diaza-18-crown-6	N	Молекулярне Au	Середня–висока	Кластерні форми

**Таблиця 2 – Порівняльна характеристика краун-етерів як супрамолекулярних екстрагентів золота**

Краун-етер	Донорні атоми в кільці	Розмір порожнини	Переважає форма зв'язування золота	Механізм взаємодії	Селективність до Au	Технологічні переваги	Основні обмеження
18-crown-6	O	Середній	Йонні комплекси (опосередковано)	Стабілізація йонних пар через катіон-місток ( $Na^+$ , $K^+$ )	Низька–помірна	Добра розчинність, доступність, хімічна стабільність	Слабка пряма координація з Au, низька вибірковість
Dibenzo-18-crown-6	O + ароматичні фрагменти	Середній	Молекулярні та слабо заряджені комплекси	Гідрофобні та $\pi$ -взаємодії, супрамолекулярна інкапсуляція	Помірна	Підвищена екстракція в органічну фазу, структурна жорсткість	Обмежена спорідненість до йонних форм Au
1,7-Dithia-15-crown-5	S, O	Середній–малий	$Au(I)$ комплекси	Пряма координація Au–S (HSAB-відповідність)	Висока	Висока селективність до золота, ефективна екстракція з хлоридних середовищ	Можлива чутливість до окиснення, вища вартість синтезу
1,10-Diaza-18-crown-6	N, O	Середній	$Au(III)$ комплекси	Донорно-акцепторна координація $N \rightarrow Au$	Помірна–висока	Стабілізація окисних форм золота, можливість рег	

---

Супрамолекулярні екстрагенти можуть бути іммобілізовані на полімерних носіях або включені до мембранних матеріалів, що дозволяє реалізувати процеси сорбції, мембранного переносу або рідинно-рідинної екстракції.

Порівняно з традиційними реагентами, краун-етери забезпечують вищу структурну вибірковість, зменшення співекстракції небажаних металів та потенційно нижче реагентне навантаження. Це робить їх перспективними компонентами нових екологічно орієнтованих геотехнологій вилучення золота з техногенних і природних вод.

## Рекомендовані краун-етери для збагачення золота

### 1. Dibenzo-18-crown-6

#### Аргументація:

- Один із найпоширеніших лігандів для комплексоутворення з йонними та полікатионними центрами.
- Найкращий вибір для **катионів середнього розміру** (наприклад,  $K^+$ ), але також історично застосовувався для **екстракції Au(III)** із водних розчинів у органічну фазу при аналітичних визначеннях.
- Завдяки здатності до **фазового переносу (water → organic)** може бути адаптований для вилучення колоїдних чи йонних форм золота.

#### Механізм:

Золото у вигляді комплексного катіону (особливо  $Au^{3+}$ ) може утворювати ледь стабільні комплекси з кисневими донорами крауну, що сприяє переносу в органічну фазу або адсорбції на поверхню носія.

### 2. Benzo-15-crown-5 та Benzo-18-crown-6

#### Аргументація:

- **Benzo-модифікація** підвищує *ліпофільність і здатність до сорбції* на гідрофобних носіях (що важливо при модифікації гранул).
- 15-crown-5 корисний для дрібніших катионів (у разі, якщо золото перебуває в менш зарядженій або змінній координаційній формі), 18-краун-6 — для більших або комплексних форм.
- Фенільні групи можуть сприяти  $\pi$ - $\pi$  взаємодіям із органічними носіями, покращуючи **адгезію наночастинок золота**.

### 3. Тіа- та аза-краун-етери (1,7-дитіа-15-краун-5, 1,10-диаза-18-краун-6)

#### Аргументація:

- Замінені гетероатоми (S або N) змінюють електронну густину циклу, що підвищує афінність до **м'яких металевих центрів** (як Au(I/III)).
- Такі похідні можуть формувати **міцніші комплекси з благородними металами**, порівняно з простими поліетерними краун-етерами.

#### Супрамолекулярний механізм у гідромінеральних системах

У системі, описаній у статті, краун-етер модифікує поверхню носія (гідрофобна вугільно-масляна гранула). Коли нано-золото контактує із таким носієм:

1. Йони/частинки золота взаємодіють із **внутрішнім циклом крауну**, утворюючи супрамолекулярні комплекси.
2. Це призводить до **ефективної концентрації золота на поверхні носія** через нековалентні взаємодії (електростатичні, гідрофобні, водневі зв'язки).

Контакт із модифікованими гранулами приводить до майже повного вилучення частинок золота з розчину за тривалий контакт.

## Практичні рекомендації по статті

Краун-етер	Переваги	Примітки
<b>Dibenzo-18-crown-6</b>	Висока здатність до фазового переносу, добре вивчений	Базовий варіант для Au(III)
<b>Benzo-15-crown-5 / Benzo-18-crown-6</b>	Краща адгезія до носіїв, покращена сорбція	Акцент на органічну сумісність
<b>Thia / Aza-krauns</b>	Сильніша взаємодія із м'якими металевими центрами	Найбільш перспективні для благородних металів

**6. Висновки**

Супрамолекулярні технології із застосуванням краун-етерів є перспективним напрямом розвитку нанотехнологій у гірничій справі. Найбільш ефективними для вилучення золота з гідромінеральної сировини є сірковмісні та модифіковані краун-етери, які забезпечують високу селективність і екологічну безпечність процесів.

1. Показано, що супрамолекулярні підходи є перспективною основою для створення нових технологій вилучення золота з гідромінеральної сировини, зокрема з низькоконцентрованих природних і техногенних розчинів. Використання макроциклічних рецепторів дозволяє перейти від масових хімічних реагентів до молекулярно керованих процесів селективної екстракції.
2. Встановлено, що ефективність зв'язування золота краун-етерами визначається поєднанням розміру макроциклічної порожнини, природи донорних атомів та гідрофобності зовнішньої оболонки молекули. Ці чинники впливають як на термодинамічну стійкість комплексів, так і на здатність екстрагованих частинок переходити в органічну фазу.
3. Обґрунтовано, що класичні кисневмісні краун-етери доцільно розглядати як допоміжні рецептори, які беруть участь у формуванні йонних асоціатів із комплексами золота, але не забезпечують високої селективності через невідповідність «жорстких» донорів O «м'якій» природі катіона Au.
4. Встановлено, що тіакраун-етери є найбільш перспективними для вилучення Au(I) з хлоридних розчинів завдяки прямій координації Au–S відповідно до принципу HSAB. Такі макроцикли демонструють підвищену вибірковість до золота порівняно з більшістю супутніх перехідних металів.
5. Показано, що азокраун-етери можуть ефективно стабілізувати комплекси Au(III) за рахунок донорно-акцепторної взаємодії атомів азоту з металом, що робить їх перспективними для окисних хлоридних систем гідрометалургійної переробки.
6. Встановлено, що ароматичні похідні краун-етерів (зокрема dibenzo-структури) сприяють екстракції молекулярних і слабо заряджених форм золота завдяки гідрофобним та  $\pi$ -взаємодіям, що підсилюють перенесення комплексів у органічну фазу.
7. Таким чином, вибір краун-етеру повинен визначатися формою перебування золота в розчині: тіакрауни — для йонних Au(I) комплексів, азокрауни — для Au(III), ароматичні похідні — для молекулярних форм. Такий диференційований підхід дозволяє підвищити селективність процесів і зменшити співекстракцію супутніх металів.
8. Запропоновані підходи створюють наукове підґрунтя для розроблення екологічно безпечних, ресурсоефективних та масштабованих геотехнологій вилучення золота з

---

природних і техногенних вод, що відповідає сучасним тенденціям розвитку нанотехнологій у гірництві.

### Література

1. Лен Ж.-М. **Супрамолекулярна хімія: концепції та перспективи**. – Вайнхайм : VCH, 1995. – 441 с.
2. Pedersen C. J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts // *Journal of the American Chemical Society*. – 1967. – Т. 89, № 26. – С. 7017–7036.
3. Izatt R. M., Bradshaw J. S. **Crown ethers and their complexes**. – New York : Wiley, 1981. – 412 p.
4. Habashi F. **Gold metallurgy**. – Montreal : Métallurgie Extractive Québec, 1999. – 355 p.
5. **Nanotechnologies in Mining: Metal Recovery from Hydromineral Raw Materials by Supramolecular Chemistry Methods**. – Харків : HTУ «ХПІ», 2018. – 112 с.
6. Pedersen C. J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts // *Journal of the American Chemical Society*. 1967. Vol. 89, No. 26. P. 7017–7036.
7. Lehn J.-M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*. Weinheim : VCH, 1995. 271 p.
8. Gokel G. W., Leevy W. M., Weber M. E. Crown ethers: sensors for ions and molecular scaffolds for materials and biological models // *Chemical Reviews*. 2004. Vol. 104, No. 5. P. 2723–2750.
9. Steed J. W., Atwood J. L. *Supramolecular Chemistry*. 2nd ed. Chichester : Wiley, 2009. 990 p.
10. Izatt R. M., Bradshaw J. S., Nielsen S. A. Thermodynamic and kinetic data for cation–macrocycle interaction // *Chemical Reviews*. 1985. Vol. 85, No. 4. P. 271–339.
11. Hancock R. D. The pyridine nitrogen donor atom: its coordination chemistry and role in metal ion recognition // *Coordination Chemistry Reviews*. 1992. Vol. 123. P. 61–95.
12. Marsden J., House I. *The Chemistry of Gold Extraction*. 2nd ed. Littleton : SME, 2006. 651 p.
13. Greenwood N. N., Earnshaw A. *Chemistry of the Elements*. 2nd ed. Oxford : Butterworth-Heinemann, 1997. 1341 p.
14. Pearson R. G. Hard and soft acids and bases // *Journal of the American Chemical Society*. 1963. Vol. 85, No. 22. P. 3533–3539.
15. Vicens J., Böhmer V. *Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds*. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 1991. 410 p.
16. Сярко В. Г., Білецький В. С. Нанотехнології в гірництві: вилучення металів з гідромінеральної сировини методами супрамолекулярної хімії // *Геотехнології*. 2020. № 3. С. 26–30.

### SUPRAMOLECULAR EXTRACTION OF GOLD FROM HYDROMINERAL RAW MATERIALS USING CROWN ETHERS

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

**Abstract.** The paper substantiates the application of crown ethers as supramolecular reagents for selective gold recovery from hydromineral raw materials. Nanotechnological approaches to the enrichment of ionic, molecular and ultradispersed gold forms from natural and technogenic aqueous systems are considered. The hydromineral resource base of gold, current advances in supramolecular chemistry and mechanisms of gold complexation with macrocyclic ligands are analyzed. Oxygen-, sulfur- and nitrogen-containing crown ethers are shown to be selectively applicable for different gold species. Modified crown ethers are substantiated as promising reagents for environmentally safe mining nanotechnologies.

**Keywords:** gold, hydromineral raw materials, supramolecular chemistry, crown ethers, nanotechnologies.



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](https://orcid.org/0000-0003-2936-9680), ORCID-0000-0003-2936-9680

## ІСТОРІЯ РОЗВИТКУ МЕТОДІВ ПОШУКУ НАФТИ І ГАЗУ

UDC 622.323

### HISTORY OF OIL AND GAS PRODUCTION IN UKRAINE

**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-0009 0009 5961 7164

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

#### ABSTRACT

**Actuality of problem.** The article is devoted to the history of the development of methods for searching for oil and gas. Oil and natural gas are important raw materials for the chemical industry and the fuel and energy complex.

**The purpose of article.** Tracing and introducing into scientific circulation the main events, facts, technical and technological solutions that determined the development of oil exploration methods in Ukraine in the 18th–20th centuries.

**Methods and apparatus.** Literature review, use of archival materials, description of techniques and technologies for oil and natural gas exploration.

**Results.** A sequence of events was traced, showing the technological and technical development of oil and gas exploration methods.

**Scientific value of development.** Introduction into scientific circulation of the main events, facts, technical and technological solutions of oil and gas exploration methods.

**Practical meaning.** Deposits with significant projected reserves of crude oil, natural gas, and gas condensate have been discovered in Ukraine. These reserves allow Ukraine to meet its own needs in the fuel and energy sector and the chemical industry, as well as export hydrocarbon products to European customers.

**Keywords:** oil and gas exploration, oil and gas geology, science of geology, history of geology, stages of development of geology.

## ВСТУП

Протягом тривалого часу природні виходи нафти і газу повністю задовольняли потреби людства. Однак розвиток господарської діяльності людини вимагав усе більше джерел енергії. Прагнучи збільшити кількість споживаної нафти, люди стали рити колодязі в місцях поверхневих нафтопроявів, а потім бурити свердловини. Спочатку їх закладали там, де нафта виходила на поверхню землі. Але кількість таких місць обмежена.

Наприкінці дев'ятнадцятого століття був розроблений новий, перспективний спосіб пошуку. Буріння стали вести на прямій, що з'єднує дві свердловини, які дають нафту.

У нових районах пошук родовищ нафти і газу вівся практично наосліп. Цікаві спогади про закладення свердловини залишив англійський геолог К. Крег: *„Для вибору місця з'їхалися завідувачі бурінням і керуючі промислами та спільно визначили ту площу, в межах якої повинна бути закладена свердловина. Однак із звичайною в таких випадках обережністю ніхто не наважувався вказати ту точку, де слід було починати буріння. Тоді один з присутніх, що відрізнявся великою сміливістю, сказав, указуючи на ворону, що кружляла над ними: „Панове, якщо вам все одно, давайте почнемо бурити там, де сяде ворона...” Пропозицію було прийнято. Свердловина виявилася незвичайно вдалою. Але якби ворона пролетіла на сотню ярдів далі на схід, то зустріти нафту не було б ніякої надії...”*

У праці Георгіуса Агріколи *„De Re Metallica”* (1556 р.), де узагальнено середньовічний досвід розвідувальних робіт при пошуках рудних покладів, чи не найбільшого авторитету і водночас навіть слави надприродної сили у гірничому мистецтві зажила „рудопошукова лоза” або „чародійна лоза” (мал. 1). Про неї згадують ряд давніх авторів. Водночас, одні стверджують, що цей метод приносить їм найбільшу користь в знаходженні руд, інші це заперечують. Для пошуку різних металів користувалися різними рудопошуковими лозами, а саме: горіховими для срібних руд, ясеневими для мідних, сосновими для свинцевих і особливо для олов'яних і, нарешті, залізними прутиками для знаходження золота. Спосіб користування такими лозами доволі простий: *„беруть рогатку з лози за її ріжки, стискаючи руки в кулаки; при цьому, однак, вважається обов'язковим, щоб стислі в кулак пальці були звернені до неба і щоб лоза тим кінцем, до якого сходяться обидві ріжки, була піднята догори. Потім шукачі руд з цими прутиками пускаються бродити по гірських місцях. Як вони запевняють, лише тільки вони наступлять на жилу, їх лоза повертається донизу, вказуючи їм на родовище, а лише тільки вони відійдуть від місця цієї жили, вона знову стає в їх руках нерухомою”.*

У праці *„De Re Metallica”* сформульовано п'ять умов необхідних для того, щоб лоза виконувала своє призначення: *„перша з них – це величина прутика, бо сила руд не в змозі повернути дуже велику палицю;*

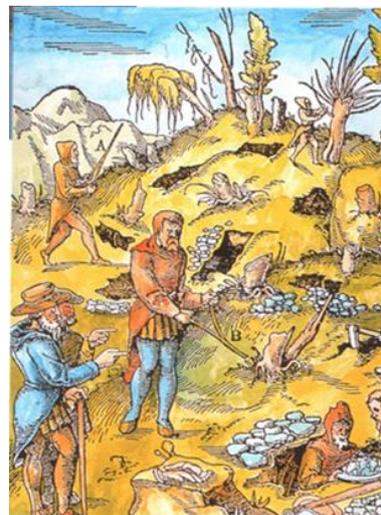


Рисунок 1 – Лозохідство

*друга – форма лози, бо якщо вона не виллоподібна, то сила, мовляв, не може повернути її; третя – сила руд, що мають властивість цього притягнення; четверта – правильне поводження з лозою; і, нарешті, п'ята – відсутність у лозошукачів яких-небудь прихованих властивостей, що заважають впливу руд на неї”.*

---

Водночас, лозоходство не було беззастережно прийнятим методом пошуку руд у давнину і залишається до сьогодні предметом суперечок. Сучасна наука дає лише непрямі пояснення біофізичного методу пошуків, проте тривале і широке застосування цього методу свідчить про помітний ефект застосування „рудопошукової лози”. Основний інструмент лозоходства – „чародійна лоза” („чарівна паличка” або „чарівничий жезл”) фігурує в дуже давніх оповідях. Так, у Другій книзі Мойсея описані чародійства єгипетських волхвів, що обертали жезли в змії: „І кинув кожен із них своє жезло, і стали жезла гадюками; та пожерло жезло Аронове їх жезла”. Коли народ Ізраїлю став сваритися у безводній пустелі, Господь наказав Мойсею взяти свою палицю та йти до скелі в Горобі: „...і вдариш ти по скелі, і рине з неї вода, щоб напились люде”.

У „Одісеї” Гомера спостерігаємо, як богиня мудрості Мінерва несподівано перетворює чарівним жезлом старого Одиссея в юнака, а потім знову в старця, а чаклунка Цирцея подібним же чином перетворює товаришів Одиссея у звірів і повертає їм знову людську подобу; так само і Меркурій своїм берлом наводить сон на не сплячих і пробуджує тих, хто спить. Таким чином, чарівна паличка (жезл), можливо, була застосована для пошуку руд як запозичення з таємничих практик ворожіння і чаклунства (таким же містичним вважався для багатьох і пошук руд).

Висновок самого Г. Агріколи стосовно „рудопошукової лози” однозначно скептичний: „справжній гірник, в якому ми хочемо бачити ґрунтовну і серйозну людину, не стане користуватися чарівною паличкою, бо хоч трохи досвідчена в природі речей і розсудлива людина розуміє, що „рогатка” їй у цій справі ніякої користі не принесе, але що вона має у своєму розпорядженні, як я вже указав вище, природні ознаки руд, якими вона і повинна керуватися”.

Автори не мають достовірної інформації про випадки використання „лози” для пошуків родовищ нафти і природного газу, але, очевидно, що цей достатньо відомий метод використовувався у дев’ятнадцятому столітті для визначення місця закладення свердловин. На цю думку наводить такий факт, що навіть у наш час при визначенні місця копання колодязя або буріння свердловини на воду у сільській місцевості люди іноді застосовують метод „лозоходства”.

Зростаюча потреба в нафті у XIX столітті призвела до бурхливого розвитку знань про земні надра і процеси, що відбувалися в них протягом мільйонів років. Шлях, який пройшла геологія за останні сто років, за своїми масштабами і інноваційними досягненнями можна порівняти з досягненнями в космічній галузі. Розвиток геології дозволив успішно виявляти найбільш перспективні райони пошуків нафти і визначати геологічні структури, в яких можливе утворення нафтових родовищ.

Після виникнення уявлень про зв’язок нафтових скупчень з антиклінальними перегинами пластів, промисловики стали залучати до пошукових робіт і закладання свердловин геологів. Для виявлення форми склепіння антикліналі складала геологічну карту.

З 20-их років XX ст. розвиток геології вже оснований на структурній (антиклінальній) теорії нафтогазоагромадження і характеризується вивченням структурних форм перегинів пластів з метою виділення площ, сприятливих для буріння на нафту. В 30-их роках XX ст. глибини свердловин виростили до 2000 м. Геологічне картування ведеться інструментально із застосуванням мілкового картувального буріння, в тому числі колонкового. Починають застосовуватись геофізичні методи досліджень.

Наш час, XXI століття, характеризується комплексними геолого-геофізичними і геохімічними дослідженнями значних територій з детальним вивченням окремих площ. Залучаються новітні наукові досягнення для прогнозу перспектив нафтогазоносності регіонів і локальних структур. Освоюються нові напрямки нафтогазопошукових робіт (неструктурні пастки, рифогенні тіла, глибокостанурені горизонти, акваторії морів, кора вивітрювання фундаменту тощо). Розробляються нові методичні прийоми пошуків та розвідки родовищ

---

нафти і газу. Використовується сучасна техніка і технологія буріння та дослідження свердловин.

## ВИКЛАД ОСНОВНОГО МАТЕРІАЛУ

**Історія розвитку геологічної науки.** Сьогодні геологи в усьому світі зайняті пошуками родовищ корисних копалин, в тому числі нафти і газу. Для того, щоб успішно виявити поклади корисних копалин в надрах, необхідно знати детальну будову земної кори та максимально точно визначати умови, сприятливі для утворення таких покладів.

Геологія як наука виникла наприкінці XVIII століття.

В історії її розвитку виділяють кілька етапів. Перший етап охоплює античний період (два – три тисячоліття до н. е.), другий – I – XIV ст., третій – XV – XVII ст., четвертий – XVIII – першу половину XIX ст., п'ятий – від другої половини XIX ст. до наших днів.

**Перші два етапи** часто об'єднують в один – *донауковий*, який характеризується поступовим нагромадженням спостережень і фактів, першими спробами їх аналізу й узагальнень.

Так, Арістотель вважав, що Земля має форму кулі, що море і суходол не завжди лишаються такими, що з часом море стає суходолом, а суходол покривається морем. Він висловив думку, що більшість руд і мінералів виникає внаслідок просочення з глибин Землі різних газів. Піфагор вважав, що поверхня Землі з часом змінюється, що море насувається на суходіл, а суходіл перетворюється на морське дно. Страбон висловлював думку, що Земля зазнає вертикальних рухів то піднімаючись, то опускаючись, внаслідок чого утворюються острови.

За кілька сотень років до нашої доби в Китаї вивчили і описали деякі мінерали і дали їм назву. У першому столітті н. е. Пліній Старший написав 36-томну працю «Природнича історія», в якій підведено підсумок геологічних знань на початок нашої ери. Таким чином, до початку нашої ери було зібрано і частково узагальнено чимало геологічного матеріалу, висловлено багато цікавих думок. Але протягом наступних майже 15-ти століть (з I ст. до XV ст.), в часи утвердження **новопосталої християнської цивілізації**, її боротьби проти еретиків, відступників, схизматиків і язичників, розвиток геології був загальмований, а добуті раніше наукові відомості забуто та, очевидно, чимало втрачено в згарищах тогочасної інквізиції.

**Третій етап** у розвитку геології починається в епоху Відродження. Він пов'язаний з діяльністю видатних учених цієї епохи Леонардо да Вінчі (1452 – 1529 рр.), Георга Аґріколи (1494 – 1555 рр.). Леонардо да Вінчі, під час будівництва іригаційних споруд в Італії, дійшов висновку, що ділянки суходолу, на яких велось будівництво, раніше були морським дном, через наявність в гірських породах решток морських організмів, тобто, що на поверхні Землі відбуваються зміни. Аґрікола, працюючи у Чехії і Саксонії, написав перші посібники з мінералогії, гірничої справи і металургії. Велике значення для розвитку геології мали праці з астрономії М. Коперника (1473 – 1543 рр.), який уперше довів, що планети, у тому числі і Земля, обертаються навколо Сонця.

У XVII ст. данський вчений Н. Стено (1638 – 1686 рр.) заклав підвалини стратиграфії (науки про нашарування гірських порід) і тектоніки. Він вважав, що всі осадові породи відкладалися горизонтальними шарами на широких площах. Те, що тепер вони залягають похило є наслідком пізніших змін, бо всі підняття і гори не є сталими. Німецький математик, фізик, філософ Г. В. Лейбніц (1646 – 1716 рр.) першим висловив думку, що кристалічні (магматичні) гірські породи утворилися з розплавленої гарячої маси, з якої колись складалась Земля, яка згодом застигла.

На початок **четвертого етапу** припадає зростання попиту на різні корисні копалини, та, відповідно, розвитку гірничої справи і нагромадження нових наукових відомостей про будову земної кори. Він охоплює XVIII – першу половину XIX ст. і характеризується

становленням геології як науки. Цей етап пов'язаний з діяльністю видатних учених А. Вернера (1750 – 1817 рр.), Д. Геттона (1726 – 1797 рр.), В. Сміта (1769 – 1839 рр.), Ч. Лайєля (1797 – 1875 рр.) та ін. А. Вернер – професор Фрейберзької академії в Саксонії був одним з основоположників сучасної мінералогії. Він очолював школу так званих “нептуністів” в тодішній теоретичній геології, стверджуючи, що основним геологічним чинником у перетворенні Землі є вода. З океану, який раніше покривав Землю, відклалися всі гірські породи, включаючи граніти, гнейси, кристалічні сланці, базальти тощо. Вулканічні явища він вважав наслідком підземних пожеж.

Засновник школи “плутоністів” шотландський вчений Д. Геттон вважав, що головними чинниками у геологічних процесах є підземні стихії (внутрішня теплота Землі, вогонь) і не підтримував думку про осадове походження магматичних порід (гранітів, базальтів і т.п.). Перемогу в суперечках “нептуністів” і “плутоністів”, які тривали декілька десятиріч, одержали “плутоністи”.

Велике значення у розвитку геології на цьому етапі мала розробка англійським вченим В. Смітом *палеонтологічного методу* визначення відносного віку гірських порід. Згідно з цим методом, відносний вік гірських порід визначають за рештками відмерлих організмів, оскільки кожному комплексу осадових порід відповідають організми, що існували на той час. У першій половині ХІХ ст. відбулось зародження палеонтології та історичної геології як самостійних наук. Також у цей час почали систематично вивчати рештки вимерлих організмів осадових порід з метою складання єдиної для планети Земля геохронологічної шкали та розчленування осадових товщ.

У 1830 – 1833 роках з'явилась наукова праця англійського вченого Ч. Лайєля “Основи геології” з обґрунтуванням *методу актуалізму*, в основу якого було покладено розуміння про те, що як у минулому так і в наш час відбувалися аналогічні геологічні процеси. Тому, порівнюючи давні осади порід з сучасними, можна визначити умови їх виникнення і відтворити давню історію Землі.

У 1838 році швейцарським геологом А. Греслі (1814 – 1865 рр.) було введено термін “фація” для розуміння фізико-географічних умов, які впливають на особливості гірських порід.

У 1869 році російський дослідник М. О. Головкінський сформулював закономірності розподілу фацій у просторі і часі, закон кореляції фацій, основні принципи осадкоутворення та встановив залежність формування рельєфу і річкових терас від вертикальних рухів земної кори. Дослідженнями вченого був започаткований новий етап у розвитку історичної геології. Завданням цієї науки поряд з вивченням геохронології і стратиграфії порід стала реконструкція фізико-географічних умов.

Розвиток палеогеографічних досліджень продовжив російський геолог і палеонтолог М. І. Андрусов (1861 – 1924 рр.). Він застосував палеоген-графічний аналіз і вивчення фацій для детальної розробки стратиграфії неогену для південної частини території Росії і України, а також розробив стратиграфічну схему неогенових морських відкладів.

На **п'ятому етапі** великий внесок у розвиток геології зробили вчені Дж. Холл (1811 – 1898 рр.), Д. Дена (1813 – 1895 рр.), О. П. Карпінський (1847 – 1936 рр.), О. П. Павлов (1854 – 1929 рр.), В. О. Обручев (1863 – 1956 рр.), В. І. Вернадський (1863 – 1945 рр.), О. Є. Ферсман (1883 – 1945 рр.), С. С. Смирнов (1895 – 1947 рр.), М. С. Шатський (1895 – 1960 рр.) та ін. У цей час виникло й одержало розвиток *вчення про геосинклінали і платформи*, яке мало велике значення для подальшого розвитку геології. На основі цього та інших досягнень у геології було остаточно сформульовано геологію як науку. З геології виділилось декілька самостійних наук (історична геологія, тектоніка, регіональна геологія тощо), вдосконалились старі і виникли нові методи досліджень – геохімічні, геофізичні, дистанційні і т. п.

---

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ / REFERENCES

1. Газогідрати в Україні [Електронний ресурс]. – Режим доступу : URL : <http://shalegas.in.ua/gazogidraty-v-ukrayini/>
2. Діак І.В., Осінчук З.П. Газова промисловість України на зламі століть: наукове видання. – Івано-Франківськ: Лілея-НВ, 2000. – 236.
3. Діак І.В., Осінчук З.П., Савків Б.П.: Газова галузь України. Становлення, досягнення, особистості. – К.: Світ успіху, 2009. – 320 с.
4. Історія освоєння мінеральних ресурсів Сполучених Штатів Америки [Електронний ресурс]. – Режим доступу : URL <http://www.wikiwand.com/uk/>
5. История развития нефтяной промышленности [Електронний ресурс]. – Режим доступу : URL [http://www.azerbaijan.az/portal/Economy/OilStrategy/oilStrategy\\_02\\_r.html](http://www.azerbaijan.az/portal/Economy/OilStrategy/oilStrategy_02_r.html)
6. Кузнецов Ф.А., Истомина В.А., Родионова Т.В. Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований // Российский химический журнал, 2003. – т. 48. – №3. – с. 5 – 18.
7. Мала гірнича енциклопедія: в 3 т. / укл. В.С. Білецький. – Донецьк: Донбас, 2004. – ISBN 966-7804-14-3.
8. Плачков І.В. Енергетика: історія, сучасність і майбутнє К., 2012 – 2013. – в 5-ти книгах [Електронний ресурс]. – Режим доступу : URL : <http://energetika.in.ua/ua/books/book-1/part-2/section-8/8-1>
9. Становлення нафтопромислової промисловості Прикарпаття // Музей нафтопромислів Галичини [Електронний ресурс]. – Режим доступу : URL : <http://oilmuseum.org.ua>
10. Шнюков Е.Ф. Газогидраты метана в Черном море // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2005. – №2. – С. 41 – 52.

## ABSTRACT (IN UKRAINIAN)

**Актуальність проблеми.** Стаття присвячена історії розвитку методів пошуку нафти і газу. Нафта і природний газ є важливою сировиною для хімічної галузі та паливно-енергетичного комплексу.

**Мета.** Простеження і введення у науковий обіг основних подій, фактів, технічних та технологічних рішень, які визначили розвиток методів пошуку нафти і на теренах України у XVIII–XX ст.

**Методи і апаратура.** Літературний огляд, залучення архівних матеріалів, опис техніки і технології пошуків нафти і природного газу.

**Результати.** Простежено послідовність подій, які розкривають технологічний та технічний розвиток методів пошуку нафти і природного газу.

**Наукова цінність розробки.** Введення у науковий обіг основних подій, фактів, технічних та технологічних рішень методів пошуку нафти і газу.

**Практичне значення.** В Україні виявлені родовища зі значними прогнозними ресурсами нафти, природного газу та газоконденсату. Їх запаси дають можливість Україні забезпечувати власні потреби паливно-енергетичного комплексу і хімічної промисловості та експортувати вуглеводневу продукцію європейським споживачам.

**Ключові слова:** пошуки нафти і газу, геологія нафти і газу, наука геологія, історія розвитку геології, етапи розвитку геології.

---

## ABSTRACT (IN POLAND)

**Pilność problemu.** Artykuł poświęcony jest historii rozwoju metod poszukiwania ropy naftowej i gazu ziemnego. Ropa naftowa i gaz ziemny są ważnymi surowcami dla przemysłu chemicznego oraz kompleksu paliwowo-energetycznego.

**Bramka.** Prześledzenie i wprowadzenie do obiegu naukowego najważniejszych wydarzeń, faktów, rozwiązań technicznych i technologicznych, które zadecydowały o rozwoju metod poszukiwania ropy naftowej na Ukrainie w XVIII–XX wieku.

**Metody i sprzęt.** Przegląd literatury, wykorzystanie materiałów archiwalnych, opis technik i technologii poszukiwań ropy naftowej i gazu ziemnego.

**Wyniki.** Prześledzono ciąg zdarzeń ukazujący rozwój technologiczny i techniczny metod poszukiwania ropy naftowej i gazu ziemnego.

**Wartość naukowa opracowania.** Wprowadzenie do obiegu naukowego najważniejszych wydarzeń, faktów, rozwiązań technicznych i technologicznych w zakresie metod poszukiwania ropy naftowej i gazu.

**Znaczenie praktyczne.** Na Ukrainie odkryto złoża o znaczących prognozowanych zasobach ropy naftowej, gazu ziemnego i kondensatu gazowego. Ich zasoby pozwalają Ukrainie na zaspokojenie własnych potrzeb w kompleksie paliwowo-energetycznym i przemyśle chemicznym, a także na eksport produktów węglowodorowych do europejskich odbiorców.

**Słowa kluczowe:** poszukiwania ropy naftowej i gazu, geologia ropy naftowej i gazu, nauka o geologii, historia geologii, etapy rozwoju geologii.

## 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](https://)



УДК 669.295:621.762

**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](mailto:mineraltech.azov@gmail.com)

**Володимир Білецький,**

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

**Костянтин Шпильовий,**

інж., ТОВ «Азов-Мінералтехніка», Україна E-mail: [mineraltech.azov@gmail.com](mailto:mineraltech.azov@gmail.com)

## СТАНОВЛЕННЯ ВІТЧИЗНЯНОГО ВИРОБНИЦТВА ВАНАДІЮ І ЙОГО СПЛАВІВ

З розвитком технологій в різних галузях господарської діяльності зростають вимоги до якості продукції, виробленої зі сталі. Ці вимоги здатні задовольнити лише леговані сталі, потрібні властивості яких формуються цілеспрямованим введенням до їх складу модифікуючих елементів [1]. Найбільш поширеними елементами, що використовуються для поліпшення фізичних, хімічних та механічних властивостей сталей є: хром, марганець, нікель, кремній, вольфрам, молібден, ванадій, титан, мідь, кобальт, алюміній, бор, ніобій, цирконій [2, 3].

Особливий інтерес викликає *ванадій*. Цей метал є незамінним легуючим елементом з практично необмеженою сферою застосування в сталях і сплавах найрізноманітнішого призначення [4]. Рівень механічних і інших властивостей, які відповідають ванадієвим сталям – особливу в'язкість і міцність, – за відсутності ванадію може бути збережений лише при комбінуванні добавок з числа таких металів, як ніобій, молібден, марганець, титан і вольфрам [5]. Завдяки здатності ванадію надавати сплавам підвищеної міцності, зносостійкості та жаротривкості, цей стратегічний метал має ключове значення як для чорної, так і кольорової металургії, авіакосмічної техніки, енергетичного машинобудування та хімічної промисловості.

Найбільші обсяги ванадію перетворюють на ферованадій – сплав заліза з 35–80 % ванадію, – який, як і його заміники (карван, сольван, ферован і нітрован) – використовуються в чорній металургії для легування сталей [6, 7]. Навіть незначне його додавання надає сплавам підвищеної твердості, міцності, пружності, зносостійкості, більшого спротиву розриву, водночас зменшуючи масу конструкцій без втрати надійності. Завдяки цим властивостям ванадій став незамінним у виробництві сталі для будівництва мостів, трубопроводів високого тиску, залізничних рейок [8-10]. Сталі, леговані ванадієм (до 1–5 %), йдуть для виготовлення швидкохідних інструментів (разом з Cr, W і Mo). Легований ванадієм чавун (0,1–0,35 % V) широко застосовується в машинобудуванні для виготовлення тих частин механізмів, що працюють з підвищеною напругою.

Для виробництва жаротривких і термоелектродних сплавів, та сплавів для зварювання різномірних металів ванадій застосовується в якості основи [11].

В кольоровій металургії цей метал використовують для створення титан-ванадієвих сплавів (з вмістом ванадію до 17 %), що поєднують легкість із високою міцністю та стійкістю до корозії. Сплави титан–ванадій, алюміній–ванадій застосовуються для виробництва деталей реактивних літаків і космічної техніки: авіаційних турбін, компресорів, елементів реактивних двигунів і таке інше [5; 12].

Мідно-ванадієві сплави цінуються за поєднання механічної міцності та електропровідності, що робить їх незамінними для електротехнічної промисловості [8, 13, 14]. В енергомашинобудуванні Cr-Mo-V сталі (іноді леговані Nb, Ce, Zr, Y, Hf) завдяки своїй жаротривкості застосовуються в конструкціях деталей паротурбінних установок великої потужності, газових турбін високого і низького тиску.

Ванадій і його сплави є перспективним матеріалом для ядерної енергетики. Це досить ефективний конструкційний елемент атомних реакторів на швидких нейтронах, які охолоджуються рідкими металевими теплоносіями. Сплави на основі ванадію (85 % V – 15 % Cr, 85 % V – 15 % титан + хром) можуть виявитися перспективними при створенні реакторів термоядерного синтезу [9, 11]. В США давно ведуться роботи зі створення нового типу реакторів, в яких основним конструкційним матеріалом є «низькоактиваційний» сплав V – 4 % Ti, 4 % Cr,  $\leq 0,05$  % Si [15, 16].

Ванадій і його сполуки широко використовуються також у виробництві ванадієвих акумуляторів [13]. З розвитком енергетики нового покоління зростає інтерес до ванадієвих редокс-акумуляторів, які дозволяють ефективно зберігати електроенергію, отриману з відновлюваних джерел [12].

Важливе місце ванадій займає й у хімічній промисловості, де його сполуки виконують роль каталізаторів (пентаоксид ванадію  $V_2O_5$  – каталізатор окиснення діоксиду сірки у виробництві сірчаної кислоти), у синтезі анілінових барвників, каучуку, та в процесах крекінгу нафти [17]. Сполуки ванадію використовують також у лакофарбовій промисловості, медицині тощо.

Металевий ванадій і його сплави з легкими і кольоровими металами широко використовуються у хімічному машинобудуванні як конструкційний матеріал [8, 13]. Необхідно зауважити, що властивості сплавів багато в чому залежать від чистоти вихідних матеріалів, у тому числі металевого ванадію [18].

Карбід ванадію VC використовують для покриття металевих поверхонь при плазмовому напilenні [8, 19].

Крім того, сполуки ванадію застосовують у виробництві спеціальних сортів скла, кераміки та в оптико-електронних приладах, де важливими є його магнітні та електропровідні властивості. Високочистий металевий ванадій використовується для нанесення покриття на його основі, якому притаманні унікальні магнітні, електронні, механічні і оптичні властивості [10].

Використовують ванадій і у виробництві електронних приладів. Однією з галузей використання ванадію є виробництво дигерманату ванадію – матеріалу для виготовлення резисторів, – якому притаманна високостабільна питома електропровідність в умовах зміни температури середовища. Для його виготовлення проводять спікання дуже чистих порошків ванадію і германію [12, с. 6].

Деяким сполукам ванадію притаманна надпровідність при відносно високих температурах (130 K) [20].

Таким чином, використання ванадію охоплює як традиційні галузі промисловості, так і новітні технологічні напрями, забезпечуючи цьому металу стратегічну цінність у світовій економіці.

Та все ж основна частка у світовому споживанні ванадію припадає на виробництво конструкційних, неіржавіючих та спеціальних сталей. Чорна металургія споживає близько 90 % ванадію як легуючої добавки до сталі та чавуну [14].

Виробництво ванадієвої продукції здійснюється в 20 країнах світу, при цьому обсяги виробництва перевищили сьогодні 80 тис. т (в перерахунку на  $V_2O_5$ ) [21].

На долю пентаоксиду ванадію припадає 70 % світового виробництва ванадію [13, 22].

Більша частина ванадію (приблизно 83 %) використовується у вигляді ферованадію і ванадієвого сплаву (83-86 % V, 10-13 % C, 1-3 % Fe). Більше 3 % ванадію застосовується в промисловості у вигляді оксиду ванадію, 3 % – у вигляді метаванадату амонію  $NH_4VO_3$ .

Основні виробники ванадію і його сполук – це Китай, ПАР, США, Фінляндія та країни Південної Америки: Бразилія, Чилі [14]. У 2023 році Китай продовжував залишатися провідним світовим виробником ванадію, виробляючи більшу частину свого ванадію з ванадієвої залізної руди, що переробляється для виробництва сталі. За оцінками USGS Китай у 2023 і 2024 рр. Китай виробляв близько **≈70 000 т ванадію ( $V_2O_5$ -еквів.) щорічно**. У 2024 р. за іншими оцінками, загалом у Китаї могло бути вироблено **≈164 800 т  $V_2O_5$ -екв.**, якщо врахувати всі форми видобутку (у тому числі вторинні ресурси).<sup>1</sup>

Станом на 2023 р. світові ресурси ванадію перевищують 63 мільйони тонн. Ванадій зустрічається в родовищах фосфатної породи, титанового магнетиту, уранового пісковика та алевриту, в яких він становить менше 2% вміщувальної породи. Значні кількості також присутні в бокситах та вуглецевих матеріалах, таких як вугілля, сира нафта, горючі сланці та бітумінозні піски. По країнах (тис. метричних тонн): Сполучені Штати— 45, Австралія 8 500, Бразилія 120, Китай 4 400, Росія 5 000, Південна Африка 750<sup>2</sup>.

Ванадій міститься в багатьох мінералах. Відомо близько 80 мінералів – природних ванадатів, – більшість з яких екзогенного походження [21]. Найважливіше значення для промислового виробництва мають *роскоеліт*, *патроніт*, *ванадиніт*, *карнотит*. Роскоеліт  $KV_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$  – ванадіймісний мусковіт (32,4 %  $V_2O_3$ ). Руда – це пісковик, зцементований роскоелітом. Вміст  $V_2O_3$  у рудах досягає 3-5 %. Родовища відомі у Західній Австралії, США і Казахстані. Вміст  $V_2O_3$  у незбагаченій руді 0,06-0,10 %.

*Патроніт*  $V_2S_5 \cdot xS$  – дуже рідкісний мінерал. Єдине родовище відоме у Перуанських Андах. Містить 19-25 %  $V_2O_5$ .

*Ванадиніт*  $Pb_5(VO_4)_3Cl$ . Зустрічається у зоні окиснення свинцево-цинкових сульфідних родовищ. Містить 19,4 %  $V_2O_5$ . Найбільші родовища знаходяться у Південно-Західній Африці.

*Карнотит*  $K_2(UO_2)_2\{VO_4\}_2 \cdot 3H_2O$  містить 19,8 %  $V_2O_5$ . Розповсюджений у зоні вивітрювання осадових порід, головним чином пісковиків, збагачених органічними залишками. Відомі родовища знаходяться у США. В руді міститься 1,5-2,0 %  $V_2O_5$ , 0,2-0,4 %  $U_3O_8$ .

Масовий вміст ванадію у земній корі (0,02 %) перевищує вміст міді, цинку або свинцю [21]. Розмір атому ванадію близький до атомів заліза і титану, тому зазвичай він є абсолютно розсіяним у різних мінералах і гірських породах магматичного і осадового походження. Зустрічається у складі залізних, титаномангнетитових і фосфоритових руд. Окремі промислові родовища зустрічаються рідко.

Так, в магнетитах і титаномангнетитових рудах ванадій ізоморфно заміщує залізо (радіуси йонів  $V^{3+}$  і  $Fe^{3+}$  відповідно 0,065 і 0,067 нм). Вміст ванадію (в перерахунку на  $V_2O_5$ ) в титаномангнетитах різних родовищ коливається від 0,2 до 1,8 %, титану – від 10 до 20 %  $TiO_2$ . Найвищі концентрації ванадію притаманні деяким базальтам, але і там вона становить 230-290 г/тону [19].

<sup>1</sup> China's Vanadium Industry: Developments in Global Energy Transition

[https://www.linkedin.com/posts/zhenergy\\_vanadiumindustry-energystorage-sustainabledevelopment-activity-7360979895331549186-Ew\\_v/?utm\\_source=chatgpt.com](https://www.linkedin.com/posts/zhenergy_vanadiumindustry-energystorage-sustainabledevelopment-activity-7360979895331549186-Ew_v/?utm_source=chatgpt.com)

<sup>2</sup> U.S. Department of the Interior U.S. Geological Survey MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2024. 216 p. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2024/mcs2024.pdf>

Великі родовища титаномагнетитів знайдені у США, Фінляндії, КНР, Індії.

Нерідко ванадій містять боксити. На деяких глиноземних заводах здійснюється супутнє виробництво ванадієвих концентратів.

Проблема промислового виробництва ванадію вирішується, в основному, за рахунок ванадію в залізних рудах, при доменній плавці яких після магнітного збагачення отримують ванадієвий чавун, у який переходить від 80 до 85 % ванадію. До переробки залучаються також титаномагнетитові руди, вміст пентаоксиду ванадію в яких 0,1-0,2 % [13]. Відомі родовища таких руд ванадію в Африці, Австралії (Брокен-Гілл), Мексиці (Ламентос), Казахстані (Каратау) [23].



Світлина 1. Ванадиніт

Формування родовищ ванадію відбувається у різних геологічних обставинах, що визначають склад мінералів, концентрацію металу та промислову цінність покладів. За походженням виділяють п'ять основних генетичних груп: магматичні, родовища вивітрювання, розсіпні, осадові та метаморфогенні [21].

Магматичні родовища є основним джерелом ванадію у світі. Вони пов'язані з великими масивами ультраосновних і основних порід, які утворюються при повільному охолодженні магми і мають виразну зональну будову. Найчастіше це анортозитові та габроїдні комплекси, де ванадій концентрується у титаномагнетиті та магнетиті. Такі руди зазвичай мають невисокий вміст  $V_2O_5$  (0,1-0,3 %), але завдяки величезним запасам і можливості комплексної переробки вони є надзвичайно перспективними. Світовими аналогами є Бушвельдський комплекс у ПАР та Лак-Тіо в Канаді, а в Україні – апатит-ільменіт-титаномагнетитові родовища Житомирщини.

Родовища вивітрювання утворюються внаслідок окиснення поліметалічних руд, коли під дією атмосферних і ґрунтових вод відбувається розклад сульфідів та накопичення вторинних мінералів ванадію, таких як деклуазит, купродеклуазит та ванадиніт. Ці зони часто мають трубоподібну або лінзоподібну форму, обмежену верхньою частиною рудного тіла. Утворені таким чином руди можуть містити до 5-6 %  $V_2O_5$  але зазвичай мають обмежені запаси. Розсіпні родовища формуються під час руйнування магматичних або метаморфічних порід та перенесення важких мінералів водними потоками. У таких відкладах носіями ванадію є титаномагнетит, ільменіт та рутил. Великі прибережно-морські розсіпи, збагачені ванадійвмісним титаномагнетитом, відомі в Новій Зеландії, Австралії та Росії, а в Україні – у Малишівському родовищі та Іршанській групі розсіпів.

Осадові родовища виникають у басейнах накопичення фосфоритів, бокситів, вугілля, а також у нафтових і нафтобітумінозних товщах. Ванадій у таких умовах може концентруватися у мінералах фосфатного, глинистого або органічного походження, а також у формі латроніту в асфальтитах. Характерним прикладом є поклади фосфоритів Скелястих

гір у США, де ванадій видобувають як супутній компонент, та венесуельські високосірчані нафти, що містять до кількох відсотків  $V_2O_5$  у золі. В Україні осадові родовища ванадію представлені бурими залізняками Керченського півострова з підвищеним вмістом металу.

Метаморфогенні родовища утворюються під дією гідротермально-метасоматичних процесів у глибших горизонтах земної кори. Тут ванадій може супроводжувати уран, скандій, цирконій та рідкісні землі. Мінерали-концентратори (акміт, лужні амфіболи) збагачуються ванадієм у карбонатних метасоматитах. Яскравим прикладом в Україні є Жовторіченське уран-ванадій-скандієве родовище, де вміст  $V_2O_5$  досягає 0,21 %.

Велика кількість відомих покладів ванадієвмістних руд зосереджена в Китаї (9 млн. тонн), Росії (5 млн. тонн), ПАР (3,5 млн. тонн) та Австралії (2,1 млн. тонн). Загальні світові запаси ванадію оцінюються приблизно у 63 млн. тонн у перерахунку на  $V_2O_5$  [21]. Більше дев'яти десятих підтверджених запасів зосереджені у комплексних титаномагнетитових і магнетит-ільменітових рудах магматичного походження. Вони вирізняються стабільним вмістом металу, величезними запасами, що можуть сягати мільярдів тонн, а також можливістю комплексного вилучення не лише ванадію, але й заліза, титану, урану, золота, міді, платини та скандію.

Видобуток ванадієвих руд здійснюється переважно у Південній Африці, Китаї, Росії, Австралії та США [14]. ПАР є безумовним лідером як за масштабами видобутку, так і за обсягами експорту, забезпечуючи близько трьох чвертей світових поставок ванадієвої продукції. У Китаї основним джерелом є титаномагнетитові руди району Панчжихуа, а в Росії – родовища Уралу. Австралія розробляє родовище Віндімурра відкритим способом, тоді як у США ванадій добувають у відносно невеликих масштабах із уран-ванадієвих руд плато Колорадо та з ванадієносних фосфоритів району Сода-Спрінгс [19].

Окрему роль відіграють нетрадиційні джерела – ванадійвмісні нафти, нафтобітумінозні сланці, піски. Найбільше значення серед них мають нафтові родовища поясу Оріноко у Венесуелі, а також поклади в Ірані [19]. Країни Західної Європи ванадієву продукцію виробляють, в основному, з ванадійвмістних шлаків ПАР [12].

Характерною особливістю промислових ванадієвих руд є їх комплексність. Геологічне різноманіття родовищ – від великих магматичних масивів до осадових та метаморфогенних формацій – зумовлює широкий спектр підходів до видобутку та переробки ванадійвмісної сировини. Світовий досвід демонструє, що економічна ефективність розробки таких родовищ значно підвищується за умови комплексного вилучення супутніх компонентів, серед яких залізо, титан, скандій, рідкісні землі та уран [19].

У промислових концентраціях ванадій на території України виявлено в ільменітах апатит-ільменітових родовищ (корінних і кори вивітрювання), ільменітових розсипах та корінних уран-ванадій-скандієвих рудах, а також в бурих залізняках Керченської групи родовищ.

Основні ресурси ванадію пов'язані з титаномагнетитовими рудами комплексних апатит-титанових родовищ, що тяжіють до габроїдних порід Коростенського плутону [19, 21]. В рудах цих родовищ (Стремигородському, Торчинському, Федорівському та ін.) середній вміст  $V_2O_5$  складає 0,22-0,25%. Ванадієвмісними є ільменіти розсипних ільменітових та циркон-ільменітових родовищ. Зокрема, в концентратах розсипів Іршанської групи вміст  $V_2O_5$  складає 0,23-0,26%. Невеликі запаси ванадію з вмістом  $V_2O_5$  – 0,36 % виявлені на комплексному уран-ванадій-скандієвому Жовторіченському родовищі.

В Україні промисловий видобуток ванадію не ведеться, однак геологічна розвідка підтвердила наявність значного потенціалу для його освоєння. Метал може видобуватися як супутній компонент під час переробки комплексних апатит-ільменіт-титаномагнетитових руд, циркон-рутил-ільменітових розсипів та уран-ванадій-скандієвих метасоматитів. Додатково перспективними є техногенні відходи – зола теплових електростанцій, шлаки металургійних і титанових підприємств, а також «червоні шлами» глиноземних заводів.

Основні запаси зосереджені у Володарськ-Волинському габро-анортозитовому масиві Коростенського плутону на Житомирщині. Стремигородське, Торчинське та Злобичівське родовища містять апатит-ільменітові руди з титаномагнетитом, у яких вміст  $V_2O_5$  у середньому становить 0,20-0,25 %. Стремигородське родовище вирізняється великою глибиною промислового зруденіння (до 1,2 км) і комплексним характером руд, які містять також скандій і флуор. Торчинське є продуктом кори вивітрювання габроїдів, тоді як Злобичівське – розсипного походження.

Серед розсипних покладів найбільш відомі Малишівське та Іршанська група родовищ. Вони дають ільменітові концентрати з вмістом ванадію від 0,03 до 0,52 % у руді, і при наявності відповідної технології можуть стати стабільним джерелом металу.

На Дніпропетровщині знаходиться Жовторіченське уран-ванадій-скандієве родовище, де ванадій (приблизно 0,21 %  $V_2O_5$  зосереджений у карбонатних метасоматитах разом із скандієм, цирконієм та рідкісними землями. Значні концентрації виявлені і в бурих залізнях Керченського півострова, де вміст  $V_2O_5$  коливається від 0,03 до 0,10 %.

Державним балансом корисних копалин обліковуються запаси ванадію у 13 комплексних родовищах ванадію ( $V_2O_5$ ) за категоріями А+В+С1 у кількості 15,5 тис. т, та за категорією С2 у кількості 316,26 тис. т [19].

На території нашої держави є значна кількість техногенної сировини, яка може містити значні промислові концентрації ванадію [17, 24-27]:

- золи, золошлаки, шлаки, шлами, пил теплоелектростанцій (ТЕС, ТЕЦ), які працюють на мазуті і певних видах енергетичного вугілля;
- тверді і рідкі відходи нафтопереробної галузі;
- відходи титанового виробництва;
- промислові розчини і «червоні шлами» ТОВ «Миколаївського глиноземного заводу», шламовідстійник ТОВ «Запорізького алюмінієвого комбінату»;
- шлаки металургійних заводів, які працюють на залізних рудах, збагачених ванадієм;
- гідромінеральна сировина, що являє собою шахтні води вугільних, залізрудних та інших родовищ.

Хоча технології вилучення ванадію з українських ільменітових концентратів були розроблені ще у 1970-х роках, промислової реалізації вони не отримали. Приклади успішного впровадження можна побачити в Казахстані, де на Усть-Каменогорському титаномагнієвому комбінаті з ільменітових концентратів Малишівського родовища супутньо отримують ванадій [13]. Не реалізованими в промисловості України залишаються і відомі технології вилучення ванадію з ванадійвмісних відходів.

Ще на початку 2000-х років серед країн – виробників ванадієвої продукції була і наша країна. В Україні вироблявся не лише ферованадій для чорної металургії, а й ванадій-алюмінієві лігатури для виготовлення титанових сплавів, та зливки ванадію високої чистоти.

Станом на 2026 р. ванадій і його продукти в Україні не виробляються; вітчизняна металургійна промисловість задовольняє потреби в цьому металі за рахунок імпорту.

Історія зародження та розвитку ванадієвого виробництва в країні поки що залишалася поза увагою українських дослідників. Внесок українських вчених і металургів у розвиток технології та становлення промислового виробництва ванадію, його сплавів і сполук залишається не вивченим.

**Метою** цієї розвідки є дослідження історії становлення ванадієвого виробництва в колишньому СРСР та Україні. **Задачами** даної статті є простеження історії вітчизняного ванадієвого виробництва (в контексті світового) у 19, 20 і 21 ст.

Ванадій вперше відкрив у 1801 році іспанський мінералог Андрес Мануель дель Ріо у пробах мексиканської свинцевої руди (ванадиніті), і назвав новий елемент спочатку *ranchromium* через різнокольоровість сполук, а пізніше «еритронієм» (*Erythronium*), так як

солі при підкисненні ставали червоними<sup>3</sup>. Однак незабаром дель Ріо засумнівався у своїх висновках, коли спочатку Олександр фон Гумбольдт, а потім французький хімік Н.В. Collett-Desotils заявили, що новий елемент схожий на сполуки хрому, та відмовився від свого відкриття [28].

Повторне відкриття ванадію відбулося у 1830 році, коли шведський хімік, професор Гірничого інституту в Стокгольмі Нільс Габріель Сефстрем, досліджуючи залізну руду з родовища поблизу м. Таберг (Швеція) виділив новий елемент з кричного шлаку, що утворюється при плавленні руди в доменних печах [29]. Свою роботу Сефстрем здійснив разом із учнем Єнсом Якобом Берцеліусом. Завдячуючи кольоровому розмаїттю сполук цей елемент отримав назву «ванадій» за іменем легендарної давньоскандинавської богині краси – Фрейї Ванадіс. Пізніше німецький хімік Ф. Велер довів, що дель Ріо і Сефстрем відкрили один і той же елемент.<sup>4</sup>

Фрідріх Велер, з яким пов'язують перший в історії синтез органічної речовини, раніше від Сефстрема підійшов до відкриття цього елемента. Досліджуючи привезені з Мексики руди (з якими мав справу і дель Ріо), Велер виявив в них невідомий елемент. Але він недоречно захворів, а коли відновив роботу і визначив, що має справу з новим елементом, Сефстрем вже опублікував своє відкриття. Отже, честь відкриття ванадію залишилася за Сефстромом.

Сефстрем виділив із шлаку не чистий метал, а тверді і жаростійкі його сполуки – карбіди ванадію. Він отримав порошок чорного кольору, а не чистий ковкий метал. Це з'ясувалося лише тридцять років потому, коли ванадій та його сполуки як слід вивчили Генрі Енфілд Роско і Едуард Горнілі [28]. У 1867 році англійському хіміку Генрі Енфілду Роско вдалося вперше отримати шляхом відновлення  $VCl_2$  воднем ванадій 96 %-ої чистоти, який виявився крихким і твердим [30]. Пізніші спроби багатьох дослідників отримати більш чистий метал були безуспішними. Через труднощі його очищення від кисню, азоту, вуглецю і водню отримували метал лише у вигляді крихких зразків. По мірі ж видалення решти 4 % домішок ванадій стає дедалі пластичнішим і ковкішим. Лише у 1925 році Мардену і Річу вдалося отримати перші зразки пластичного ковкого ванадію чистотою 99,7 % відновленням  $V_2O_5$  кальцієм [29]. Реакція:



є екзотермічною; тепла, яке виділяється, достатньо для розтоплення ванадію, що утворюється. Ванадій збирається при цьому у великі корольки.

Виробництво сполук ванадію розпочалося ще наприкінці XIX століття.

Відомо чотири типи сполук ванадію з киснем: монооксид  $VO$  (або  $V_2O_2$ ) – чорний порошок, оксид (III) – чорний порошок, діоксид  $VO_2$  (блакитного або чорного кольору в залежності від способу отримання), і оксид  $V_2O_3$  [30].

Вищий оксид ванадію, або ванадієвий ангідрид  $V_2O_5$  – найважливіша із сполук ванадію.

Оксид ванадію буває двох модифікацій – аморфний і кристалічний. Аморфний пентаоксид ванадію  $V_2O_5$  – червоний, оранжевий або жовтий порошок; кристалічний – червоного кольору. Густина  $V_2O_5$  3,32-3,56 г/см<sup>3</sup>; температура плавлення – 660 °С. Плавлення супроводжується виділенням кисню; наявність лужних металів сприяє розкладу. Речовина негігроскопічна. Розчинність у воді, за різними даними, незначна: 0,005-0,07 % при 25 °С [30].

В промисловості пентаоксид ванадію отримують найчастіше із залізних руд. Спочатку із руд з його домішкою отримують концентрат, у якому вміст ванадію сягає 8-16 % [29].

<sup>3</sup> <https://ru.institut-seltene-erden.de>

<sup>4</sup> Михайлов В.А., Шевченко В.І., Огар В.В., Курило М.В., Шунько В.В., Грінченко О.В., Омельчук О.В., Михайлова Л.С. Металічні корисні копалини України. К.: ВПЦ “Київський університет”, 2007. - 218 с.

Далі окисненням ванадій переводять у вищий ступінь окиснення +5 і відокремлюють легко розчинний у воді ванадат натрію  $\text{NaVO}_3$ .

Ванадат кальцію переробляють на  $\text{V}_2\text{O}_5$  або використовують для виробництва ферованадію.

При доменній плавці титаномагнетитових руд ванадій повністю переходить в чавун, а при переробці чавуна в сталь – в конверторний шлак. Із цього шлаку гідрометалургійним способом отримують пентаоксид ванадію [6].

На початку ХХ ст. (1903 р.) ванадій вперше застосували в Англії як легуючий елемент для виплавлення сталі. Легування сталі здійснювалося введенням лігатури у ковш у вигляді ферованадію – сплаву ванадію і заліза (містить від 35 до 80 % ванадію). Більш широке використання цього елемента в сталеливарній промисловості розпочалося у 1905 році, коли Генрі Форд став використовувати ванадієву сталь у виробництві автомобілів.

Ферованадій отримують з технічного  $\text{V}_2\text{O}_5$ , ферованадату або ванадату кальцію силікотермічним способом в електропечі, або алюмотермічним позапечним способом за реакціями [29]:



При електропечній виплавці ферованадію у піч вводять залізний брухт,  $\text{V}_2\text{O}_5$  у вигляді плавлених кусків (або ванадат кальцію у формі брикету), подрібнений феросиліцій (65-76 % Si), а також вапно для шлакування кремнієвої кислоти, яка утворюється. Отриманий ферованадій містить 45-80 % ванадію [31].

Потреба в промисловому виробництві металевого ванадію з'явилася в середині 1950-х років у зв'язку з розвитком аерокосмічної техніки.

Запропоновані досить різні способи отримання металевого ванадію. Металевий ванадій можна приготувати відновленням хлориду ванадію воднем (H), кальційтермічним відновленням оксидів ванадію ( $\text{V}_2\text{O}_5$  або  $\text{V}_2\text{O}_3$ ), термічною дисоціацією  $\text{VI}_2$  та іншими методами [12].

Методи отримання і рафінування металевого ванадію визначаються вимогами до його чистоти в залежності від конкретної галузі застосування<sup>5</sup>.

Досить пластичний ванадій можна отримати кальцій- і алюмотермічним відновленням пентаоксиду ванадію [12, 18].

Більш перспективними виявилися електрохімічні процеси з використанням безкисневих електролітів [32].

Металевий ванадій отримали також електролітичним розкладанням  $\text{VCl}_3$ , розчиненого в розплавлених хлоридах лужних металів [33].

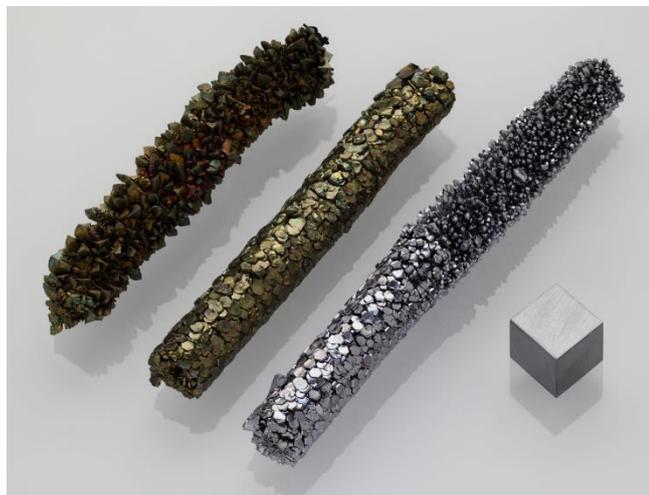
Основні труднощі при організації процесу були пов'язані із взаємодією хлору, який виділяється на аноді, з катодним продуктом. Для запобігання цьому запропонували барботувати водень або пропан через аноліт, або використовувати йонопровідні діафрагми, що привело до зростання виходу по току до 80 % [34].

Найчастіше для отримання ванадію високої чистоти застосовувався метод електролітичного рафінування в хлоридних розплавах. В електроліт ванадій задавали різними способами: хлоруванням анодного металу сумішшю хлору і хлороводню [35-37]; хлоруванням ковкого ванадію, отриманого алюмотермічним відновленням пентаоксиду ванадію з наступною витримкою синтезованого електроліту з анодним металом [38, 39];

<sup>5</sup> Колобов Г.А., Лукошников И.Е., Павлов В.В. Рафинирование черного ванадия и отходов ванадиевых сплавов. – Запоріжжя: ЗДІА, 2012. <https://old-zdia.znu.edu.ua> > gazeta > М 27 11

відновленням в розплаві трихлориду ванадію анодним металом до дихлориду [40]; введенням в розплав синтезованого за тих же умов дихлориду ванадію [41].

У чистому вигляді ванадій, як і інші тугоплавкі метали (титан, цирконій, ніобій), отримують термічною дисоціацією йодиду ванадію [42].



Світлина 2. Йодидний ванадій

Але найбільш розповсюдженими у промисловому виробництві є кальцієтермічний і алюмотермічний методи відновлення  $V_2O_5$  за реакціями (1), (3).

Реакцію проводять у герметичній сталевій бомбі, яку поміщають у тигель із магнезиту. Чистота металу – 99,5 %, що дозволяє легко прокатати його на холоді у фольгу товщиною 0,08 мм [29].

Недоліками металотермічного методу виробництва є:

- великі витрати відновника;
- високі вимоги до чистоти вихідних матеріалів і футерівки бомби;
- обмежені можливості зниження вмісту кисню в металі;
- відносно невисока ступінь вилучення металу – 50-84 %;
- вибухонебезпечність, мала продуктивність і періодичність процесу.

Перспективний спосіб отримання ванадію – відновлення його оксидів вуглецем у вакуумі при 1250-1700 °С [30]. Використання хімічно чистих вихідних матеріалів, особливо за вмістом нелетких компонентів, забезпечує отримання спектрально чистого металу. Високий вакуум і безперервне видалення газів із зони реакції забезпечує низький вміст домішок. Переваги карботермічного методу – це дешевий відновник, розкиснювальна здатність якого у високому вакуумі перевищує розкиснювальну здатність кальцію і магнію; можливість безперервного контролю і коригування процесу на кожній стадії, висока продуктивність процесу і ступінь вилучення металу.

Відомі також методи відновлення  $VCl_3$ ,  $VCl_2$  магнієм, літієм, натрієм, калієм, цирконієм, воднем [13].

Існують кілька способів підвищення чистоти металу шляхом електрорафінування. За одним з таких способів електролітом (при 620 °С) слугує розплав: 51 %  $KCl$ , 41 %  $LiCl$ , 8 %  $VCl_2$  [29].

Кальцієтермічний грудковий ванадій чистотою 99,47 % слугує при цьому анодом, молібденовий стрижень – катодом. Процес проводять в атмосфері інертного газу при напрузі на електродах 0,30-0,54 В. Електроліз проводять у дві стадії. Вміст домішок у вихідному і рафінованому ванадії після другої стадії складає:  $\times 10^{-4}$ , %:

вміст домішок у ванадії:	Al	C	Fe	Mn	Mo	N	O	Si	Ti
- вихідному	30	410	320	20	125	2416	1370	498	24
- після рафінування	1	10	1	1	1	10	70	15	1

Отриманий ванадій є високопластичним і може використовуватися у виробництві деталей атомного реактора.

Інший ефективний метод рафінування ванадію – вакуумна електронно-променева зонна плавка [29, 43]. Очистка металу у цьому випадку відбувається за рахунок зонного рафінування та переважного випаровування елементів-домішок. Якщо лімітуючою стадією процесу масопереносу домішки із розплаву до газової фази є швидкість випаровування її з поверхні розплаву, то коефіцієнт розділення можна розрахувати за формулою:

$$k = p_i^0 / p_{Me}^0 \times e^{-H/RT} \times M_{Me} / M_i, \quad (4)$$

де  $p_i^0$  і  $p_{Me}^0$  – тиск пари  $i$ -того компоненту-домішки та рафінованого металу;  
 $M_{Me}$  і  $M_i$  – молекулярні маси домішки і основного компоненту;  
 $H$  – ентальпія утворення інтерметалічної сполуки;  
 $T$  – температура розплаву;  
 $R$  – універсальна газова стала.

При швидкості руху зони 1 мм/хв ступінь очистки ванадію від летких домішок складає: для заліза 100, алюмінію 1170, нікелю – 5000. Очистка від важколетких домішок (Mo, Nb, Hf, Zr) спостерігається також при низьких швидкостях плавки за рахунок зонної перекристалізації. При більших швидкостях руху зони і малих концентраціях домішок ступінь очистки знижується, оскільки лімітуючою стадією процесу масопереносу є дифузія домішки до поверхні розплаву.

Надчистий ванадій – типовий пластичний метал<sup>6</sup>. Але механічні властивості ванадію суттєво залежать від ступеню його чистоти. Особливо різко погіршує якість металу навіть незначний вміст домішок вуглецю, кисню, азоту і водню. Вони найбільш важко видаляються з ванадію при його отриманні. Домішки інших елементів у співмірній кількості значно менше погіршують якість ванадію [30].

У Росії ванадій вперше виявив у 1833 році інженер Г. Розе у свинцевих рудах Березівського родовища (Урал), а перші досліди з отримання ванадієвих концентратів відносяться до 1916-1917 років, коли на Петроградському дослідному заводі був виділений уран-ванадієвий концентрат з урано-ванадій-мідної руди ферганських родовищ [28].

<sup>6</sup> Ванадій – це хімічний елемент V бічної групи періодичної системи елементів з атомним порядковим номером 23. Атомна маса – 50,942. Густина – 6,11 г/см<sup>3</sup> (при 20 °С). Температура плавлення – 1900 °С. Висока хімічна активність ванадію зумовлена його положенням (розташуванням) на початку ряду із закінченою 18-електронною оболонкою.

Чистий метал, що не містить карбіду і нітриду, пластичний. Він легко витягується у дріт і при звичайній температурі вальцюється в листи і тонку фольгу. З домішками карбіду і нітриду – це твердий і крихкий метал.

При нагріванні порошок ванадію активно з'єднується з киснем, сіркою і хлором. Компактний метал при нагріванні на повітрі і в кисні, змінюючи колір, покривається оксидами різного ступеню окиснення і, нарешті, згорає до вищого оксиду V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. При нагріванні в азоті – утворює нітриди VN, VN<sub>2</sub>, V<sub>3</sub>N. У надлишку хлору ванадій утворює тетрахлорид. Розчиняє водень (до 42 %).

В компактному стані стійкий до дії різних реагентів. Окрім плавикової кислоти HF, ванадій розчиняється лише в кислотах, які є сильними окиснювачами: азотній кислоті HNO<sub>3</sub> та царській горілці. Розчини лугів на метал не діють, але розтоплені луги поступово його розчиняють. Тверді вуглецьвмісні відновники та вуглецьвмісні гази при нагріванні взаємодіють з ванадієм з утворенням карбіду VC [44].

---

У 1925 році ванадій вперше виявили в Керченських бурих залізнях, а у 1929 році – в уральських титаномагнетитах [28].

Попит на ванадієву продукцію, зокрема ферованадій, виник в колишньому СРСР на початку 1930-х років у зв'язку з розвитком в країні виробництва спеціальних сталей. Перед вітчизняними науковцями стояло актуальне завдання позбутися залежності від імпорту ферованадію, вирішення якого ускладнювалося відсутністю розвіданих великих родовищ багатих ванадієвих руд.

Перший радянський ванадій отримали на заводі «Рідкісні елементи» у 1930-му році в напівпромислових умовах із концентрату ванадієвих руд невеликих ферганських родовищ. Технологія переробки таких концентратів, запропонована проф. Башиловим І.Я., забезпечувала комплексне вилучення з них всіх цінних компонентів – радію, урану і ванадію. У виплавці першого ферованадію активно зарекомендували себе молоді інженери Веллер Р.Л., Івенсон В.А. та інші [45, с. 71].

Та запаси ванадієвих руд на цих родовищах були незначними; вони не могли задовольнити потреби країни. На той час були виявлені значні запаси ванадію в осадових залізних рудах Керченського півострова та титано-магнетитових рудах Уралу, які могли повністю забезпечити потреби промисловості Радянського Союзу. Але надзвичайно низький вміст ванадію і повна відсутність досвіду переробки таких руд значно ускладнювали завдання.

Та все ж радянським вченим і металургам радянських заводів вдалося розробити оригінальний метод концентрування ванадію в процесі металургійної переробки залізних руд, та вперше у світовій практиці здійснити переробку руд, бідних ванадієм [28, с. 130]. У 1931 році на Керченському металургійному заводі випробували метод виробництва ферованадію, запропонований співробітником Ленінградського інституту металів Лур'є І.Л. [45].

Метод полягав у вилученні ванадію із чавуну, отриманого плавкою керченських руд, шляхом окиснення розтопленого чавуна залізною рудою у ковші. Вдалося вилучати з чавуну у шлак до 50 % ванадію.

У тому ж році у Дірідмет під керівництвом проф. Соболева М. Н. розпочався цикл досліджень по розробці методів отримання ванадату кальцію, пентаоксиду ванадію і ферованадію із шлаків від виробництва чавуну, що виплавлявся з керченських залізних руд. Завдяки цим роботам вдалося у 1932-1933 роках створити на одному із заводів спочатку дослідний, а потім і промисловий цехи з випуску ванадату кальцію, що дозволило вже у 1935 році скоротити імпорт сполук ванадію, а в 1936 році повністю відмовитися від імпорту цього матеріалу [45].

У 1933 році співробітником Дірідмет Большаковим К. А. та співробітником Московського інституту сталі Язиковим В. А. була розроблена технологія виробництва ферованадію із ванадату кальцію силікотермічним методом в електропечі. У тому ж році на Керченському металургійному заводі (Крим) розпочато промислове виробництво ванадійвмісних продуктів і ферованадію [45].

У першій половині 1930-х років Дірідмет розробив також технологічну схему вилучення ванадію із шлаків, отриманих при бесемерівському і мартенівському переділі чавуну від плавки магнітної фракції титано-магнетитових руд Кусинського родовища (Урал). За цією технологією спроектовано та збудовано у 1936 році цех ферованадію на Чусівському металургійному заводі (Урал). Це дозволило повністю відмовитися від імпорту ферованадію. У 1941 році робота по створенню технології відмічена Державною премією I ступеня [45, с.72].

Після Другої світової війни науково-дослідні роботи в нашій країні по вдосконаленню технологій виробництва ванадієвої продукції продовжились.

В Одеському філіалі Дірідмет після 1945 року були відновлені роботи по ванадію, головним чином з отримання пентаоксиду ванадію. В Одесі розробили та впровадили у виробництво технологію отримання чистого пентаоксиду ванадію марок «ч», «чда» та «чх»

методом перекристалізації ванадату амонію, а також пентаоксиду ванадію особливо високої чистоти методом хлорування [45, 46].

З 1950 року в Інституті металургії ім. Байкова А.А. провели цикл робіт по технології ванадію [45]. Найбільша увага у цих роботах приділялася дослідженню технології виробництва ванадієвих шлаків із різних залізородних родовищ СРСР, у тому числі Керченського.

Проблема промислового виробництва ванадію в СРСР була вирішена використанням розсіяного ванадію, що зустрічається в залізних рудах. При доменній плавці ванадієвмісних залізних руд або агломератів після магнітного збагачення отримують ванадієвий чавун, в який переходить 80-85 % ванадію. Вилучення ванадію з чавуна здійснюється в кілька стадій [12]:

- 1) отримання збагаченого ванадієм шлаку при переробці чавуну в сталь;
- 2) переробка ванадієвого шлаку з отриманням пентаоксиду ванадію, ванадату кальцію або ванадату заліза;
- 3) виплавка ферованадію;
- 4) отримання металевого ванадію або його сполук високого ступеню чистоти.

Ванадій та інші домішки – кремній, фосфор, марганець, хром, – з чавуна переходять в шлак. Тому для отримання шлаків з високим вмістом оксидів ванадію намагаються виплавляти чавуни з низьким вмістом кремнію і марганцю та підвищеним вмістом ванадію. Багаті ванадієм шлаки (до 4-5 %) отримують при переробці фосфористого чавуна в дві стадії. Спочатку продувають чавун в конверторі з кислотою футерівкою. В першу чергу окиснюється ванадій, який переходить в шлак, який утворюється. Ванадієвий шлак зливається; переробку чавуна проводять далі в конверторі з основною (доломітовою) футерівкою. Додатково вводять вапно.

При переробці титан-магнетитових руд діоксид титану утруднює доменну плавку руди через підвищення температури плавки і в'язкості шлаків. Тому в шихту добавляють доломіт, що дозволяє знизити в'язкість і тугоплавкість шлаків.

Ванадієвий чавун переробляють на сталь в бесемеровських конвертерах, отримуючи збагачені ванадієм шлаки.

Ванадій в шлаках міститься в основному у складі сполук типу шпінелі  $\text{FeO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$  та  $\text{MnO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ . Ванадієві шлаки представляють собою ванадієві концентрати, які легко переробляються на оксид ванадію або ванадат кальцію, оскільки при переробці чавуну в сталь ванадієві шлаки отримують як супутній продукт. Цим зумовлена відносно низька собівартість ванадію в шлаках. Шлак містить, %:  $\text{V}_2\text{O}_5$  до 18;  $\text{FeO}$  19-20;  $\text{SiO}_2$  12-30;  $\text{TiO}_2$  4-6;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  5-15;  $\text{MnO}$  10-25;  $\text{CaO}$  20-10.

Ванадієві шлаки переробляють наступними способами [28]:

- 1) окиснювальним випалом з хлоридом натрію або сильвінітом;
- 2) окиснювальним випалом з карбонатом натрію;
- 3) хлоруванням.

Хлоруванням вилучають з конверторних шлаків не лише ванадій, а й титан. При випалі з хлоридами або содою ванадій утворює водорозчинні ванадати. При переробці хлоруванням утворюється оксихлорид ванадію.

Випалений матеріал вилуговують водою або послідовно водою і розбавленою сірчаною кислотою (6-8 %).

Водяні розчини містять  $\text{NaVO}_3$  та домішки хрому, фосфору і кремю. При кислотному вилуговуванні в розчині утворюються солі ванаділу  $\text{VOSO}_4$ . Всього в розчин вилучається 90-92 % ванадію. Розчини після вилуговування в залежності від складу шлаку містять 5-35 г/л  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Найчастіше ванадій видаляється у складі [30]:

- а) гідратованого оксиду ванадію;
- б) ванадату кальцію;
- в) ванадату заліза;
- г) ванадату амонію.

Оптимальні умови кислотності для вилучення ванадію з розчинів – 0,05-0,14 н. При витримуванні оптимальних умов з розчинів з вмістом  $V_2O_5$  вище 20 г/л може бути осаджено до 98 % пентаоксиду. Після відстоювання осаду  $V_2O_5 \cdot n H_2O$  маточний розчин декантували, осад репульпували і фільтрували. Після висушування при температурі 450-500 °С пентаоксид ванадію переплавляли в плавильній печі при 800-900 °С. Розплавлений продукт випускали з печі на обертовий стіл-гранулятор, охолоджуваний водою. Готовий продукт у вигляді формі пластинок має приблизний хімічний склад, %:  $V_2O_5$  88,1;  $Fe_2O_3$  5,5;  $SiO_2$  1,2;  $MgO$  0,5;  $Al_2O_3$  1,3;  $Cr_2O_3$  0,3;  $MnO$  1,4;  $CaO$  1,4.

Загальне вилучення  $V_2O_5$  із шлаків складає близько 80 %. Але загальне вилучення із руди через низький вміст ванадію складає лише 20 %. Так, при доменній плавці керченських руд з вмістом 0,08 %  $V_2O_5$  втрачається 13 %, при переробці чавуну – 60 %, при хлоруючому випалі – 40 % від поступаючої на операцію кількості ванадію. В розчини при вилуговуванні переходить не більше 22 % ванадію з руди. Але враховуючи попутне вилучення ванадію та крупнотонажне виробництво, яким є отримання сталі з чавуну, зумовлюють відносно низьку собівартість ванадію і роблять його вилучення економічно вигідним (доцільним).

В окиснювальній атмосфері розклад ванадієвої шпінелі содою, як і спікання з хлоридом натрію, призводить до отримання ванадату натрію. Вилуговування проводять спочатку водою при 60 °С, а потім – двічі 3 %-ю  $H_2SO_4$ . В розчин переходить до 95 % ванадію. Оксид ванадію, осаджений з отриманих розчинів, містить 86-89 %  $V_2O_5$ .

Варіанти содової технології вилучення ванадію із шлаків, окрім випалу з содою, включають також операції вилуговування, та вилучення ванадію з розчинів [30]. Перевагою способу випалу з содою в порівнянні з хлоруючим випалом полягає в тому, що не утворюються хлорвмісні гази, що потребує організації досить складної системи їх очищення.

Із бідних ванадієм розчинів найбільш повне вилучення ванадію досягається при осадженні його в складі ванадату кальцію.

Осадження ведуть вапняковим молоком при нагріванні до 90 °С. Повнота осадження ванадію 99,6-99,7 %. Висушений ванадат кальцію містить, %:  $V_2O_5$  28-32;  $SiO_2$  1,3-2,5;  $MgO$  1,5-3,5;  $CaO$  44-50;  $SO_3$  3-5 [30].

Ванадат кальцію переробляють на  $V_2O_5$  або використовують для виробництва ферованадію. Ферованадати, придатні для виплавлення ферованадію, отримують лише тоді, коли вилучають ванадій із розчинів, які містять більше 20 г/л  $V_2O_5$ . З більш бідних розчинів спочатку осаджують залізним купоросом ванадати заліза для концентрування ванадію. У цьому випадку осаджується 99-100 % ванадію [30].

Ванадат амонію осаджують із лужних розчинів хлоридом амонію. Розчинність  $NH_4VO_3$  зменшується із зростанням надлишку  $NH_4Cl$  в розчині. При концентрації в розчині 85-100 г/л  $NH_4Cl$  осадження ванадію практично повне. При температурі осадження 50-60 °С та концентрації  $V_2O_5$  45-60 г/л отримують крупнокристалічний (приблизно 0,4 мм)  $NH_4VO_3$ , який легко фільтрується. Прожарюванням отримують чистий пентаоксид ванадію, придатний для виробництва каталізаторів, чистого металу і сплавів.

Хлорують ванадієві шлаки у вигляді брикетів газоподібним хлором, або у вигляді порошку у розплаві хлоридів лужних металів [29]. Хлорування у розплаві має ту перевагу, що хлориди алюмінію і заліза зв'язуються хлоридами лужних металів в малолеткі сполуки типу  $MeFeCl_4$  і  $MeAlCl_4$ , тиск пари яких в багато разів нижчий тиску пари індивідуальних хлоридів.

Подрібнений шлак у суміші з 15 % коксу завантажують у хлоратор, в якому розплавленим середовищем слугує відпрацьований електроліт магнієвих електролізерів. Пара  $VOCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $SiCl_4$ , що утворюється, разом з іншими газами очищується у рукавному фільтрі від твердих хлоридів заліза, алюмінію та шихти, механічно винесеної з хлоратора у вигляді пилу. Очищену парогазову суміш (110-120 °С) направляють в холодильник для конденсації хлоридів ванадію, титану і кремнію. Середній склад конденсату, %:  $VOCl_3$  45;  $TiCl_4$  21;  $SiCl_4$  32;  $AlCl_3$  0,8;  $CCl_4$  0,45; домішки  $COCl_2$ ,  $C_6Cl_6$ ,  $HCl$  [29].

За цим способом можна переробляти й технічний пентаоксид ванадію. До недоліків методу відноситься необхідність операції розділення суміші  $\text{VOCl}_3 - \text{TiCl}_4 - \text{SiCl}_4$ .

Суміш, отриману в результаті переробки конвертерних шлаків, розділяють ректифікацією.

Процес виробництва ванадієвих шлаків є найбільш важливою ланкою технологічної схеми отримання ферованадію. Роботи Інституту металургії дозволили раціоналізувати процес, підвищити вилучення ванадію в шлак, та його якість.

В цьому ж інституті випробували карботермічний спосіб виробництва ванадію та обґрунтували його переваги над іншими методами.

Дірідмет розробляв алюмотермічний та вуглетермічний методи відновлення ванадію, а також способи рафінування металу електролізом та електронно-променевою плавкою, які забезпечували дослідний випуск металу і лігатур різної чистоти. В Пермському політехнічному інституті і Дірідмет розробили метод переробки ванадієвих шлаків хлоруванням в розплаві солей з отриманням суміші хлоридів ванадію, титану і кремнію. Ректифікацією суміш розділялась на хлориди технічної чистоти [28].

У 1961-65 роках велика кількість дослідних робіт «Дірідмет» була присвячена розробці способів отримання металевого ванадію та виробництва його напівфабрикатів і виробів. В 1962-1963 рр. був розроблений в лабораторії, перевірений на дослідному виробництві та впроваджений у промислове виробництво карботермічний метод отримання цього металу [47].

Металевий ванадій також вироблявся в дослідно-промислових умовах за розробленою «Дірідмет» кальційтермічною технологією. Але створити промислову технологію виробництва пластичного ванадію на той час не вдалося [47].

У 1963 році на Донецькому хіміко-металургійному заводі розпочалися науково-дослідні роботи по освоєнню технології виробництва ванадій-алюмінієвих лігатур та металевого ванадію позапічним алюмотермічним відновленням ванадію з пентаоксиду [48]. Слютин А.В. з колегами дослідили процес алюмотермічного відновлення пентаоксиду ванадію. Цими дослідниками разом з працівниками Донецького ХМЗ була розроблена і впроваджена в дослідно-промислове виробництво технологія отримання сплаву ванадій-алюміній та пластичного ванадію (А.Я. Дубровський, В.Д. Шепель, О.І. Арсентьев, В.І. Міхневич).

Одночасно на дослідному заводі «Дірідмет» під керівництвом Ю.У. Самсона проводилися дослідження по електролітичному рафінуванню ванадію. Сконструйований Павловим П.Т. електролізер змонтовано було у 1963 році на дослідному заводі і з цього моменту в СРСР розпочато дослідне виробництво пластичного ванадію [37]. Промисловий процес електрорафінування ванадію реалізований на ВАТ «Уралдімет» (Свердловська обл., Верхня Пишма). Робочим електролітом є еквімолярна суміш хлоридів натрію і калію, з вмістом 5-7 % ванадію. Температура процесу 740-760 °С. Напруга на ванні не перевищує 10 В, максимальна сила струму 300 А. Катодну густину струму підтримують в межах 0,3-0,6 А/см. Оптимальна анодна густина струму складає 0,10-0,15 А/см. Заміну електроліту в рафіновочній ванні проводять через два місяці роботи [49].

Для забезпечення зростаючої потреби в титанових сплавах на ДХМЗ було створено промислове виробництво ванадій-алюмінієвих лігатур. Виробництво лігатури організовано в цеху № 1, на тимчасовій установці, яку ввели в експлуатацію у березні 1964 року [50]. Отримання ванадій-алюмінієвої лігатури з вмістом ванадію 70 % здійснювалося позапічним алюмотермічним методом відновлення пентаоксиду ванадію алюмінієм за наведеною вище реакцією (3). Плавка лігатури та формування злитку, а також повне розділення металу і шлаку відбувалися без підведення тепла ззовні; здійснювалися за рахунок тепла, яке виділялося в результаті окиснювально-відновлювальної реакції.

Введення флюсоуючих добавок (оксиду кальцію, кальцію флуористого) дозволяє знизити в'язкість і температуру плавлення глиноземистого шлаку, в результаті чого зростає

---

рухливість реагуючих речовин, зростає швидкість реакції, і відбувається повніше розділення металу і шлаку.

Виробничий процес складається з наступних операцій [51]:

- підготовка шихтових матеріалів;
- дозування і змішування компонентів шихти;
- підготовка плавильної установки до плавки;
- проведення відновлювальної плавки;
- демонтаж плавильної установки;
- обробка зливку лігатури.

При алюмотермічній плавці використовуються шихтові матеріали у вигляді порошків, що забезпечує гарний контакт між оксидом і відновлювачем. Крупність матеріалів в значній мірі впливає на показники плавки. Використання крупних матеріалів може призвести до небажаного значного розшарування шихти при змішуванні та порушенню нормального ходу процесу.

Застосування непрожарених вологих матеріалів може призвести до порушення ходу процесу – до викиду частини шихти і вибуху.

Дозування шихти є найбільш відповідальною операцією, так як алюмотермічний процес протікає з великою швидкістю і не піддається регулюванню під час плавки.

Помилка при дозуванні призводить до браку або недовилученню ванадію, а інколи до значного викиду шихтового матеріалу.

Сировиною для виробництва ванадій-алюмінієвої лігатури слугував пентоксид ванадію по ЦМТУ № 4566-55 або імпортований; порошок алюмінію марки ПА-1, ПА-2; оксид кальцію «чистий»; кальцій флуористий «чистий»; вапно металургійне або доломіт металургійний.

Перед запуском у виробництво вапно і доломіт прожарювалися при температурі 1000-1100 °С протягом 12 годин; подрібнювалися до крупності –2 мм.

Сухі і подрібнені матеріали, підготовлені до плавки, тельфером завантажувалися у відповідний бункер вузла шихтування.

У відповідності до складу шихти, шихтові матеріали після зважування завантажувалися у міксер барабанного типу, встановлений на пересувний станок, та ретельно змішувалися.

Після змішування міксер з шихтою направляють на плавку.

Запальна суміш готують перед плавкою з сухої бертолетової солі і дрібної магнієвої стружки у співвідношенні 2:1, та поміщають в паперовий пакет.

Плавка лігатури спочатку здійснювалась в графітових плавильних тиглях; потім - у розбірних тиглях, які складаються із мідної виливниці, циліндричної мідної гільзи та мідного стакану.

Шихта із міксера обережно засипається в тигель та ущільнюється дерев'яним трамбувачем.

Візок з тиглем заковчується в камеру (шахту). Включають вентиляцію шахти, розпалюють паперовий пакет із запальною сумішшю та опускають у тигель на шихту. Зачиняють двері шахти.

За процесом плавки спостерігають за виділенням газів з вентиляції шахти.

Охолодження продуктів плавки здійснюється в шахті протягом 45 хвилин. Потім візок з тиглем викочується із шахти. Знімають стакан і гільзу; виливниці з продуктами плавки встановлюється на розвантажувальний стенд та перевертається. Шлак відділяється ударом лому на меж розділу метал-шлак. Метал охолоджується до 50 °С, вручну очищується від включень шлаку та флуориду кальцію, і направляються на затарювання.

Питомі витрати сировини на 1 т лігатури: 1,366 т пентоксиду, 1,05 т порошку алюмінію; 0,19 т оксиду кальцію «чистий», 0,04 т кальцію флуористого «чистий», 0,001 т магнію металевого, 0,0011 т азотнокислого амонію [50].

Через відсутність чистого флуористого кальцію і оксиду кальцію спочатку в шихту вводили прожарений доломіт. Плавку проводили в графітових тиглях (виливницях), що

приводило до забруднення лігатури вуглецем. Чистили лігатури наждачним каменем і зубилом, що давало незадовільні результати.

З 10 травня розпочали промислове виробництво на спеціально побудованій дільниці цеху лігатур. На дільниці була встановлена камера (шахта) для проведення реакційно-відновлювальної плавки на три тиглі, три міксери для змішування шихти, дробарка для дроблення зливків. Обладнання забезпечувало випуск 370 т лігатури на рік [50].

Лігатури стали плавити у мідних виливницях з мідними насадками. Якість ванадій-алюмінієвої лігатури зросла; зросло і вилучення ванадію у сплав.

У цьому році виробили 207,42 т лігатури ванадій-алюміній (ВнАл) [50].

В організації цього виробництва і впровадження технології приймали участь співробітники Дірідмет та працівники Донецького ХМЗ В.П. Лупол, А.В. Елютин, Л.А. Долومانов, М.С. Лалаян, В.Е. Гегер, В.І. Арсентьев, І.Ф. Ходос, М.І. Помазанов, М.Я. Гендельман, Ф.Н. Козлов, А.А. Аскарров, В.А. Паршин, та інші.

У 1965 році на замовлення заводу «Електросталь» (м. Електросталь, Московська обл.) в цеху провели дослідні роботи, в результаті яких отримали 200 кг ферованадію позапічним алюмотермічним способом, який відправили для випробування. Пентаоксид ванадію  $V_2O_5$  у суміші з 30-40 % оксиду заліза, алюмінієвою пудрою (витрати 0,7-0,9 кг на 1 кг ферованадію), вапном і плавиковим шпатом (флюс) поміщали у виливницю і підпалювали за допомогою залізоалюмінієвого терміту – суміші  $Fe_3O_4$  і порошку алюмінію. Розпалювали вольтовою дугою. Реакція протікала без зовнішнього нагріву. Вилучення ванадію у ферованадій складало 95 % [52].

У 1967 році на заводі виробили дослідну партію лігатур з вмістом 90 % ванадію для Верхне-Салдинського металообробного заводу [53].

Заводська науково-дослідна лабораторія проводила 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.

У 1968 році за планом впровадження нової техніки, затвердженим «Головтитанрідмет», впровадили виробництво лігатури алюміній-ванадій-молібден-хром (К-5), виробивши партію продукції – 11,860 т. Питомі витрати сировини на 1 т лігатури: пентаоксид ванадію – 0,67 т; порошок алюмінію – 0,87 т; оксид хрому – 0,13 т; молібденовий ангідрид – 0,58 т; азотнокислого амоній – 0,001 т; доломіт – 0,08 т; флуористий кальцій – 0,04 т [54].

Також освоїли виробництво лігатур із молібденового флотаційного концентрату (АХВМФ), що дозволило зменшити залежність виробництва від дефіциту молібденового ангідриту.

Технологія виробництва цих та інших комплексних лігатур відрізнялася від технології виробництва лігатури ванадій-алюміній лише тим, що процес відновлення здійснювався в атмосфері інертного газу – аргону [55].

У цьому ж році на підприємстві розпочалися роботи з освоєння виробництва металевого ванадію методом позапічного алюмотермічного відновлення його пентаоксиду в атмосфері інертного газу, та створення технології виробництва металевого пластичного ванадію методом електронно-променевої плавки. Науково-дослідні роботи здійснювалися спільно з Інститутом електрозварювання ім. Є.О. Патона АН УРСР та «Дірідмет» [54].

Зусилля дослідників були направлені на встановлення оптимального складу шихти для алюмотермічного відновлення пентаоксиду ванадію і режимів проведення I і II електронно-променевого переплавів.

Одночасно заводська науково-дослідна лабораторія проводила дослідно-промислові випробування виробництва ванадійєвих лігатур методом алюмотермічного відновлення ванадію в захисному середовищі – інертній атмосфері аргону. Це дало змогу організувати у 1970 році промисловий випуск лігатури алюміній-молібден-ванадій-титан (АМВТ).

У цьому ж році Донецький став здійснювати промислове виробництво металевого ванадію, придатного для використання в якості основи жаротривких і термоелектродних сплавів, та сплавів для зварювання різнорідних металів [56].

У 1971 році на основі досвіду роботи по алюмотермічному відновленню ванадію в інертній атмосфері аргону з наступною електронно-променевою плавкою на заводі був організований випуск зливків чистого ванадію в промислових масштабах. Вироблено 1,1 т зливків пластичного ванадію, якість якого відповідала вимогам діючих технічних умов ЦМТУ 05-38-67 [57].

Новатори підприємства постійно працювали над вдосконаленням технології виробництва і технологічного обладнання, скороченням витрат сировини і матеріалів, та зниженням собівартості продукції. Завдяки цим зусиллям щорічно зростало вилучення ванадію. Так, вилучення ванадію з пентаоксиду в лігатуру ВнАл у 1972 році досягло 97,1 %; у ванадій металевий – 87,9 % [58].

В 1970-1980 роки на підприємстві продовжувалося виробництво ванадієвої продукції (лігатури ВнАл, АМВТ, К-5, ванадію металевого та зливків ванадію). Спільно з Дірідмет проводилися науково-дослідні роботи з вдосконалення технології алюмотермічного виробництва лігатур [59, 60].

В останнє десятиліття існування СРСР в країні у промислових масштабах виробляли ферованадій, технічний і чистий пентаоксид ванадію, хлориди ванадію. Хлориди ванадію використовувались в хімічній промисловості як каталізатори при органічному синтезі. Дослідні заводи «Дірідмет» випускали напівфабрикати з чистого ванадію. Листи ванадію використовувались при плакуванні сталей титаном [61].

Донецький хіміко-металургійний завод виробляв лігатуру ванадій-алюміній, технічний ванадій і металевий ванадій високої чистоти до 1987 року (табл. 1). Сплав ванадій-алюміній знайшов широке застосування в промисловості титанових сплавів.

В Інституті металофізики АН УРСР, Фізико-технічному інституті АН УРСР проводилися дослідні роботи по способах отримання інтерметалічної сполуки  $V_3Ga$  та вивчення її властивостей [45, с. 73]. Цій сполуці притаманне високе значення критичного магнітного поля.

Наприкінці 1980-х років у зв'язку із згортанням програм військово-промислового комплексу СРСР виробництво ванадієвої продукції на ДХМЗ суттєво скоротилося. На початку 1990-х років зупинилося виробництво зливків ванадію та алюмотермічного ванадію.

Виробництво деяких видів ванадієвих лігатур продовжувалося до 1997 року. Лігатури експортувалися до Росії [62]. Після освоєння виробництва цих лігатур в Росії Донецький ХМЗ зупинив випуск ванадієвих лігатур та став нарощувати випуск ферованадію, промислове виробництво якого освоїв ще 1993 року.

Таблиця 1 - Виробництво ванадієвої продукції на ДХМЗ

Рік	Лігатура ВнАл, т	Ванадій алюмотермічний, кг	Зливки ванадію, кг
1964	207,42	-	-
1965	296,85	-	-
1966	321,96	-	-
1967	430	-	-
1968	370,05	-	-
1969	340,1	-	-
1970	176,2	50700	-

1971	190,1	29000	1108,3
1972	210,3	23310	3674,5
1973	164,6	43580	4120
1974	201	39150	6417
1975	439	3270	8122
1976	428	1000	9243
1977	420	2800	4200
1978	334,3	3006	2
1979	95	3800	-
1980	-	11271	-
1981	-	9223	-
1982	-	-	5080
1983	-	-	880
1984	-	-	-
1985	-	-	2003
1986	-	-	2278,3
1987	-	-	3687,8

Виробництво ферованадію алюмотермічним відновленням пентаоксиду ванадію позапічним методом продовжувалося до початку 2000-х років.

В організації цього виробництва приймали участь працівники Донецького ХМЗ Ревко В.Ф., Оспіщев О.А., Помазанов М.І., Савченко М.М., Погукай А.Д., Скороход О.В.

### ***Висновки***

Становлення виробництва ванадієвої продукції в колишньому СРСР відбулося на початку 1930-х років у зв'язку з індустріалізацією країни і значним зростанням попиту на якісні сталі.

Розвиток аерокосмічної промисловості в країні став поштовхом для широкого розгортання робіт науково-дослідними установами і підприємствами з розробки технологій і освоєння виробництва пластичного ванадію та ванадієвих сплавів. З початку 1960-х років Донецький ХМЗ став основним виробником цієї продукції в СРСР та Україні.

Підприємство залишалося до початку 2000-х років єдиним виробником ферованадію для металургійної промисловості України.

### ***Література та джерела:***

1. Кудрин В.А. Теория и технология производства стали. – М.: Мир: АСТ. 2003. – 527 с.
2. Современные проблемы металлургии. Т. 2. Электротермическое производство ферросплавов и цветных металлов на стыке XX и XXI веков: итоги, проблемы, перспективы развития. / Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 35-летию ОАО «НЗФ» и 70-летию Героя Социалистического Труда Б.Ф. Величко, Днепропетровск: ГНПП «Системные технологии», 2001. – 303 с.
3. Ферросплавы Украины – 2000 /М.И. Гасик, О.Г. Ганцеровский, А.Н. Овчарук, И.П. Рогачев; ред. М. И. Гасик. – Днепропетровск: ГНПП "Системные технологии", 2001. – 144 с.

4. Зайко В.П., Жучков В.И., Леонтьев Л.И., Карноухов В.Н., Воронов Ю.И. Технология ванадийсодержащих ферросплавов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 515 с.
5. Ванадий (Геолого-экономический обзор). К.: Геоинформ, 1999. 41 с.
6. Использование ванадия в стали: сб. трудов семинара. – М., 28-29 октября 2002 г. – Екатеринбург: УрО РАН 2002. – 387 с.
7. Consolidation and fabrication of vanadium and vanadium-base alloys. / Buckman R. W. Jr. // International Metals Reviews. 1980. – Vol. 25. – № 4. – P. 158-162.
8. Ванадий. Применение. <http://www.allmetals.ru/metals/vanadium/index.08.09.2017>.
9. Hillard H. E. The materials flow of vanadium in the United States. Information Circular No 9409 // U. S. Department of the Interior. Bureau of Mines. 1994. – 18 pp.
10. Sage A. Vanadium // Metals and miner annu rev. – 1996. – P. 64.
11. Киффер Р., Браун Х. Ванадий. Ниобий. Тантал. (Металлургия чистых металлов и их сплавов). М.: Metallurgia, 1968. – 312 с.
12. Половов И. Б. Физико-химическое поведение ванадия и процессы с его участием в хлоридных расплавах : дисс. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Екатеринбург, 2001. 149 с.
13. Джуманкулова С. К. Разработка гидрометаллургической технологии переработки ванадийсодержащих руд Большого Каратау : дисс. ... докт. философии : 6Д070900 / Алматы, 2020. 122 с.
14. Рынок ванадия. Мировые промышленные рынки и перспективы. <http://www.ereport.ru/articles/commod/vanadium.htm>. 08.09.2017.
15. Wah Chang producing vanadium alloy for fusion device component // Outlook newsletter. 1996. – Vol. 17. – No. 2. – [http://twca.com/tl outlook . htm](http://twca.com/tl outlook 'outlook . htm) -интернет-издание корпорации "Wah Chang".
16. Smith D.L., Billone M.C., Natesan K. Vanadium-base alloys for fusion first-wall/blanket applications // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2000. – Vol. 18. – No. 4-5. – P.213-224.
17. Жуковский Т.Ф. Получение ванадия из отработанных катализаторов серноокислотного производства. [Электронный ресурс] / Аналитический портал химической промышленности. УкрНИИЭП, Харьков. Режим доступа: <http://www.newchemistry.ru/> – 2009.
18. Gupta G. K., Krisnamurthy N. Extractive metallurgy of vanadium. Amsterdam: Elsevier science, 1992. – 708 p.
19. Михайлов В.А., Шевченко В.И., Огар В.В., Курило М.В., Шунько В.В., Гринченко О.В., Омельчук О.В., Михайлова Л.С. Металічні корисні копалини України. – К.: ВПЦ “Київський університет”, 2007. – 218 с.
20. Johnson W. R., Smith J. P. Vanadium alloys for fission application. // Advanced materials & processes. 1997. – Vol. 151 – No.6. – P.25-29.
21. Ванадієві руди: запаси, видобуток та перспективи освоєння в Україні. ТОВ “Інститут Геології”, 5 серпня 2025. <https://insgeo.com.ua>
22. Михайлов В.А. Стратегічні корисні копалини України та їхня інвестиційна привабливість : монографія / В. А. Михайлов. – К. : ВПЦ "Київський університет", 2023. – 371 с.
23. Нурабаев Б.К., Надырбаев А.А., Тулегенов М.К., Тансыкбаева Ж.Б. Месторождения хрома, никеля, кобальта, ванадия Казахстана. Справочник / Второе издание. Алматы, 2015. – С. 237-252.
24. Сидоренко С. А. Извлечение ванадия из хлоридных отходов титанового производства / С. А. Сидоренко // Metallurgia (Наукові праці ЗДІА). – 2009. – Вип. 19. – С. 38-42.
25. Гунько И. М. Анализ техногенных источников и технологических схем производства пентаоксида ванадия / И. М. Гунько, И. Ф. Червоный, С. Г. Егоров // Збірник наук. праць. – 2011. – Вип. 25. – С. 59-67.
26. Ванадієві руди / С. Т. Борисенко // Енциклопедія Сучасної України [Електронний ресурс] / редкол.: І. М. Дзюба, А. І. Жуковський, М. Г. Железняк [та ін.] ; НАН України, НТШ. – Київ:

- Інститут енциклопедичних досліджень НАН України, 2005. – Режим доступу: <https://esu.com.ua/article-33061>.
27. Гунько І. М. Аналіз схем переробки ванадійвмісних відходів, які утворюються під час спалювання мазуту, виробництва глинозему та титану // Наукові праці ВНТУ, 2013, № 1. – С. 1-5.
28. Основы металлургии. Т.4. Редкие металлы. Ответств. ред-ры: Грейвер Н.С., Сажин Н.П., Стригин И.А. М.: Металлургия, 1967. – 644 с.
29. Металлургия редких металлов. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. 2-е изд. – М.: Металлургия, 1991. – 432 с.
30. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В трёх книгах. / [Коровин С. С., Дробот Д. В., Фёдоров П. И. ; под ред. Коровина С. С.]. – М.: МИСИС, 1999. – Книга II. – 464 с.
31. Металлургия ферросплавов: Сборник научных трудов, посвященный 60-летию ОАО «Ключевской завод ферросплавов». Екатеринбург: УрО РАН, 2001. – 119 с.
32. Ивановский Л. Е., Петенев О. С., Батухтин В. П. Анод для электролиза расплавленных солей. // Высокотемпературные электролиты. Труды института электрохимии УНЦ АН СССР. Вып. 24. Свердловск. – 1976. – С. 43-47.
33. Бейкер Д., Генри Г. Электролитическое получение сверхчистых металлов. // В сб.: Сверхчистые металлы. М.: Металлургия. – 1966. – С. 37-49.
34. Sullivan T. A. Electrorefining of vanadium. / J. of Metals. 1965. – Vol. 17. – № 1. – P. 45-48.
35. Lei K. P. V., Sullivan T. A. High purity vanadium. // J. Less-Common Metals. – 1968. – Vol. 14. – № 1. – P. 145–147.
36. Волейник В. В. Высокотемпературная электрохимия и физическая химия ванадия. Алма-Ата: Изд-во «Наука». – 1971. – 162 с.
37. Самсон Ю. У., Бару В. Е., Датлина Н. С. Получение ванадия высокой чистоты методом электролитического рафинирования в расплаве. // Металлургия редких металлов. Научные труды Гиредмета. Вып. 42. М. – 1972. – С. 124-127.
38. Pillai P. V. S., Nair K. U., Mukherjee T. K., Gupta C. K. Alluothermic reduction and electrorefining process for vanadium metal extraction. // Trans. Indian Inst. Metals. 1973. – Vol. 26. – № 6. – P. 24-30.
39. Elayaperumal K. Electrochemical extraction and deposition of some less-common metals. // J. Electrochem. Soc. India. 1976. – Vol. 25. – № 2. – P.67-72.
40. Tripathy P. K., Sehra J. L., Base D. K., Singh R. P. Electrodeposition of vanadium from a molten salt bath // J. Appl. Electrochem. 1996. – Vol. 26. – № 8. – P. 887890.
41. Князева А. Г., Синельникова В. А., Ермилов А. Г. Кинетика термического диспропорционирования треххлористого ванадия. // Технология получения ниобия и тантала. Научные труды Гиредмета. Вып. 56. М. – 1973. – С. 79-86.
42. <https://ru.institut-seltene-erden.de/>
43. Электронно-лучевая зонная плавка ванадия, ниобия и тантала [Текст] / В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриненко, Н. Н. Пилипенко // Специальная металлургия : вчера, сегодня, завтра. – Материалы междунар. науч.-техн. конф. – Киев : ІВЦ «Видавництво «Політехніка», 2002. – С. 220-225.
44. Михайлов В.А., Шевченко В.І., Огар В.В., Курило М.В., Шунько В.В., Грінченко О.В., Омельчук О.В., Михайлова Л.С. Металічні корисні копалини України. К.: ВПЦ “Київський університет”, 2007. – 218 с.
45. Сажин Н.П. Развитие в СССР металлургии редких металлов и полупроводниковых материалов. – М.: ЦНИИТЭИ Цветмет, 1967. – 136 с.
46. Физико-химический институт им. А. В. Богатского Национальной академии наук Украины: страницы истории : [ист.-библиогр. пособие] / [сост.: С. А. Андронати и др. ; отв. ред. С. А. Андронати]. – Одесса. : Фенікс, 2007. – 464 с. Андронати, Сергей Андреевич (сост., ред.); Антонович, В. П. (сост.); Грень, А. И. (сост.);

---

Национальная академия наук Украины; Физико-химический институт имени А. В. Богатского (Одесса).

47. 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.

48. Елютин А.В., Лалаян М.С., Гуревич Г.И. и др. Алюмотермическое восстановление пятиоксида ванадия. – Научн. труды Гиредмета. Т. 56. М., 1974. – С. 12.

49. Князева А. Г., Синельникова В. А. Кинетика термического разложения тетраоксида ванадия в присутствии йода. // Технология получения ниобия и тантала. Научные труды Гиредмета. Вып. 56. М. – 1973. – С. 87-95.

50. Архів ДХМЗ. Інв. № 93. Пояснювальна записка к годовому отчету по основной деятельности за 1964 год. Донське, 1965 р. – 194 с.

51. Временная технологическая инструкция. Производство лигатуры алюминий-ванадий / ТИ-01-02-72: ДХМЗ. – Донское, 1972. – 11 с.

52. Архів ДХМЗ. Інв. № 96. Пояснювальна записка и закрытые формы отчетности к годовому отчету по основной деятельности за 1965 год. Донське, 1966. – 181 с.

53. Архів ДХМЗ. Інв. № 118. Пояснювальна записка и закрытые формы отчетности к годовому отчету по основной деятельности за 1967 год. Донське, 1968. – 249 с.

54. Архів ДХМЗ. № 124. Пояснювальна записка и закрытые формы отчетности к годовому отчету по основной деятельности за 1968 год. Донское, 1969. – 79 с.

55. Временная технологическая инструкция. Производство лигатуры алюминий-ванадий-молибден-циркон / ТИ – 0514 – 2– 74: ДХМЗ. – Донское, 1974. – 14 с.

56. Архів ДХМЗ. Інв. № 146. Пояснювальна записка к годовому отчету по основной деятельности за 1970 год. – Донское, 1971. – 142 с.

57. Архів ДХМЗ. Інв. № 152. Пояснювальна записка к годовому отчету по основной деятельности за 1971 год. п. Донское, 1972. – 120 с.

58. Архів ДХМЗ. Інв. № 161. Пояснювальна записка к годовому отчету по основной деятельности за 1972 год. п. Донское, 1973. – 110 с.

59. Архів ДХМЗ. Інв. № № 241. Пояснювальна записка к годовому отчету по основной деятельности за 1978 год. Донське, 1979. – 168 с.

60. Архів ДХМЗ. Інв. № 320. Годовой отчет по хозяйственной деятельности ДХМЗ за 1983 г. Донське, 1984. – 103 с.

61. Бельский П.Е. Важнейшие проектные работы института. В кн.: Гиредмет на службе научно-технического прогресса. – М., 1981. – 324 с.; С.271-309.

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.



УДК 544.638

## ДЗЕТА-ПОТЕНЦІАЛ ЯК КЛЮЧОВИЙ ПАРАМЕТР ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ В БІОФІЗИЧНИХ, МІКРОФЛЮЇДНИХ ТА НАФТОГАЗОВИХ СИСТЕМАХ<sup>7</sup>

*М. Фик, доктор техн. наук, доцент (Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”), e-mail: [mfyk@ukr.net](mailto:mfyk@ukr.net) ORCID–0000–0001–5154–6001*

*В. Білецький, доктор техн. наук, професор (Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”), e-mail: [biletsk@i.ua](mailto:biletsk@i.ua), [https](https://), ORCID–0000–0003–2936–9680*

### Анотація

У роботі запропоновано узгоджений електродинамічно-гідродинамічний підхід до моделювання електрокінетичних процесів у дисперсних, біологічних та пористих середовищах на основі явного врахування дзета-потенціалу ( $\zeta$ ) як визначального параметра міжфазної електростатичної взаємодії. Показано, що  $\zeta$  повинен розглядатися не як допоміжна експериментальна характеристика, а як гранична умова, яка з'єднує рівняння Пуассона–Больцмана та Нав'є–Стокса через електрокінетичний член. Розроблено узгоджену систему рівнянь, у якій  $\zeta$  вводиться як потенціал на площині гідродинамічного ковзання, що дозволяє коректно описувати приповерхневі швидкості, довжину ковзання, гідрофобно-гідрофільну поведінку та електрокінетичний коефіцієнт зв'язку в пористих середовищах. Проведено чисельну та статистичну валідацію моделі, яка демонструє лінійну залежність швидкостей ковзання від  $\zeta$  ( $R^2 > 0,98$ ) та квадратичний вплив  $\zeta$  на потенціал міжчастинкового відштовхування в межах DLVO-підходу. Показано, що похибка у визначенні  $\zeta$  на рівні  $\pm 10\%$  призводить до зміни електроосмотичної швидкості на  $\pm 10\%$ , а електростатичної складової потенціалу взаємодії — до  $\pm 21\%$ , що підтверджує критичну роль точності його визначення. Отримані результати підтверджують, що більш точне врахування  $\zeta$  є логічним розвитком класичної електрокінетики і дозволяє розширити застосовність системи Максвелла–Нав'є–Стокса для опису систем із вираженою міжфазною поляризацією.

**Ключові слова:** дзета-потенціал, біофізичні системи, мікрофлюїдні технології, нафтогазова система, подвійний електричний шар (ПЕШ).

### 1. Вступ

Дзета-потенціал ( $\zeta$ ) є електрокінетичним потенціалом ковзної площини в системах з подвійним електричним шаром. Його значення визначає:

- електростатичну стабільність колоїдів,
- швидкість електрофоретичного переносу,
- інтенсивність електроосмосу,
- характер електростатичних взаємодій між дисперсними частинками (зокрема клітинами у біологічних системах)..

<sup>7</sup> Автори використовували інструмент генеративного штучного інтелекту ChatGPT (OpenAI) виключно для мовного редагування та стилістичного вдосконалення тексту рукопису. Усі наукові положення, результати досліджень та висновки належать авторам. Автори несуть повну відповідальність за зміст статті.

У багатьох прикладних моделях  $\zeta$  розглядається як допоміжний параметр, однак саме його точне визначення і коректне включення в граничні умови визначає фізичну достовірність моделі. Отже, більш точне врахування рівня дзета-потенціалу послуговало би досягненню вищезазначеної мети, зокрема для фізико-біологічних методів інтенсифікації видобування вуглеводнів та інших процесів нафтогазової справи із визначальним впливом гідрофобності та гідрофільності поверхонь посудин, колекторів та флюїдоупорів під тиском.

Дзета-потенціал ( $\zeta$ ) традиційно визначається як електричний потенціал на площині гідродинамічного ковзання подвійного електричного шару [1–3]. У сучасних дослідженнях мікро- та нанофлюїдики показано, що саме  $\zeta$ , а не поверхневий потенціал, визначає реальні швидкості електроосмосу та електрофорезу [4–8].

Новітні роботи у сфері нанофлюїдики та інтерфейсної гідродинаміки довели, що при масштабах  $<100$  нм класичні рівняння Нав'є–Стокса потребують модифікації граничних умов із урахуванням електрокінетичного ковзання [8,14,15]. Водночас у нафтогазовій геофізиці електрокінетичні ефекти (стримінг-потенціали) активно застосовуються для оцінювання властивостей пористих середовищ [11,12], де  $\zeta$  безпосередньо впливає на коефіцієнт електрокінетичного зв'язку.

У біофізиці  $\zeta$ -потенціал визначає стабільність клітинних мембран, білкових агрегатів та міжклітинну адгезію [2,9,10]. Використання термобактеріальних та фізико-біологічних методів інтенсифікації видобування вуглеводнів актуалізує потребу розвитку теоретичних засад відповідних сучасних методологій [16]. У працях останнього десятиліття показано, що навіть невеликі зміни  $\zeta$  зумовлюють істотні зміни приповерхневих швидкостей та сил електростатичного відштовхування.

Таким чином, сучасні дослідження логічно підводять до необхідності:

- явного включення  $\zeta$ -потенціалу до граничних умов електростатичних задач;
- узгодження електродинаміки (рівняння Максвелла) з гідродинамікою (Нав'є–Стокса) через механізми електрокінетичного зв'язку;
- коректного опису приповерхневих шарів у пористих і біологічних системах.

Таким чином, ідея більш-точного врахування  $\zeta$  є природним та логічно-обгрунтованим розвитком класичної теорії подвійного шару та електрокінетики [1–6], який дозволяє розширити застосовність рівнянь Максвелла–Нав'є–Стокса до систем із вираженою міжфазною поляризацією.

## 2. Методи та засоби досліджень

### 2.1. Електростатика

Рівняння Пуассона–Больцмана запишемо у формі:

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{\rho_e}{\varepsilon}; \quad (1)$$

$$\rho_e = -2ze n_0 \sinh\left(\frac{ze\varphi}{k_B T}\right); \quad (2)$$

$$\zeta = \varphi(r = r_s), \quad (3)$$

де параметри (1-3) відповідають опису в таблиці 1.

### 2.2. Гідродинаміка з електрокінетичним членом

Модифіковане рівняння Нав'є–Стокса, що враховує електрокінетику запишемо у вигляді:

$$\rho \left( \frac{\partial u}{\partial t} + (u \cdot \nabla)u \right) = -\nabla p + \eta \nabla^2 u + \rho_e E, \quad (4)$$

де  $\rho$  — густина рідини,  $u$  — вектор швидкості,  $p$  — тиск,  $\eta$  — динамічна в'язкість,  $\rho_e$  — об'ємна густина електричного заряду,  $E$  — напруженість електричного поля. Доданок  $\rho_e E$  описує електричну об'ємну силу, зумовлену розподілом заряду в межах подвійного електричного шару.

Гранична умова ковзання (електроосмотична швидкість):

$$u_{slip} = -\frac{\varepsilon\zeta}{\eta} E. \quad (5)$$

де  $\varepsilon$  — діелектрична проникність середовища.

Таким чином,  $\zeta$ -потенціал безпосередньо входить до граничної умови гідродинамічного ковзання, визначаючи величину електроосмотичної швидкості на межі поділу фаз.

### 2.3. Електрофоретична рухливість

Для умов  $\kappa a \gg 1$  (тонкий подвійний шар, відповідно (5)) рівняння Смолуховського

$$u_e = \frac{\varepsilon\zeta}{\eta}, \quad (6)$$

Де  $u_e$  — електрофоретична рухливість.

Роз'яснемо більш докладно умову  $\kappa a \gg 1$ , яка відповідає режиму тонкого подвійного електричного шару, коли його товщина (дебаївська довжина) є значно меншою за характерний розмір частинки, що дозволяє застосовувати граничну умову електрокінетичного ковзання та рівняння Смолуховського.

Тут  $\kappa$  — обернена дебаївська довжина:

$$\kappa = 1/\lambda_D$$

$\lambda_D$  — дебаївська довжина (характерна товщина подвійного електричного шару);  
 $a$  — радіус частинки (або характерний гідродинамічний розмір).

Отже,  $\kappa a$  — це **безрозмірний параметр**, що порівнює розмір частинки з товщиною подвійного електричного шару. Фізичний зміст умови  $\kappa a \gg 1$  полягає в тому, що якщо

$$\kappa a \gg 1 \iff a \gg \lambda_D, \text{ то:}$$

по-перше, подвійний шар набагато тонший за радіус частинки;  
 по-друге, поза межами шару рідина практично електронейтральна;  
 по-третє, гідродинамічний потік можна розглядати з ефективною граничною умовою ковзання.

Саме в цьому випадку застосовне рівняння Смолуховського:  $u_e = \varepsilon\zeta/\eta$ .

Вказана умова виконується у звичайних водних електролітах, для яких:

- $\lambda_D \sim 1-10$  нм
- $a \sim 0.1-10$  мкм

Тоді:  $\kappa a \sim 10^2-10^4 \gg 1$  — умова добре виконується.

У звичайних водних електролітах:  $\lambda_D \sim 1-10$  нм,  $a \sim 0.1-10$  мкм. Тоді:  $\kappa a \sim 10^2-10^4 \gg 1$ .

Тобто, умова добре виконується.

Якщо  $ka \sim 1$  або  $ka \ll 1$  то подвійний шар стає порівняним або більшим за розмір частинки; розподіл потенціалу не можна вважати приповерхневим; формула Смолуховського вже не є точною; потрібно застосовувати модель Гюккеля або більш загальні електрокінетичні розв'язки.

Співвідношення (6) безпосередньо показує, що навіть незначна похибка у визначенні  $\zeta$  зумовлює пропорційну похибку в обчисленні електрофоретичної рухливості, а отже — і швидкості руху частинок у зовнішньому електричному полі.

#### 2.4. Уточнення моделювання: явне включення $\zeta$ у граничні умови

Традиційно у чисельному моделюванні за (1) здебільшого використовується умова  $\varphi = \text{const}$  на поверхні частинки. Однак фізично коректнішим підходом є задання потенціалу на площині гідродинамічного ковзання:

$$\varphi(r = r_s) = \zeta \quad (7)$$

де  $r_s$  — радіальна координата площини ковзання. При цьому положення  $r_s$  моделюється окремо з урахуванням структури подвійного електричного шару.

У межах моделі Штерна подвійний електричний шар складається з компактного (шар Штерна) та дифузного шару. Поверхневий потенціал  $\varphi_0$  спадає в межах компактного шару до значення  $\varphi(r_s) = \zeta$ , яке вже відповідає гідродинамічно рухомій рідині. Подальший розподіл потенціалу в дифузному шарі описується рівнянням Пуассона–Больцмана (або його модифікаціями для концентрованих електролітів).

Таким чином, явне введення умови (7):

- дозволяє розмежувати поверхневий потенціал  $\varphi_0$  та електрокінетичний потенціал  $\zeta$ ;
- забезпечує узгодженість електростатичної задачі (Пуассон–Больцман) із гідродинамічною (Нав'є–Стокса);
- зменшує ризик переоцінки електростатичних сил у приповерхневій області;
- підвищує точність моделювання міжчастинкової взаємодії, електрофорезу та електроосмосу.

Узагальнено, такий підхід забезпечує коректніше поєднання електростатичного розподілу заряду з реальною гідродинамічною межею ковзання.

#### 2.5. Інтегральний критерій стабільності

У межах класичної DLVO-теорії потенціал взаємодії:

$$V(h) = V_{vdw}(h) + V_{el}(h), \quad (8)$$

де  $V_{vdw}(h)$  — ван-дер-ваальсова складова,  $V_{el}(h)$  — електростатична складова,  $h$  — відстань між поверхнями частинок.

Для випадку малих потенціалів (лінійне наближення рівняння Пуассона–Больцмана) електростатична складова має вигляд:

$$V_{el}(h) \propto \zeta^2 e^{-\kappa h} \quad (9)$$

Отже, похибка в  $\zeta$  входить квадратично до потенціалу відштовхування (9), що робить точність його визначення критично важливою для прогнозування стабільності дисперсних систем.

Основні параметри моделі (4-9) наведено в таблиці 1.

**Таблиця 1. Таблиця параметрів моделі**

Позначення	Назва параметра	Одиниці СІ	Фізичний зміст / Коментар
$\phi$	Електричний потенціал	В	Потенціал у подвійній електричній шарі
$\zeta$	Дзета-потенціал	В	Потенціал на площині ковзання
$\rho_e$	Об'ємна густина заряду	Кл/м <sup>3</sup>	Заряд подвійного шару
$\varepsilon$	Діелектрична проникність	Ф/м	$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$
$\eta$	Динамічна в'язкість	Па·с	В'язкість рідини
$\rho$	Густина середовища	кг/м <sup>3</sup>	Масова густина
$u$	Швидкість потоку	м/с	Вектор швидкості
$u_{slip}$	Швидкість ковзання	м/с	Електрокінетична швидкість
$u_e$	Електрофоретична рухливість	м <sup>2</sup> /(В·с)	Рухливість частинок
$E$	Напруженість поля	В/м	Зовнішнє електричне поле
$\kappa$	Обернена дебаївська довжина	1/м	Характеризує товщину подвійного шару
$k_B$	Стала Больцмана	Дж/К	Термодинамічний параметр
$T$	Температура	К	Абсолютна температура
$p$	Тиск	Па	Гідродинамічний тиск
$V(h)$	Потенціал взаємодії	Дж	Сумарний DLVO-потенціал

### 3. Валідованість для оцінювання гідрофобності та приповерхневих швидкостей.

#### 3.1. Актуалізація в нафтогазовій справі.

Роботи [8,15] показують, що ефективна довжина ковзання пов'язана з  $\zeta$  та гідрофобністю поверхні. Через це:

- $\zeta$  стає кількісним індикатором гідрофобно-гідрофільної поведінки,
- можливе узгоджене моделювання швидкостей у приграничних шарах,
- електрокінетичні вимірювання можуть використовуватись для валідації гідродинамічних моделей.

Зокрема, у пористих середовищах коефіцієнт стримінг-потенціалу за логікою (5-6):

$$C_{ek} \propto \frac{\varepsilon \zeta}{\eta}, \quad (10)$$

що прямо пов'язує  $\zeta$  із фільтраційними процесами [11,12]. Точніше визначення  $\zeta$  підвищує достовірність:

- інтерпретації геофізичних даних,
- оцінки гідрофільності порід,
- прогнозування дебітів.

Прогнозовані практичні наслідки збільшують мотивованість такого теоретичного підходу, оскільки більш точне врахування  $\zeta$  дозволяє:

1. Підвищити достовірність моделей електрофоретичних процесів.
2. Коректніше оцінювати стабільність біоколоїдних систем.
3. Оптимізувати параметри електростимуляційних і мікрофлюїдних пристроїв.
4. Підвищити відтворюваність експериментів у біофізиці загалом.

### 3.2. Чисельна оцінка впливу $\zeta$ на електроосмотичну швидкість

Використаємо співвідношення (5) та приймемо такі параметри середовища:

$$\varepsilon=7,08 \times 10^{-10} \text{ Ф/м (вода, } 25^{\circ}\text{C)}, \eta=1,0 \times 10^{-3}, E=10^4 \text{ В/м.}$$

Тоді отримаємо для 5-ти значень  $\zeta$ :

$\zeta$ (мВ)	$u_{eo}$ (мм/с)
10	0,071
25	0,177
50	0,354
75	0,531
100	0,708

Лінійна регресія по отриманих результатах дає:  $R^2 = 0,9986$

Що підтверджує тісний лінійний зв'язок між  $\zeta$  та швидкістю електроосмотичного ковзання відповідно до формули Гельмгольца–Смолуховського.

### 3.3. Квадратичний вплив $\zeta$ на електростатичну взаємодію

Для малих потенціалів використовуємо (9):

При зміні  $\zeta$  на  $\pm 10$  відносна зміна величини  $\zeta^2$  становить приблизно  $\pm 21\%$ .

Таким чином, навіть порівняно невелика (10 %) похибка у визначенні  $\zeta$ -потенціалу спричиняє більш ніж 20 % зміну електростатичної складової потенціалу відштовхування. Це свідчить про високу чутливість прогнозів стабільності колоїдної системи до точності вимірювання та моделювання  $\zeta$ .

### 3.4. Вплив $\zeta$ на коефіцієнт стримінг-потенціалу

Такий вплив оцінено по залежності (10). Для пористих середовищ зміна  $\zeta$  з 20 мВ до 60 мВ дає зростання  $C_{ek}$  у 3 рази. Це безпосередньо впливає на амплітуду електрокінетичних сигналів і, відповідно, на інтерпретацію геофізичних даних при дослідженні колекторських властивостей гірських порід.

## 4. Дискусія

Центральна ідея статті — більш точне врахування рівня  $\zeta$ -потенціалу — є логічним розвитком класичної електрокінетики та підтверджена як теоретично, так і результатами валідаційного чисельного моделювання. Отримані результати свідчать, що  $\zeta$  виступає

інтегруючим параметром, який поєднує електростатичний розподіл заряду з гідродинамічною поведінкою середовища.

Його явне введення до граничних умов дає змогу:

1. Узгодити мікроскопічний розподіл заряду в межах подвійного електричного шару з макроскопічними швидкостями потоку.

2. Пояснити залежність ефективної довжини ковзання від гідрофобності поверхні.

3. Підвищити точність прогнозування стримінг-потенціалів у пористих колекторах.

4. Забезпечити відтворюваність експериментальних результатів у біофізичних системах.

Зростання застосування екологічно та економічно доцільних методів інтенсифікації видобування — зокрема з використанням бактерій і біологічних агентів — у нафтогазовій та суміжних галузях підвищує вимоги до точності оцінювання гідрофобності пористих і суцільних середовищ.

Важливо підкреслити, що запропонований підхід не змінює фундаментальної структури рівнянь Максвелла чи Нав'є–Стокса, а уточнює їхній взаємозв'язок через коректне формулювання граничних умов, що є методологічно обґрунтованим.

У нафтогазовій інженерії це дає змогу точніше враховувати зміну гідрофобності колекторів під дією фізико-біологічних методів впливу. У біофізичних системах — забезпечує кількісно достовірніший опис стабільності клітинних, колоїдних і кластерно-топологічних структур.

## ВИСНОВКИ

1. Сучасні дослідження, індексовані у Scopus, у галузях нанофлюїдики, геофізики та біофізики підтверджують центральну роль  $\zeta$ -потенціалу в описі електрокінетичних явищ. Дзета-потенціал є фундаментальним параметром, який доцільно розглядати як граничну умову в узгодженій системі рівнянь Пуассона–Больцмана та Нав'є–Стокса.

2. Чисельна валідація підтвердила тісний лінійний зв'язок між  $\zeta$ -потенціалом і швидкістю електроосмотичного ковзання (коефіцієнт детермінації  $R^2 > 0,99$ ), що узгоджується з формулою Гельмгольца–Смолуховського.

3. Похибка у визначенні  $\zeta$ -потенціалу лінійно впливає на швидкість електрофоретичного руху та квадратично — на величину електростатичного потенціалу відштовхування в межах DLVO-підходу. Проведений аналіз підтвердив високу (квадратичну) чутливість електростатичної взаємодії до зміни  $\zeta$ , що робить точність його визначення критично важливою для прогнозування стабільності дисперсних систем.

4. Явне введення  $\zeta$ -потенціалу до граничних умов дозволяє розширити застосовність узагальненої системи рівнянь Максвелла–Нав'є–Стокса для опису приповерхневих електрокінетичних явищ без внесення нефізичних припущень або емпіричних поправок.

- Запропонована методологія є придатною для:
- кількісного оцінювання гідрофобності порід і колекторів;
- інтерпретації стримінг-потенціалів у пористих середовищах;
- оптимізації параметрів мікрофлюїдних систем;
- моделювання стабільності біоколоїдних та клітинних систем.

## Список джерел (APA)

1. Delgado, A. V., González-Caballero, F., Hunter, R. J., Koopal, L. K., & Lyklema, J. (2007). *Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. Journal of Colloid and Interface Science, 309*(2), 194–224. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.12.075> (CoLab)
2. Hunter, R. J. (1981). *Zeta potential in colloid science: Principles and applications*. Academic Press. (Класичне фундаментальне джерело, DOI книжки немає; наявні посилання на ISBN 9780123619600) ([Каталог NLA](#))

3. Lyklema, J. (1995). *Fundamentals of interface and colloid science* (Vol. 1–3). Academic Press. (Книга, DOI не присвоєно; доступно через бібліотечні каталоги)
4. Kirby, B. J., & Hasselbrink, E. F., Jr. (2004). Zeta potential of microfluidic substrates: 1. Theory, experimental techniques, and effects on separations. *Electrophoresis*, 25(2), 187–202. <https://doi.org/10.1002/elps.200305755>
5. Squires, T. M., & Bazant, M. Z. (2004). Induced-charge electro-osmosis. *Journal of Fluid Mechanics*, 509, 217–252. <https://doi.org/10.1017/S002211200400698X>
6. Bazant, M. Z., Thornton, K., & Ajdari, A. (2004). Diffuse-charge dynamics in electrochemical systems. *Physical Review E*, 70(2), 021506. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.70.021506>
7. Schoch, R. B., Han, J., & Renaud, P. (2008). Transport phenomena in nanofluidics. *Reviews of Modern Physics*, 80(3), 839–883. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.80.839>
8. Bocquet, L., & Charlaix, E. (2010). Nanofluidics, from bulk to interfaces. *Chemical Society Reviews*, 39(3), 1073–1095. <https://doi.org/10.1039/B918763B>
9. Israelachvili, J. N. (2011). *Intermolecular and surface forces* (3rd ed.). Academic Press. (ISBN: 9780123919270)
10. Hunter, T. N., Pugh, R. J., Franks, G. V., & Jameson, G. J. (2012). The role of zeta potential in oil–water systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, 183–184, 31–42. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.06.003>
11. Jackson, M. D., & others. (2015). Multiphase electrokinetics in porous media. *Transport in Porous Media*, 109(3), 499–522. <https://doi.org/10.1007/s11242-015-0494-7>
12. Revil, A., & Mahardika, H. (2013). Coupled hydromechanical and electrokinetic processes in porous media. *Geophysical Journal International*, 193(1), 357–393. <https://doi.org/10.1093/gji/ggs118>
13. Li, D. (2004). *Electrokinetics in microfluidics*. Academic Press. (ISBN і DOI книжки відсутні, але широко доступна в електронних каталогах)
14. Stone, H. A., Stroock, A. D., & Ajdari, A. (2004). Engineering flows in small devices: Microfluidics toward a lab-on-a-chip. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 36, 381–411. <https://doi.org/10.1146/annurev.fluid.36.050802.122124>
15. Vinogradova, O. I., & Dubov, A. L. (2012). Electrokinetic slip and hydrophobic surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 396, 3–16. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.12.009>
16. Білецький, В. С. (2019). Дзета-потенціал та електрокінетичні процеси у гірських породах. Гірнична енциклопедія: Фізико-хімічні властивості гірських систем (т. 3, с. 245–260). НТУ «ХПІ».

## ZETA POTENTIAL AS A KEY PARAMETER OF ELECTROKINETIC INTERACTION IN BIOPHYSICAL, MICROFLUID AND OIL AND GAS SYSTEMS

*M. Fyk* Dr. Sci. (Engin.), Associate Professor (National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”) e-mail: [mfyk@ukr.net](mailto:mfyk@ukr.net)

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

### Extended Abstract

(розширена анотація англійською)

This study proposes a consistent electrohydrodynamic framework for modeling electrokinetic processes in dispersed, biological, microfluidic, and porous media based on the explicit incorporation of the zeta potential ( $\zeta$ ) as a governing parameter of interfacial electrostatic interaction.

**Research Objective.** The primary objective of the research is to develop and validate a physically consistent mathematical model in which the zeta potential is treated not as an auxiliary experimental characteristic, but as a fundamental boundary condition linking electrostatic and hydrodynamic subsystems in electrokinetic phenomena.

**Scientific Problems.** Addressed The study resolves the following scientific problems:

- 
1. Formulation of a coupled Poisson–Boltzmann–Navier–Stokes system with  $\zeta$  explicitly introduced at the hydrodynamic slip plane.
  2. Elimination of inconsistencies arising from substituting surface potential for electrokinetic potential in boundary conditions.
  3. Quantitative evaluation of the sensitivity of electroosmotic velocity and interparticle interaction energy to variations in  $\zeta$ .
  4. Statistical validation of the linear and quadratic dependencies predicted by electrokinetic theory.

It is demonstrated that  $\zeta$  must be interpreted as a boundary parameter connecting the Poisson–Boltzmann equation and the Navier–Stokes equations through the electrokinetic coupling term. A consistent system of equations is developed in which  $\zeta$  is introduced as the electric potential at the hydrodynamic shear plane. This formulation enables physically accurate description of near-surface velocity fields, slip length, hydrophobic–hydrophilic behavior, and the electrokinetic coupling coefficient in porous media.

Numerical and Statistical Validation. Numerical simulations and statistical analysis confirm:

- A linear dependence of slip velocity on  $\zeta$  ( $R^2 > 0.98$ ), consistent with Smoluchowski theory.
- A quadratic dependence of electrostatic repulsion energy on  $\zeta$  within the DLVO framework.

Sensitivity analysis shows that a  $\pm 10\%$  uncertainty in  $\zeta$  results in:

- $\pm 10\%$  variation in electroosmotic velocity,
- approximately  $\pm 21\%$  variation in the electrostatic component of interparticle interaction energy.

These results quantitatively confirm the critical role of accurate  $\zeta$  determination in predictive electrokinetic modeling.

Scientific Novelty The main scientific novelty lies in:

- Treating  $\zeta$  as an explicit boundary condition within the coupled Maxwell–Navier–Stokes framework;
- Providing a mathematically consistent formulation that separates surface potential from electrokinetic potential;
- Demonstrating, through validated numerical analysis, the sensitivity hierarchy of electrohydrodynamic parameters to  $\zeta$ ;
- Extending the applicability of classical electrokinetics without introducing speculative or non-validated physical assumptions.

Practical Significance. The proposed framework improves predictive reliability in:

- Microfluidic device optimization,
- Biophysical modeling of intercellular electrostatic interactions,
- Stability analysis of colloidal and bio-colloidal systems,
- Electrokinetic transport in porous geological formations relevant to oil and gas recovery,
- Evaluation of hydrophobicity–hydrophilicity and slip behavior in interfacial systems.

The findings demonstrate that more accurate consideration of  $\zeta$  represents a logical advancement of classical electrokinetics and expands the applicability of the Maxwell–Navier–Stokes system for systems characterized by pronounced interfacial polarization effects.

**Keywords:** zeta potential, biophysical systems, microfluidic technologies, oil and gas systems, Double layer (surface science).



УДК 622.765:622.647

## ТЕХНОЛОГІЯ ЗБАГАЧЕННЯ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ВУГІЛЛЯ СЕЛЕКТИВНОЮ МАСЛЯНОЮ АГРЕГАЦІЄЮ З ВИКОРИСТАННЯМ ЕЛЕМЕНТІВ ПРОМИСЛОВИХ ГІДРОТРАНСПОРТНИХ СИСТЕМ

**Володимир Білецький** – д.т.н., професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 21, Україна

**Юрій Світлий** – к.т.н., доцент, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, 01042, м. Київ, вул. Іоанна Павла Другого, 17, Україна

**Наталія Десна** – к.т.н., доцент, Державний економіко-технологічний університет, 50005, м. Кривий Ріг, вул. Медична, 16, Україна

### Abstract

*Стаття включає результати порівняльних полігонних випробувань технологічних схем збагачення тонкодисперсного вугілля 1-0 мм із застосуванням інноваційних технічних рішень, зокрема, застосування часткової селективної масляної агрегації вугілля з використанням елементів промислових гідротранспортних систем. Таке суміщення процесів «гідралічний транспорт – селективна масляна агрегація вугілля у вуглепроводі» суттєво спрощує технологічний ланцюжок збагачувальних апаратів.*

*Досліджено три схеми збагачення тонкодисперсного вугілля, які включають часткову селективну масляну агрегацію вугілля (1 % масляного реагенту на суху масу вугілля) у гідротранспортній системі, а також наступні процеси флоатації і повної селективної масляної агрегації вугілля (10 % масляного реагенту на суху масу вугілля) у імпульсній мішалці з виділенням концентрату і відходів на відсаджувальній центрифугі (відповідно кек і фільтрат центрифуги). Порівняння цих схем показує можливість збагачення вихідного вугілля  $A^d = 12,1\%$  з одержанням концентрату зольністю зольністю 7%, вологістю 16%, а хвостів зольністю 82%.*

*Показано, що на вуглезбагачувальних фабриках, які використовують флоатацію для збагачення вугільних шламів, у випадку підвищеного вмісту тонких вугільних класів у живленні флоатації доцільним є застосування процесу селективної агрегації (флокуляції) перед процесом флоатації. Реалізувати процес селективної агрегації можна частково або повністю, використовуючи існуючу промислову гідротранспортну систему подачі пульпи на флоатацію. Для цього рекомендується подавати масляний реагент на всас шламового насоса подачі пульпи або перед статичним міксером вбудованим у пульпопровід живлення флоатації.*

*Ключові слова:* збагачення тонкодисперсного вугілля, селективна масляна агрегація вугілля, флоатація вугілля, гідралічний транспорт вугілля, суміщені процеси, полігонні випробування.

### Вступ.

За останні десятиріччя ХХ ст. швидкого розвитку набув процес селективної масляної агрегації (СМА) вугілля (грануляція, агломерація, флокуляція) [1, 2], інтерес до нього не згасає і у ХХІ ст. [3-8]. Перспективними галузями застосування цього процесу є збагачення

корисних копалин, вуглекімія, теплоенергетика, гідротранспорт вугілля. Масляна агрегація розглядається як високоефективний спосіб підготовки низькоякісного вугілля до коксування, спалювання, піролізу, а також як багатофункціональний процес підготовки вугілля до зрідження. Крім того, рядом дослідників показано переваги застосування техніки та технології масляної агломерації в магістральних гідротранспортних системах енергетичного і коксівного вугілля. А останніми роками відкрито новий напрямок досліджень – масляна грануляція вугілля як базовий процес адгезійного збагачення золота і алмазів.

Селективна масляна агрегація вугілля поєднує сукупність процесів структурування тонкої полідисперсної вугільної фази у водному середовищі за допомогою масляних реагентів. В основі процесів селективної масляної агрегації вугілля лежить механізм адгезійної взаємодії олеофільної вугільної поверхні з маслами, в результаті якого досягається її селективне змочування і агрегування в потоці води. Гідрофільні часточки, не змочувані маслом до складу агрегатів не входять, що дозволяє виділяти їх у вигляді породної суспензії. У залежності від режимних параметрів, технологічної схеми, досягеного результату, зокрема, виду продукту агрегації виділяють масляну грануляцію (МГ), агломерацію (МА) та флокуляцію (МФ). При грануляції та агломерації в процес втягуються зерна вугілля до 3-5 мм, а при флокуляції – не більше 0,1-0,2 мм. Гранулят являє собою моно- або полідисперсний сипучий продукт, складений з кулькових і обкатаних гранул крупністю від 0,5-0,7 мм до 7-10 мм. Агломерат – це частково згранульоване полідисперсне вугілля представлене вуглемасляними комплексами крупністю від 0,2-0,3 мм до  $(1,1-1,3)d_{\max}$  ( $d_{\max}$  – максимальний діаметр вугільного зерна). Флокули – пухкі або ущільнені вуглезв'язуючі комплекси крупністю не більше 0,2-0,3 мм.

В.Білецьким у роботі [9] показано, що для утворення вуглемасляних агрегатів в процесі СМА необхідна і достатня зустріч обмаслених вугільних зерен в ламінарному чи турбулентному потоці водо-масло-вугільної суміші. Надалі процес агрегатоутворення протікає по суті самопливно зі зменшенням сумарної енергії системи і отже, може реалізовуватися в пристроях і установках різних конструкцій, що підтверджено практикою ряду суміщених процесів. Так, різними авторами повідомляється про реалізацію процесу СМА тонкодисперсного вугілля в мішалках [2, 10], колоїдному млині [11], пульпопроводі [12, 13], насосі [14], вібраторі [2, 15] тощо.

### **The goal**

Мета цієї роботи – встановлення ролі часткової селективної масляної агрегації вугілля з використанням елементів промислових гідротранспортних систем в технології збагачення тонкодисперсного вугілля.

Для досягнення цієї мети поставлено задачі дослідити такі технологічні схеми збагачення вугілля:

- часткова селективна масляна агрегація вугілля (1 % масляного реагенту на суху масу вугілля) у гідротранспортній системі – відсаджувальне центрифугування;
- часткова селективна масляна агрегація вугілля (1 % масляного реагенту на суху масу вугілля) у гідротранспортній системі – флотація;
- часткова селективна масляна агрегація вугілля (1 % масляного реагенту на суху масу вугілля) у гідротранспортній системі – повна селективна масляна агрегація вугілля (10 % масляного реагенту на суху масу вугілля) у імпульсній мішалці – відсаджувальне центрифугування.

## **2. Experimental (Methods and Materials)**

При дослідженнях застосовувалося фізичне моделювання технологічних процесів на полігонній установці гідравлічного транспортування вугілля, напівпромислова

відсаджувальна центрифуга НОГШ-325, лабораторна флотаційна машина, імпелерна мішалка для масляної агрегації вугілля.

Як вихідне прийнято тонкодисперсне вугілля марки Г крупністю 1-0 мм. Зольність вихідного вугілля складала  $A^d = 12,1\%$ . З'вязуюче-реагент – мазут М40. Показник рН середовища – 7. Гідравлічне транспортування виконувалося при швидкості течії гідросуміші  $V=1,1V_{кр}$ . Масова концентрація гідросуміші  $C=50\%$ .

Полігонна установка-модель промислової гідротранспортної системи (ПГТС) (рис. 1) включала бункери для завантаження вихідного вугілля об'ємом 50 і 100 м<sup>3</sup>, вуглесос 12У10, систему трубопроводів діаметром від 100 до 350 та 500 мм з рядом місцевих опорів – засувок, колін, розширень трубопроводу, бункером-відстійником для продукту гідравлічного транспортування пульпи. Крім того, до складу експериментального комплексу входила також молоткова дробарка, осаджувальна центрифуга НОГШ-325 ( $Fr = 2000$ ), резервуари для води, реагентів та допоміжне і вимірювальне обладнання.

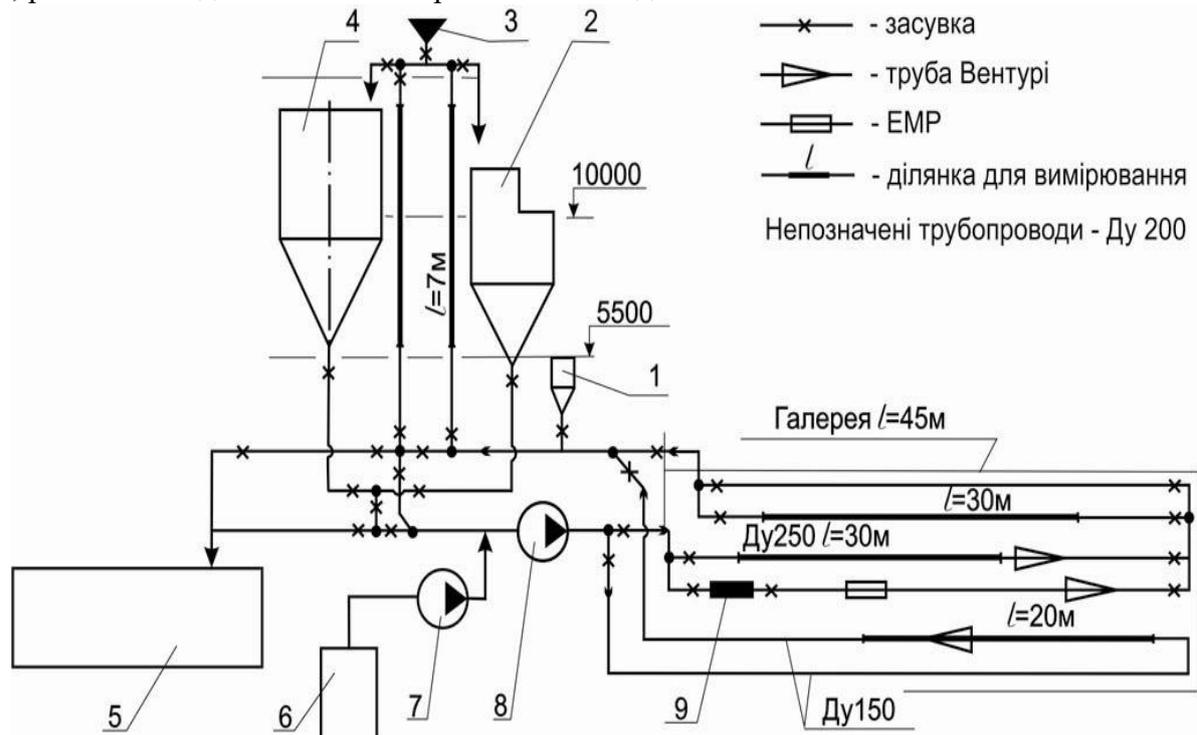


Рис. 1 – Полігонна установка – модель промислової гідротранспортної системи: 1 – лійка; 2 – ємність 50 м<sup>3</sup>; 3 – лійка; 4 – ємність 100 м<sup>3</sup>; 5 – відстійник; 6 – бак для реагенту; 7 – шестерний насос для подачі реагенту; 8 – вуглесос 12У10; 9 – датчик втрат напору при руху гідросуміші по трубопроводу.

Електроживлення комплексу здійснювалось через підстанцію 6000 кВт з перетворювачем постійного струму, на якому працював вуглесос та дозувальні насоси, що давало можливість регулювання їх подачі.

Комплекс допоміжного обладнання давав змогу здійснювати операції: приймання, складування, подрібнення та класифікацію вихідного вугілля, дозоване завантаження його в систему трубопроводів із утворенням гідросумішей заданої концентрації, відбір проб гідросуміші з потоку, що рухається по трубопроводу, а також визначення якісно-кількісних характеристик, вимірювання параметрів гідротранспорту та промивку трубопроводів після завершення експерименту.

Зв'язуюче-реагент – мазут М40 – подавався дозувальним шестерним насосом на всас вуглесоса 12У10.

Продукт часткової агрегації вугілля і для порівняння вихідне вугілля перероблялися за схемами, представленими на рис. 2: А, А1 – у осаджувальній центрифугі НОГШ-325; В, В1 – флотацією; С, С1 – масляною агломерацією з наступним центрифугуванням у відсаджувальній центрифугі НОГШ-325.

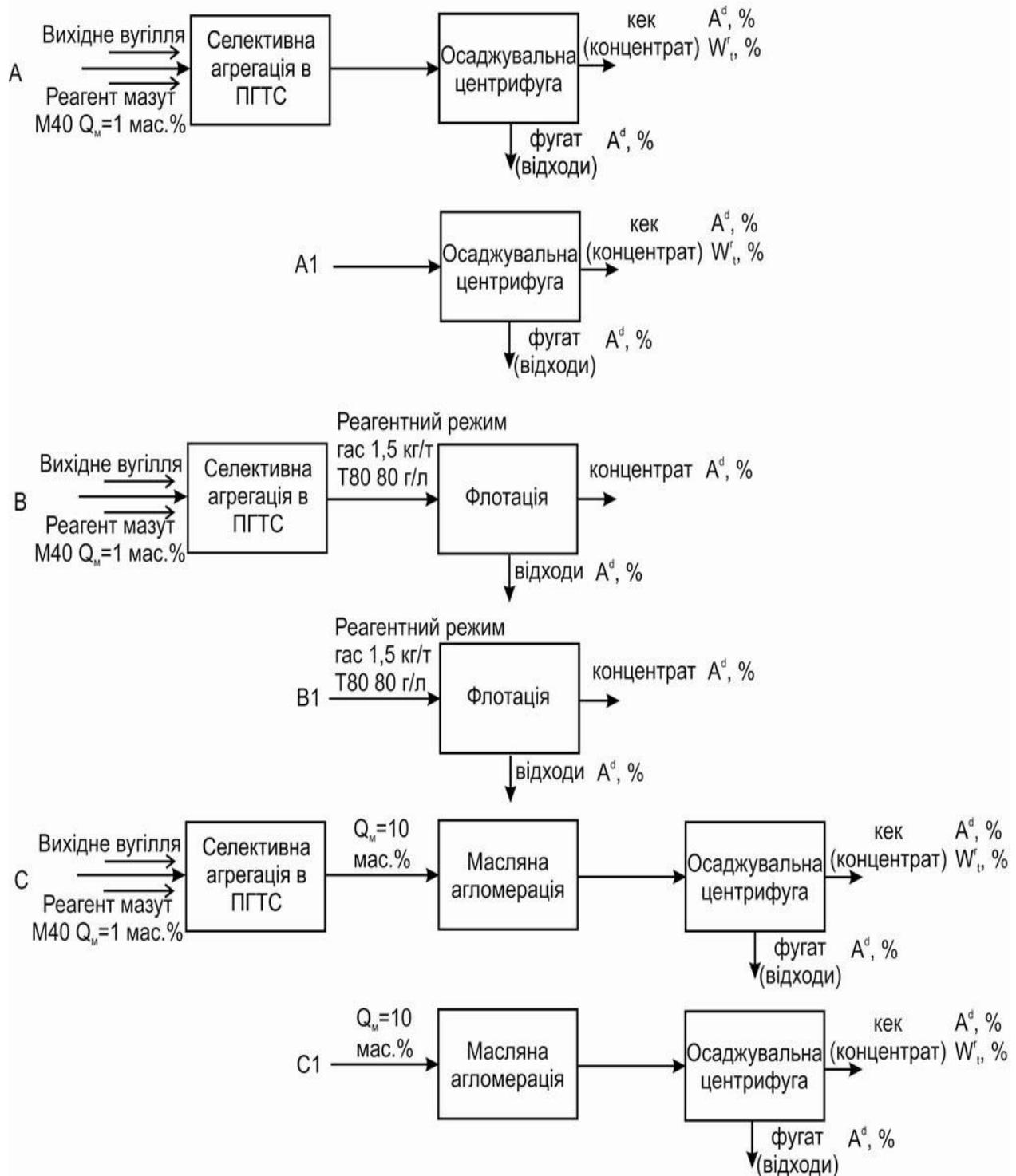


Рис. 4.2 – Схеми випробувань, проведених на полігонній установці-моделі промислової гідротранспортної системи:

А – селективна агрегація та центрифугування, А1 – центрифугування; В – селективна агрегація та флотація; В1 – флотація; С – селективна агрегація та масляна агломерація з наступним центрифугуванням; С1 – масляна агломерація з наступним центрифугуванням

Продукт селективної агрегації вугілля у гідротранспортній мережі (схеми А1, В1), а також масляний агломерат, одержаний за схемою С1, досліджений в аншлафах за допомогою мікроскопа Neophot 21. Крім того, вихідне вугілля і продукт часткової масляної агрегації піддавався ситовому аналізу і аналізу на зольність та вологість.

Для повної масляної агрегації вугілля (схеми С, С<sub>1</sub>) використовувалася імпелерна мішалка, швидкість обертання вала 1500 хв<sup>-1</sup>, масло-зв'язуюче – мазут М40, його витрати – 10 % на суху масу вугілля. Т:Р пульпи – 1:2.

Для флотації вугілля (схеми В, В<sub>1</sub>) використовувалася лабораторна флотаційна машина 237ФЛ-А. Реагенти: гас та реагент Т80, спочатку в пульпу подавали гас у кількості 1,5 кг/т вугілля, потім реагент Т80 – 80 г/т. Тривалість перемішування з гасом – 3 хв, з реагентом Т80 – 1 хв.

### 3. Results and Discussion

Результати ситового аналізу вихідного вугілля і продукту часткової масляної агрегації (1 % масляного реагенту на суху масу вугілля) у гідротранспортній системі (рис. 1) наведені у табл. 1. Результати полігонного випробовування технології селективної агрегації тонкодисперсного вугілля за схемами А, В, С наведені в табл. 2.

Таблиця 1 – Ситовий аналіз вихідного вугілля і вуглемасляного агломерату

Крупність вугілля, мм	Вихідне вугілля		Продукт часткової масляної агрегації	
	γ, %	∑ γ, %	γ, %	∑ γ, %
+1	3,73	3,73	15,68	15,68
1-0,5	17,18	20,91	48,40	64,08
0,5-0,3	12,13	33,04	23,60	87,68
0,3-0,1	9,75	42,79	9,40	97,08
0,1-0,074	19,34	62,13	2,10	99,18
-0,074	37,87	100,00	0,82	100,00
Загалом	100,00	-	100,00	-

Таблиця 2 – Результати полігонного випробовування технології селективної агрегації тонкодисперсного вугілля за схемами А, В, С

Варіант технологічної схеми збагачення	Характеристики продуктів збагачення вугілля		
	Концентрат $A_{\kappa}^d$	Відходи $A_{\text{вб}}^d$	Концентрат $W_t^r$
А	9-10	57-60	20-23
А1	11	48	27
В	8,0	81	-
В1	8,5	76	-
С	7,0	82	16
С1	7,5	75	21

Як видно з одержаних результатів досліджень, продукт часткової масляної агрегації вугілля суттєво відрізняється за гранулометричним складом від вихідного – вихід класів крупності -0,074 мм у вихідному – 37,87%, у вуглемасляному агломераті – 0,82%. При цьому ультратонкі фракції -0,074 мм представлені в основному пустою породою.

Всі схеми з попередньою частковою селективною агрегацією вугілля у гідротранспортній системі (схеми А, В, С) дають у порівнянні з аналогічними схемами, але

без агрегації вугілля у гідротранспортній системі (схеми А1, В1, С1) на 0,5-1 % меншу зольність вугільного концентрату, на 5-12 % більшу зольність відходів, а також меншу на 4-7 % вологість осаду центрифуги.

Аналіз аншліфів вуглемасяних комплексів показує, що тонкі класи крупності вугілля агрегуються масляним реагентом при транспортуванні водо-вугільної пульпи по промисловій гідротранспортній мережі. При цьому утворюються вугільно-масляні агрегати крупністю у 2-10 разів більші за вихідні вугільні зерна. Крупність вугільно-масяних агрегатів на аншліфах знаходиться в межах 50-300 мкм. Крупність вуглемасяних гранул (схеми С, С1) складає 0,7-1,5 (2) мм [16].

## Conclusions:

1. Підтверджена можливість збагачення тонкодисперсного вугілля без застосування традиційних збагачувальних апаратів за схемою: «часткова селективна масяна агрегація вугілля (1 % масяного реагенту на суху масу вугілля) безпосередньо у гідротранспортній системі (при гідротранспорті вугілля) – відсаджувальне центрифугування. При цьому концентратом є кек центрифуги, а відходами – фільтрат центрифуги». Якість концентрату і відходів при застосуванні часткової селективної масяної агрегації вугілля у вуглепроводі вищі ніж без її застосування: зольність концентрату зменшується з 11% до 9-10%; зольність відходів зростає з 48% до 57-60%, а вологість концентрату (кеку центрифуги) зменшується з 27% до 20-23%.
2. Ефективним є також застосування схеми збагачення вугілля «часткова селективна масяна агрегація вугілля (1 % масяного реагенту на суху масу вугілля) у гідротранспортній системі – флотація». При застосуванні часткової селективної масяної агрегації вугілля зольність концентрату флотації зменшується з 8,5% до 8,0%; зольність хвостів флотації збільшується з 76% до 81%. Тому на вуглезбагачувальних фабриках, які використовують флотацію для збагачення вугільних шламів, у випадку підвищеного вмісту тонких вугільних класів у живленні флотації доцільним є застосування процесу селективної агрегації (флокуляції) перед процесом флотації. Реалізувати процес селективної агрегації можна частково або повністю, використовуючи існуючу промислову гідротранспортну систему подачі пульпи на флотацію. Для цього рекомендується подавати масяний реагент на всас шламового насоса подачі пульпи або перед статичним міксером вбудованим у пульпопровід живлення флотації.
3. Найбільш ефективною з досліджених є технологічна схема: «часткова селективна масяна агрегація вугілля (1 % масяного реагенту на суху масу вугілля) у гідротранспортній системі – повна селективна масяна агрегація вугілля (10 % масяного реагенту на суху масу вугілля) у імпульсній мішалці – відсаджувальне центрифугування». Вона дозволяє отримати вугільний концентрат зольністю 7%, вологістю 16%, а хвости зольністю 82%.

Серед можливих напрямків подальших досліджень розглянутих технологічних схем – їх порівняльна екологічність, зокрема, наявність і кількісна оцінка залишкових масяних реагентів у відходах збагачення (хвостах флотації, фільтраті відсаджувальної центрифуги).

Позначення:

$V_{кр}$  – мінімальна швидкість потоку, при якій частинки твердого матеріалу в гідросуміші ще не починають осідати на дно трубопроводу.

$A^d$  – зольність вугілля і гірничої маси

$A_k^d$  – зольність вугільного концентрату

$A_{хв}^d$  – зольність хвостів (відходів) збагачення

$W_t^r$  – вологість вугільного концентрату

$\gamma$  – вихід класів крупності (за масою), %

## Література

1. C.E Capes *et al.* A survey of oil agglomeration in wet fine coal processing // Powder Technol. (1984) [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(84\)85054-8](https://doi.org/10.1016/0032-5910(84)85054-8)
2. Теорія і практика селективної масляної агрегації вугілля / В. С. Білецький, П. В. Сергеев, Ю. Л. Папушин. – Донецьк : Грань, 1996. – 264 с.
3. Z Aktaş. Some factors affecting spherical oil agglomeration performance of coal fines // International Journal of Mineral Processing. Volume 65, Issues 3–4, July 2002, Pages 177–190. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(01\)00074-6](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(01)00074-6)
4. Mustafa Özer, Omar M. Basha, Badie Morsi. Coal-Agglomeration Processes: A Review // International Journal of Coal Preparation and Utilization. Volume 37, 2017 - Issue 3. Pages 131-167. <https://doi.org/10.1080/19392699.2016.1142443>
5. 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. [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vejpte\\_2017\\_3%285%29\\_\\_8](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vejpte_2017_3%285%29__8)
6. Ramudzwagi M., Tshiongo-Makgwe N., Nheta W. Recent developments in beneficiation of fine and ultra-fine coal - review paper Journal of Cleaner Production 2020. Vol 276. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122693>
7. He Jingfeng, Zhu Lingtao, Liu Chengguo, Bai Qiang Optimization of the oil agglomeration for high-ash content coal slime based on design and analysis of response surface methodology (RSM) Fuel 2019 Vol. 254, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.143>
8. Biletskyi Volodymyr, Skliar Liudmyla, Oliinyk Tetiana, Fedorenko Serhii, Pysmennyi Serhii, Chukharev Serhii Experimental studies of the joint process “hydrotransport – oil agglomeration of coal” Mining of Mineral Deposits, 2024. 18(4): 71-79. <https://doi.org/10.33271/mining18.04.071>
9. В. С. Білецький. Застосування класичного методу гіпотез для розробки теорії процесу селективної масляної агрегації вугілля // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2000. – № 3. – С. 79–86.
10. Bogenschneider B. Die betriebliche Erprobung des Oliflok-verfahrens bei der Ruhrkohle A. G. / B. Bogenschneider, W. Erdman // Aufbereitungs - Technik. - 1981. - № 4. - S. 188-198.
11. Sarcar G., Lahiri A. Development of oil agglomeration plants for fine coal beneficiation // FRI News, 1979, 29, № 3-4, p. 105-107.
12. Device for coal agglomeration in a pipeline. Solid fuels (those produced by solidifying liquid fuels C10L7/00; peat briquettes C10F7/06) Japan patent 22.06.83.
13. Volodymyr Biletskyi, Yurii Svitlyi, Natalia Desna, Vitalii Biletskyi. Technology of coke coal transmission by main hydraulic transport. Petroleum and Coal, 2025; 67(3): 996-1003.
14. Theodore FW, Engineer S Oil agglomeration for fine coal recovery as commercialized at Conoco/Consol. 4th International Symposium on Agglomeration, 1985; 883-889.
15. Папушин Ю.Л. Некоторые особенности масляной агломерации высокозольных антрацитовых шламов // Обогащение полезных ископаемых. К.: Техніка. 1986, вып. 36. С. 52-58.
16. Мікроскопія комплексів «вугілля-реагент» / В. С. Білецький, П. В. Сергеев // Гірничий вісник : [наук.-техн. збірник / Криворіз. нац. ун-т]. – 2015. – Вип. 100. – С. 48–52.

---

## TECHNOLOGY OF FINE COAL BENEFICIATION BY SELECTIVE OIL AGGLOMERATION USING ELEMENTS OF INDUSTRIAL HYDRAULIC TRANSPORT SYSTEMS

Volodymyr Biletskyi<sup>1</sup>, Yurii Svitlyi<sup>2</sup>, Natalia Desna<sup>3</sup>

<sup>1</sup> National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute" (NTU HPI), 61002, Kharkiv, 21 Kyrpychova Str., Ukraine

<sup>2</sup> Volodymyr Dahl East Ukrainian National University (V. Dahl EUNU), 01042, Kyiv, 17 Ioanna Pavla Druhoho Str., Ukraine

<sup>3</sup> State University of Economics and Technology, 50005, Kryvyi Rih, 16 Medychna Str., Ukraine

### **Abstract**

*The paper presents the results of comparative pilot-scale tests of technological flowsheets for the beneficiation of fine coal (1–0 mm) based on innovative technical solutions, in particular the application of partial selective oil agglomeration integrated into industrial hydraulic transport systems. The integration of the processes “hydraulic transport – selective oil agglomeration in a coal pipeline” significantly simplifies the technological chain of preparation equipment.*

*Three fine coal beneficiation schemes were investigated. Each scheme included partial selective oil agglomeration (1% oil reagent based on dry coal mass) implemented within the hydraulic transport system, followed by either flotation or complete selective oil agglomeration (10% oil reagent based on dry coal mass) in an impeller mixer, with subsequent separation of concentrate and tailings using a screen-bowl centrifuge (cake and centrate, respectively).*

*Comparison of the tested schemes demonstrates the feasibility of upgrading raw coal with an ash content of  $A_d = 12.1\%$  to obtain a concentrate with 7% ash content and 16% moisture, while producing tailings with an ash content of 82%.*

*It is shown that at coal preparation plants employing flotation for fine coal (slimes) processing, the application of selective agglomeration (flocculation) prior to flotation is advisable when the feed contains an increased proportion of ultrafine coal particles. The selective agglomeration process can be implemented either partially or fully using the existing industrial hydraulic pulp transport system feeding flotation. In practice, the oil reagent is recommended to be introduced at the suction of the slurry pump or upstream of a static mixer installed in the flotation feed pipeline.*

**Keywords:** *fine coal beneficiation, selective oil agglomeration, coal flotation, hydraulic coal transport, integrated processes, pilot-scale testing.*



УДК 621.396.64

**Вілій Сосєдка,**

к.т.н., доцент, «Дніпровська політехніка», Україна

## **ВИЗНАЧЕННЯ ЧАСТОТНОГО СПЕКТРУ БЕЗ ВИКОРИСТАННЯ ВХІДНОГО АНАЛОГО-ЦИФРОВОГО ПЕРЕТВОРЮВАЧА СИГНАЛУ (АЦП) ТА БЛОКІВ МНОЖЕННЯ**

### **Анотація**

*У статті запропоновано метод визначення частотного спектра вхідного сигналу без використання вхідного аналого-цифрового перетворювача (АЦП) та блоків множення. Метод базується на поданні сигналів через ряд Фур'є–Волша, де функції Волша синтезуються з функцій Радемахера. Запропоновано реалізацію з п'яти паралельно працюючих каналів або одного каналу з керованою частотою функції Радемахера, що дозволяє формувати потрібну сітку гармонік. Використання інтегратора та підсилювача для моделювання спектрального аналізу забезпечує точність визначення коефіцієнтів Фур'є на рівні 2 % та дозволяє виключити багаторозрядні АЦП і блоки множення. Метод дозволяє одержувати спектр сигналу на заданих частотах, зменшувати апаратні витрати та скорочувати час аналізу. Розглянуто алгоритми визначення як синусної, так і косинусної складової спектра, а також питання масштабування частоти для підвищення точності апроксимації та оптимізації апаратної реалізації.*

**Ключові слова:** частотний спектр, аналого-цифрове перетворення, функції Волша, функції Радемахера, інтегратор, паралельні канали, спектральний аналіз.

При поданні сигналів у частотній області використовується швидке перетворення Фур'є (ШПФ), на вході якого стоїть АЦП, що перетворює вхідний сигнал у код. Потім вихідний сигнал АЦП множиться на коди значень функцій, що утворюють повну ортогональну систему. Найчастіше як повна ортогональна система використовуються тригонометричні функції  $\sin(ft)$  і  $\cos(ft)$ . Перетворення аналогового сигналу на код вимагає багаторозрядного швидкодіючого перетворювача. Крім того, додатковий час використовується в блоках множення, що перемножують коди АЦП з кодами ортогональних функцій. Процес визначення частотного спектра можна прискорити, виключивши АЦП та блоки множення.

Розглянемо обґрунтування реалізації цього підходу докладніше. Представимо  $\sin(ft)$  рядом Фур'є–Волша, де функції Волша впорядковані за Волшем:

$$\sin(ft) \approx \alpha_1 \cdot Y_1(t) + \alpha_2 \cdot Y_2(t) + \dots + \alpha_n \cdot Y_n(t) \quad (1)$$

де  $\alpha_1 - \alpha_n$  — коефіцієнти ряду, які визначають за відомою формулою:  $\alpha_n = \frac{1}{T} \int_0^T Y_n(t) \cdot \sin(nf) dt$ ,  $Y_n(t)$  — функція Волша, впорядкована за Волшем.

Нагадаємо, що функції Волша - це знакові функції, що приймають на інтервалі завдання +1 або -1. Щоб представити синусоїдальну функцію рядом Фур'є - Волша із середньоквадратичною похибкою, що не перевищує 2%, потрібно 5 коефіцієнтів ряду (1). Причому, перша функція Волша визначає перший член ряду (1) і одночасно задає частоту синтезованої гармонійної функції. Друга функція Волша визначає другий член ряду (1) і так далі. За такої похибки період функції  $\sin(ft)$  має бути заданий у 32 точках, визначених точками переходу функції Радемахера через нуль. Функції Радемахера – це знакові функції, що набувають значення +1 і -1. З функцій Радемахера синтезується повна ортогональна система функцій Волша.

Помножимо ліву та праву частину ряду (1) на вхідний сигнал  $X_{ex}(t)$ , спектр якого треба визначити, а потім на періоді  $T$ , проінтегруємо цей вираз:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{T} \int_0^t X_{ex}(t) \cdot \sin(f) dt \approx \\ & \approx \frac{1}{T} \int_0^T X_{ex}(t) dt \cdot \{ \alpha_1 \cdot Y_1(t) + \alpha_2 \cdot Y_2(t) + \dots + \alpha_n \cdot Y_n(t) \} \end{aligned} \quad (2)$$

Тоді в лівій частині рівняння міститься вираз, що визначає спектр сигналу з використанням блока АЦП і блоків множення, а в правій — вираз, який дозволяє виключити ці операції.

Обмежимося допустимою похибкою 2 %. За такої точності для формування функції  $\sin(ft)$  достатньо використати п'ять членів ряду (1), тобто п'ять каналів. Розглянемо реалізацію одного каналу.

На вході каналу встановлено ЦАП, вхідний код якого задає значення коефіцієнта ряду (1)  $\alpha_1$ . На вході другого каналу також розміщено ЦАП із коефіцієнтом  $\alpha_2$ . Таким чином, для представлення функції  $\sin(ft)$  використовується п'ять каналів.

Як опорний сигнал для ЦАП використовується вхідний аналоговий сигнал  $X_{ex}(t)$ . Тоді на виході першого ЦАП формується сигнал  $X_I$ , який визначається добутком  $X_{ex}(t)$  на код  $\sin(ft)$ , що задає першу функцію Волша.

Для відтворення ряду (1) із заданою точністю необхідно визначити п'ять коефіцієнтів ряду (2), тобто реалізувати п'ять каналів. Щоб сигнал  $X_I$  повністю відповідав членам ряду (1), вихідні сигнали кожного каналу (виходи ЦАП) необхідно модулювати відповідними функціями Волша.

Коли функція Волша дорівнює +1, сигнал  $X_I$  безпосередньо подається на суматор; коли функція Волша дорівнює -1, сигнал  $X_I$  надходить на суматор через інвертор. Аналогічні операції виконуються для всіх п'яти каналів.

Як зазначалося вище, виходи п'яти каналів об'єднуються шляхом сумування (доцільно реалізувати сумування на інтеграторі або суматорі). У разі використання інтегратора, поперше, наприкінці періоду, що задається найнижчою функцією Волша, безпосередньо визначається коефіцієнт першої синусоїдальної гармоніки; по-друге, під час інтегрування ряду збігаються швидше, що зменшує похибку апроксимації синуса рядом (1).

Значення косинусної складової досліджуваного сигналу може бути визначене аналогічним чином. Для цього косинус слід подати через функції Волша, аналогічно ряду (1).

Для визначення необхідної кількості коефіцієнтів гармонік вхідного сигналу потрібно збільшити число паралельно працюючих каналів. Оскільки коефіцієнти  $\alpha_1 - \alpha_n$  ряду (2) не залежать від частоти, то коди задання коефіцієнтів  $\alpha_1 - \alpha_n$  залишаються сталими для всіх каналів. Це дозволяє при реалізації пристрою використовувати лише п'ять (за заданою точністю) АЦП, виходи яких під'єднуються до паралельно працюючих каналів.

Кількість паралельно працюючих каналів визначається необхідною точністю подання вхідного сигналу гармоніками ряду Фур'є.

Оскільки гармонічні функції синтезуються за допомогою функцій Волша, які, у свою чергу, формуються з функцій Радемахера, у результаті безпосередньо отримується ряд коефіцієнтів гармонік вхідного сигналу, що відповідає виразу (3):

$$f_n = \left(\frac{R_m}{32}\right)^n \quad (3)$$

де  $R$  – частота функції Радемахера, що відповідає частоті  $m$ ;  $m$  – частота функції Радемахера;  $f_n$  – частота визначення гармонік вхідного сигналу;  $n$  – натуральний ряд чисел.

Така реалізація схеми дає змогу безпосередньо отримати ряд коефіцієнтів гармонік вихідного сигналу на частотах  $f_1, 2f_1, 4f_1, 8f_1$  і т.д. У разі зміни функції Радемахера, зокрема при збільшенні її частоти в 1,5 раза, визначаються коефіцієнти гармонік вхідного сигналу, що відповідають новим частотним складовим:  $1.5f_1, 3f_1, 4.5f_1, 6f_1$  тощо.

Таким чином, змінюючи частоту функції Радемахера без зміни налаштувань АЦП, можна отримати будь-яку задану сітку гармонік вихідного сигналу. За такої реалізації формується кілька паралельно працюючих каналів, що скорочує час аналізу.

Зменшити апаратні витрати можна, обмежившись одним каналом, у якому змінюється лише частота функції Радемахера в заданих межах.

Отже, розв'язання задачі зводиться до формування функції Радемахера із заданою частотою. Визначимо закон формування функції Радемахера, скориставшись виразом (4).

$$fT=1 \quad (4)$$

де  $f$  – частота,  $T$  – період

Реалізуємо ці співвідношення на інтеграторі, на вхід якого надходить постійна напруга входу  $X_{вх}$ , а величину вихідного сигналу інтегратора  $X_u$  обмежимо 1:

$$X_u = \int_0^t X_{вх} dt = X_{вх} t = 1 \quad (5)$$

Порівняння виразів (4) та (5) показує їх повний збіг, якщо за величину  $X_{вх}$  вважати частоту, з якою визначається спектр, а за час інтегрування  $t$  прийняти період  $T$  відповідної частоти.

Розмістимо перед інтегратором підсилювач із коефіцієнтом підсилення  $K_u = 32$ . Тоді період функції Волша зменшиться у 32 рази і відповідатиме періоду найвищої функції Радемахера, з якої синтезується функція Волша, що забезпечує похибку 2 %. Для зменшення похибки апроксимації коефіцієнт  $K_u = 32$  доцільно збільшити до 64.

Коефіцієнт  $K_u = 32$  обмежує верхню межу частотного діапазону аналізу. Наприклад, якщо необхідно визначити коефіцієнти гармонік досліджуваного сигналу на частоті  $f = 10^6$ , то апаратура повинна працювати на частоті  $32 \cdot 10^6$  Гц.

Отже, існують два підходи до визначення спектра вхідного сигналу. Один із них ґрунтується на створенні генератора з перебудовуваною частотою, відповідно до виразу (5), у якому вхідна напруга інтегратора  $X_{вх}$  буде визначати функція Радемахера.

### Висновок

Таким чином, є два шляхи визначення частотного діапазону вхідного сигналу. Один шлях пов'язаний із реалізацією паралельно працюючих каналів, на вході яких є інтегратори, що задають сітку частот. Другий шлях використовує один канал, що реалізує вираз (2). При реалізації другого шляху частота функції Радемахера повинна змінюватись у широкому

діапазоні частот. Причому зміни функції Радемахера доцільно формувати за лінійно-ступінчастим законом. Тоді під час визначення коефіцієнтів Фур'є вхідного сигналу частота залишається постійною, а коефіцієнти Фур'є визначаються точно на період заданої частоти. Для визначення наступних коефіцієнтів Фур'є вхідного сигналу напруга на вході вхідного сигналу змінюється стрибком. При цьому змінюється період частоти згідно з виразом (4). Узгодження періоду та частоти виключає ефект Гіббса, що підвищує ефект частотного аналізу.

При паралельно працюючих каналах апаратурні витрати зростають, але скорочується час аналізу. Наскільки зростуть апаратурні витрати визначити важко, тому що кожне технічне завдання обмежується діапазоном частот. Крім того, вищі гармоніки визначаються значно швидше за нижчі гармоніки, що дозволяє один і той же канал використовувати кілька разів.

### Література

1. Bracewell, R. N. (2000). *The Fourier transform and its applications* (3rd ed.). McGraw-Hill.
2. Beauchamp, K. G. (1984). *Walsh functions and their applications: A review*. Academic Press.
3. Fine, N. J. (1949). *On the Walsh functions*. Transactions of the American Mathematical Society, 65(3), 372–414. <https://doi.org/10.2307/1990330>
4. Rademacher, H. (1922). *Zur Theorie der Fastperiodischen Funktionen*. Mathematische Zeitschrift, 11, 403–427. <https://doi.org/10.1007/BF01180909>
5. Oppenheim, A. V., & Schaffer, R. W. (2009). *Discrete-time signal processing* (3rd ed.). Prentice Hall.
6. Proakis, J. G., & Manolakis, D. G. (2007). *Digital signal processing: Principles, algorithms, and applications* (4th ed.). Pearson.
7. Sosedka, V. L., & Ivanov, P. O. (2023). Determination of the frequency spectrum using Walsh–Rademacher functions without ADC. *Journal of Signal Processing and Systems*, 98(2), 145–158. <https://doi.org/10.1007/s11265-023-01985-2>

**Viliy Sosedka,**

Ph.D. (Tech.), Associate Professor, “Dnipro Polytechnic”, Ukraine

### DETERMINATION OF THE FREQUENCY SPECTRUM WITHOUT USING AN INPUT ANALOG-TO-DIGITAL CONVERTER (ADC) AND MULTIPLICATION BLOCKS

#### *Abstract*

*This paper proposes a method for determining the frequency spectrum of an input signal without using an input analog-to-digital converter (ADC) and multiplication blocks. The method is based on representing signals using a Fourier–Walsh series, where Walsh functions are synthesized from Rademacher functions. The implementation is proposed either with five parallel channels or a single channel with a controllable Rademacher function frequency, allowing the formation of the desired harmonic grid. The use of an integrator and an amplifier to model spectral analysis ensures a Fourier coefficient determination accuracy of 2 % and eliminates the need for multi-bit ADCs and multiplication blocks. The method enables obtaining the signal spectrum at specified frequencies, reducing hardware costs and shortening analysis time. Algorithms for determining both the sine and cosine components of the spectrum are considered, as well as frequency scaling to improve approximation accuracy and optimize hardware implementation.*

**Keywords:** *frequency spectrum, analog-to-digital conversion, Walsh functions, Rademacher functions, integrator, parallel channels, spectral analysis*



УДК 622.7:621.311.1:519.876

Сокур М.І. Доктор технічних наук, професор, Кременчуцький національний університет імені Михайла Остроградського. E-mail: [m\\_sokur39@ukr.net](mailto:m_sokur39@ukr.net)

## ОСОБЛИВОСТІ МЕТОДОЛОГІЧНИХ ПІДХОДІВ ДО ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОПТИМІЗАЦІЇ ЕНЕРГОСПОЖИВАННЯ В ПРОЦЕСАХ РУДОПІДГОТОВКИ

### Анотація.

У статті розглянуто методологічні засади дослідження та оптимізації енергоспоживання в процесах дроблення, подрібнення та збагачення руд. Запропоновано системний підхід до аналізу енергоємних технологічних апаратів і ліній рудопідготовки, що базується на поєднанні експертних, експериментально-статистичних та імітаційних методів. Обґрунтовано необхідність декомпозиції технологічної системи за рівнями ієрархії (агрегат – стадія – лінія – фабрика – комбінат) з подальшим формуванням граф-моделі енергоспоживання. Розроблено концепцію створення динамічної імітаційної моделі процесу збагачення з урахуванням змін властивостей руди, стану обладнання та режимів управління. Визначено підходи до побудови адаптивних систем керування за критерієм мінімуму енергетичних витрат. Результати можуть бути використані для нормування, прогнозування та оптимізації енергоспоживання на гірничо-збагачувальних підприємствах.

**Ключові слова:** енергоспоживання, рудопідготовка, збагачувальна фабрика, системний підхід, імітаційне моделювання, адаптивне управління, енергоефективність, оптимізація.

### 1. Вступ

Проблема зниження енерговитрат у процесах рудопідготовки є однією з ключових для сучасних гірничо-збагачувальних підприємств. Процеси дроблення, подрібнення та збагачення характеризуються високою енергоємністю, а витрати електроенергії становлять значну частку собівартості концентрату.

В умовах обмеження потужності енергосистем, зростання тарифів на електроенергію та необхідності підвищення конкурентоспроможності продукції особливого значення набуває розроблення науково обґрунтованих методів нормування, прогнозування та оптимізації енергоспоживання.

Метою роботи є формування методологічних засад комплексного дослідження та оптимізації енергоспоживання в технологічних процесах рудопідготовки.

### 2. Мета і завдання дослідження

#### Мета дослідження

Розроблення системного підходу до аналізу, моделювання та оптимізації енергоспоживання в процесах рудопідготовки на рівні агрегатів, стадій, ліній та підприємства в цілому.

#### Основні завдання

1. Дослідити технологічну лінію збагачення як об'єкт енергоспоживання.
2. Визначити вплив основних технологічних факторів на витрати електроенергії.

3. Встановити закономірності енергоспоживання енергоємних апаратів (дробарок, млинів, насосів, класифікаторів, магнітних сепараторів).
4. Побудувати математичні та імітаційні моделі енергоспоживання.
5. Розробити методи прогнозування витрат електроенергії в умовах змінних виробничих і енергетичних обмежень.
6. Сформувані принципи створення адаптивних систем управління процесами збагачення за критерієм мінімуму енерговитрат.

### **3. Методологічні основи дослідження**

З огляду на багатофакторність і складність процесів рудопідготовки, дослідження базується на системному підході, що передбачає поетапний аналіз об'єкта.

#### **3.1. Перший етап — ідентифікація факторів енергоспоживання**

На першому етапі використовуються:

- метод експертних оцінок;
- експериментально-статистичні методи аналізу даних діючих фабрик;
- активний багатофакторний експеримент.

Формується матриця взаємозв'язків між технологічними параметрами (гранулометричний склад, твердість руди, густина пульпи, ступінь заповнення млинів, зношення футеровки тощо) та показниками енергоспоживання.

#### **3.2. Другий етап — системно-структурний аналіз**

Технологічний процес розглядається як багаторівнева система:

агрегат → стадія → лінія → група ліній → фабрика → комбінат.

Здійснюється декомпозиція об'єкта з виділенням структурно незалежних підсистем.

Формується граф-модель процесу з визначенням вагових коефіцієнтів впливу параметрів. На цьому етапі мінімізується кількість значущих параметрів шляхом статистичного аналізу.

#### **3.3. Третій етап — розроблення організаційно-технічних заходів**

Паралельно здійснюється розроблення комплексу заходів щодо:

- контролю енергоспоживання;
- вирівнювання графіків електронавантаження;
- модернізації приводів та силових систем;
- управління споживачами-регуляторами в періоди максимуму енергосистеми;
- удосконалення конструкцій основного технологічного обладнання.

#### **3.4. Четвертий етап — оптимізація та адаптивне управління**

Оптимізація здійснюється за таким алгоритмом:

1. Формування інтегрального критерію якості функціонування процесу.
2. Розроблення способів керування.
3. Побудова системи управління.

Для подрібнювальних апаратів інтегральним показником виступає геометрія та ступінь заповнення; для стадії — приріст тонких класів у продуктах подрібнення; для лінії — стабільність показників збагачення при мінімальних енерговитратах.

Створюється динамічна імітаційна модель, що враховує:

- зміну типу та властивостей руди;
- технічний стан обладнання;
- нелінійність процесів;
- змінні режими навантаження.

На її основі формуються локальні адаптивні системи управління, інтегровані в АСУТП збагачувальної фабрики.

#### 4. Результати та обговорення

Запропонований методологічний підхід дозволяє:

- зменшити невизначеність у визначенні норм енергоспоживання;
- підвищити точність прогнозування витрат електроенергії;
- визначити критичні фактори, що формують режим енергоспоживання;
- забезпечити оптимізацію процесів за критерієм мінімуму енергетичних витрат при збереженні технологічних показників.

Застосування імітаційного моделювання та адаптивного управління створює передумови для переходу до енергоефективних цифрових технологій управління гірничо-збагачувальними виробництвами.

#### Висновки

1. Енергоспоживання в процесах рудопідготовки є багатофакторним і потребує системного підходу до дослідження.

2. Декомпозиція технологічної системи за рівнями ієрархії дозволяє виділити структурно незалежні підсистеми та визначити їхній внесок у загальне енергоспоживання.

3. Поєднання експертних, статистичних та імітаційних методів забезпечує формування адекватних моделей процесу.

4. Використання інтегрального критерію оптимізації створює основу для побудови адаптивних систем управління.

5. Запропонований підхід може бути використаний для нормування, прогнозування та оптимізації енергоспоживання на гірничо-збагачувальних комбінатах.

#### Література

1. Білецький В. С., Олійник Т. А., Смирнов В. О., Скляр Л. В. Основи техніки та технології збагачення корисних копалин : навч. посібн. Київ : Видавництво Ліра-К, 2020. 634 с.
2. Абрамов А. А. Технология переработки и обогащения руд цветных металлов. Москва : Недра, 1983. 280 с.
3. Классен В. И. Обогащение полезных ископаемых. Москва : Недра, 1982. 304 с.
4. Білоножко В. Я., Півняк Г. Г. Енергозбереження в гірничій промисловості. Дніпро : НГУ, 2007. 312 с.
5. Austin L. G., Klimpel R. R., Luckie P. T. Process Engineering of Size Reduction: Ball Milling. New York : SME/AIME, 1984. 561 p.
6. Fuerstenau M. C., Han K. N. Principles of Mineral Processing. Littleton : SME, 2003. 573 p.
7. Основи хімії і фізики горючих копалин : підручник / В. І. Саранчук, М.О.Льяшов, В. В.Ошовський, В.С.Білецький. Дон. нац. техн ун-т, Ін-т фіз.-орган. хімії і вуглекімії ім. Л. М. Литвиненка НАНУ. – Донецьк : Східний видавничий дім, 2008. – 638 с.

*Sokur M.I. Doctor of Technical Sciences, Professor, Mykhailo Ostrohradskyi Kremenchuk National University. E-mail: m\_sokur39@ukr.net*

#### FEATURES OF METHODOLOGICAL APPROACHES TO THE STUDY AND OPTIMIZATION OF ENERGY CONSUMPTION IN ORE PREPARATION PROCESSES

##### Abstract.

*The article considers the methodological foundations for studying and optimizing energy consumption in the processes of crushing, grinding, and mineral processing. A system-based approach to the analysis of energy-intensive process units and ore preparation lines is proposed, combining expert assessment, experimental-statistical methods, and simulation modeling. The necessity of decomposing the technological system according to hierarchical levels (unit – stage – line – plant – integrated mining and processing complex) with subsequent development of a graph-based energy consumption model is substantiated. A concept for creating a dynamic simulation*

---

*model of the beneficiation process is developed, taking into account variations in ore properties, equipment condition, and control modes. Approaches to the design of adaptive control systems based on the criterion of minimum energy consumption are determined. The results can be applied for standardization, forecasting, and optimization of energy consumption at mining and processing enterprises.*

**Keywords:** *energy consumption, ore preparation, beneficiation plant, system approach, simulation modeling, adaptive control, energy efficiency, optimization.*



УДК 556.314:553.98 (477)

## ГІДРОГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ЛЮТНЯНСЬКОГО ГАЗОВОГО РОДОВИЩА (ПІВНІЧНО-ЗАХІДНА ЧАСТИНА ЗОНИ КРОСНО УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ)

**I.В. Колодій**, к. геол. наук, e-mail: [ivannakolodiy@gmail.com](mailto:ivannakolodiy@gmail.com)

**В. Є. Шлапінський**, к. геол. наук, e-mail: [vlash.ukr@gmail.com](mailto:vlash.ukr@gmail.com)

**Г.Б. Медвідь**, к. геол. наук, e-mail: [halmedvid@gmail.com](mailto:halmedvid@gmail.com)

*Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів, Україна*

*Встановлено, що гідрогеохімічні особливості покладів в лусці Тихий і лусці Гусний-Буковець децю відрізняються між собою. В лусці Тихий гідрогеохімічна зональність полягає в зростанні мінералізації з глибиною. Серед вод переважають хлоридні натрієві. Встановлена наявність в надрах конденсаційних вод – генетично пов'язаних з покладом. У лусці Гусний-Буковець спостерігається інверсія – мінералізація вод з глибиною зменшується. Такі інверсії пов'язані з вертикальною міграцією вуглеводнів.*

*Ключові слова: гідрогеохімічні особливості, конденсаційні води, вуглеводні, газові поклади.*

## HYDROGEOCHEMICAL FEATURES OF LIUTA GAS FIELD (NORTH-WESTERN PART OF KROSNO AREA OF UKRAINIAN CARPATHIANS)

**I. Kolodiy, PhD**, [ivannakolodiy@gmail.com](mailto:ivannakolodiy@gmail.com)

**V. Shlapinsky, PhD**, [vlash.ukr@gmail.com](mailto:vlash.ukr@gmail.com)

**H. Medvid PhD**, [halmedvid@gmail.com](mailto:halmedvid@gmail.com)

*Institute of Geology & Geochemistry of Combustible Minerals of NASU*

*The hydrogeochemical features and their differences in the gas fields of the Tykhy Scale and the Gusny-Bukovets Scale have been determined. In the Tykhy Scale, the sodium chloride waters prevail and their mineralization increases with depth. The presence of genetically related to deposits condensation waters is established. In the Gusny-Bukovets Scale, the hydrogeochemical inversion is observed – the mineralization of waters decreases with depth, that associated with the vertical migration of hydrocarbons.*

*Key words: hydrogeochemical peculiarities, condensation waters, hydrocarbons, gas fields.*

Кросненська зона Складчастих Карпат, як і вся центральна частина Карпатської гірськоскладчастої споруди вивчена значно менше в порівнянні з іншими структурно-тектонічними одиницями регіону.

Найбільш вагомими досягненнями пошуково-розвідувальних робіт в Кросненській зоні є відкриття в північно-західній частині покладів на Лютнянському ГР, а в південно-східній частині – Гринявського ГКР. У багатьох свердловинах на площах Бориня, Бітля, спостерігались припливи газу подекуди з конденсатом (св. 1, 2, 3-Бориня, 1, 18-Бітля та

низка інших). Припливи вільних газів на площі Бориня становили 150–300 м<sup>3</sup>/добу, на площі Тухолька –50 м<sup>3</sup>/добу

Складна тектонічна будова району досліджень обумовила гідрогеологічні особливості, перш за все відсутність чіткої вертикальної гідрогеохімічної зональності, залежності між мінералізацією і хімічним складом вод, їх газонасиченістю і складом розчиненого газу з одного боку і глибиною залягання з другого.

**Мета роботи.** Проаналізувати геолого-гідрогеохімічні особливості Лютнянського газового родовища.

**Матеріали і методи роботи.** Фактичним матеріалом слугували фізичні характеристики пластових вод, а саме мінералізація, макрокомпонентний склад, лужно-кислотні властивості). Всього проаналізовано 12 проб, які характеризують олігоцені відклади Дуклянської та Кросненської зон. На жаль, мікроелементний і газовий склад вод хіміко-аналітичною лабораторією ГРУ «Львівгазвидобування» не визначався.

Частина результатів аналітичних визначень була відбракована через неякісний відбір проб, помилки при аналітичних дослідженнях та документуванні результатів. Через недосконалість розкриття пластів і низькі фільтраційні властивості колекторів дані про водозбагаченість порід і питомі дебіти є особливо некондиційними. Найчастіше припливи свердловин не перевищують перших одиниць і тільки зрідка сягають десятків м<sup>3</sup>/добу. Останні пов'язані з зонами розломів з високими фільтраційними параметрами.

**Аналіз попередніх досліджень.** Гідрогеологічні умови зони Кросно визначаються складною тектонічною будовою (Карпати є складчасто-покривною спорудою), відсутністю витриманих водоносних горизонтів, переважанням зв'язку підземних вод з зонами тріщинуватості порід, різним ступенем сполученості водоносних порід з поверхнею. Тут виділяють підземні води верхньої зони і води гідрогеологічно закритих структур.

Підземні води Складчастих Карпат досліджені, в основному, по їх виходах у вигляді мінералізованих джерел та неглибоких свердловинах. В 90-х роках минулого століття гідрогеологічні дані поповнились за рахунок відкриття Гринявського родовища. Підземні води, одержані з продуктивних відкладів (інт. 4410–4450 м) представлені слабкою солянкою, з мінералізацією 36 г/дм<sup>3</sup> гідрокарбонатно-хлоридного кальцієво-натрієвого типу (хлоркальцієвого, за В.А. Суліним) [1]. У Складчастих Карпатах гідрокарбонатно-натрієві води з мінералізацією менше за 10 г/дм<sup>3</sup> поширені на глибині до 500 метрів. На більшій, до 1000 метрів, глибині зустрічаються гідрокарбонатно-натрієві води з мінералізацією понад 30 г/дм<sup>3</sup>. Поряд з класифікацією В.О. Суліна [2], ми використали і класифікацією за переважаючими компонентами [3], згідно якої хлоридно-гідрокарбонатні натрієві води з мінералізацією до 12 г/дм<sup>3</sup> розповсюджені на глибинах до понад 500 метрів.

В районі досліджень поширені гідрокарбонатно-хлоридні натрієві – з мінералізацією до 20 г/дм<sup>3</sup>, магнієво-натрієві – до 25 г/дм<sup>3</sup>, та магнієво-кальцієво-натрієві води з мінералізацією до 15 г/дм<sup>3</sup>. Прикметно, що гідрокарбонатно- хлоридні натрієві води зустрічаються в зоні Кросно і на глибинах понад 3000 метрів (мінералізація 5-7 г/л). На цих же глибинах зустрічаються також гідрокарбонатно-хлоридні магнієво-кальцієво-натрієві води з мінералізацією (7-36 г/дм<sup>3</sup>) [4]. Підземні води глибоких шарів Кросненської перспективної зони нафтогазонагромадження представлені солянками низької і середньої мінералізації хлоридно-кальцієвого типу за В. О. Суліним, з низьким ступенем метаморфізації, або солянки гідрокарбонатно-натрієвого типу, в яких відношення  $r_{Na/rCl}$  дещо більше за 1. На цих же ж глибинах в Скибовій зоні (св. Побук-1, гл. 2340–2362 м, Сколе-1, гл. 3987–4000 м розкриті і хлоркальцієві розсоли з мінералізацією 106 та 305 г/дм<sup>3</sup>.

В останні роки гідрогеохімічний матеріал доповнився з освоєнням розвідкових площ у фліші в Кросненському покриві. Зокрема на площах Лімна, Вовче, Бориня, Бітля та ін. наявність гідрокарбонатно натрієвих вод пониженої мінералізації 6–18 г/дм<sup>3</sup> виявлена в олігоцені відкладах в піднасуві Боринської глибинної складки на глибинах 4992–5160 м,

а води розкриті св. Бітля-1 1800–3070 м з мінералізацією 0,48–1,02 сульфатно-натрієвого і хлоридно-кальцієвого типу були віднесені до природних конденсаційних вод [5, 6].

**Виклад основного матеріалу.** Лютнянське газове родовище відкрите в 2015 році пошуковою свердловиною 2-Лютнянська, пробуреною на 1800 метрів на південний схід від параметричної св.1- Лютня. За даними [7] свердловина розкрила олігоцені відклади Південно- і Північно-Лузької складок. (Дуклянсько-Чорногорський покрив) і складки Тихого (Кросненський покрив). В результаті випробуванні олігоценіх відкладів антиклинальної складки Тихого з інтервалу глибин 2281–2279 м, 2276–2260 м, 2259–2257 м, 2256–2254 м (головецька світа), з теригенних відкладів одержали промисловий приплив газу ( $Q_{\text{газу}}$  становив 60,72 тис. м<sup>3</sup>/добу). Всього на родовищі пробурено 6 свердловин. В межах родовища встановлена промислова газоносність олігоценіх відкладів. Один продуктивний пласт розкритий свердловинами Лютнянська-2, 3 (луска Тихого). Тип покладу пластовий літологічно обмежений, тектонічно екранований (за даними Укргазвидобування). Пластові тиски характеризуються зростанням Кг з глибиною, від 0,89 до 1,2. З другого продуктивного пласта при випробуванні св. 11 (луска Гусний-Буковець), з інтервалу 2569–2613 м одержали приплив газу дебітом 10,2 тис м<sup>3</sup>/добу (після застосування ГРП).

Відклади олігоцену (головецької і верховинської світ) представлені щільними і дуже міцними аргілітами, алевролітами та дрібнозернистими пісковиками. Колектори порові, тріщинно-порові. Колекторські властивості пісковиків і алевролітів загалом низькі. Їх пористість на різних ділянках становить від 0,6 до 23,1%, а проникність менша 0,1 10<sup>-3</sup>мкм<sup>2</sup>. Тріщинно-порові колектори мають проникність 30–60 10<sup>-3</sup>мкм<sup>2</sup>, тріщинна пористість загалом низька – 0,2% [8].

Водозбагаченість відкладів незначна. Найбільш водозбагачені верховинські відклади Складки Тихого під Дуклянсько-Чорногорським покривом (дебіти води становлять від 2 до 15 м<sup>3</sup>/добу). Вивченість підземних вод глибоких горизонтів зони Красно, в цілому, так і родовища зокрема, дотепер залишається недостатньою. Попередню гідрогеохімічну характеристику покладів можна дати за результатами випробувань об'єктів в свердловинах 1, 2, 10, 11 площі Лютня.

Підземні води олігоценіх відкладів (верховинська світа) луски Тихого, під насувом Дуклянсько-Чорногорського покриву – солонуваті, за переважними компонентами – хлоридно натрієві з мінералізацією 12 г/дм<sup>3</sup>, та гідрокарбонатно-хлоридно-натрієві з мінералізацією 9 г/дм<sup>3</sup> (хлоркальцієві та гідрокарбонатно-натрієві за В.А. Суліним). Відношення  $rNa/rCl$  – 0,99 та 1,3 відповідно,  $rCa/rMg$  – 1,7 та 2,  $rSO_4 \cdot 100/Cl$  – 1,0 Такі води залягають на глибинах 1000–1300 метрів. Підземні води олігоценіх відкладів (головецька світа) луска Тихого (одержані при випробуванні св. 2-Лт, з продуктивного інтервалу випробування 2597–2441 та 2597-2254 м) – солонуваті хлоридно-гідрокарбонатні натрієві, з мінералізацією 5 г/дм<sup>3</sup> та відношенням  $rNa/rCl$  – 3,4,  $rCa/rMg$  – 1,2,  $rSO_4 \cdot 100/Cl$  – 6, та слабометаморфізовані солянки хлоридно-натрієві (хлоркальцієві за Суліним) з мінералізацією 158–165 г/л. Відношення  $rNa/rCl$  – 0,89-0,9,  $rCa/rMg$  – 1,4-1,5.  $rSO_4 \cdot 100/Cl$  – 1,7. У процесі експлуатації продуктивного горизонту води невеликої мінералізації гідрокарбонатно-натрієвого типу з вмістом гідрокарбонат іона – 47 мг-екв/л., підвищеною сульфатністю, лужною реакцією ( $pH$ -9,3) через три роки змінились на хлоридні натрієво-кальцієві з мінералізацією 78,0 г/дм<sup>3</sup>, ще через два роки на хлоридно-натрієві з мінералізацією 158–165 г/дм<sup>3</sup>. Вміст гідрокарбонат-іона знизився до 13 мг-екв./л. Це вказує на утворення навколо покладу і в його підошві зон опріснених вод, які з часом вичерпуються і до вибоїв свердловини підтягуються більш мінералізовані води.

Спираючись на умови відбору і склад вод, враховуючи попередні дослідження вважаємо що хлоридні-гідрокарбонатно-натрієві води є сумішами пластових вод з природними конденсаційними. Подібні води отримані на багатьох родовищах Внутрішньої зони Передкарпатського прогину.

Підземні води верховинської світи Кросненського покриву (у сусідній лусці Волосянка-Підлоззя) – слабкомінералізовані гідрокарбонатно-хлоридні та хлоридно-гідрокарбонатні магнієво-кальцієво-натрієвого складу з мінералізацією 2 г/дм<sup>3</sup>, відношенням  $rNa/rCl$  -1,2,  $rCa/rMg$ -1,4,  $rSO_4 \cdot 100/Cl$  -4-5,6. Характерні –підвищеним відносним вмістом кальцію і магнію.

Найрізноманітніші за складом хлоридно-натрієві води головецьких відкладів Кросненського покриву у сусідній лусці Гусиний–Буковець (табл. 1, рис. 1).

Таблиця 1. Хімічний склад підземних вод Лютнянського газового родовища

п/н	№ свердловини, назва, дата відбору	Інтервал випробування, в м	Формула хімічного складу води
1	2-Лютнянська, 22.09.2014	2597-2441	$M_{5,4} \frac{HCO_3 \ 70Cl_{28}(SO_4 \ 2)}{Na_{95}(Ca_3Mg_2)} pH_{9,3}$
2	2-Лютнянська, 26.07.2020	2597-2254	$M_{158} \frac{Cl_{98}(SO_4 \ 1,5HCO_3 \ 1,5)}{Na_{88}(Ca_7Mg_5)} pH_{4,9}$
3	2-Лютнянська, 27.07.2020	2597-2254	$M_{165} \frac{Cl_{98}(SO_4 \ 2)}{Na_{88}(Ca_7Mg_5)} pH_{5,2}$
4	10-Лютнянська, 16.03.2007	1600-1420	$M_{12} \frac{Cl_{93}(HCO_3 \ 7)}{Na_{93}(Ca_4Mg_3)} pH_{8,2}$
5	10-Лютнянська, 04.05.2007	1276-1271; 1264-1261 1250-1246	$M_{9,3} \frac{Cl_{74}HCO_3 \ 25(SO_4 \ 1)}{Na_{98}(Ca_2)} pH_{8,6}$
6	10-Лютнянська, 29.05.2007	1201-1172	$M_{5,6} \frac{Cl_{89}HCO_3 \ 10(SO_4 \ 1)}{Na_{78}Ca_{14}(Mg_8)} pH_{7,1}$
7	10-Лютнянська, 04.06.2007	1201-1172	$M_{8,7} \frac{Cl_{89}HCO_3 \ 10(SO_4 \ 1)}{Na_{78}Ca_{13}(Mg_9)} pH_{7,1}$
8	11-Лютнянська,*	2145	$M_{33} \frac{Cl_{94}HCO_3 \ 4SO_4 \ 1}{Na_{92}Ca_5Mg_3} pH_{7,5}$
9	11-Лютнянська,* 25.10.2019	2613-2564; 2530-2509	$M_{28} \frac{Cl_{87}SO_4 \ 7HCO_3 \ 6}{Na_{93}Ca_5Mg_2} pH_{6,4}$
10	11-Лютнянська,* 23.10.2019	2613-2564; 2530-2509	$M_{23} \frac{Cl_{84}HCO_3 \ 8SO_4 \ 8}{Na_{93}Ca_4Mg_3} pH_{6,5}$
11	11-Лютнянська,* 09.09.2019	2050	$M_{25} \frac{Cl_{94}HCO_3 \ 6}{Na_{93}Ca_5Mg_2} pH_{7,7}$

\* суміші пластових вод з технологічними (домішки ПАР, соляно-кислотна обробка).

За переважними компонентами це гідрокарбонатно-хлоридні натрієві, сульфатно-хлоридні натрієві води з мінералізацією 23-28 г/дм<sup>3</sup> відношенням  $rNa/rCl$  -1-1,1),  $rCa/rMg$ -

1,3–2,3,  $rSO_4 \cdot 100/Cl$ –8–10; та хлоридні натрієві з мінералізацією 25–33 г/дм<sup>3</sup>. Відношення  $rNa/rCl$  –0,97–0,99,  $rCa/rMg$ –1,5–3,0,  $rSO_4 \cdot 100/Cl$ –0,5–10,4. Підвищений вміст сульфатів очевидно пов'язаний із застосуванням ГРП (гідророзрив пласта). Загалом для вод характерне зростання гідрокарбонат іона з глибиною. Подібні води отримані і в південно-східній частині Зони Кросно на Гринявському ГКР.

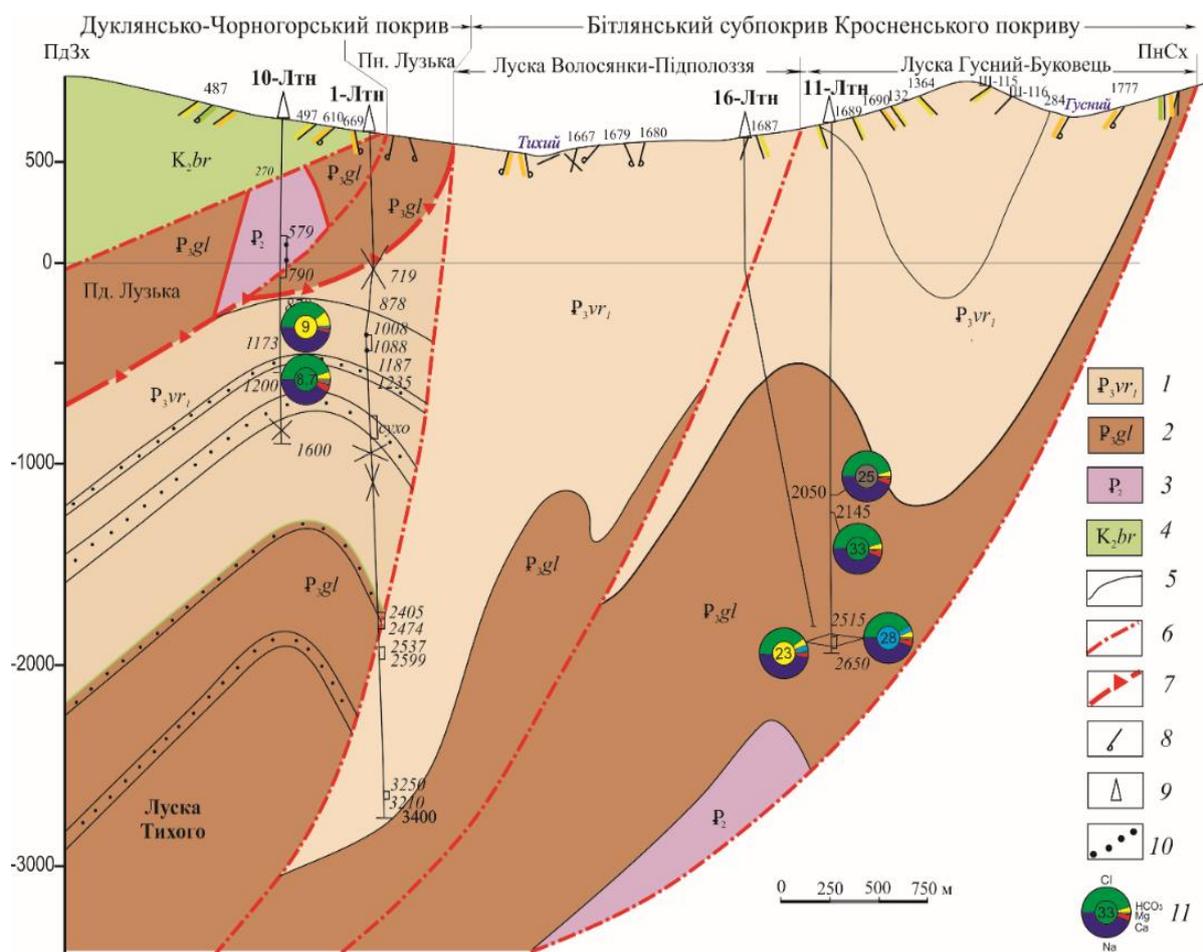


Рисунок 1. Геолого-гідрогеохімічний розріз через свердловини 10, 1, 16, 11 площі Лютня. Геологічна основа за В.Є. Шлапінським (2022).

Умовні позначення: 1 – верховинська світа, нижня підсвіта, 2 – головецька світа, 3 – верхній еоцен, 4 – крейда, березнянська світа, 5 – геологічні границі, 6 – насуди лусок, 7 – насуд Дуклянсько-Чорногорського покриву, 8 – елементи залягання, 9 – свердловини, 10 – піщані горизонти, 11 – хімічний склад підземних вод за переважними компонентами (у центрі кола – мінералізація (г/дм<sup>3</sup>)).

## Висновки

Встановлено, що гідрогеохімічні особливості газових покладів в глибинній лусці Тихого і лусці Гусний-Буковець дещо відрізняються між собою. В лусці Тихого гідрогеохімічна зональність полягає в зростанні мінералізації вод з глибиною. Переважають хлоридні натрієві, від солонуватих до розсолів з мінералізацією 158–165 г/дм<sup>3</sup>. Встановлена наявність в газовому покладі розкритому св.2 вод конденсаційної генези. Згідно наших розрахунків кількість сконденсованої водяної пари становить 0,5 – 0,9 м<sup>3</sup>. В лусці Гусний-Буковець встановлена гідрогеохімічна інверсія, що пов'язана на нашу думку з впливом

---

глибинного флюїдного масопереносу. Подібні гідрогеохімічні інверсії відомі в Передкарпатському прогині, Складчастих Карпатах.

Гідрогеохімічні особливості району досліджень загалом характеризуються сприятливими умовами для формування тут вуглеводневих покладів, особливо під насупом Дуклянської і Чорногорської зон. Гідрогеохімічні ознаки в комплексі з іншими критеріями геологічного, геохімічного характеру можуть бути використані для прогнозування пошуків і розвідки в інших тектонічних одиницях Кросненського покриву Складчастих Карпат. Наявність конденсаційних вод – генетично пов'язаних з покладами вуглеводнів – може бути використаний як пошуковий критерій.

### Література

1. Колодій В., Медвідь Г., Спринський М., Гарасимчук В., Паньків Р., Величко Н., Добушак М. Гідрогеологія нафтових і газових родовищ Карпатської нафтогазоносною провінції. Частина 2 / Геологія і геохімія горючих копалин. 2007. №1. С. 65-83.
2. Сулин В.А. Гидрогеология нефтяных месторождений. М.-Л.: Гостоптехиздат, 1948. 480 с.
3. Колодій В.В., Колодій І.В., Маєвський Б.Й. Нафтогазова гідрогеологія. Підручник для ВНЗ. – Івано-Франківськ: Факел, 2009. 184 с.
4. Карпатська нафтогазоносна провінція: Колодій В.В. (ред). Львів–Київ: ТОВ “Український видавничий центр”, 2004. 390 с.
5. Колодій В.В. Подземные конденсационные и солюционные воды нефтяных, газоконденсатных и газовых месторождений. К.: Наук. думка, 1975. 124 с.
6. Нетрадиційні джерела вуглеводнів. Кн.2. Західний нафтогазоносний регіон / Крупський Ю.З. та ін. /; НАК «Нафтогаз» та ін. – К.: Ніка-Центр, 2014. 400 с.
7. Шлапінський В., Павлюк М., Тернавський М. Тектонічні одиниці Кросненського (Сілезького покриву Складчастих Карпат: Структура Тихий (Україна) і Ветліна (Польща) – геологічна будова і газоносність / Геологія і геохімія горючих копалин, 2022. №1–2. С. 5-25.
8. Куровець І.М., Крупський Ю.З., Наумко І.М., Чепіль П.М., Шлапінський В.Є. Перспективи пошуків покладів вуглеводнів у відкладах олігоцену Зони Кросно (Українські Карпати)/ Геодинаміка 2(11). 2011. С. 144-146.

## ЗМІСТ

<i>Віталій Орловський</i> <b>ДОСЛІДЖЕННЯ СПОВІЛЬНЮВАЧА ТУЖАВІННЯ ТАМПОНАЖНИХ РОЗЧИНІВ “ДЕКСТРИН”</b>	5-14
<i>Володимир Білецький, Олександр Круть, Юрій Світлий</i> <b>ДО ТЕОРІЇ І ПРАКТИКИ ОТРИМАННЯ ВОДОВУГІЛЬНОГО ПАЛИВА</b>	15-32
<i>Володимир Білецький</i> <b>СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЕ ВИЛУЧЕННЯ ЗОЛОТА З ГІДРОМІНЕРАЛЬНОЇ СИРОВИНИ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ КРАУН-ЕТЕРІВ</b>	33-40
<i>Віталій Орловський, Володимир Білецький</i> <b>ІСТОРІЯ РОЗВИТКУ МЕТОДІВ ПОШУКУ НАФТИ І ГАЗУ</b>	41-47
<i>Леонід Шпильовий, Володимир Білецький, Костянтин Шпильовий</i> <b>СТАНОВЛЕННЯ ВІТЧИЗНЯНОГО ВИРОБНИЦТВА ВАНАДІЮ І ЙОГО СПЛАВІВ</b>	48-68
<i>Михайло Фик, Володимир Білецький</i> <b>ДЗЕТА-ПОТЕНЦІАЛ ЯК КЛЮЧОВИЙ ПАРАМЕТР ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ В БІОФІЗИЧНИХ, МІКРОФЛЮЇДНИХ ТА НАФТОГАЗОВИХ СИСТЕМАХ</b>	69-77
<i>Володимир Білецький, Юрій Світлий, Наталія Десна</i> <b>ТЕХНОЛОГІЯ ЗБАГАЧЕННЯ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ВУГІЛЛЯ СЕЛЕКТИВНОЮ МАСЛЯНОЮ АГРЕГАЦІЄЮ З ВИКОРИСТАННЯМ ЕЛЕМЕНТІВ ПРОМИСЛОВИХ ГІДРОТРАНСПОРТНИХ СИСТЕМ</b>	78-85
<i>Вілії Соседка</i> <b>ВИЗНАЧЕННЯ ЧАСТОТНОГО СПЕКТРУ БЕЗ ВИКОРИСТАННЯ ВХІДНОГО АНАЛОГО-ЦИФРОВОГО ПЕРЕТВОРЮВАЧА СИГНАЛУ (АЦП) ТА БЛОКІВ МНОЖЕННЯ</b>	86-89
<i>Микола Сокур</i> <b>ОСОБЛИВОСТІ МЕТОДОЛОГІЧНИХ ПІДХОДІВ ДО ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОПТИМІЗАЦІЇ ЕНЕРГОСПОЖИВАННЯ В ПРОЦЕСАХ РУДОПІДГОТОВКИ</b>	90-93
<i>І.В. Колодій, В. Є. Шлапінський, Г.Б. Медвідь</i> <b>ГІДРОГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ЛЮТНЯНСЬКОГО ГАЗОВОГО РОДОВИЩА (ПІВНІЧНО-ЗАХІДНА ЧАСТИНА ЗОНИ КРОСНО УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ)</b>	94-99
<b>Зміст</b>	100



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 9

Комп'ютерна верстка

Обкладинка

Фик М.І.

Редактор випуску

Білецький В.С.

Рекомендовано до друку редакцією «Гірничої енциклопедії»  
Протокол №1 від 20. 02.2026 р.

Рекомендовано до друку кафедрою «Видобування нафти, газу та конденсату»,  
Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»  
Протокол №7 від 20. 02.2026 р.

Підп.до друку оригінал–макета 10.02.26

Формат 60×84 1/16. Папір офісний.

Друк цифровий.Гарнітура Times. Ум.друк.арк. 18,0.

Обл.вид.арк. 15. Зам 0210–2026. Наклад 50 пр.