

COLLECTION OF RESEARCH PAPERS

of the 6th International Research and Practical Conference

**CHEMICAL TECHNOLOGY:
SCIENCE, ECONOMY AND PRODUCTION**

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

VI Міжнародної науково-практичної конференції

**ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ:
НАУКА, ЕКОНОМІКА ТА ВИРОБНИЦТВО**



МІНІСТЕРСТВО
ОСВІТИ І НАУКИ
УКРАЇНИ



Фармак



ISSN 2786-4898

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет
Шосткинський інститут Сумського державного університету
Центральний науково-дослідний інститут
озброєння та військової техніки збройних сил України
Публічне акціонерне товариство «Фармак»
Управління освіти Шосткинської міської ради
Виконавчий комітет Шосткинської міської ради

COLLECTION OF RESEARCH PAPERS

of the 6th International Research and Practical Conference

CHEMICAL TECHNOLOGY: SCIENCE, ECONOMY AND PRODUCTION



ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

VI Міжнародної науково-практичної конференції
**ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ:
НАУКА, ЕКОНОМІКА ТА ВИРОБНИЦТВО**

(м. Шостка, 23-25 листопада 2022 року)



Суми

Сумський Державний Університет

2022

УДК 66.01

Редакційна колегія:

Головний редактор Закусило Р.В., доцент кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук, к.т.н., доцент.

Заступник головного редактора Павленко О.В., ст. викладач кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук, к.т.н.

Відповідальний секретар Скуба Ю.Г. фахівець кафедри економіки та управління Шосткинського інституту Сумського державного університету

Члени редакційної колегії:

Лукашов В.К. – професор кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук, д.т.н., професор;

Тур О.М. – завідувач кафедри економіки та управління, к.е.н.;

Худолей Г.М. – завідувач кафедри системотехніки і інформаційних технологій, к.т.н.;

Бондар Н.Ю. – доцент кафедри економіки та управління, к.філ.н.;

Тимофіїв С.В. – ст. викладач кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук, к.х.н.

Збірник наукових праць VI Міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво», м. Шостка, 23 - 25 листопада 2022 року. – Суми : Сумський державний університет, 2022. – 267 с.

ISSN 2786-4898.

Збірник містить наукові праці учасників VI Міжнародної науково-практичної конференції «Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво», що складаються з узагальнених матеріалів науково-дослідних робіт науковців різних галузей виробництв та наукових закладів України.

У збірнику висвітлюються актуальні питання спеціальної хімічної технології і виробництва боєприпасів, утилізації відходів виробництв різних галузей, енергозбереження, моделювання технологічних процесів, соціально-економічні аспекти виробництва та природокористування в умовах війни.

Збірник корисний робітникам хімічної промисловості, науковим співробітникам, аспірантам і студентам спеціальностей хіміко-технологічного та соціально-економічного профілів, фахівцям інформаційних технологій виробництва.

Наукові праці учасників конференції подаються в авторській редакції.

© Шосткинський інститут
Сумського державного університету, 2022
© Сумський державний університет, 2022

ОРГАНІЗАТОРИ КОНФЕРЕНЦІЇ
THE ORGANIZERS OF THE CONFERENCE



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE



СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
SUMY STATE UNIVERSITY



ШОСТКИНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
СУМСЬКОГО ДЕРЖАВНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
SHOSTKA INSTITUTE OF SUMY STATE UNIVERSITY



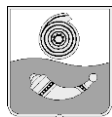
ЦЕНТРАЛЬНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ
ОЗБРОЄННЯ ТА ВІЙСЬКОВОЇ ТЕХНІКИ ЗБРОЙНИХ СИЛ УКРАЇНИ
CENTRAL RESEARCH INSTITUTE OF WEAPONS
AND MILITARY EQUIPMENT OF THE ARMED FORCES OF UKRAINE



ПУБЛІЧНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО «ФАРМАК»
JOINT STOCK COMPANY "FARMAC"



УПРАВЛІННЯ ОСВІТИ ШОСТКИНСЬКОЇ МІСЬКОЇ РАДИ
DEPARTMENT OF EDUCATION OF SHOSTKA CITY COUNCIL



ВИКОНАВЧИЙ КОМІТЕТ ШОСТКИНСЬКОЇ МІСЬКОЇ РАДИ
EXECUTIVE COMMITTEE OF SHOSTKA CITY COUNCIL

НАУКОВИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

Чорноус Анатолій Миколайович	проректор з наукової роботи Сумського державного університету, д.ф.-м.н., професор
Чепков Ігор Борисович	начальник Центрального науково-дослідного інституту озброєння і військової техніки Збройних сил України, д.т.н., професор, заслужений діяч науки і техніки України
Прокопенко Віталій Анатолійович	директор Інституту біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка, д.т.н., професор, член бюро відділення хімії НАН України
Шукуров Азер Меджид огли	заступник Голови Департаменту, Міністерство природних ресурсів Республіки Азербайджан, Баку, Азербайджан, PhD
Донцова Тетяна Анатоліївна	завідувач кафедри технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» ім. Ігоря Сікорського, д.т.н.
Склабинський Всеволод Іванович	завідувач кафедри хімічної інженерії факультету технічних систем і енергоефективних технологій Сумського державного університету, д.т.н., професор
Пляцук Леонід Дмитрович	завідувач кафедри екології та природозахисних технологій факультету технічних систем і енергоефективних технологій Сумського державного університету, д.т.н., професор
Ярош Томаш	професор хімічного факультету Сілезького технологічного університету, Глівіце, Польща, PhD
Васьківський Михайло Іванович	заступник начальника Центрального науково-дослідного інституту озброєння та військової техніки Збройних сил України, полковник, д.т.н., професор, заслужений діяч науки і техніки України
Кравець Віктор Георгійович	професор кафедри геоінженерії інституту енергозбереження та енергоменеджменту Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» ім. Ігоря Сікорського, член-кореспондент Академії гірничих наук України, д.т.н., професор
Зуєвська Наталія Валеріївна	професор кафедри геоінженерії інституту енергозбереження та енергоменеджменту Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» ім. Ігоря Сікорського, д.т.н.
Вітковський Вальдемар	директор Центру високоенергетичних матеріалів, Дослідницька мережа Лукасевича – Інститут органічної промисловості, Варшава, Польща, dr inż.
Дикий Володимир	хімік-дослідник Дослідницького центру термодинаміки, Національний інститут стандартів і технологій, Боулдер, Колорадо, США, PhD
Базилева Алла	хімік-дослідник Дослідницького центру термодинаміки, Національний інститут стандартів і технологій, Боулдер, Колорадо, США, PhD
Свідерський Валентин Анатолійович	науковий керівник кафедри хімічної технології композиційних матеріалів хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» ім. Ігоря Сікорського, д.т.н., професор

VI Міжнародна науково-практична конференція
«ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ: НАУКА, ЕКОНОМІКА ТА ВИРОБНИЦТВО»
23-25 листопада 2022 року, м. Шостка

Салачінський Томаш	головний редактор Центральноєвропейського журналу енергетичних матеріалів Інституту промислової органічної хімії, Варшава, Польща, PhD
Коростельов Олег Петрович	генеральний конструктор-генеральний директор Державного підприємства «Державне Київське конструкторське бюро «Луч», член-кореспондент НАН України
Шарухо Ігор Миколайович	науковий співробітник Європейського гуманітарного університету, Вільнюс, Литва, PhD, доцент
Жебровська Філя Іванівна	голова Наглядової ради публічного акціонерного товариства «ФАРМАК», к.е.н.
Воеводка Анджей Тадеуш	державний експерт Республіки Польща, д.т.н., професор
Войтенко Юрій Іванович	головний науковий співробітник відділу інноваційних технологій Українського державного геологорозвідувального інституту, д.т.н., професор
Рейнхолд Інгар	науковий співробітник Інституту безпеки харчових продуктів, здоров'я тварин та навколишнього середовища «BIOR», Рига, Латвія; Dr.chem
Варлан Константин Слисейович	завідувач кафедри хімії та хімічної технології високомолекулярних сполук Дніпропетровського національного університету ім. Олеса Гончара, к.т.н. доцент

ПРОГРАМНИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

Тугай Наталія Олександрівна	директор Шосткинського інституту Сумського державного університету, к.ф.н.
Шевцова Тетяна Миколаївна	заступник директора з науково-педагогічної роботи Шосткинського інституту Сумського державного університету, к.т.н.
Лапицький Сергій Володимирович	провідний фахівець Центрального науково-дослідного інституту озброєння і військової техніки Збройних сил України, д.т.н., професор, заслужений діяч науки і техніки України
Кушнірук Василь Миколайович	керівник департаменту з виробництва АФІ ПАТ «ФАРМАК», к.фарм.н.,
Лукашов Володимир Костянтинович	професор кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук Шосткинського інституту Сумського державного університету д.т.н., ст.н.сп., професор
Банишевський Віктор Васильович	доцент кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук Шосткинського інституту Сумського державного університету, к.т.н.
Тур Олександр Миколайович	завідувач кафедри економіки та управління Шосткинського інституту Сумського державного університету, к.е.н.
Худолей Георгій Михайлович	завідувач кафедри системотехніки і інформаційних технологій Шосткинського інституту Сумського державного університету. к.т.н.
Середа Віта Іванівна	завідувач кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук Шосткинського інституту Сумського державного університету, к.т.н.

Бондар
Наталія Юріївна доцент кафедри економіки та управління Шосткинського інституту
Сумського державного університету, к.філол.н.

Симонець Наталія
Володимирівна Начальник дільниці з очищення промислових стічних вод департаменту з
виробництва АФІ ПАТ «ФАРМАК»

ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

Голова:
Закусило Роман
Васильович заступник директора з наукової роботи, доцент кафедри хімічної
технології високомолекулярних сполук Шосткинського інституту
Сумського державного університету, к.т.н.

Члени оргкомітету:
Павленко Оксана
В'ячеславівна заступник голови оргкомітету конференції:
ст. викладач кафедри хімічної технології високомолекулярних сполук
Шосткинського інституту Сумського державного університету, к.т.н.

Скуба Юлія
Геннадіївна технічний секретар конференції:
фахівець кафедри економіки та управління Шосткинського інституту
Сумського державного університету

Закусило Дарина
Романівна
Єресь
Юрій Вікторович технічний секретар перекладач, аспірантка кафедри екології та
природозахисних технологій, факультет ТЕСЕТ
начальник Лабораторії контролю якості АФІ ПАТ «ФАРМАК»

Новікова Інна
Володимирівна старший викладач кафедри економіки та управління Шосткинського
інституту Сумського державного університету, к.е.н.

Пригара Ірина
Олександрівна старший викладач кафедри економіки та управління Шосткинського
інституту Сумського державного університету, к.е.н.

Тимофіїв Сергій
Владиславович старший викладач кафедри хімічної технології високомолекулярних
сполук Шосткинського інституту Сумського державного університету,
к.т.н.

Мухін Михайло
Михайлович провідний фахівець кафедри системотехніки і інформаційних технологій
Шосткинського інституту Сумського державного університету

Худолей Микита
Андрійович фахівець відділу комп'ютерного обслуговування Шосткинського
інституту Сумського державного університету

SCIENTIFIC COMMITTEE OF THE CONFERENCE

Anatolii Chornous	Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Vice-Rector for Scientific Work of Sumy State University
Ihor Chepkov	Doctor of Technical Science, Professor, Honored Worker of Science, Head of the Central Research Institute of Weapons and Military Equipment of the Armed Forces of Ukraine
Vitalii Prokopenko	Doctor of Technical Science, Director of F.D.Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry, member of the Bureau of the Chemistry Department of the National Academy of Sciences of Ukraine
Azar Shukurov	PhD, Deputy Head of the Department, Ministry of Natural Resources of the Republic of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan
Tetyana Dontsova	Doctor of Technical Science, Head of the Department of Technology of Inorganic Substances, Water Treatment and General Chemical Technology of National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”
Vsevolod Sklabynskyi	Doctor of Technical Science, Professor, Head of the Department of Chemical Engineering, Faculty of Technical Systems and Energy Efficient Technologies, Sumy State University
Leonid Pliatsuk	Doctor of Technical Science, Professor, Head of the Department of Ecology and Environmental Technologies, Faculty of Technical Systems and Energy Efficient Technologies, Sumy State University,
Tomasz Jarosz	PhD, As. Professor, Faculty of Chemistry, Silesian University of Technology, Gliwice, Poland
Mykhailo Vaskivskyi	Doctor of Technical Science, Professor, Deputy Head of the Central Research Institute of Armaments and Military Equipment of the Armed Forces of Ukraine, Colonel, Honored Worker of Science and Technology of Ukraine
Viktor Kravets	Doctor of Technical Science, Professor, Professor of Geoengineering Department of the Institute of Energy Saving and Energy Menegement of National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”
Natalia Zuevskaya	Doctor of Technical Science, Professor, Professor of Geoengineering Department of the Institute of Energy Saving and Energy Menegement of National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”
Waldemar Witkowski	PhD, Director of the Center for High-Energy Materials, Łukasiewicz Research Network - Institute of Organic Industry, Warshawa, Poland
Vladimir Diky	PhD, Research Chemist, Thermodynamics Research Center, National Institute of Standards and Technology, Boulder, Colorado, USA
Ala Bazyleva	PhD, Research Chemist, Thermodynamics Research Center, National Institute of Standards and Technology, Boulder, Colorado, USA
Valentyn Sviderskyi	Doctor of Technical Science, Professor, Head of the Department of Chemical Technology of Composites of the Faculty of Chemical Engineering of National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”
Tomasz Sałaciński	PhD, Managing Editor of Central European Journal of Energetic Materials, Institute of Industrial Organic Chemistry, Warsaw, Poland
Oleh Korostelov	Chief Designer-General Director of State Enterprise “State Kyiv Design Bureau “Luch”, Corresponding member of the National Academy of Sciences of Ukraine

Ihor Sharukho	PhD, Assistant Professor, Researcher at the European Humanities University, Vilnius, Lithuania
Filya Zhebrows'ka	PhD, Chairman of the Supervisory Board of Joint Stock Company "Farmak"
Andzhei Wojewódka	Doctor of Technical Science, Professor, State Expert, Gliwice, Poland
Yuri Voitenko	Doctor of Technical Science, Professor, chief researcher of the Department of innovative technologies of the Ukrainian State Geological Exploration Institute
Ingars Reinholds	Dr.chem., researcher at the Institute of Food Safety, Animal Health and the Environment "BIOR", Riga, Latvia
Konstantyn Varlan	PhD., Assoc.Prof., Head of the Department of Chemistry and Chemical Technology of Macromolecular Compounds of Oles Honchar Dnipropetrovsk National University.

SCIENTIFIC COMMITTEE OF THE CONFERENCE

Nataliia Tuhai	Ph.D, Director of Shostka Institute of Sumy State University
Tetiana Shevtsova	Ph.D, Deputy Director for Scientific and Pedagogical Work of Shostka Institute of Sumy State University
Serhii Lapytskyi	Doctor of Technical Science, Professor, Honored Worker of Science and Technology, a Leading Expert of the Central Research Institute of Weapons and Military Equipment of the Armed Forces of Ukraine
Vasyl Kushniruk	Ph.D, head of API Production Department of Joint Stock Company "Farmak"
Volodymyr Lukashov	Doctor of Technical Science, Professor, Senior Research, Professor of Chemical Technology of Macromolecular Compounds Department of Shostka Institute of Sumy State University
Mykhailo Buller	Doctor of Technical Science, Professor, Professor of Chemical Technology of Macromolecular Compounds Department of Shostka Institute of Sumy State University
Vitalii Akulenko	Ph.D, Professor of Economics and Management Department of Shostka Institute of Sumy State University
Viktor Banyshevskyi	Ph.D, Assistant Professor of Chemical Technology of Macromolecular Compounds Department of Shostka Institute of Sumy State University
Alexander Tour	Ph.D, Head of Economics and Management Department of Shostka Institute of Sumy State University
Heorhii Khudolei	Ph.D, Head of System Engineering and Information Technology Department of Shostka Institute of Sumy State University
Vita Sereda	Ph.D, Head of Chemical Technology of Macromolecular Compounds Department of Shostka Institute of Sumy State University
Nataliia Bondar	Ph.D, Assistant Professor Economics and Management Department of Shostka Institute of Sumy State University
Natalia Simonets	Head of the industrial wastewater treatment department of the production department of Joint Stock Company "Farmak"

ORGANIZING COMMITTEE OF THE CONFERENCE

Chairman:

Roman Zakusylo Ph.D, Deputy Director for Research, Associate Professor of Chemical Technology of Macromolecular Compounds Department, Shostka Institute Sumy State University

Members of Organizing Committee:

Oksana Pavlenko Deputy Chairman of the Conference Organizing Committee Ph.D, Senior Lecturer of Chemical Technology of Macromolecular Compounds Department of Shostka Institute of Sumy State University

Yuliya Skuba Technical Secretary of the conference
Specialist of Economics and Management Department of Shostka Institute of Sumy State University

Darina Zakusylo technical secretary translator, graduate student of the Department of Ecology and Environmental Protection Technologies, Faculty of TESET

Yuriy Yeres' Chief of API Laboratory of Quality Control of Joint Stock Company "Farmak"

Inna Novikova Ph.D, Senior Lecturer of Economics and Management Department of Shostka Institute of Sumy State University

Irina Prigara Ph.D, Senior Lecturer of Economics and Management Department of Shostka Institute of Sumy State University

Serhii Tymofiiv Ph.D, Senior Lecturer of Chemical Technology of Macromolecular Compounds Department of Shostka Institute of Sumy State University

Mikhail Mukhin Leading Specialist of the Department of Systems Engineering and Information Technologies, Shostka Institute, Sumy State University

Mikita Khudolei Specialist of Computer Service of Shostka Institute of Sumy State University

СЕКЦІЯ 1
**Спеціальна хімічна технологія,
виробництво боєприпасів
та вибухові роботи в промисловості**

SECTION 1
**Special chemical technology,
production of ammunition
and boulder blasting in industry**

EXPLOSIVE FORMULATIONS CONTAINING CONCENTRATED HYDROGEN PEROXIDE – POTENTIAL SOLUTIONS TO KEY DRAWBACKS OF CURRENTLY USED EXPLOSIVES?

T. Jarosz, A. Stolarczyk

Silesian University of Technology, Gliwice, Poland

agnieszka.stolarczyk@polsl.pl, tomasz.jarosz@opayq.com

Explosives are extensively used for civilian purposes, with blasting operations playing a crucial role in mining (underground and open pit) [1,2], civil engineering (demolitions, tunnel construction) [3,4] and materials processing (e.g. explosive welding) [5]. Virtually all explosives that are currently used for the above purposes contain ammonium nitrate, nitric acid esters or nitrocompounds.

Despite their widespread use in blasting operations, such explosives are burdened by significant drawbacks (**D1 – D7**), the most significant of which are:

- D1:** Manufacture from non-renewable resources via highly energy-intensive processes;
- D2:** Significant threat to human health and to the environment in the case of nitric acid esters and nitrocompounds [6,7];
- D3:** Emission of large amounts of toxic and highly corrosive gases (carbon monoxide, nitrogen oxides) upon detonation [8];
- D4:** Gradual decomposition, particularly of liquid nitric acid esters, as well as gradual leakage of liquid nitroesters from the explosives, necessitating the use of stabilising and anti-leakage agents [9];
- D5:** Susceptibility to misfires (primarily in the case of explosives based on ammonium nitrate), currently being one of the primary threats associated with blasting operations [10,11];
- D6:** Susceptibility to theft and subsequent criminal misuse [12], due to maintaining the ability to detonate even following improper storage or a misfire during blasting;
- D7:** Significant risk of fire / explosion during production [13], transport and disposal [14], due to susceptibility to undergo detonation caused by various stimuli (e.g. impact, friction) [15].

The above issues have long been recognised in the field of explosives and safety considerations are likely the key reason for the development of emulsion explosives [16], which contain no nitric acid esters or nitrocompounds, while achieving only slightly lower energetic parameters than explosives utilising such compounds.

In regards to safety considerations, bulk emulsion explosives should be mentioned, as they can be transported in the form of non-explosive components (classified by the United Nations as oxidising agents – class 5.1 rather than as explosives – class 1) and produced directly at the site of the intended blasting operations [15]. The possibility of entirely eliminating the risk associated with the transport of explosives is chief among the reasons for the continuously increasing market share of this type of explosives [17].

Although bulk emulsion explosives partially resolve some of the above issues, they are not a satisfactory solution, as their energetic performance is relatively weaker than that of both traditional explosives and of cartridged emulsion explosives (Tab. 1). Moreover, cases of theft and criminal misuse of emulsion explosives have been reported in literature [12] and the abovementioned issues of nitrogen oxide emissions, reliance on energy-intensive processes and non-renewable resources remain unresolved.

Consequently, the resolution of the entire set of these issues necessitates a different material solution.

Table 1. Relative ability of selected explosives to perform mechanical work (via ballistic mortar method).

Explosive	Relative ability to perform mechanical work	Ref.
RDX	100 % (reference explosive)	[18]
Dynamite	84 %	[19]
ANFO	51 %	[19]
TNT (flaked)	67.7 %	[18]
Emulinit 8L ^a	62.6 %	[18]
BK-1 ^b	68.8 %	[18]
BK-2 ^b	69.6 %	[18]
OSM ^c	65.1 – 84.7 %	[20]

^a – commercial bulk emulsion explosive

^b – experimental bulk emulsion explosive formulations

^c – experimental formulations of explosives based on hydrogen peroxide

One potential avenue of research is based on the use of concentrated (>50 wt. % of hydrogen peroxide) hydrogen peroxide (cHP) solutions, as they contain no nitrogen compounds, while being capable of undergoing detonation, with a velocity of detonation (VoD) of 6.6 km/s being reported [21]. The added value of cHP is that it is produced with only minimal environmental impact (hydrogen and air are raw materials, anthraquinone is recycled in a closed loop) via the anthraquinone process, with ongoing work on developing a production method with no environmental impact [22]. Explosives in the form of cHP solutions are, therefore, free of the drawbacks of traditional explosives related to human health and environmental impact (**D1 – D3** above). By itself, however, cHP has a large critical diameter (40.6 mm at 50°C and decreasing with increasing temperature), making them impractical for any blasting operations.

Another approach to cHP-based explosives involved mixtures of cHP with liquid organic fuels [23]. Multiple organic fuels (e.g. acetic acid, acetone, aniline, ethanol, ethyl acetate, glycerol) were reported as viable components for producing explosive mixtures with cHP [24]. More recently, mixtures of cHP with components of the working solutions used to produce cHP on an industrial scale via the anthraquinone process were found to be explosive and sensitive to initiation by impact in a broad range of chemical concentration ratios [25]. Relatively little information is available on the energetic performance of such liquid explosive mixtures, likely due both to the high

reactivity of cHP and to the generally marginal application of liquid explosives in blasting operations.

Existing works on cHP-based explosives largely include gelling agents in their formulations, granting the materials minor mechanical strength, resistance to spillage and limiting the contact of cHP with potential contaminants [26]. This modification of HP-based explosives has attracted greater research interest and was labelled as “green” explosives [27], primarily due to the fact that their formulations do not involve any nitrogen compounds and, hence, cannot lead to nitrogen oxide emissions upon detonation [28]. Consequently, even gel-like cHP-based explosives avoid drawbacks **D1** – **D3** by design.

In terms of energetic parameters, cHP-based explosives have exhibited moderately high performance, varying with the specific choice of fuel, gelling agent and auxiliary compounds, as well as with explosive charge dimensions and casing (Tab. 2). In general, however, performance comparable with that of nitroester-based explosives (e.g. dynamites) and exceeding that of ammonium nitrate-based explosives was observed, while good initiation reliability was reported, possibly indicating that these materials are not as prone to misfires as explosives based on ammonium nitrate (**D5**). It should also be noted that such materials can be produced on-site from non-explosive components, much as in the case of bulk emulsion explosives, mitigating another drawback (**D7**) of traditional explosives.

Table 2. Energetic performance of cHP-based explosives reported in literature

Fuels	Auxiliary	V _{DET} [km/s]	Ref.
Glycerol	Ammonium nitrate (oxidising agent), glass microspheres (sensitising agent)	5.4 – 5.7	[27]
Glycerol, aluminium powder	Ammonium nitrate (oxidising agent), glass microspheres (sensitising agent)	3.6 - 5.5	[29]
Glycerol	Glass microspheres / gas bubbles / expanded polystyrene hollow spheres (sensitising agents)	3.0 – 5.5	[28]
Glycerol	Glass microspheres	2.6 – 5.1	[30]
Glycerol, aluminium powder	Ammonium nitrate (oxidising agent), glass microspheres (sensitising agent)	4.4 – 5.2	[20]

It should be noted, that works on the subject of cHP-based explosives tend to focus on the impact of various factors (e.g. water content, charge diameter, use of different sensitising agents) on the achieved velocity of detonation (VoD). Consequently, virtually no fundamental information on the physicochemical properties of these

materials or their correlation with their energetic parameters is available. This deficit of information is significant enough that our preliminary and shallow investigation of the aging of these materials revealed an entire new facet of their properties, i.e. that the decomposition of cHP within them does not need to take place through a violent chemical reaction and that it can be controlled [20].

Although documenting the different rates of cHP decomposition within these explosives is highly relevant, these rates are tied to utilising different types and amounts of aluminium powders. Consequently, modifying the rate of hydrogen peroxide decomposition requires modifying of the energetic parameters of the explosives, which is highly undesirable in terms of any blasting operations. Hence, even though our initial work shows that the drawback of being susceptible to theft (**D6**) can be resolved, a different approach, one that does not influence the energetic parameters of the material, while allowing it to be reliably deactivated after a specified time, is required.

In regards to the issue of gradual decomposition, literature reports that high purity, 90 wt. % solutions of hydrogen peroxide can be stored at 30°C, losing “1% per year” due to decomposition, which is sufficient to allow long term storage of cHP [24]. Mixing cHP with other components of the explosive formulation, however, greatly accelerates this decomposition, which is rapid enough to significantly and adversely affect the energetic parameters of cHP-based explosives (e.g. loss of approx. 11% of initial VoD over 180 minutes), as seen in our initial work [20]. It should also be noted that predicting the rate of this decomposition is severely hindered by the limited available kinetic data, as literature primarily reports data for the decomposition kinetics of dilute (<50 wt. %) hydrogen peroxide solutions.

Summarising, while cHP-based explosives are an excellent emerging alternative to traditional explosives, due to their non-toxicity, environmental friendliness, high energetic parameters and relative safety, the issue of their gradual decomposition (**D4**) needs to be resolved and a methodology for their timed deactivation that does not influence their energetic parameters over time needs to be developed (**D6**) before this interesting new class of explosive materials can become the subject of applied research (e.g. development of automated production and borehole-loading machines, optimisation of energetic parameters for specific applications) and be commercialised.

References:

1. Cardu, M., Dompieri, M., & Seccatore, J. (2012). Complexity analysis of blast-induced vibrations in underground mining: a case study. *International Journal of Mining Science and Technology*, 22(1), 125-131
2. Leng, Z., Fan, Y., Gao, Q., & Hu, Y. (2020). Evaluation and optimization of blasting approaches to reducing oversize boulders and toes in open-pit mine. *International Journal of Mining Science and Technology*, 30(3), 373-380
3. Singh, R., Kumar, C. S., and Panchanan H. (2021). Time-constrained demolition of a concrete cofferdam using controlled blasting. *Innovative Infrastructure Solutions* 6.1: 1-16
4. Khomenko, O., et al. (2019). Application of the emulsion explosives in the tunnels construction. *E3S Web of Conferences*. Vol. 123. EDP Sciences
5. Bataev, I. A., et al. (2019). Towards better understanding of explosive welding by combination of numerical simulation and experimental study." *Materials & Design* 169: 107649

6. Lange, R. L., Reid, M. S., Tresch, D. D., Keelan, M. H., Bernhard, V. M., and Coolige, G. (1972). Nonatheromatous ischemic heart disease following withdrawal from chronic industrial nitroglycerin exposure. *Circulation*, 46(4), 666-678
7. Hogstedt, C., and Davidsson, B. (1980). Nitroglycol and nitroglycerine exposure in a dynamite industry 1958–1978. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 41(5), 373-375
8. Zawadzka-Małota, I. (2015). Testing of mining explosives with regard to the content of carbon oxides and nitrogen oxides in their detonation products. *Journal of Sustainable Mining*, 14(4), 173-178
9. Cherif, M. F., Trache, D., Benaliouche, F., Tarchoun, A. F., Chelouche, S., and Mezroua, A. (2020). Organosolv lignins as new stabilizers for cellulose nitrate: Thermal behavior and stability assessment. *International journal of biological macromolecules*, 164, 794-807
10. Liu, L., Yan, L., Dong, B., Liu, W., Yi, W., and Zhao, K. (2019). Detection and Recognition Method of Misfire for Chamber (Deep-Hole) Blasting Based on RFID. *IEEE Access*, 7, 170144-170156
11. Resources Safety, & Health Queensland. (2020). Misfired explosives initiated during excavation
12. Logrado, L. P. L., Silva, M. N., Laboissiere, J. C. A., & Braga, J. W. B. (2022). Profile of explosives's use in ATMs/cash safes robberies in Brazil. *Journal of forensic sciences*, 67, 4, 1441-1449
13. <https://www.world-today-news.com/a-massive-explosion-occurred-at-the-nitroerg-explosives-factory-in-poland/> access date: 10.09.2022
14. <https://abcnews.go.com/International/wireStory/blast-poland-explosives-plant-kills-injures-75247950> acces date: 10.09.2022
15. United Nations, European Agreement Concerning the International Carriage of Dangerous Goods By Road (Adr). 2021
16. Bluhm, Harold F. "Ammonium nitrate emulsion blasting agent and method of preparing same." U.S. Patent No. 3,447,978. 3 Jun. 1969
17. Kramarczyk, B., Suda, K., Kowalik, P., Swiatek, K., Jaszcz, K., and Jarosz, T. (2022). Emulsion Explosives: A Tutorial Review and Highlight of Recent Progress. *Materials*, 15(14), 4952
18. Kramarczyk, B., Pytlik, M., Mertuszka, P., Jaszcz, K., and Jarosz, T. (2022). Novel Sensitizing Agent Formulation for Bulk Emulsion Explosives with Improved Energetic Parameters. *Materials*, 15(3), 900
19. Szastok, M. (2018) Comparative study of anfo's and dynamite's capability to perform work determined with lead block and ballistic pendulum. *Zesz. Nauk. Inst. Gospod. Surowcami Miner. Pol. Akad. Nauk.* 75–90
20. Polis, M., Nikolczuk, K., Maranda, A., Stolarczyk, A., and Jarosz, T. (2021). Theft-Safe Explosive Mixtures Based on Hydrogen Peroxide: Study of Properties and Built-In Self-Deactivation Kinetics. *Materials* 14, no. 19, 5818
21. Sheffield, S. A., Dattelbaum, D. M., Stahl, Lee L. Gibson, L., Bartram, B. and Engelke R. (2010). Shock initiation and detonation study on high concentration H₂O₂/H₂O solutions using in-situ magnetic gauges. No. LA-UR-10-01464; LA-UR-10-1464. Los Alamos National Lab.(LANL), Los Alamos, NM (United States)
22. Ciriminna, R., Albanese, L., Meneguzzo, F., and Pagliaro, M. (2016). Hydrogen peroxide: a key chemical for today's sustainable development. *ChemSusChem*, 9(24), 3374-3381

23. Shanley, E. S., and Kauffmann, H. O., (1948). U.S. Patent No. 2,452,074. 26 Oct. 1948 Peroxide-glycerol explosive
24. Shanley, E. S., and Greenspan, F. P. (1947). Highly concentrated hydrogen peroxide. *Industrial & Engineering Chemistry*, 39(12), 1536-1543
25. Xuewu, J., Sun, F., Yi Fei Y., Jin, M., Zhang, F., Xu, W., Shi, N., and Lv. Z., (2018). Explosion characteristics of mixtures containing hydrogen peroxide and working solution in the anthraquinone route to hydrogen peroxide. *Process Safety and Environmental Protection* 119, 218-222
26. Bouillet, E., Colery, J. C., Declerck, C., and Ledoux, P. (1990). U.S. Patent No. 4,942,800. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office
27. Nikolczuk, K., Maranda, A., Mertuszka, P., Fuławka, K., Wilk, Z., and Koślik, P., (2019). Measurements of the VOD of selected mining explosives and novel "Green Explosives" using the continuous method. *Central European Journal of Energetic Materials* 16, no. 3
28. Araos, M., and Onederra, I. (2017). Detonation characteristics of a NO_x-free mining explosive based on sensitised mixtures of low concentration hydrogen peroxide and fuel. *Central European Journal of Energetic Materials*, 14(4)
29. Paszula, J., Andrzej M., Nikolczuk, K., and Giercuskiewicz. A., (2021). Modification of the Detonation Parameters of Mining Explosives Containing Hydrogen Peroxide and Aluminium Powder. *Central European Journal of Energetic Materials* 18(4), 477-491
30. Onederra, I., and Araos M., (2017). Preliminary quantification of the in situ performance of a novel hydrogen peroxide based explosive." *Mining Technology* 126(2), 113-122

ВСТАНОВЛЕННЯ ВПЛИВУ ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСОВИХ УМОВ ДИСПЕРГУВАННЯ ЛАКУ НА ФОРМУВАННЯ НІТРАТЦЕЛЮЛОЗНИХ ГРАНУЛ

Т.М. Шевцова, В.І. Серeda

Шосткинський інститут Сумського державного університету, Шостка, Україна
t.shevtsova@ishostka.sumdu.edu.ua

Технологія виробництва нітратів целюлози, заснована на лаковому способі гранулювання, знаходить все більш широке поширення. Процес гранулювання запобігає злежанню, полегшує дозування, а в разі отримання порохів – визначає їхні функціональні параметри.

Найбільш прогресивним способом гранулювання нітратів целюлози є лаковий спосіб. Він полягає у приготуванні розчину нітратів целюлози (лаку), диспергуванні його у водному середовищі з отриманням грубодисперсної емульсії, затвердіння дисперсної фази емульсії у результаті видалення з неї розчинника, відділення гранул, що утворилися, від дисперсного середовища та їх сушки [1,2].

Характеристики гранул (розмір, форма, щільність, структура), які отримуються за таких умов, визначаються процесами диспергування лаку в водному середовищі, та засновані на рецептурних та технологічних факторах, що підвищують коалесцентну та седиментаційну стійкість лакової частинки. Особливість диспергування лакових розчинів нітратів целюлози полягає в тому, що нітрати целюлози є високомолекулярними сполуками. В'язкість таких розчинів зазвичай набагато вища за в'язкість низькомолекулярних рідин. А оскільки розпаду крапель передують їх зсувна деформація, в даному випадку необхідно враховувати силу внутрішнього тертя, яка виникає в краплях. Можна припустити, що зі збільшенням розміру крапель така сила стає сумірною з іншими силами, які чинять опір дії дисперсійного середовища на краплі. За цих умов слід враховувати, що для концентрованих розчинів нітратів целюлози, як ньютонівських рідин, характерна складна залежність в'язкості від інтенсивності зсуву.

Виходячи з таких фізичних уявлень, можна зробити висновок, що основними чинниками, які впливають на процес диспергування та гранулоутворення, є: природа нітратів целюлози, інтенсивність перемішування дисперсійного середовища, характеристики лаку і дисперсійного середовища та температурно-часові показники.

Метою роботи є встановлення впливу температурно-часових умов диспергування лаку на процес утворення гранул.

Утворення порохових гранул під час перемішування механічною мішалкою відбувається в процесі диспергування лаку у водному середовищі і подальшого затвердіння крапель, що сформувалися. Розмір гранул, які утворюються, визначається розміром крапель, який вони мають у момент втрати плинності в результаті видалення розчинника (з урахуванням усадки під час затвердіння). Для управління процесом необхідно знати тривалість процесу формування крапель.

Експериментальні дослідження формування крапель в часі проводили під час диспергування у водному середовищі лаку на основі нітрата целюлози зі ступенем заміщення 2,32. Під час диспергування використовували пропелерну мішалку. Для стабілізації емульсії вводили водний розчин емульгатора і диспергування продовжували впродовж заданого часу. Проби утвореної емульсії відбирали

скляною пробовідбірною трубкою та фотографували під мікроскопом. Досліди проводили в порівняльних умовах за різної частоти обертання перемішуючого пристрою, концентрації лаку, температури емульсії та модулі емульсії (масового співвідношення дисперсійного середовища та лаку).

За закінченням диспергування здійснювали відгін органічного розчинника з дисперсійного середовища, в результаті чого він видалявся з дисперсної фази, а краплі лаку тверділи. Отримані гранули відділяли від дисперсійного середовища, сушили за температури $T=70-75^{\circ}\text{C}$ до постійної ваги і розділяли за розмірами за допомогою набору сит із розмірами комірок сіток від 0,1 до 2,0 мм. За результатами ситового аналізу визначали середній еквівалентний діаметр гранул. Результати дослідження показали наступну якісну картину процесу диспергування лаку (рис. 1.1, 1.2, 1.3).

За модулю емульсії $m > 1$ він проходить в кілька стадій. До початку перемішування лак і дисперсійне середовище знаходяться в розшарованому стані. З запуском мішалки шар лаку ділиться на частини довільної форми, які потім дробляться на краплі з утворенням грубо дисперсної емульсії типу "масло у воді". З продовженням перемішування краплі зменшуються і набувають форму, близьку до сферичної. Подальше розпорошення лаку практично не впливає на розмір крапель, що свідчить про його вихід на сталі значення. Час виходу крапель на сталий розмір порівняно невелике і залежить від умов диспергування. Експериментально встановлено, що за значеннях модуля емульсії, що наближаються до $m = 1$, утворюється зворотна емульсія «води в лаку», що не представляє інтересу для даного дослідження.

На рисунку 1.1 наведені мікрофотографії крапель в часі за різної частоти обертання мішалки (інші параметри були постійними і відповідно рівними $z = 9\%$, $m = 2$, $k = 1,2\%$, $r = 0$, де c - концентрація лаку; m - модуль емульсії; k і r відповідно концентрація емульгатора та солі в дисперсійному середовищі).

З аналізу мікрофотографій випливає, що за малої частоти обертання мішалки ($n = 200$ об / хв) час виходу крапель на сталий розмір становить 6 - 8 хвилин (рис. 1.1а). Зі збільшенням частоти обертання він зменшується. За $n = 600$ об / хв (рис. 1.1в) вже в першу хвилину проглядається наявність крапель, а через 2 хвилини розмір крапель практично не змінюється. Величина усталеного розміру крапель з ростом числа обертів мішалки зменшується.

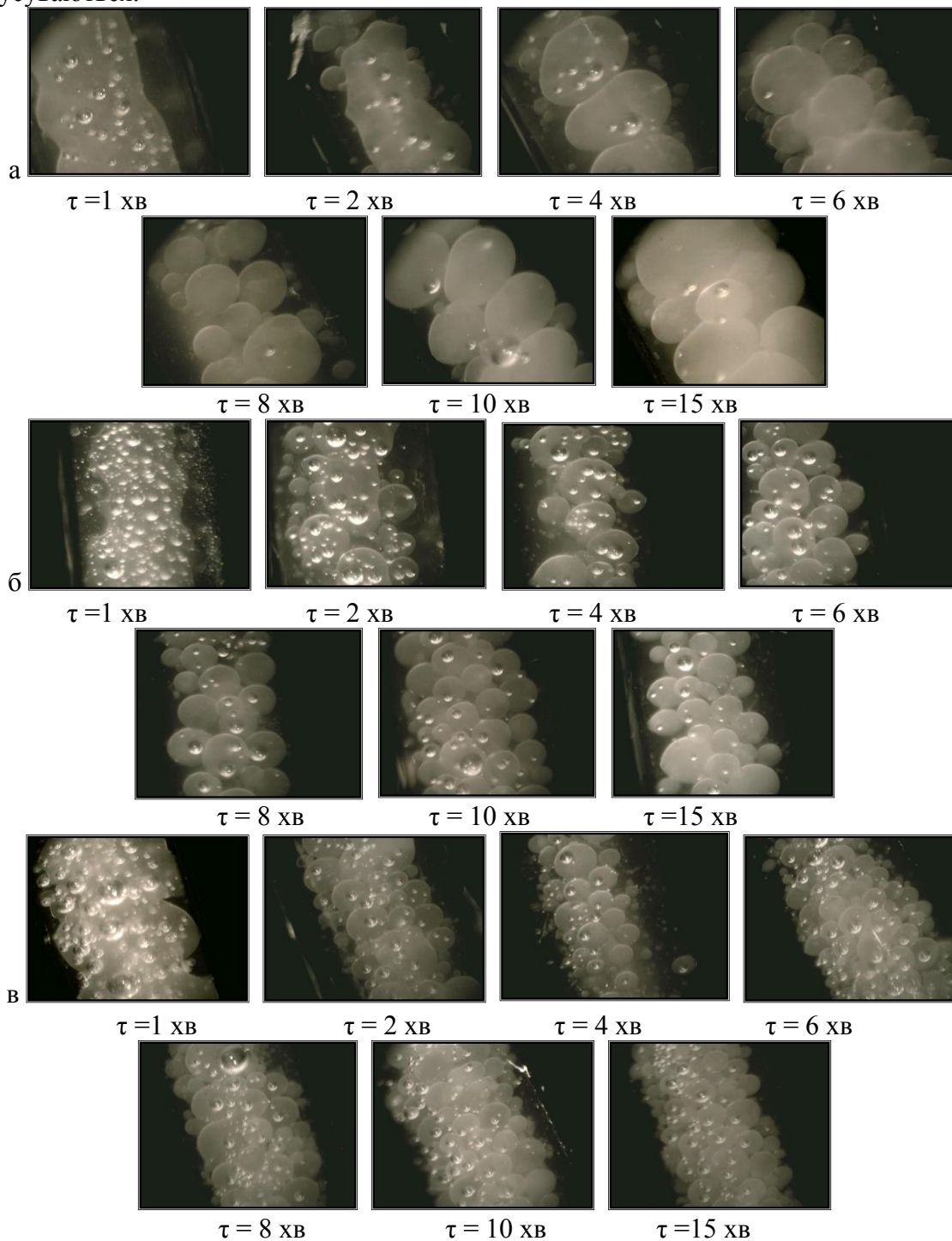
З рисунку 1.2 слідує, що концентрація лаку порівняно слабо впливає на час його диспергування (досліди проводили за $m = 2$, $k = 1,2\%$, $r = 0$, $n = 400$ об / хв). Більш того, має місце тенденція зменшення часу виходу крапель на сталий розмір зі збільшенням концентрації лаку, причому за $c = 12\%$ (рис. 1.2в), на відміну від $c = 6\%$ і $c = 9\%$ (рис. 1.2а, рис. 1.2б), краплі виявляються на першій хвилині диспергування. Можна припустити, що це пов'язано зі складними реологічними процесами деформації і течії крапель розчину полімеру за умови їх дроблення.

Збільшення температури емульсії призводить до скорочення часу диспергування. За температури 60°C краплі лаку утворюються за час менше 1 хв.

Встановлено, що модуль емульсії за умови постійних інших параметрів практично не впливає на час диспергування лаку.

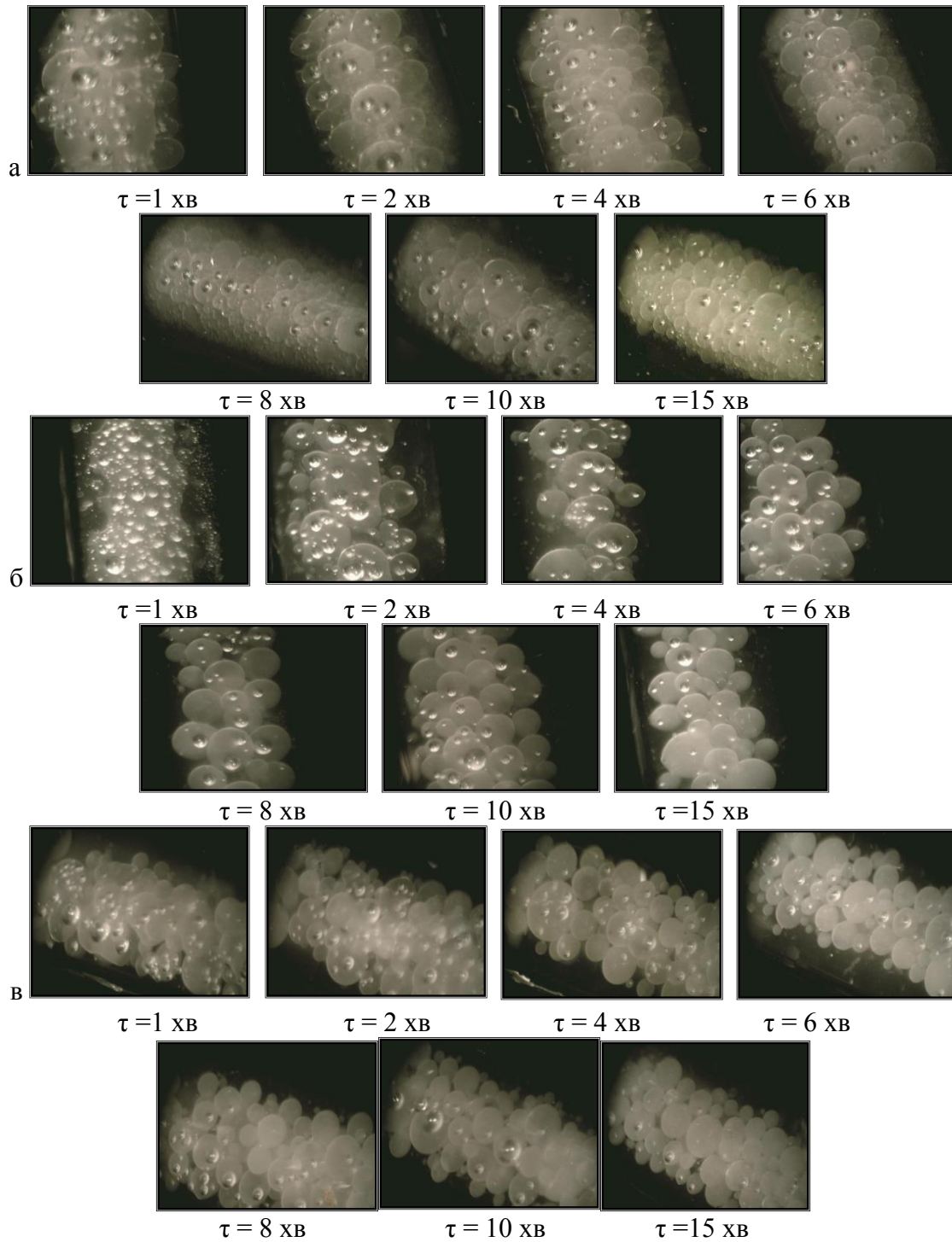
Аналіз наведеної на рисунках 1.1, 1.2, 1.3 фізичної картини диспергування лаку в водному середовищі також демонструє, що цей процес супроводжується утворенням в лаковій фазі великої кількості газових бульбашок, особливо на початковому етапі диспергування. За умови подальшого диспергування

бульбашки переходять у краплі. Очевидно, це явище пов'язане із захопленням лаком повітря на початку роботи мішалки. Під час подальшого перемішування емульсії кількість бульбашок в краплях лаку зменшується. Їх кількість зменшується також зі зменшенням частоти обертання мішалки, збільшенням вихідної концентрації лаку і температури емульсії, але повністю вони не усуваються.



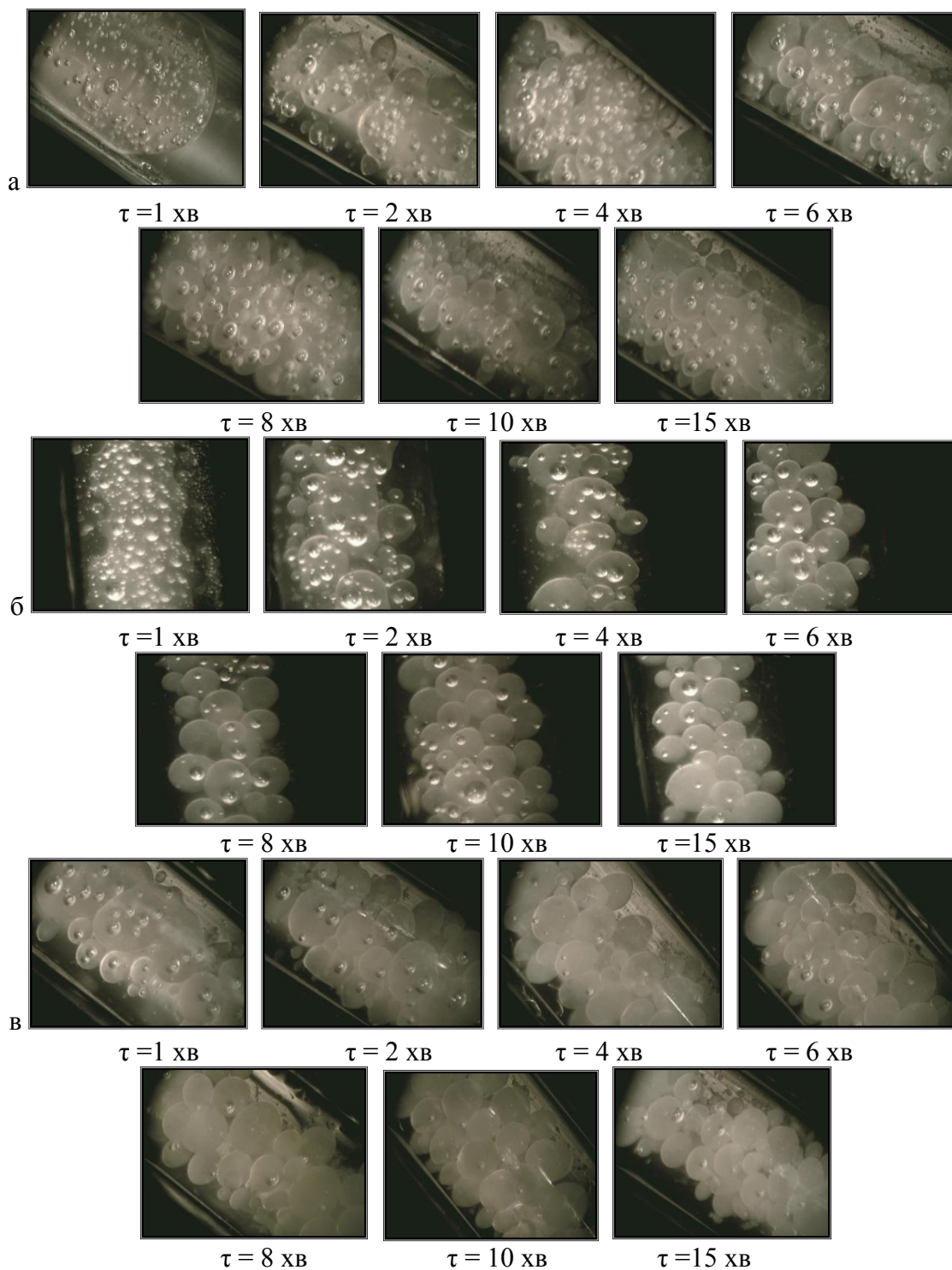
а - 200 об / хв; б - 400 об / хв; в - 600 об / хв.

Рисунок 1.1 Формування крапель лаку в часі за різної частоти обертання мішалки



а - з = 6%; б - з = 9%; в - з = 12%.

Рисунок 1.2. Формування крапель лаку в часі за різної концентрації лаку



а - $t_{ем} = 20$ °С; б - $t_{ем} = 40$ °С; в - $t_{ем} = 60$ °С.

Рисунок 1.3 Формування крапель лаку в часі за різної температури емульсії
Дані щодо визначення розміру готових гранул, отриманих лаковим способом, показують (рис. 1.4), що час попереднього диспергування лаку (до відгону розчинника) визначає цей розмір, якщо він не перевищує 20 хвилин. Подальше попереднє диспергування лаку не впливає на розмір готових гранул.

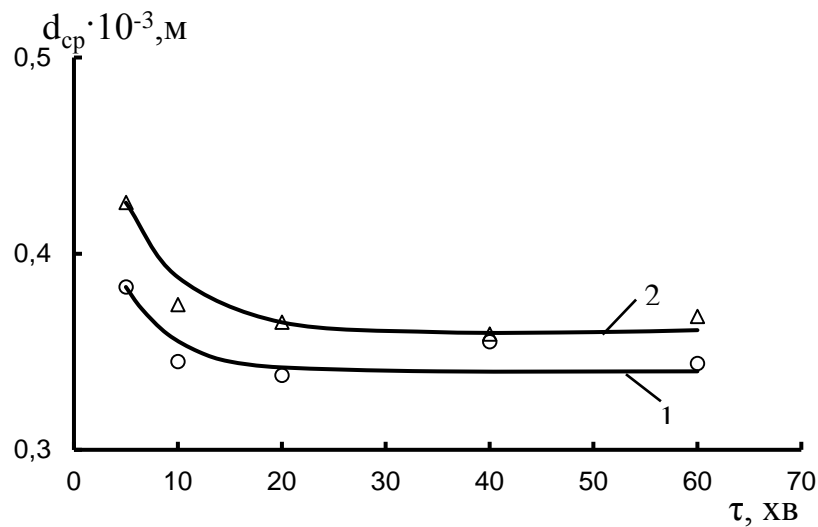


Рисунок 1.4 Вплив часу диспергування лаку на середній діаметр готових гранул
Висновки:

Встановлені закономірності диспергування можуть бути рекомендовані як режимні параметри для подальших досліджень процесу гранулювання нітратів целюлози лаковим способом.

Список літературних джерел

1. Реутов В.В., Гайфуллин М.Р., Староверов В.А. и др. Разработка эмульсионной технологии получения пироксилиновых порохов на основе льняной целлюлозы./Комплексная утилизация обычных видов боеприпасов: Сб.допл. – М.: Издательский дом «Оружие и технологии», 2005. – с.182.
2. Пат США № 3824108, МПК С08В 21/12.

BUILDING A GLOBAL THERMOPHYSICAL DATA NETWORK: TRC (NIST) SERVICES FOR THE COMMUNITY

Vladimir Diky, Ala Bazyleva

National Institute of Standards and Technology, 325 Broadway, Boulder, CO, USA¹
diky@nist.gov

Abstract

Thermophysical and thermochemical property data are needed for process design, assuring industrial safety, and many other applications. However, finding and accessing them may be challenging and dependent on the object type: commodity and specialty chemicals, dissolved and molten electrolytes, liquid crystals, polymers, etc. The Thermodynamics Research Center (TRC) created in 1942 at the U. S. National Bureau of Standards (now National Institute of Standards and Technology, NIST) has served these needs mostly for organic compounds and their mixtures. An increasing amount and variety of information, as well as other challenges appearing with time, have required finding non-traditional solutions in response to those challenges, such as electronic databases, Web-based services, and interactions with publishers and researchers' communities. Building publicly available resources in collaboration with motivated researchers seems to be the most efficient way of further development.

The Thermodynamics Research Center (TRC) was created by one of the founders of thermochemical metrology, Frederic Rossini, at the U. S. National Bureau of Standards (now National Institute of Standards and Technology, NIST) in 1942 [1]. Its initial mission was to provide thermophysical property data for chemical substances needed by the chemical industry for the production of high-quality engine fuels. For years, its major products were reference books [2] with experimental and evaluated values of pure-compound properties such as enthalpies of formation [3], heat capacities [4], densities, vapor pressures, indexes of refraction, etc. The need to frequently update and amend the data led to loose-leaf TRC Tables [5] where pages could be inserted or replaced. We can consider those tables as predecessors of modern electronic databases, where updates can be made seamlessly. With the appearance of affordable computers, TRC started producing electronic databases – such as the Source database and the Floppy Books database of original experimental data and several products providing evaluated property data such as vapor pressures or ideal-gas properties. Simultaneously, TRC started publication of the International Data Series for mixtures, providing experimental property data and smoothing equations [6]. Those activities during its stay at Texas A&M University (College Station, TX; TRC moved across the country over the years) in the 1990's involved collaborators from the U. K. (Prof. J. H. Dymond), France (Prof. Henry Kehiaian), Czech Republic (Prof. Ivan Cibulka), Poland (Dr. A. Maczynski), Ukraine (Dr. A. F. Stavtsev), and Belarus (Prof. Gennady Kabo).

Rejoining NIST in 2000 changed the operational model of TRC. Previous TRC products were sold or distributed to sponsors through the TRC Consortium. Government funding helps provide publicly available products and services. In addition, the most efficient activities addressing the needs of industrial and other users could be selected. Thermophysical property data are needed for many applications, and the requirements for their accuracy are different. A set of basic properties related to material

¹ Any mention of commercial products or software within this article is for information only; it does not imply recommendation or endorsement by NIST. These opinions, recommendations, findings, and conclusions do not necessarily reflect the views or policies of NIST or the United States Government.

safety are required by law for each produced and used substance. Accurate and consistent data are needed for the design and optimization of chemical and other technology processes, as well as for the development and verification of scientific theories. In general, TRC activities are dedicated to serving the nation with necessary thermophysical data.

Anyone who needs such data would face several challenges. The first challenge is finding the existing data. Data are spread among myriads of publications. One of the oldest abstracting services was *Chemische Zentralblatt*, now acquired by Chemical Abstracts [7]. Another existing service, now called Reaxys [8], originated from Beilstein reference books. They cover the majority of publications related to chemistry and material science, but they are not optimized for searching property data. One of them is apparently based on natural language analysis, which does not exactly correlate with the content of publications. The other, apparently, intends to parse the meaning, but its coverage of mixtures is small. Several dedicated resources such as reference books, electronic databases, and Web services exist, including search engines provided by publishers; some of them are freely available. General-purpose Internet search engines are becoming competitive for scientific searches. However, searching in all of them is labor-intensive, especially because to a large extent they duplicate each other. Besides, even their consolidated content may not cover all published property data. The situation definitely needs improvement, and TRC is making its contribution. TRC ThermoLit [9] service provides in a searchable manner a significant part of the references to publications, the content of which has been captured to the Source database. However, to provide citations, TRC needs to solve the problem of data discovery and do data capture first. To assure comprehensive coverage, significant additional resources would be needed. Consolidating users' input in a way similar to Wikipedia may be a solution. A motivation for the authors can be increased visibility and number of citations. Other contributing users may find such a service a convenience for composing literature reviews.

Interpretation of the published results may be a challenge, as well, due to the existing practices of not publishing measured property values. The requirements to publish the results of research funded by public money exist, but they do not apparently go beyond that simple statement. The principles of Good Reporting Practice developed by a team of experts in the area of material sciences have been stated in an IUPAC report [10]. These principles need dissemination and implementation. As part of that activity, illustrative publications have been made, such as [11], and publishers' guidelines to authors have been updated in collaboration with TRC. Another project is planned in support of reviewing manuscripts in the area, which should provide checklists and other resources helping reviewers to identify the spots needing attention and perform certain checks. Finally, making research data available in an electronic form is a current trend. Not only funding agencies, but also publishers encourage this [12]. TRC can provide its services as a data repository. Conversion of thermophysical data to machine-readable formats (which includes parsing of the meaning) is a challenge due to the variety of properties and ways of their presentation. A possible solution can be accumulation of self-contained electronic files, which can be gradually parsed as the corresponding types of data are supported by software tools.

Data collection and analysis, our traditional business, are still a significant part of TRC activities. That activity has been expanded to the areas of alloys and other materials [13]. This also requires development of methods and tools. Recent contributions to theoretical thermochemistry [14] helped resolve ambiguities in enthalpies of formation and increased the accuracy of our knowledge in this area. Consistent presentation of different properties is supported by ThermoData Engine (TDE) software [15] (Figure 1), which undergoes continuous improvements. We include only data with sufficient metadata to fully define its provenance. This metadata includes a defined origin, a complete reference to an archival document, the method used to produce the data (experimental or calculated in certain cases), and sufficient details to completely describe the system studied. The sparseness of existing property data precludes generation of recommended ‘best’ values as a routine operation. Consolidation of efforts with researchers making thermodynamic descriptions of compounds and mixtures is desired. One of the current developments is the ability of TDE to call users’ models implemented as standalone pieces of software (dynamically linked libraries, dll). Another feature being developed is import/export filters from/to user data formats, which makes optional the need of using one common data format. Combining Government’s and sponsors’ support makes it necessary to keep a balance between paid and freely available production. It is not an easy task. A possible solution could be defining the public data domain. All data collected and evaluated in collaboration with the community should obviously go there. TRC contributions can be made through targeted projects, for example, publishing the database used for assessment of empirical and predictive models for the 6th edition of Properties of Gases and Liquids [16]. Existing publicly available projects are ThermoML archive [17], Ionic Liquid [18], and Gas Hydrate [19] databases. A common search engine and uniform data access in addition to the existing interfaces can improve the integrity and efficiency of the TRC data services. Collections of evaluated data, which traditionally appeared as static publications [20], even if rendered on the Internet [21], should become active projects accepting comments and amendments and the ability to keep track of them.

Another useful service TRC can provide is sharing known ambiguities in the thermophysics of substances and mixtures, which can be resolved by additional experimental or theoretical studies. TRC has a collection of 425 issues. Our experience has shown that finding a researcher who can resolve an issue is difficult. So far, we have only two successful cases; in one of them [22] publishing the issue in a separate article initiated additional research [23]. The existing ThermoPlan service [24] allows researchers to evaluate the expected novelty or redundancy of planned experiments. Sharing known unsolved problems is being considered.

To conclude, the availability and impact of the results of thermophysical research can be significantly increased with minimum additional efforts through rational reporting and collaboration. TRC is open to feedback and collaboration proposals.

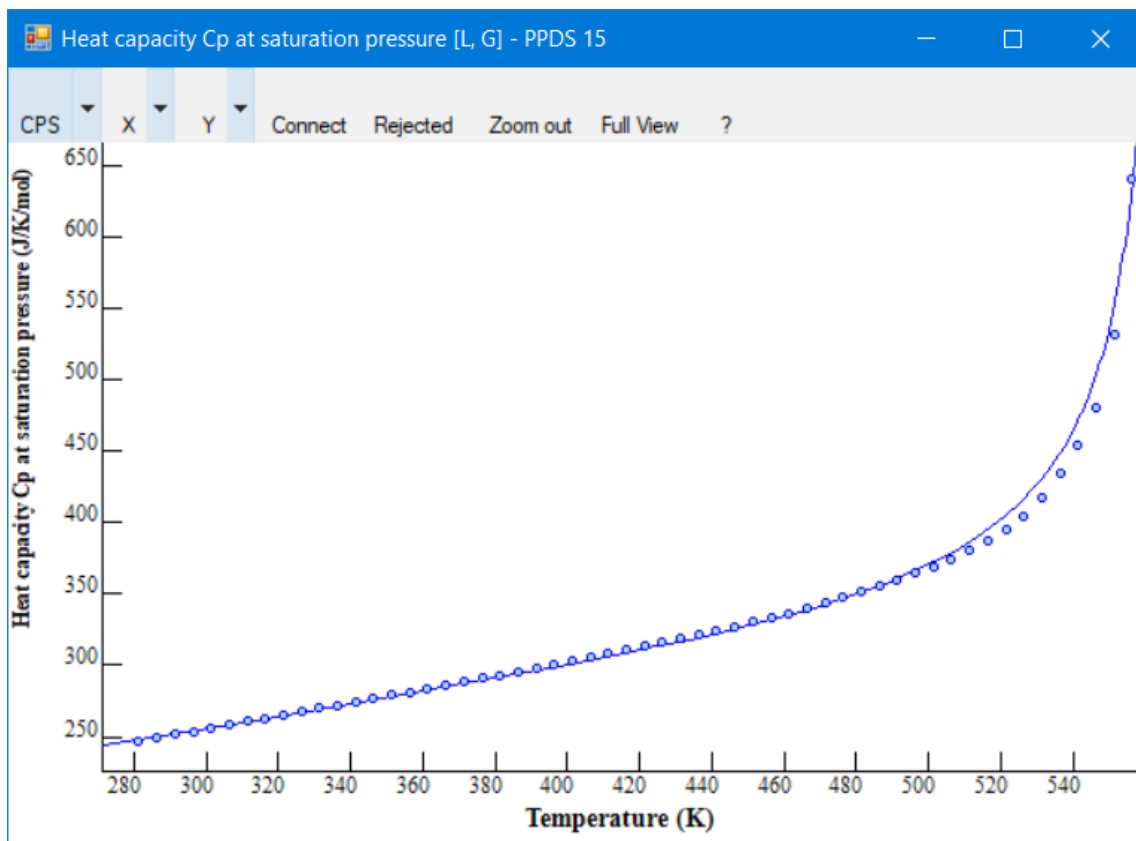


Figure 1. Kleiber [25] type consistency of single-property equations enforced and visualized by TDE software [Помилка! Закладку не визначено.] for octane (the feature is under development). The curve reflects a separate equation for liquid heat capacity C_p at saturation pressure; the circles are derived from the vaporization enthalpy equation.

References

3. TRC History. <https://trc.nist.gov/history.html> Accessed 10/20/2022
 4. TRC Books. <https://trc.nist.gov/book/books.htm> Accessed 10/20/2022
 5. J. B. Pedley. Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds (TRC Data Series). CRC Press, 1994.
 6. M. Frenkel, G. J. Kabo, K. N. Marsh, G. N. Roganov, R. C. Wilhoit. Thermodynamics of organic compounds in the gas state, Vols. I and II. Thermodynamics Research Center, The Texas A&M System, College Station: TX, 1995.
 7. TRC Thermodynamic Tables - Hydrocarbons and Non-Hydrocarbons. TRC: NIST, 2010. <https://trc.nist.gov/tables/trctables.htm> Accessed 10/20/2022
 8. TRC International Data Series. TRC: NIST, 2010. <https://trc.nist.gov/IDS/ids.htm> Accessed 10/20/2022
 9. CAS SciFinder. <https://scifinder.cas.org/> Accessed 10/20/2022
 10. Reaxys. <https://www.reaxys.com/> Accessed 10/20/2022
 11. NIST ThermoLit. <https://trc.nist.gov/thermolit> Accessed 10/20/2022
- A. Bazyleva, J. Abildskov, A. Anderko, O. Baudouin, Yu. Chernyak, J.-C. de Hemptinne, V. Diky, R. Dohrn, J. R. Elliott, J. Jacquemin, J.-N. Jaubert, K. G. Joback, U. R. Kattner, G. M. Kontogeorgis, H. Loria, P. M. Mathias, J. P. O'Connell, W.

Schröer, G. J. Smith, A. Soto, S. Wang, R. D. Weir. Good reporting practice for thermophysical and thermochemical property measurements (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 93(2), 253-272 (2021). <https://doi.org/10.1515/pac-2020-0403>

12. J. P. O'Connell, V. Diky, A. Bazyleva. Report Experimental Data Effectively. *Chemical Engineering Progress*, Oct 2022, 50-57. <https://www.aiche.org/resources/publications/cep/2022/october/report-experimental-data-effectively>

13. Research Data Policies. <https://www.springernature.com/gp/authors/research-data-policy> Accessed 10/20/2022

14. NIST Alloy Database. <https://doi.org/10.18434/M32153> Accessed 10/20/2022

15. E. Paulechka, A. Kazakov. Efficient Estimation of Formation Enthalpies for Closed-Shell Organic Compounds with Local Coupled-Cluster Methods. *J. Chem. Theory Comput.* 14 (11), 5920-5932 (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b00593>

16. NIST ThermoData Engine. <https://trc.nist.gov/tde.html> Accessed 10/20/2022

17. J. R. Elliott, V. Diky, T. A. Knotts IV, W. V. Wilding. *The Properties of Gases and Liquids, Sixth Edition* 6th Edition. McGraw Hill: NY, 2023.

18. TRC ThermoML Archive. <https://trc.nist.gov/ThermoML/> Accessed 10/20/2022

19. NIST Ionic Liquid Database. <https://ilthermo.boulder.nist.gov> Accessed 10/20/2022

20. NIST Gas Hydrates Database. <https://gashydrates.nist.gov/> Accessed 10/20/2022

21. H. Gamsjäger, J. W. Lorimer, M. Salomon, D. G. Shaw, R. P. T. Tomkins. The IUPAC-NIST Solubility Data Series: A guide to preparation and use of compilations and evaluations (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 82, (5), 1137-1159 (2010). <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-09-10-33>

22. IUPAC-NIST Solubility Database. <https://srdata.nist.gov/solubility/> Accessed 10/20/2022

23. A. Bashir-Hashemi, J. S. Chickos, W. Hanshaw, H. Zhao, B. S. Farivar, J. F. Liebman. The enthalpy of sublimation of cubane. *Thermochim. Acta*, 424 (1-2), 91-97 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.05.022>

24. V. Diky, M. Frenkel, L. S. Karpushenkava. Thermodynamics of Sublimation of Cubane: Natural Anomaly or Experimental Error? *Thermochim. Acta*, 408, 115-121 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00318-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00318-6)

25. NIST ThermoPlan. <https://trc.nist.gov/thermoplan/> Accessed 10/20/2022

26. M. Kleiber. The Trouble with cp(liq). *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 2007-2014 (2003). <https://doi.org/10.1021/ie0201009>

**СПЕЦИФІЧНІ ДЕФОРМАЦІЙНІ ЯВИЩА В ПРИКЛАДНІЙ
ГЕОДИНАМІЦІ ВИБУХУ**

В.Г.Кравець¹, Р.В.Закусило², В.В.Вапнічна¹, Л.В.Шайдецька¹

**SPECIFIC DEFORMATION PHENOMENA IN APPLIED GEODYNAMICS
OF EXPLOSION**

V.Kravets¹, R.Zakusylo², V.Vapnichna¹, L.Shajdecka¹

¹ Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», Київ, Україна

² Шосткинський інститут Сумського державного університету, Шостка, Україна
r.zakusylo@ishostka.sumdu.edu.ua

Анотація

Встановлено послідовність і особливості формування ущільненої зони в структурно нестійкому ґрунті під дією вибуху заряду камуфлету. Експериментально вивчено вплив пульсаційних явищ в газовій порожнині на динаміку розвитку деформованої зони і її кінцеві параметри, встановлено неоднозначний характер переміщень деформованих шарів ґрунту в зоні впливу вибуху. Розглянуто досвід і можливості технологічного використання спостережених явищ в геоінженерії.

Ключові слова: заряд камуфлету, деформування, перерозподіл компонентів, реологічні явища, аномальні процеси, газова порожнина, пульсація, консолідація, тангенціальні тріщини, геотехнології.

Summary

The sequence and peculiarities of formation of the compacted zone in structurally unstable soil under the influence of the explosion of the camouflete charge are established. The influence of the pulsation phenomena in the gas cavity on the dynamics of the deformed zone and its final parameters was experimentally studied, the ambiguous nature of the movements of deformed soil layers in the zone of the explosion was established. The experience and possibilities of technological use of the observed phenomena in geoen지니어ing are considered.

Key words: camouflete charge, deformation, redistribution of components, rheological phenomena, anomalous processes, gas cavity, pulsation, consolidation, tangential cracks, geotechnology.

Вступ. Рішення задач технічного прогресу в гірництві, будівельній галузі, геоінженерії, при виконанні робіт спеціального призначення в значній мірі базується на застосуванні енергії вибуху з метою відділення великих мас чи окремих блоків від масиву, руйнування гірських порід для подальшої переробки відбитої гірської маси, виконанні масових земляних робіт в шляховому, меліоративному, гідротехнічному будівництві, ущільнення структурно нестійких ґрунтів для покращення їх носійної здатності в будівництві чи для надання їм підвищених протифільтраційних властивостей, для утворення в стисливіх ґрунтах камуфлетних порожнин різного призначення та ін. Удосконалення перелічених вибухових технологій і розробка нових потребує адекватного прогнозування зміни фізико-механічних і гідродинамічних властивостей ґрунтів і відповідного кінцевого механічного ефекту в деформованому вибухом середовищі.

Деформаційні явища в ґрунтовому масиві під дією вибухових навантажень.

Дослідження характеру деформування ґрунтового масиву вибухом заряду камуфлетної дії свідчать про певну послідовність взаємодії силового поля з масивом в процесі проходження хвилі напружень [1,3,4,8]. Початкова стадія дії вибухової хвилі характеризується надзвичайно високим стрибком параметрів стану середовища (тиску, щільності і температури) поблизу джерела вибуху і планомірним зниженням інтенсивності хвилі з віддаленням від джерела. Переважна більшість теоретичних досліджень напружено - деформованого стану ґрунтового середовища базується на наступній послідовності деформування масиву, яка складається з таких явищ:

- часткове або повне руйнування під дією інтенсивної хвилі напружень скелетних зв'язків ґрунту, що визначають його міцність;
- незворотне переукладання часток ґрунтового скелету з одночасним взаємним переміщенням гравітаційної ґрунтової вологи і газового компонента (повітря), тобто з повною або частковою ліквідацією порового об'єму;
- формування кінцевої деформаційної картини, що супроводжується складною послідовністю формування області залишкових деформацій.

Розглядаючи наявні надбання теоретичної і прикладної динаміки ґрунтів, можна вирізнити ряд специфічних явищ, а також позначити певні “білі плями” в теорії і експериментальній динаміці. Теорія і експеримент взаємодіють не абсолютно паралельно, а найчастіше саме заповнюючи прогалини, що не піддаються вивченню обраним методом (теоретичним чи експериментальним).

Так, наприклад, неможливо в полігонних умовах вивчити явища, що відбуваються на контакті заряду ВР з ґрунтом. Поведінку ґрунтового масиву під дією хвилі напружень з інтенсивністю в десятки тисяч МПа можна передбачити, лише маючи дані про динамічну стисливість ґрунту, отримані на спеціальних (наприклад, рентгенівських) установках в лабораторних умовах. В цьому разі пріоритет належить теоретичним побудовам. Однак при таких побудовах слід мати уявлення щодо деформаційних процесів в ближній зоні. В цих умовах потрібен і польовий експеримент, який доводить, наскільки складною є перебіг і кінцева картина розподілу деформацій в ґрунтовому масиві.

Порівняння картини перерозподілу і взаємного переміщення компонентів деформованого ґрунту, отриманої в полігонних умовах, з результатами теоретичних пошуків свідчить про те, що теорія в стані найбільш детально описати навантажувальну ділянку діаграми стиснення, навіть до надвисоких тисків, притаманних ближній зоні дії вибуху. Щодо розвантажувальної частини діаграми, де вступають в силу реологічні явища, їх теоретичне описання досі кінцево не вирішено.

Звідси витікає обмежена можливість теоретичного передбачення залишкових механічних явищ, що спостерігаються в ґрунті після закінчення деформаційного процесу. Наприклад, в найбільш наближених до практики теоретичних роботах наводяться розрахунки параметрів вибухової порожнини, однак ці параметри відбивають теоретично стан процесу до досягнення максимуму радіуса порожнини і не дають уявлення про подальші деформаційні явища та їх просторово – часові характеристики.

Аномальні процеси в формуванні механічного ефекту вибуху.

Послідовність деформування ґрунтового масиву на початковій стадії вибуху складається з руйнування структури під дією хвилі напружень, повної або часткової ліквідації скелетних зв'язків, інтенсивного взаємного переміщення компонентів, переупаковування мінеральних часток під дією високих тисків на фронті та за фронтом хвилі напружень. В подальшому спостерігається ряд аномальних явищ в розподілі залишкових деформацій.

Особливо ці явища виявляються в структурно нестійких ґрунтах, не здатних повністю утримувати або відновлювати міцнісні зв'язки між компонентами.

Експериментально доведено [1-3, 4], що поряд з утвореною вибухом виробкою (порожниною або виїмкою) в ґрунті присутня широка зона порушень або тріщиноутворення, яка безпосередньо примикає до виробки чи до ущільненої зони. Разом з тим дослідження показали, що навіть в ненасичених водою ґрунтах, тобто в ґрунтах повітряно-сухої вологості має місце явище переміщення порової вологи відносно мінерального скелету, що більш притаманне водонасиченим ґрунтам. Однак ці переміщення в ближній і віддаленій зонах мають різну природу. В ближній зоні вони переважно пов'язані з потужним силовим фактором, в другому випадку – з консолідаційними процесами в межах дії хвилі напружень, тобто з дією залишкових напружень в ґрунті.

В експериментах встановлено, що в ближній зоні фактична щільність ґрунту після вибуху за значенням перевищує розрахункову, в якій враховано сумарну можливу стисливість мінеральної фази в одиниці об'єму та повну ліквідацію вільної пористості (пор, заповнених повітрям). Це означає, що частково деформація стиснення відбувається за рахунок порової вологи, переміщеної відносно мінерального скелету. Таке явище в математичних моделях не враховується.

Якщо волога з ближньої зони інтенсивного ущільнення витиснута, належить встановити напрямки її переміщення. Дослідження показують, що з цієї зони волога може переміщуватись як в напрямку від заряду, тобто в бік зони більш низької щільності, так і “на заряд”, в область інтенсивної тріщинуватості. Вірогідніше за все в цій області у повітряно-сухому ґрунтовому масиві вона випаровується під дією високої температури вибухових газів. У водонасиченому структурно нестійкому ґрунті цей рух вологи спричиняє пульсацію газової порожнини з наступним обваленням її стінок.

Дослідження розвитку деформаційного процесу в часі [4, 6, 8] при експериментах в лесовому ґрунті, дозволили встановити реальну картину переміщення шарів ґрунту і стінок газової порожнини під час вибуху. Отримані залежності величини деформації від відстані свідчать про коливальний характер розвитку ущільненої зони, який призводить до зародження аномалії в просторовому розподілі об'ємних деформацій, тобто області розриву (розущільнення) деформованої зони.

Формування кінцевих параметрів газової порожнини і зони залишкових деформацій не завершується на стадії максимального розширення газової порожнини і досягається значно пізніше після проходження фронту хвилі напружень. Доказом слугує порівняння отриманих експериментально епюр хвилі напружень і деформацій у вологому лесі [4] в умовах камуфлетного вибуху плоского заряду масою $0,3 \text{ кг/м}^2$ (рис. 1, 2).

Датчики напружень і деформацій знаходились на відстані 20 і 4 см від площини заряду. Аналіз розвитку в часі епюр $\sigma(t)$ і $\varepsilon(t)$ свідчить, що лише на протязі перших 12 мс існує позитивна фаза хвилі напружень. В цей час спостерігається зростання величини деформації і цей процес продовжується на протязі 22 мс, тобто після проходження позитивної фази хвилі напружень, на стадії розвантаження.

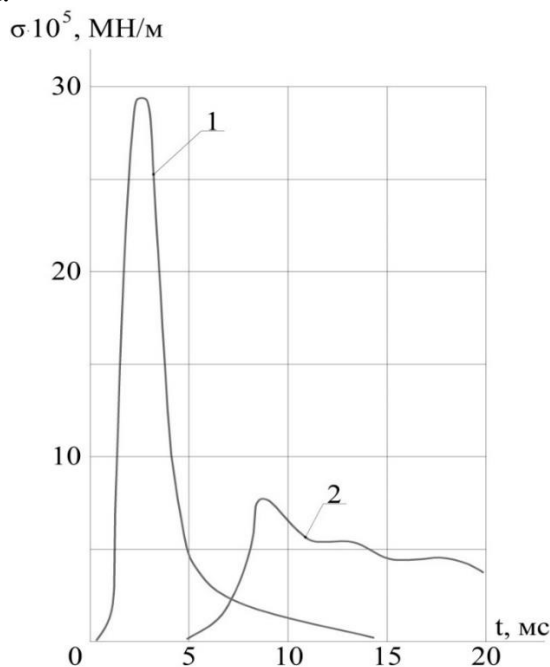


Рис. 1 Епюри хвиль напружень.

На кривих $\varepsilon(t)$ (залежності 1, 2 рис. 2) виразно помітне тяжіння середовища до пульсаційних рухів в часовому діапазоні 20-60 мс, в той час як силове поле або вже датчиком не фіксується (залежність 1 на рис.1), або знаходиться в стадії затухання (залежність 2 на рис.1).

Подібні вимірювання, виконані на відстанях від площини заряду 10, 20, 30, 40, 60, 80 см, дозволили перейти до координат $\sigma(R)$ і $\varepsilon(R)$ для різних моментів часу. Вибірково деякі характерні залежності $\varepsilon(R)$, зафіксовані на 10-й, 20-й, 40-й і 50-й мс наведено на рис. 2.

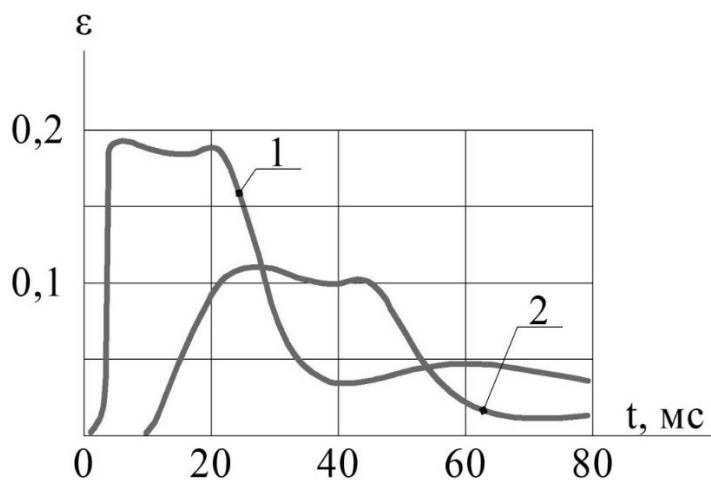


Рис. 2 Епюри хвиль деформації.

Отримані залежності демонструють, як однозначний процес розширення деформаційного поля з відстанню від заряду вже на 40-й мілісекунді різко поділяється на 2 зони підвищеної щільності – від 0 до 10 см і від 25 до 80 см. Ці зони розвиваються незалежно: перша - під дією потужної хвилі напружень і наступного схлопування газової порожнини, друга – під дією помірної хвилі напружень і наступного процесу структурної консолідації.

На протязі певного часу в масиві після проходження фронту хвилі напружень відбувається подальше поширення деформаційних процесів під впливом реологічних явищ у віддалених від заряду шарах масиву. Одночасно максимально ущільнена область, прилегла до газової порожнини, зміщується в бік джерела вибуху внаслідок падіння тиску і температури в газовій порожнині. Така послідовність формування поля деформацій в режимі камуфлетного вибуху в ґрунтовому масиві в певній мірі відповідає відомому пульсаційному механізмові затухання газового пухиря під час підводного вибуху.

Таким чином, у віддалених шарах коливальні процеси відбуваються незалежно від пульсаційного розвитку порожнини, і пов'язані з консолідацією масиву. Звичайно, такі явища слід досліджувати не в лабораторних умовах. Лише дослідження поведінки газового пухиря при великомасштабних вибухах у морській воді дають можливість кількісно і якісно дослідити процес його трикратного циклу «розширення – схлопування» в процесі спливання, поступового охолодження вибухових газів і зменшення діаметра газової порожнини під дією інерційних сил. На відміну від води трикомпонентна ґрунтова структура завдяки явищу зчеплення між мінеральними частками, покритими водними плівками, набуває під час ущільнення додаткової міцності, яка стримує ґрунтову структуру від періодичного схлопування вибухової порожнини. Як слідує з рис. 3, радіальні коливання стінок вибухової порожнини із зменшенням її діаметра відбуваються в ґрунті в дещо зміненому вигляді – після розширення порожнина ступінчасто двічі зменшується в розмірі.

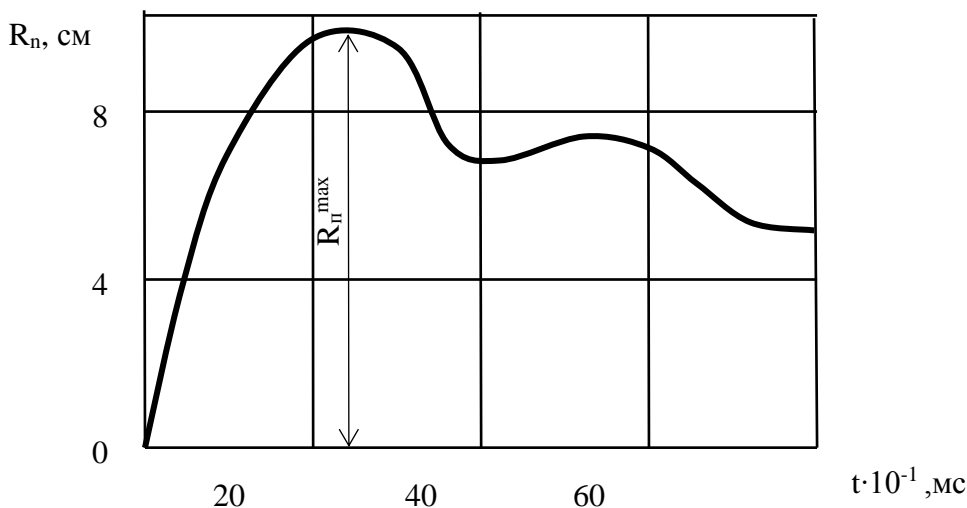


Рис. 3 Динаміка розвитку радіуса камуфлетної порожнини.

Припускаємо, що за аналогією з скельними породами [4] в деформованому вибухом ґрунтовому масиві на стадії розвантаження і консолідації відбувається формування систем тангенціальних тріщин або відривних зон (зон пониженої щільності), зображених на графіках $\varepsilon(R)$ (рис. 2).

Технологічне значення аномальних явищ. Пульсаційні рухи ділянок ґрунтового масиву в межах деформованої вибухом області мають утилітарне значення. Вони можуть бути або основою геотехнології, або елементом її удосконалення. Для прикладу наведемо кілька з них.

Влаштування протифільтраційного екрану в структурно нестійкому ґрунті.

Спосіб спорудження водоізолюючого екрану в ґрунтовому масиві з нестійкими структурними зв'язками полягає в утворенні вертикальної щілини і заповненні її водонепроникним матеріалом на основі глинистого розчину [1, 7]. Вибуховий варіант оперативного виконання технології полягає в підриванні ряду свердловинних зарядів, розташованих в свердловинах з інтервалом, розрахованим на утворення суцільної вертикальної щілини. Верхні частини зарядів знаходяться під шаром розчину заповнювача, розташованим в поверхневій траншеї. Сутність технології полягає в конкуренції двох процесів під час формування вибухової порожнини – схлопування порожнини і опускання в порожнину розчину заповнювача.

Під час розширення вибухових газів їх тиск утримує схильні до обвалення стінки порожнини. Наступний етап – це падіння тиску в порожнині і зворотний рух її стінок. Цей рух відбувається через реалізацію пружної протидії прилегло до порожнини шару деформованого ґрунту після проходження по ньому надвисокого тиску (ударної хвилі). Експериментально показано [4, 6], що в полігонному досліді інерційні явища в прилеглому до газової порожнини шарі утримують його від зворотного руху на протязі 30 мс (рис.3), тоді як максимум хвилі існував лише до 3-ї мілісекунди (рис.1, залежність 1). В експериментах доведено, що за цей час водостійкий розчин з верхньої ємності (траншеї) під дією складних порожнинних процесів заповнює порожнину. Прості обрахунки доводять, що гравітаційний чинник в його рухові в напрямку дна порожнини відіграє незначну роль. Отже, можна зробити висновок, що в порожнині в цей час поряд з радіальним ущільненням ґрунтового масиву діють вертикальні пульсаційні сили, які включаються раніше до початку горизонтальних пульсацій, що мали б призвести до схлопування стінок порожнини.

В літературі відомі приклади промислового застосування іншого варіанту цієї технології [5]:

Зміцнення обводненого мулистого ґрунту як основи прибережних морських споруд застосуванням піщаних паль-дрен. Варіант відрізняється метою, поставленою перед технологією – ущільнення шару мулистого морського дна шляхом:

втиснення на проектну відмітку мулистого шару системи циліндричних зарядів в обсадних трубах;

намивання потужного шару піщаного ґрунту над зарядами;

підривання системи зарядів з заповненням газових порожнин водонаповненим піском і утворенням піщаних паль;

процесу дренажу води з навколишнього мулистого ґрунту через піщані палі-дрени;

ущільнення зневоднюваного мулистого шару під дією маси верхнього намивного шару піску

Супутнє укріплення ґрунтового масиву з використанням вибухових технологій. Вибухова обробка ґрунтового масиву з метою його ущільнення

супроводжується пульсаційними явищами, які в певних ґрунтових умовах призводять до утворення областей розуцільнення. Якщо в ґрунті виконується відповідальна геотехнічна споруда типу «стіна в ґрунті» тривалої дії, подібні відривні явища (розуцільнення масиву) особливо шкідливі в першій від заряду зоні розриву суцільності, оскільки призводять до ослаблення масиву поблизу екрану, сприяють схлопуванню системи газових порожнин в процесі формування траншеї і ослаблюють масив в сенсі фільтрації. Щоб запобігти цьому явищу, потрібно в технології передбачити попереднє насичення кольматуючим розчином через систему паралельних свердловин, пройдених в прогнозованій області розуцільнення. Під час вибуху розчин, заповнюючи утворену зону розуцільнення, змішується з нестійкою структурою ґрунту і покращує міцнісні характеристики масиву. В процесі приготування кольматуючого розчину можна передбачити введення в нього тужавіючого компонента. Дослідженнями [2, 7, 10] встановлено, що починаючи з початкового етапу тужавіння оброблений вибухом розчин в суміші з ґрунтом набуває підвищеної міцності значно швидше порівняно з необробленими. Встановлено, що міцність досліджуваних зразків суміші ґрунту з тужавіючим розчином на стискання зростає на (0,6...2,0) МПа; процес схоплювання суміші розчину з ґрунтом після динамічної обробки вибуховим імпульсом пришвидшується. Це означає, що попереджується вимивання в'язучих речовин при формуванні ущільнених вибухом породних шарів на період часу, необхідний для утримання в стійкому стані і влаштування у глибокій вертикальній траншеї захисної споруди типу «стіна в ґрунті».

Висновки:

Залучення можливостей енергії вибуху для спорудження підземних порожнин різного призначення, для ущільнення і переміщення ґрунтових масивів, виконання спеціальних робіт вимагає оцінки процесів деформування масивів в часі. Для реалізації кожної технології потрібно знати не лише кінцевий розподіл залишкових деформацій в оброблюваному вибухом масиві, а й можливість поетапно оцінити процеси деформування ґрунтового масиву в часі, тобто знати динаміку процесу.

Враховуючи дані про послідовність формування елементів ущільненої зони в часі, процес деформування можна розділити на окремі фази, в межах яких спостерігаються переміщення ґрунтових шарів:

- стадія інтенсивних позитивних напружень, в часі якої в масиві поширюється область максимального ущільнення, а радіус вибухової порожнини досягає максимуму;

- стадія розвантаження, коли хвиля напружень відділяється від межі порожнини і поширюється на віддалені шари ґрунту. Під дією пружних сил розвантаження прилегла до порожнини ущільнена область масиву переміщується на порожнину, створюючи область тангенціальних відривів, тобто концентричну зону розуцільнення, яка ослаблює масив навколо порожнини;

- стадія консолідації, тобто взаємного переміщення ґрунтових компонентів, переукладання скелету і формування нових щільнісних і міцнісних параметрів деформованого масиву.

Знання якісних і кількісних показників, що описують пульсаційні процеси в деформованій зоні, генеровані силовим полем вибуху, сприяє розробці сучасних або вдосконалення існуючих інтенсивних технологій ведення земляних робіт з залученням енергії вибуху.

Список літературних джерел

1. Вапнічна В.В. Технологічні параметри вибухового обвалення ґрунту при створенні вибухом споруд типу «стіна в ґрунті» / В.Г. Кравець, В.В. Вапнічна // Вісник НТУУ „КПІ”. Серія „Гірництво”. – К.: НТУУ „КПІ”: ЗАТ „Техновибух”. – 2002. – Вип. 7. – С. 95-98.
2. Вапнічна В.В. Формування вибухової виїмки та ущільненої зони в ґрунті в присутності пластичного елемента / В.Г. Кравець, В.В. Вапнічна // Вісник Житомирського Державного технологічного університету. Серія „Технічні науки”. Житомир: Вид. ЖІТІ. – 2007. – № 4 (43). – С. 134-138.
3. Використання пульсаційних рухів вибухової порожнини для спорудження протифільтраційної завіси / В.Г. Кравець, К.Н. Ткачук, В.В. Вапнічна, А.В. Францішко, М.М. Олісевич // Вісник НТУУ „КПІ”. Серія „Гірництво”. – К.: НТУУ „КПІ”: ЗАТ „Техновибух”. – 2008. – Вип. 17. – С. 85-91.
4. Геодинаміка взрива и ее приложения. Монография / А.А. Вовк, В.Г. Кравець, И.А. Лучко, А.В. Михалюк // -К.: Наукова думка, 1981.-296с.
5. Иванов И.Л. Уплотнение несвязных грунтов взрывами. -Л.: Стройиздат, 1967.-172с.
6. Кравець В.Г. Закономірності формування вертикальної порожнини в стисливому ґрунті вибухом / В.Г. Кравець, В.В. Вапнічна, А.Б. Соколовська // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія „гірничо-геологічна”: Донецьк: ДонНТУ. 2004. – № 72. – С. 83-88.
7. Кравець В.Г. Підвищення енергоефективності процесу формування камуфлетної порожнини вибухом в свердловині в присутності тампонажного матеріалу / В.Г. Кравець, Л.В. Шайдецька // Енергетика: економіка, технології, екологія. – 2014. – №4. – С.17-22.
8. Обґрунтування параметрів вибуху при утворенні підземних сховищ токсичних відходів та протифільтраційних споруд / В.Г. Кравець, В.В. Вапнічна, А.Л. Ган, Ю.В. Шабельська // Проблеми охорони праці в Україні Національного науково-дослідного інституту охорони праці. – К. – 2003. – №7. – С. 105-115.
9. Формування протифільтраційного екрана вибухом системи зарядів в структурно нестійких ґрунтах / В.Г. Кравець, В.В. Вапнічна, А.Б. Соколовська, О.В. Шепітчак // Вісник НТУУ „КПІ”. Серія „Гірництво”. – К.: НТУУ „КПІ”: ЗАТ „Техновибух”. – 2008. – Вип. 16. – С. 61-67.
10. Шайдецька Л.В. Формування вибухової порожнини в двошаровому середовищі / Л.В. Шайдецька, Н.С. Ремез, А.І Дем’янчук // Хімічна технологія: наука, економіка та виробництво. Матеріали II міжнародної науково-практичної конференції. М.: Шостка, 2014. – С. – 129-131.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ КОВЗАННЯ ПОРОХОВИХ ПІРОКСИЛІНОВИХ МАС

В.В. Банишевський, В.І. Серeda

Шосткинський інститут Сумського державного університету, Шостка, Україна
krohv@ishostka.sumdu.edu.ua

З метою прогнозування оптимальних режимів переробки полімерних матеріалів, отримання якісних виробів необхідно приділити увагу комплексу реологічних властивостей, що пов'язані як з зовнішнім так і внутрішнім тертям. Знання основних закономірностей поведінки матеріалу дозволяє також направлено регулювати реологічні властивості композиції за рахунок зміни їх складу, вибору оптимальних режимів формування та конструкції прес-інструменту.

Тому стосовно виробництва піроксилінових порохів в технологічному циклі операція пресування порохової маси є найважливішою. Порохова маса, що йде на пресування, є розсипчастою та містить в своєму складі спирто-ефірний розчинник. Під час пресування вона набуває визначеної форми та поперекові розміри, відповідних порохових елементів. Крім того, ця операція сприяє наданню пластичних властивостей (пластифікації), ущільненню нітратів целюлози, ліквідації макро- та мікропустот, часткової орієнтації макромолекул. Процес пресування залежить не тільки від технологічних, але і від механічних факторів: тиску та інтенсивності перетирання.

Маса піроксилінового порошу представляє собою пластичну масу, в основі якої лежить нітроцелюлоза, пластифікована спирто-ефірним розчинником.

З аналізу літературних джерел відомо, що порохові піроксилінові маси (ППМ) за умови плинину на гладких поверхнях до них не прилипають і всі витрати обумовлені ковзанням [1-4]. Під час пресування шари маси, що прилягають до стінки формуючого елемента, ковзають за її поверхнею, в той час як в об'ємі матеріалу відбуваються процеси, що супроводжуються пластичною деформацією. За умови їх відсутності неможливо забезпечити необхідну якість виробів.

Тому дослідження закономірностей ковзання піроксилінових мас представляє великий практичний інтерес, так як під час переробки піроксилінових мас використовуються лише гладкі поверхні. На процес ковзання за умови усталеного ізотермічного режиму впливають три фактори: швидкість ковзання, тиск і вміст розчинника. Перші два - спостерігаються в матрицях і пресах, третій фактор окрім впливу на процес плинину суттєво впливає і на якість готового порошу. Ковзання ППМ за гладкими поверхнями дозволяє оперувати поняттям напруги зовнішнього тертя і експерименти проводити як залежність напруги зовнішнього тертя τ_T від вище перерахованих факторів. Дослідження впливу швидкостей ковзання, тисків і вмісту розчинника на процес ковзання ППМ проводились на ротаційному віскозиметрі з коаксиальними циліндрами, у яких внутрішній циліндр (ротор) мав поліровану поверхню, а зовнішній – навпаки, рефляцію для запобігання провороту ППМ [5]. Зазначений віскозиметр мав спеціальну конструкцію, що дозволяло дотримуватися гарантованої герметичності та створювати тиск до 25 МПа. За величину швидкості ковзання приймалась колова швидкість ротору. Зразки готувалися на спеціальному змішувачі-пресі, що дозволяє під тиском заповнювати вимірювальний зазор віскозиметра без витрат розчинника. Результати досліджень впливу швидкості ковзання на величину напруги зовнішнього тертя ППМ представлені на рисунку 1.

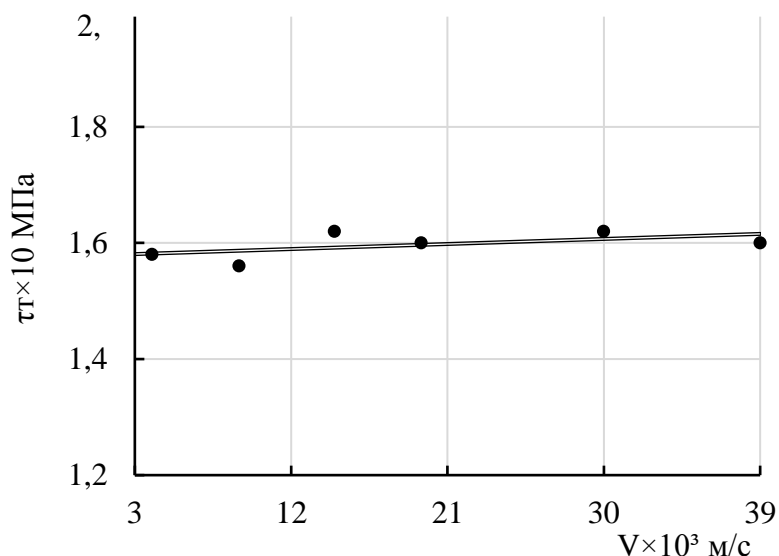


Рисунок 1 – Залежність напруг зовнішнього тертя від швидкості ковзання.

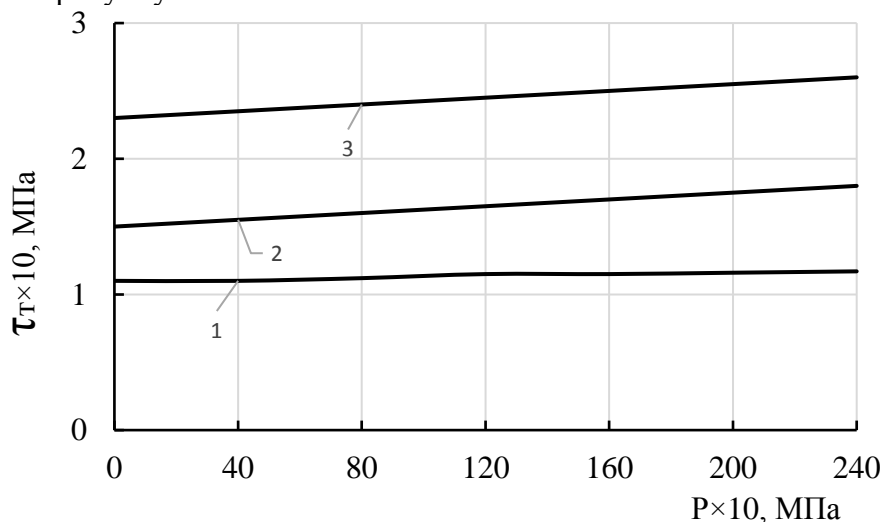
Досліди проводились за умови надлишкового тиску $P=10$ МПа. Швидкість ковзання задавалась зміною швидкості обертання ротору віскозиметра, співвідношення маса сухого піроксиліну : маса розчинника становило 1 : 0,82. Далі за текстом вміст розчинника буде позначатися як 82 %, 75 %, 94 %.

З аналізу графічної залежності, представленій на рисунку 1, можна зробити висновок, що швидкість ковзання на величину напруг зовнішнього тертя в досліджуваному діапазоні впливає слабо та може бути виражена рівнянням прямої лінії

$$\tau_T = 0,155 + 0,0185V .$$

Для практичних розрахунків цю залежність можна не враховувати.

Дослідження залежності напруг зовнішнього тертя від надлишкового тиску були проведені на ППМ з різним вмістом розчинника. Результати досліджень наведені на рисунку 2.



1 – вміст розчинника 94 % ; 2 – вміст розчинника 82 %;
 3 – вміст розчинника 75 %.

Рисунок 2 – Залежність напруг зовнішнього тертя ППМ від надлишкового тиску з різним вмістом розчинника

Досліди проводились за умови швидкості ковзання $V = 0.4 \cdot 10^{-2}$ м/с. Аналіз результатів експериментів показує, що з ростом надлишкового тиску напруги зовнішнього тертя також збільшуються. Залежність напруг зовнішнього тертя від тиску слабка. Наприклад, для прямих ліній рисунку 2 мають наступний вид:

$$\text{для залежності 1 - } \tau_T(p) = 0,155 + 4 \cdot 10^{-4} P;$$

$$\text{для залежності 2 - } \tau_T(p) = 0,150 + 15 \cdot 10^{-4} P;$$

$$\text{для залежності 3 - } \tau_T(p) = 0,205 + 17 \cdot 10^{-4} P.$$

Під час інженерних розрахунків питання врахування або неврахування впливу тиску на величину τ_T необхідно вирішувати в кожному конкретному випадку в залежності від необхідної точності результатів.

Особливий інтерес представляє вивчення впливу вмісту спирто-ефірного розчинника на величину напруг зовнішнього тертя ППМ. Як відомо, стійкість роботи екструдерів для пресування шнурів порошу сильно залежить від вмісту в ППМ розчинника. Додаванням кількості розчинника в змішувач ППМ часто покращують стійкість роботи екструдерів, особливо за умови переробки «нетехнологічних» партій піроксиліну.

Якщо прийняти до уваги, що «технологічність» партії порохової маси оцінюється коефіцієнтом технологічності K_T .

$$K_T = \frac{\tau_{\text{внутр}}}{\tau_T},$$

де $\tau_{\text{внутр}}$ - напруги внутрішнього тертя ППМ, то під час додавання в ППМ розчинника її технологічність через зниження величини τ_T (див. рисунок 2) росте, якщо величина $\tau_{\text{внутр}}$ зменшується за цих умов не так інтенсивно, як τ_T . Тому спосіб зміни вмісту розчинника в ППМ дійсно може вплинути на стійкість роботи екструдерів порохового виробництва.

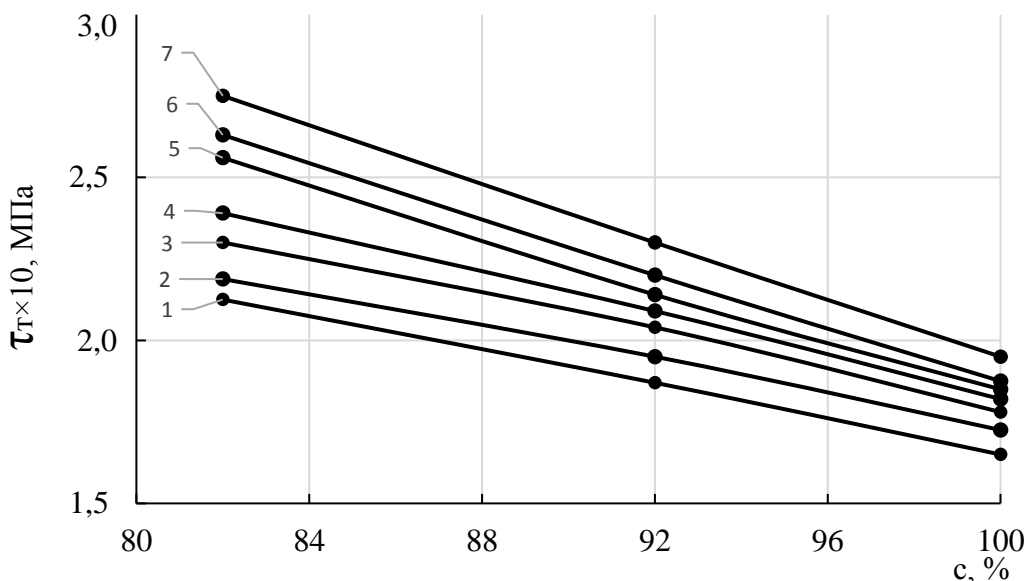
Для експерименту була обрана заводська партія високоазотного піроксиліну та з неї були виготовлені ППМ з наступним вмістом розчинника: 82 %, 92 % та 100 %. Досліди проводились за постійної швидкості ковзання та за різних значеннях величини надлишкового тиску. Результати експерименту представлені на рисунку 3.

Характер залежностей, що отримані у всіх дослідах, однаковий. Збільшення вмісту розчинника приводить до зменшення значень напруг зовнішнього тертя. Залежності в досліджуваному діапазоні вмісту розчинника добре описуються лінійними залежністю виду

$$\tau_T(c) = a - b(c - 80),$$

де a, b - константи;

c - поточний вміст розчинника, %.



1 – P=0,1 МПа; 2 – P=4 МПа; 3 – P=8 МПа; 4 – P=12 МПа; 5 – P=16 МПа;
6 – P=20 МПа; 7 – P=24 МПа.

Рисунок 3 – Залежність напруг зовнішнього тертя ППМ від вмісту розчинника за різних значень надлишкового тиску

Висновки:

Напруги зовнішнього тертя ППМ практично не залежать від швидкості ковзання.

Напруги зовнішнього тертя ППМ слабо залежать від величини надлишкового тиску.

Найбільш значно напруга зовнішнього тертя ППМ залежать від вмісту в ній розчинника.

Список літературних джерел

1. Русин Д.Л., Фиошина М.А. Введение в реологию полимерных материалов: Учеб. пособие/ МХТИ им. Д.И. Менделеева. М., 1981. 80 с.
2. Фиошина М.А., Русин Д.Л. Основы химии и технологии порохов и твердых ракетных топлив: Учеб. пособие / РХТУ им. Д.И. Менделеева. - М., 2001.
3. Гиндич В.И. Технология пироксилиновых порохов: Т.2. Производство порохов. Казань: Тат. газ.-журн. изд-во, 1995. 400 с.
4. Михайлов Ю.М., Косточко А.В., Шипина О.Т., Сафронов П.О., Казбан Б.М. Пироксилиновые пороха: учебное пособие / Казанский национальный исследовательский технологический университет - Казань, 2016. - 414 с.
5. https://ci.kpi.ua/METODA/modeling_biotech.pdf

АНАЛІЗ ТРЕНДІВ ДОСЛІДЖЕНЬ У ГАЛУЗІ ЗЕЛЕНОЇ ПІРОТЕХНІКИ ANALYSIS OF RESEARCH TRENDS IN GREEN PYROTECHNICS

Д. Р. Закусило

Сумський державний університет, Суми, Україна

Державний науково-дослідний інститут хімічних продуктів, Шостка, Україна

d.zakusylo@ishostka.sumdu.edu.ua

Анотація. Розглянуто сучасний стан дослідження зеленої піротехніки у світі та Україні. З метою сприяння розвитку вітчизняної піротехніки проведено аналіз іноземних літературних джерел з баз даних *Scopus* та *Web of Science*, які були знайдені за ключовими словами «*green pyrotechnics*» та «*environmental pyrotechnics*». Результати цього аналізу представлені у проміжних (кластерних) візуалізаціях та у фінальній (загальній) візуалізації трендів досліджень. Виявлені тренди формують перспективні світові напрямки розвитку зеленої піротехніки.

Ключові слова: зелена піротехніка, тренди досліджень, *VOSviewer*.

Abstract. The current state of research on green pyrotechnics in the world and Ukraine is considered. To promote the development of Ukrainian pyrotechnics, an analysis of foreign literary sources from the *Scopus* and *Web of Science* databases was conducted, which were found using the keywords «*green pyrotechnics*» and «*environmental pyrotechnics*». The results of this analysis are presented in intermediate (cluster) visualizations and the final (general) visualization of research trends. The identified trends form promising global directions for the development of green pyrotechnics.

Keywords: *green pyrotechnics, research trends, VOSviewer.*

Вступ. Протягом останніх десятиліть великої актуальності набувають дослідження екологічних аспектів в різних галузях науки. Такі дослідження є комплексними і включають в себе велику кількість розгалужених базових знань. Цей факт спонукає до створення окремих підгалузей цих наук, які називаються «зеленими», або «екологічними». Серед існуючих напрямків досліджень особливе місце займає зелена піротехніка.

Зелена піротехніка (також відома як «екологічна піротехніка») – новий і перспективний напрямок досліджень у галузі загальної піротехніки. Основною метою цієї сфери є створення таких піротехнічних складів, які відповідали би необхідним штатним умовам при різкому зниженні негативного впливу на навколишнє середовище та здоров'я людини під час виробництва та безпосереднього використання (горіння) [1].

Потреба у екологічній піротехніці існує вже багато десятиліть. Історично склалося так, що для розробників піротехнічних складів та виробів першочерговим було досягнення певних піротехнічних характеристик, а на небезпечність та токсичність компонентів звертали увагу достатньо рідко. Тому і нині існує велика номенклатура складів, які містять важкі метали (наприклад, свинець), солі хромової та хлорної кислот, тощо [1, с.2]. Такі склади є небезпечними у виробництві через їхню нестабільність та великий ризик виникнення професійних захворювань у працівників підприємств. Вони також наносять шкоду навколишньому середовищу при безпосередньому використанні. Отже, інтерес до пошуку більш безпечних компонентів для піротехнічних складів завжди існував, що і сприяло виникненню цього напрямку досліджень.

Хоча перші дослідження, які можна сьогодні віднести до екологічної піротехніки, з'явилися кілька століть тому, зацікавленість вчених у цій темі

активізувалася лише у цьому столітті [2, с.6]. Спочатку ці дослідження проводилися у рамках загальної піротехніки або зеленої хімії, де метою було створення нових енергетичних матеріалів і оцінка їхнього впливу на навколишнє середовище. З часом, завдяки систематизації існуючих досліджень цього напрямку, була виокремлена галузь зеленої піротехніки [2].

В Україні напрямок зеленої піротехніки є новим і недостатньо дослідженим. Існують дослідження [3, 4], які можна віднести до цієї галузі науки, але вони розглядаються у рамках загальної піротехніки, або в інших галузях. Однією з причин цього є відсутність розмежування щодо того, які конкретно дослідження можна віднести до галузі зеленої піротехніки. У свою чергу, визначення основних напрямків досліджень цієї галузі на прикладі іноземних джерел дозволить ввести ясність у класифікації подальших досліджень та сприятиме розвитку вітчизняної зеленої піротехніки.

Мета роботи. Проведення аналізу іноземних літературних джерел задля визначення актуальних напрямків досліджень у сфері зеленої піротехніки із подальшою їхньою систематизацією та створенням візуальних кластерних мап трендів досліджень.

Викладення основного матеріалу. Суть аналізу трендів дослідження в зеленій піротехніці полягає в класифікації та систематизації бібліографій, створених із існуючих іноземних джерел, за допомогою програми для візуалізації даних.

Для дослідження були створені бібліографії з іноземних джерел на основі даних з бібліографічних баз *Scopus* та *Web of Science*. Для пошуку іноземних джерел були використані найбільш поширені для цієї галузі ключові слова: «*green pyrotechnics*» та «*environmental pyrotechnics*». Варто відмітити, що траплялися джерела, які знаходилися за декількома комбінаціями ключових слів, але це не мало суттєвого впливу на кінцевий результат, оскільки метою було виявлення трендів досліджень, а не розмежування термінології.

Для відображення отриманих даних була застосована програма *VOSviewer*. Ця програма призначена для створення мап на основі мережевих даних, а також для візуалізації та дослідження цих мап [5]. Візуалізація має вигляд кластерів, об'єднаних між собою мережею, засновуючись на схожості даних з джерел. Ця програма доступна для ОС *Windows*, *MacOS* та інших ОС.

На основі баз джерел створювалася мапа ключових слів («*map based on bibliographic data*»). Обраний тип аналізу - спільне виникнення ключових слів («*co-occurrence*»), тобто кількість та величина кластерів на візуалізації залежить від кількості статей, в яких є хоча б одне спільне ключове слово. За рекомендаціями [5], кількість спільного виникнення ключових слів обиралася 5, і зменшувалася у випадках, коли спільних ключових слів було недостатньо для створення повноцінної візуалізації. Також, для створення релевантної мапи, з аналізу були виключені загальні ключові слова джерел (наприклад, «*article*», «*research*», тощо) та об'єднувальні терміни (наприклад, «*pyrotechnics*»).

Для першого аналізу була створена бібліографія з бази даних *Scopus* за ключовими словами «*green pyrotechnics*». У результаті пошуку було знайдено 97 джерел. Мапа ключових слів з цих джерел наведена на рис. 1.

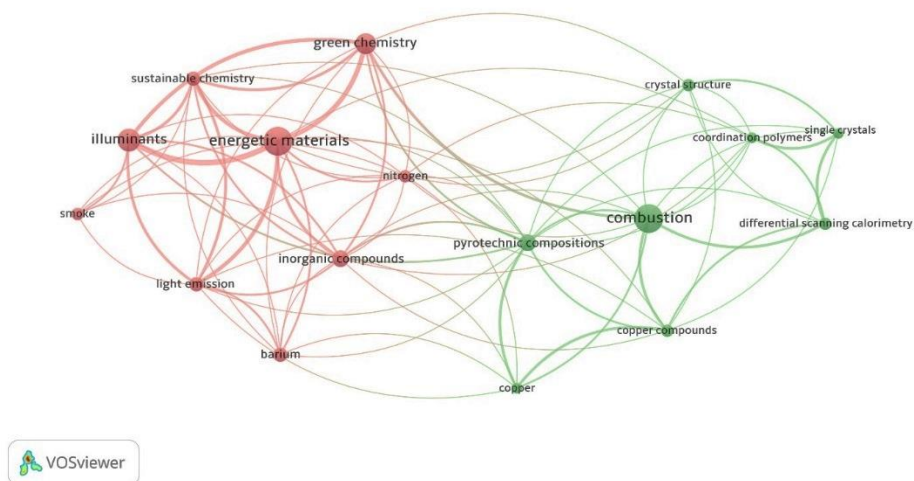


Рис. 1 Мапа ключових слів джерел, знайдених у БД *Scopus* за ключовими словами «*green pyrotechnics*» (97 джерел)

Утворена мапа містить 17 ключових слів, а кількість спільного виникнення ключових слів рівна 5. На цій візуалізації ключові слова поділилися на дві групи кластерів, які з'єднані між собою мережею.

Аналізуючи групи кластерів, можна виділити такі тренди досліджень:

1. червоний кластер - вплив світлових складів на навколишнє середовище (оскільки фігурують ключові слова «*light emission*», «*illuminants*» та «*smoke*»);
2. зелений кластер - характеристики екологічних складів та особливості їхніх компонентів (оскільки фігурують ключові слова «*crystal structure*», «*coordination polymers*» та «*combustion*»).

Для другого аналізу була створена бібліографія з бази даних *Scopus* за ключовими словами «*environmental pyrotechnics*». У результаті пошуку було знайдено 173 джерела. Мапа ключових слів з цих джерел наведена на рис. 2.

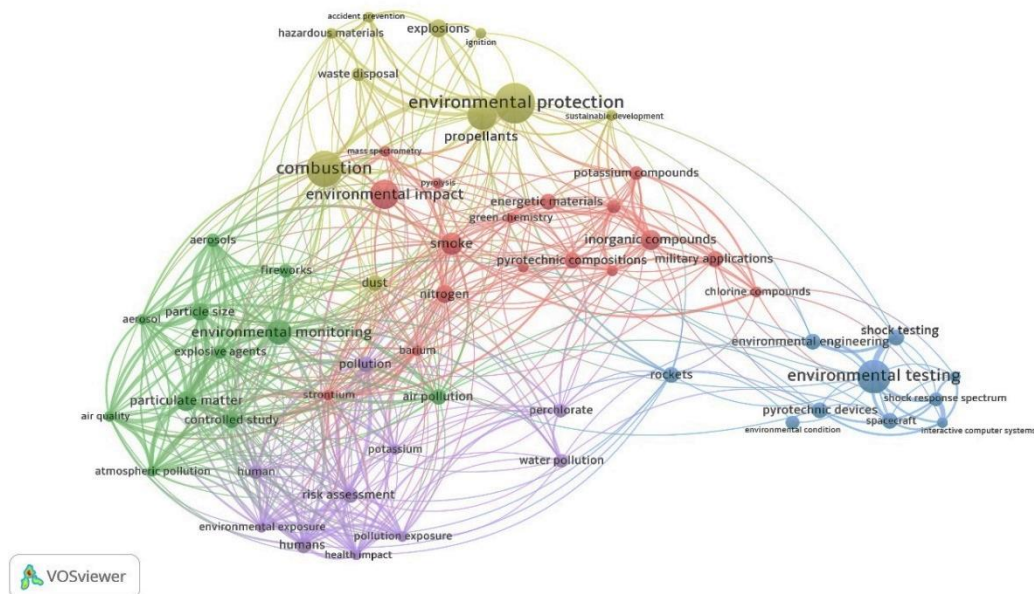


Рис. 2 Мапа ключових слів джерел, знайдених у БД *Scopus* за ключовими словами «*environmental pyrotechnics*» (173 джерела)

Утворена мапа містить 58 ключових слів, а кількість спільного виникнення ключових слів рівна 5. На цій візуалізації ключові слова поділилися на п'ять груп кластерів, які з'єднані між собою мережею.

Аналізуючи групи кластерів, можна виділити такі тренди досліджень:

1. червоний кластер – компоненти екологічних складів та їхній вплив на навколишнє середовище (оскільки у кластері фігурують назви хімічних сполук та ключове слово «*environmental impact*»);

2. зелений кластер – вплив феєрверкових складів на якість повітря та методи моніторингу (оскільки у кластері фігурують терміни, що співвідносяться до якості повітря);

3. фіолетовий кластер – вплив піротехнічних складів на здоров'я людини та визначення ризиків (оскільки у кластері фігурують ключові слова «*human*», «*health impact*» та «*risk assessment*»);

4. жовтий кластер – вплив піротехнічних складів на навколишнє середовище (оскільки у кластері фігурують ключові слова «*environmental protection*» та «*waste disposal*»);

5. синій кластер – методи дослідження властивостей піротехнічних складів (оскільки у кластері фігурують ключові слова, які містять слово «*testing*»).

Для третього аналізу була створена бібліографія з бази даних *Web of Science* за ключовими словами «*green pyrotechnics*». У результаті пошуку було знайдено 89 джерел. Мапа ключових слів з цих джерел наведена на рис. 3.

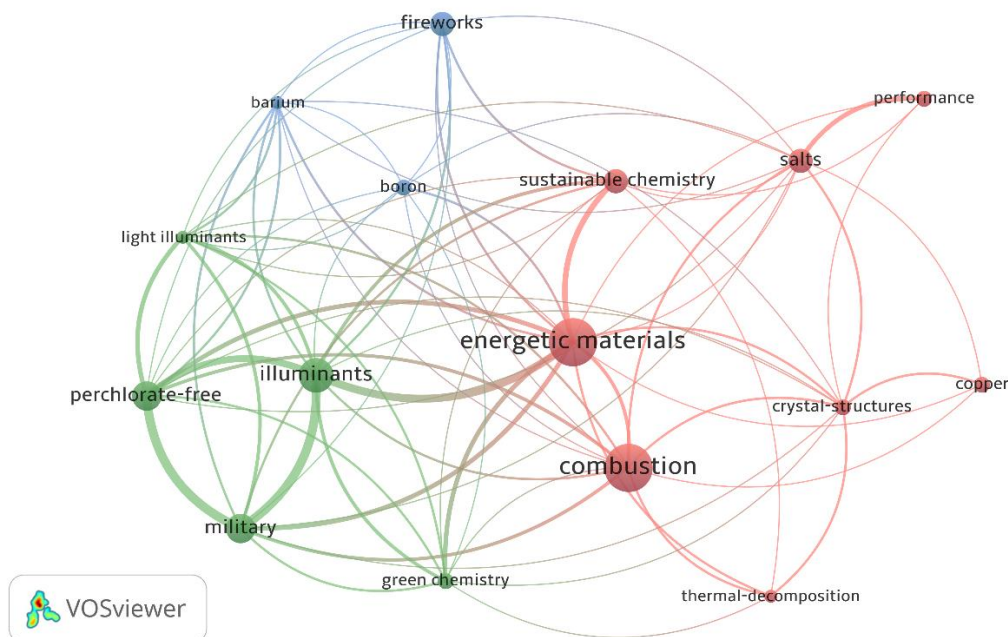


Рис. 3 Мапа ключових слів джерел, знайдених у БД *Web of Science* за ключовими словами «*green pyrotechnics*» (89 джерел)

Утворена мапа містить 16 ключових слів, а кількість спільного виникнення ключових слів рівна 5. На цій візуалізації ключові слова поділилися на три групи кластерів, які з'єднані між собою мережею.

Аналізуючи групи кластерів, можна виділити такі тренди досліджень:

1. червоний кластер – компоненти піротехнічних складів та їхній вплив на характеристики складів (оскільки фігурують ключові слова «*performance*», «*crystal-structures*» та «*combustion*»);

2. зелений кластер – екологічні світлові склади військового призначення (оскільки фігурують ключові слова «*illuminants*», «*military*» та «*green chemistry*»);

3. синій кластер – компоненти для екологічних феєрверкових складів (оскільки фігурують назви хімічних сполук та ключове слово «*firework*»).

Для четвертого аналізу була створена бібліографія з бази даних *Web of Science* за ключовими словами «*environmental pyrotechnics*». У результаті пошуку було знайдено 72 джерела. Мапа ключових слів з цих джерел наведена на рис. 4.

Утворена мапа містить 12 ключових слів. Варто відмітити, що ця мапа, на відміну від інших, була побудована з кількістю спільного виникнення ключових слів рівною 3. Це було зроблено тому, що незважаючи на велику кількість джерел у бібліографії, кількість співпадіння ключових слів дуже низька. Причиною цього може бути висока різномірність напрямків дослідження. Тим не менш, така кількість співпадіння ключових слів все ще дозволяє проводити достовірний аналіз.

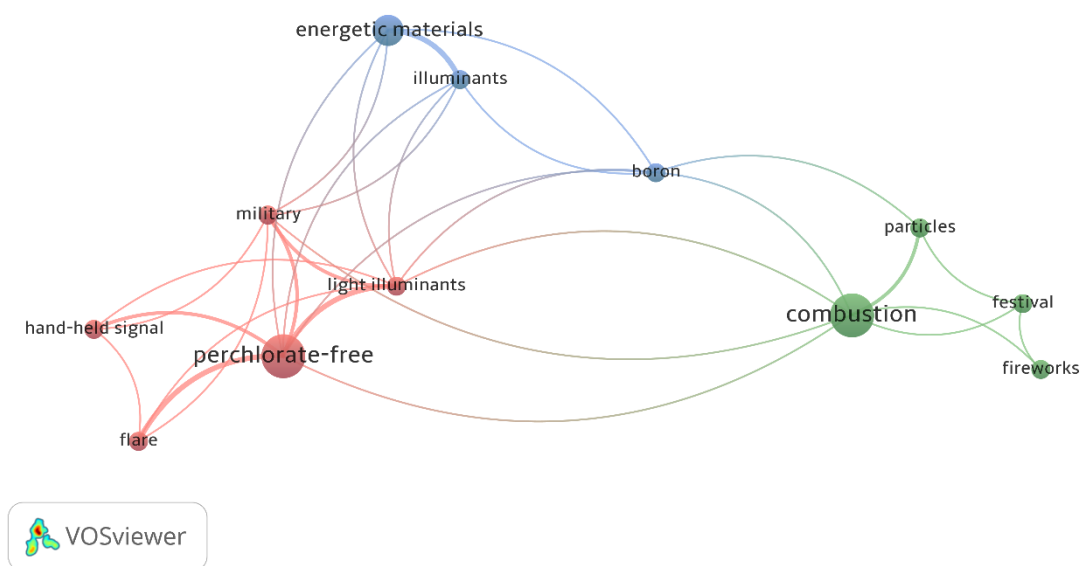


Рис. 4 Мапа ключових слів джерел, знайдених у БД *Web of Science* за ключовими словами «*environmental pyrotechnics*» (72 джерела)

На цій візуалізації ключові слова поділилися на три групи кластерів, які з'єднані між собою мережею. Аналізуючи їх, можна виділити такі тренди досліджень:

1. червоний кластер - екологічні світлові склади різного призначення (оскільки фігурують ключові слова «*light illuminants*», «*perchlorate-free*» та «*military*»);

2. синій кластер – світлові склади та їхні компоненти (оскільки фігурують назви хімічних сполук та ключове слово «*illuminants*»);

3. зелений кластер – феєрверкові склади, їхні властивості та вплив на навколишнє середовище (оскільки фігурують ключові слова «*firework*», «*particles*» та «*combustion*»).

Для фінального аналізу трендів дослідження отримані кластери були систематизовані та класифіковані за кількістю ключових слів в них. У цьому випадку кількість ключових слів відіграє велику роль у розумінні актуальності тренду, оскільки їхня кількість непрямо демонструє кількість статей у цьому напрямку досліджень. Цей аналіз наведено на рис. 5.



Рис. 5 Загальні тренди досліджень у галузі зеленої піротехніки

Висновки. У ході дослідження було проведено аналіз іноземних літературних джерел з баз даних *Scopus* та *Web of Science*, які були знайдені за ключовими словами «*green pyrotechnics*» та «*environmental pyrotechnics*». Результати цього аналізу представлені у проміжних (кластерних) візуалізаціях та у фінальній (загальній) візуалізації трендів досліджень. Виявлені тренди формують перспективні світові напрямки розвитку зеленої піротехніки.

Завдяки отриманим результатам, перспективні напрямки досліджень у сфері зеленої піротехніки стали більш чіткими та зрозумілими для українського дослідника.

Використання отриманих результатів сприятиме розвитку вітчизняної піротехнічної галузі.

Список літературних джерел

1. Review of Gasless Pyrotechnic Time Delays / W. W. Focke та ін. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2018. Т. 44, № 1. С. 55–93. DOI 10.1002/prep.201700311

2. Steinhauser G., Klapötke T. “Green” Pyrotechnics: A Chemists' Challenge. *Angewandte Chemie International Edition*. 2008. Т. 47, № 18. С. 3330–3347. DOI 10.1002/anie.200704510

3. Визначення критичних режимів розвитку процесів горіння піротехнічних нітратно-металевих сумішей в умовах зовнішніх термічних дій / О. С. Діброва та ін. Вісник Черкаського державного технологічного університету. 2020. № 2. С. 123–133. DOI 10.24025/2306-4412.2.2020.197339

4. Kustov M., Kalugin V. Modification of pyrotechnic composition to effectively neutralize acidic and chemically hazardous atmospheric precipitation. 8 Scientific and technical journal «TECHNOGENIC AND ECOLOGICAL SAFETY». 2018. Vol. 3, no. 1. P. 28–32.

5. Van Eck N. J., Waltman L. VOSviewer Manual. *VOSviewer - Visualizing scientific landscapes*.

URL: https://www.vosviewer.com/documentation/Manual_VOSviewer_1.6.18.pdf

ТРУДНОЩІ ВИЗНАЧЕННЯ КЛАСУ НЕБЕЗПЕКИ РЕЧОВИН У ПРОЦЕСАХ ПОВОДЖЕННЯ З НИМИ В СУЧАСНІЙ УКРАЇНІ

А.З.Маргарян

Державний науково-дослідний інститут хімічних продуктів, Шостка, Україна
artmaz1975@gmail.com

Цілу епоху історії людства займає час від відкриття методу добичі вогню до винаходу чорного пороху. За цей час людство пройшло формації від первинно-общинного строю до феодалізму.

Не зважаючи на те, що селітра була відкрита в Китаї за сотні років до нашої ери, тільки в 600 році нашої ери китайський вчений Сунь-Си-мяо описав склад і рецепт приготування димного пороху (чорного пороху) [1].

Димний порох залишався єдиною вибуховою речовиною (ВР), яку використовували в металевих цілях, для спорядження гранат, для вибухових робіт аж до середини ХІХ віку. Лише тільки після отримання Клодом Бертолле 1786 році хлорату калію, який в подальшому шотландець Форсайт запропонував використовувати в якості складової частини ударного складу, з'явилась ще одна ВР.

Подальший прогрес в хімії привів до синтезу нітрогліцерину хіміком Асканіо Собреро в 1847 році. А вивчення властивостей цієї речовини Нобілем та іншими вченими привело до створення динамітів і капсуля-детонатора, а також було відкрито явище детонації, що поклало початок бурного розвитку бризантних вибухових речовин.

Бурний розвиток хімії, фізики, вибухової справи в ХХ віці привів до появи великої кількості ВР які мали різну чутливість до механічних впливів, промінню вогню, різну спроможність передавати детонацію тощо, а також використовувались в різних умовах.

Але виробництво, зберігання, транспортування та використання високоенергетичних матеріалів завжди пов'язано з можливістю не контрольованого вивільнення енергії [2].

Ну і як результат – значна кількість масштабних аварій, на шталт, вибуху аміачної селітри в Лондоні в 1896 році, в м. Оппау (Німеччина) в 1921 році (загинуло 561 людина та 1500 було травмовано).

Велика кількість аварій, що виникала, привела до необхідності визначення причин аварій та нещасних випадків, розробки методів випробувань для можливості визначення характеристик ВР, уніфікація випробувань, для можливості порівняння вибухових речовин між собою.

Так, наприклад, в США для вирішення проблеми безпечного зберігання вибухових матеріалів свого часу «Інститутом виготовлення вибухових речовин США» та незалежно від інституту компанією «Дюпон» були проведені випробування та встановлені імперичні залежності безпечних відстаней по передачі детонації від активного заряду до пасивного. Отримані рівняння вкладаються з загальною статечною залежністю $r_d \sim Q_a^n$ де безпечна відстань між пасивним і активним зарядами має залежити від маси активного заряду зі змінним статечним показником n [3].

Нещасні випадки, велика кількість речовин тощо привело до необхідності класифікації вибухових речовин як за умовами застосування так і за ступенем небезпеки у процесах поводження з ними.

В ході розвитку цього процесу була розроблена велика кількість методів випробувань, але часто траплялось, що випробування для визначення однієї з характеристик ВР за різними методами не давали схожих порівняльних результатів. Так, наприклад, по даним Тейлора і Рінкенбах [6] чутливість до тертя стіфнату свинцю менше ніж чутливість азиду свинцю. А по даним Бубнова [7] відносна чутливість цих речовин зворотна.

Під час існування ще Радянського Союзу науково-дослідними інститутами, що були пов'язані гірничо-видобувною промисловістю, були розроблені методи випробування ВР та методики обчислення результатів для можливості віднесення тієї або іншої ВР до певного класу за умовами застосування. До 2014 року в Україні існували засоби для проведення цих випробувань. Після російської агресії Україна втратила цю науково-технічну базу. НВП «Зоря» в 2015 році розробила і виготовила більшу частину необхідного обладнання для проведення вищезгаданих випробувань, але в 2022 році росія повністю стерла з поверхні землі і завод і само місто Рубіжне, де розташовувалось підприємство. Таким чином Україна втратила і науково-технічну базу і виробника запобіжних ВР III, IV, V класів за умовами застосування, а наша гірничо-промисловість, і особисто вуглевидобувна, залишилась без запобіжних ВР. Навіть, якщо знайдеться виробник спроможний виготовляти запобіжні ВР він не зможе реалізувати товар без випробувань на відповідність умовам застосування.

Що стосується класифікації ВР за ступенем небезпеки у процесах поводження з ВР, то тут все було не однозначно. До 2014 року в Україні відповідальним за впровадження нових промислових ВР був Держгірпромнагляд (декілька разів назва змінювалась).

До цієї організації направляли пакет документів: проект технічних умов; акти контрольних випробувань ВР. Держгірпромнагляд розглядав документи вказував на недоліки та вимагав проводити додаткові випробування на їх розсуд. Після цього надавав дозвіл на проведення попередніх промислових випробувань та на проведення приймальних промислових випробувань. Далі вже йшла процедура сертифікації продукції.

Але все це стосувалось речовин, які спеціально розроблялись як вибухові речовини промислового призначення. Основними параметрами, які визначали під час контрольних випробувань, були чутливість до удару, чутливість до тертя, повнота детонації, швидкість детонації, критичний діаметр детонації.

Коли питання стосувалось речовин, які не були вироблені як вибухова речовина, то виникала проблема з процедурою визначення класу небезпеки. Така процедура вже існувала в «Керівництво по випробуванням і критеріям рекомендацій по перевезенню небезпечних вантажів» а також Україна підписала «Європейську угоду про міжнародне дорожнє перевезення небезпечних вантажів».

Так у 2008 році на ГП «Хімічний завод «Південний» виникло питання щодо належності 3,5-динітробензойної кислоти до 1 класу небезпеки.

Результати випробувань чутливості до удару і до тертя показали низьку чутливість 3,5-динітробензойної кислоти, а саме 4% вибухів в приладі К-44-I, та при визначенні чутливості до тертя в приладі К-44-III - 5500 кгс/см² сили притискання.

Здавалось, що якщо відбуваються вибухи в випробуваннях, то слід відносити речовину до 1 класу небезпеки. Але, як зазначав в своїй монографії Холево [4],

навіть речовини котрі не є вибуховими речовинами здатні розкладатись з відповідними ефектами під час випробувань на чутливість до удару в силу деяких фізичних і хімічних особливостей речовини. Випробування на повноту детонації 3,5-динітробензойної кислоти в патронах діаметром 80 мм, під час яких використовували 400 г тротилову шашку в якості бустеру, показали схожі характеристики з аміачною селітрою (повна детонація виникає в 50 % випробувань).

Дану речовину визнали такою, що не відноситься до 1 класу небезпеки, виходячи з наступних причин:

1. Не зважаючи на те, що аміачна селітра здатна до детонації та відноситься до 5 класу підкласу 5.1, то і 3,5 динітробензойна кислота, яка має схожу здатність до детонації, може не відповідати класу небезпеки 1.
2. Ароматичні динітро сполуки (до яких належить і 3,5 динітробензойна кислота), можуть відноситися до класу небезпеки 6 підкласу 6.1. Наприклад динітробензол являється вибуховою речовиною, дуже стійкою до підвищених температур і малочутливою до механічних впливів (чутливість до удару менше, ніж у тротилу) [5]
3. У Німеччині та Польщі 3,5-динітробензойна кислота не є вибуховою речовиною, не має номеру ООН и не потребує спеціальних приписів для перевезення.
4. 3,5-динітробензойна кислота має невисоку чутливість до удару, як і динітробензол.

Отже щонайменше дві речовини, що мають схожі вибухові характеристики з 3,5-динітробензойною кислотою не були додані до 1 класу небезпеки, не зважаючи на те, що 1 клас небезпеки має пріоритет над підкласами 5.1 та 6.1. Можливо авторитет Німеччини і Польщі, де дана речовини не визнається вибуховою речовиною, послужили причиною не визнавати 3,5-динітробензойну кислоту вибуховою речовиною.

Таким чином не завжди здатність до вибухового перетворення, чи здатність реагувати на механічні чинники свідчить про необхідність включати речовини до 1 класу небезпеки.

Але, як би в Україні була матеріально-технічна база для проведення випробувань серії 1, що наведена в «Керівництві по випробуванням і критеріям» розробленому ООН, то можна було б опираючись на результати випробувань чітко відповісти на питання «чи відноситься 3,5динітробензойна кислота до 1 класу небезпеки».

Треба сказати, що «Керівництво по випробуванням і критеріям» має алгоритм та всі процедури випробувань для того щоб визначити чи належить речовина до 1 класу небезпеки, та визначити підклас та групу сумісності не зважаючи на те спеціально речовина розроблялась як ВР або ні.

У зв'язку зі зближенням з Європейськими країнами і поступовим переходом до Європейських стандартів, постає питання наявності матеріально-технічної бази, яка б давала нам можливість встановлювати або підтверджувати клас небезпеки і особливо це стосується 1 класу.

Також постає питання в створенні інституції, яка б мала певне уявлення в вирішенні питань пов'язаних зі зберіганням, транспортуванням, визначенням небезпечних вантажів.

Чому це так важливо, можна впевнитись на прикладі проблеми з якою зіштовхнулись українські енергетики. На одній з АЕС виникло питання о можливості встановлення вибухонебезпечності контейнерів для перевезення солебітумного компаунду (СБК), який виготовляється для іммобілізації радіоактивних відходів. Причиною стало зацікавлення регулятора «Енергоатома» в визначенні цього параметру, у зв'язку з встановленою седиментацією солей в бітумі під час застигання компаунду в контейнері.

Функції експертної організації в Україні з питань вибухових речовин покладено на Київський експертний центр (КЕЦ). Науковцями було запропоновано провести випробування серії 3 з «Керівництва по випробуванням і критеріям» ООН для тимчасового включення даного матеріалу в 1 клас, але без випробування №3с «Випробування на теплостійкість при 75⁰С» (відсутність обладнання). КЕЦ не взявся за цю роботу.

Єдиним шляхом вирішення виниклої проблеми уявляється проведення серії випробувань 1 з «Керівництва по випробуванням і критеріям» ООН та на основі результатів визначення приналежності СБК до вибухових матеріалів. У разі відповіді «так», далі слід йти по процедурі визначення підкласу і групи сумісності, а потім провести підбір інструкції пакування за «Європейською угодою міжнародних перевезень небезпечних вантажів», тим самим встановивши правила пакування виробу, а не вибухонебезпечності контейнерів. У разі відповіді «ні», застосовувати інструкції по пакуванню, які призначені тільки для радіоактивних матеріалів.

Випробування серії 1, 10 зразків СБК з урахуванням виготовлення і придбання всього устаткування в Україні, обійдеться приблизно в 1,5 млн. грн. Це все рівно дешевше ніж замовити ці випробування в Європі. Наприклад, у Франції, одне тільки випробування за Коєненом обійдеться в 40 тис. євро.

Зазначена сума була б в декілька разів меншою, якби матеріально-технічна база вже існувала.

Питання, що виникали і виникають, потребують наступних шагів з боку держави:

1. Повинна бути створена організація в структурі Держпраці, яка займається питаннями визначення речовин до класів безпеки.
2. Організація повинна бути не тільки для речовин та виробів призначених для народного господарства, а і для військової сфери, так як зараз дуже багато приватних компаній займаються розробкою різного роду військової зброї, де використовують вибухові матеріали які не пройшли процедури визначення підкласу безпеки та групи сумісності. Це стосується і державних підприємств.
3. Повинна бути створена, або придбана матеріально-технічна база для всіх випробувань зазначених в «Керівництві по випробуванням і критеріям» ООН. Не обов'язково створювати окрему організацію з штатом обслуговуючого персоналу, бо це покладе великі витрати на державний бюджет. Краще розподілити матеріально-технічну базу по підприємствам галузі до якої призначені ці випробування з залученням, у разі потреби, фахівців даних підприємств. Бажано розподіляти по серіям випробувань. Таким чином навантаження на бюджет воюючої держави буде мінімізоване.

4. Організація, яку необхідно створити в структурі Держпраці, повинна мати інформацію о всіх організаціях де розташована матеріально-технічна база для випробувань, а також повинна створити базу даних речовин, які пройшли випробування як тих речовин, що відносяться до певних класів небезпеки, так і тих, що не відносяться.
5. Зобов'язати всіх виробників пов'язаних з випуском вибухових матеріалів, як для народного господарства так і військового призначення, користуватись правилами пакування і перевезення, що зазначені в «Європейській угоді міжнародних перевезень небезпечних вантажів», а також критеріями, зазначеними «Керівництві по випробуванням і критеріям».

Вирішення зазначених в цій статті проблем приведе до створення серйозної науково-технічної бази, бази даних, полегшення системи класифікації та контролю виробництва промислових вибухових та невибухових речовин, матеріалів й виробів, і, як наслідок, до появи великої кількості наукових статей прикладного характеру з цих питань в Україні.

Список літературних джерел

1. Горст А.Г. Пороха и взрывчатые вещества. М., «Машиностроение», 1972, 208 с.
2. Нишпал Г.А., Милехин Ю.М., Смирнов Л.А., Осавчук А.Н., Гусаковская Э.Г. Теория и практика взрывобезопасности энергетических материалов./ Под общ. ред. Нишпала Г.Н. – М.; ЦЭИ «Химмаш», 2002. – 140 с.
3. Барон Л.В., Кантор Л.Х. Техника и технология взрывных работ в США. – М., Недра, 1989. – 376 с.
4. Холево Н.А. Чувствительность взрывчатых веществ к удару. М., «Машиностроение», 1974, 136 с.
5. Орлова Е.Ю. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ: Учебник для вузов. – 3-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1981 – 312 с.
6. Тейлор К., Ринкенбах В. Чувствительность инициирующих веществ к скользящему удару. – В кн: «Иницирующие взрывчатые вещества», Сб. I. М. – Л., ОНТИ, 1933, с. 29-36.
7. Бубнов П.Ф. Иницирующие взрывчатые вещества. М., Оборонгиз, 1940, 324 с.

ПОРІВНЯННЯ ХІМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ НІТРАТУ КРОХМАЛЮ ОДЕРЖАНОГО НІТРУВАННЯМ НІТРАТНОЮ КИСЛОТОЮ ТА НІТРАТНО-СУЛЬФАТОКИСЛОТНОЮ СУМІШШЮ

С.Д. Тищенко, В.К. Лукашов

Шосткинський інститут Сумського Державного університету, Шостка, Україна
khtms@ishostka.sumdu.edu.ua

Відомо, що вибухові речовини (в тому числі військового призначення) виготовляються в великих кількостях [1], а їх виробництво пов'язане з протіканням небезпечних процесів. Хімічна стійкість є однією з найважливіших експлуатаційних характеристик цих речовин, що забезпечує їх відносно безпечно використання та тривале зберігання.

Для нітрату крохмалю крім вже багато разів обговорюваних проблем найпоширенішої нітратно-сульфатокислотної технології його одержання [2,3], а саме утворення великої кількості відпрацьованих кислотних сумішей (сульфатної та нітратної кислот) [1,4,5], переробка яких є досить складною, потребує значних затрат енергії та завдає шкоди екології, є мабуть найголовніша, яка і обмежує область його застосування, це не задовільна хімічна стійкість [6], що значно нижча ніж у нітратів целюлози. Причиною низької хімічної стійкості нітрату крохмалю одержаного за такою технологією є утворення під час нітрування малостійких побічних продуктів [4,7,8], що викликає потребу в їх видаленні шляхом додаткової тривалої стабілізації продукту. В літературі наявні відомості про нітрування крохмалю лише нітратною кислотою [9], а отже вказана проблема імовірно може бути вирішена за рахунок використання цього методу.

Для підтвердження цього припущення необхідно порівняти хімічну стійкість нітрату крохмалю одержаного методом нітрування нітратною кислотою та нітратно-сульфатокислотним методом, що є **метою цієї роботи**.

Для цього можна використати візуальні (метод бурих парів), візуально-індикаторні (йодо-крохмальна проба), гравіметричні, манометричні методи та методи ДТА. Недоліками візуальних та візуально-індикаторних методів є те, що результат є суб'єктивним та залежить від досвіду виконавця. На адекватність даних одержаних гравіметричними методами значно впливає наявність вологи та летких речовин в речовині, що підлягає аналізу. Манометричні методи є найбільш точними, а до того ж дуже інформативним, дозволяють відслідковувати процес розкладання в реальному часі [10,11], однак цей метод потребує приладу типу «Вулкан», що є досить рідкісним та дорогим.

Зважаючи на викладене вище для аналізу було використано метод диференційно-термічного аналізу (ДТА), а саме порівняння хімічної стійкості нітрату крохмалю за температурою початку активного розкладання. Вона має тим нижче значення, чим швидше протікає процес розкладання. Швидкість процесу розкладання залежить від двох факторів: хімічної чистоти продукту (вмісту малостійких побічних продуктів реакції нітрування та вільних кислот) та вмісту нітрогену. Отже на температуру початку активного розкладання зразків з приблизно однаковим вмістом нітрогену буде визначати лише кількість малостійких домішок та кислот і таким чином можна встановити їх відносну хімічну стійкість, що і було використано в цій роботі.

Методика дослідження

Для нітрування використовували попередньо промитий 0.25% содовим розчином, потім двічі дистильованою водою кімнатної температури крохмаль

картопляний (ТОВ «Олімп» м. Харків). Промитий крохмаль сушили до постійної маси за температури $<60^{\circ}\text{C}$.

Зразки нітрату крохмалю для відпрацювання методики одержували шляхом обробки підготовленого крохмалю концентрованою (98%) нітратною кислотою, а також нітратно-сульфатокислотною сумішшю складу $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3=3$ та вмісту води 9%, а також умов нітрування визначених в [3], що дозволяло одержувати продукти з вмістом нітрогену 12.9-13.0% та сталими характеристиками.

Наважку кислоти поміщали в трьохгорлу круглодонну колбу, встановлювали термометр з притертою пробкою, термостатували до вибраної температури та завантажували наважку крохмалю, встановлювали мішалку й нітрували протягом певного часу, за періодичного перемішування та постійного контролю температури. Після закінчення процесу нітрування продукт відділяли від нітрувальної суміші шляхом висадження його у великий об'єм води кімнатної температури. Осад нітрату крохмалю, що утворився, в наслідок нітрування нітратно-сульфатокислотною сумішшю піддавали стабілізації шляхом комбінування кислоти та лужної варок. Продукт одержаний нітруванням нітратною кислотою промивали гарячою водою від 0 до 30 хвилин. Після стабілізації зразки промивали дистильованою водою, фільтрували та сушили до постійної маси за температури 55°C в сушильній шафі. Висушений нітрат крохмалю аналізували на вміст азоту феросульфатним методом [12].

Оцінку хімічної стійкості нітрату крохмалю проводили шляхом реєстрації температури початку активного розкладання на дериватографі «Термоскан». Аналіз проводили за постійної швидкості нагрівання $5^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ з обмеженням температури нагрівання до 200°C . Масу зразку приймали рівною $0.100 \pm 0.002\text{г}$. Підготовка зразків полягала у їх висушуванні до постійної маси, подрібненні та зважуванні.

Результати дослідження

Оцінка хімічної стійкості нітрату крохмалю за температурою початку активного розкладання (рис. 1) демонструє, що продукт нітрування нітратною кислотою (рис. 1 а) має значно вищу стабільність ніж продукт одержаний нітруванням нітратно-сульфатокислотною сумішшю (рис. 1 б), а його стабілізація не потребує проведення тривалих кислоти та лужної варок.

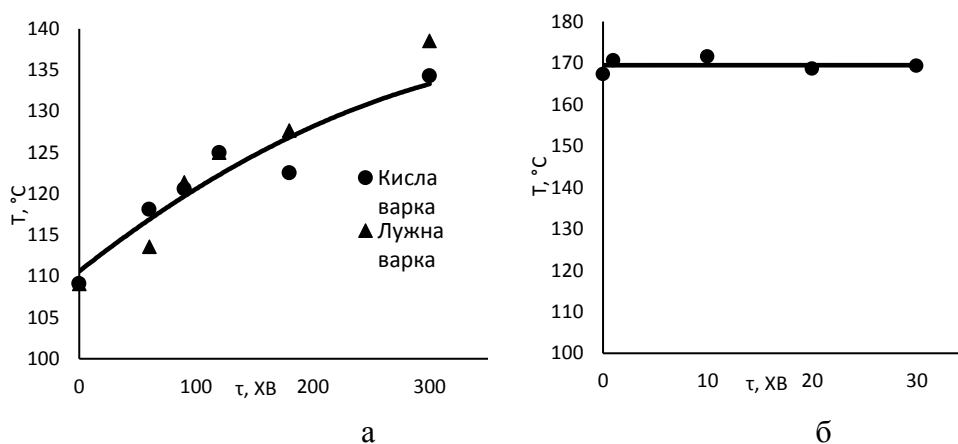


Рисунок 1. Температура початку активного розкладання нітрату крохмалю: а – одержаного нітруванням нітратно-сульфатокислотною сумішшю від часу кислоти та лужної варок; б – одержаного нітруванням нітратною кислотою від часу гарячої промивки.

Для забезпечення високої хімічної стійкості достатньо лише кількох хвилин промивки водою, причому подальше збільшення її тривалості не призводить до суттєвого росту температури початку активного розкладання, а отже і хімічної стійкості. Така залежність може бути пояснена відсутністю в нітраті крохмалю, одержаному нітруванням лише нітратною кислотою, нітросульфоестерів, що утворюються під час нітрування нітратно-сульфатокислотою сумішшю та найбільш суттєво впливають на його хімічну стійкість в порівнянні з іншими побічними продуктами нітрування (нітрооксикрохмаль, продукти гідролізу). Використання комбінації 1 години кислої та 1 години лужної варок для стабілізації нітрату крохмалю одержаного нітруванням лише нітратною кислотою істотно не вплинула на температуру початку активного розкладання, яка становила $\approx 169^{\circ}\text{C}$ та відповідає температурі початку активного розкладання зразків промитих гарячою водою, а отже промивку можна вважати достатньою для одержання стійкого продукту.

Об'єм гарячої води, під час проведення промивки не має значного впливу на стійкість нітрату крохмалю одержаного нітруванням лише нітратною кислотою (рис.2).

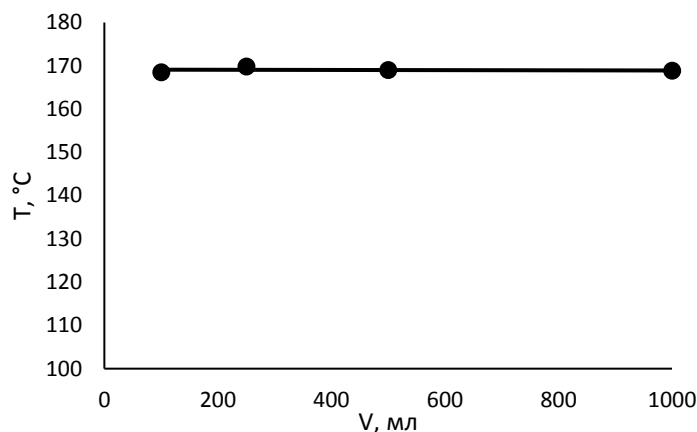


Рисунок 2. Залежність температури початку активного розкладання нітрату крохмалю, одержаного нітруванням лише нітратною кислотою від об'єму води, використаної для гарячої промивки

Це може бути пояснено стійкістю його до дії розбавленої нітратної кислоти, більшість якої видаляється ще на стадії осадження, а також легкістю видалення її залишків під час гарячої промивки.

Висновки

Нітрат крохмалю, одержаний нітруванням лише нітратною кислотою демонструє значно вищу хімічну стійкість у порівнянні з нітратом крохмалю, одержаним нітруванням нітратно-сульфатокислотою сумішшю, в наслідок відсутності найбільш малостійких сульфатокислих естерів, а для його стабілізації достатньо кількох хвилин промивки невеликим об'ємом гарячої води.

Список літературних джерел

1. Prospective Symbiosis of Green Chemistry and Energetic Materials [Electronic resource] / Пуга В. Kuchurov [et al.] // ChemSusChem. – 2017. – Vol. 10, no. 20. – P. 3914–3946. <https://doi.org/10.1002/cssc.201701053>
2. Caesar G.V. Starch Nitrate // Advances in Carbohydrate Chemistry. – 1958, V.13. – P. 331-345. [https://doi.org/10.1016/S0096-5332\(08\)60360-4](https://doi.org/10.1016/S0096-5332(08)60360-4)

3. Lukashov V. K. Technological aspects of nitration of starch with nitrogen-sulfuric acid mixture / Vladimir K. Lukashov, Vita I. Sereda, Sergey D. Tishchenko // Journal of Chemistry and Technologies. – 2019. – Т. 27, № 2. – С. 169–178. <https://doi.org/10.15421/081918>
4. Sreedhar I., Singh M., Raghavan K. Scientific advances in sulfuric acid free toluene nitration // Catalysis Science & Technology. – 2013. – Т. 3. – №. 10. – С. 2499-2508. <https://doi.org/10.1039/C3CY00337J>
5. Физико-химические основы и аппаратное оформление технологии производства пироксилиновых порохов. Т.1. Нитраты целлюлозы. Под ред. Г.Н. Марченко. – Казань : Изд-во ФЭН, 2000.
6. TM 9-1300-214. Military Explosives. – Washington: Headquarters Department of the Army, 1984.
7. Duehr J. Nitration Technology for Aromatics As Described in the Patent Literature // Chemistry, Process Design, and Safety for the Nitration Industry. – American Chemical Society, 2013. – С. 71-82. <https://doi.org/10.1021/bk-2013-1155.ch006>
8. Gattrell M., Louie B. Adiabatic nitration for mononitrotoluene (mnt) production // Chemistry, Process Design, and Safety for the Nitration Industry. – American Chemical Society, 2013. – С. 27-48. <https://doi.org/10.1021/bk-2013-1155.ch003>
9. Liu J. Nitrate esters chemistry and technology. – Beijing: Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2019. – P. 581-598. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-6647-5>
10. Клименко Г.К. Проблема взаимосвязи строения и термической стабильности нитросоединений / Г.К. Клименко Материалы 111 Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. – М.: Наука, 1975. – С.585-595.
11. Светлов Б.С. Кинетика окисления целлюлозы двуокисью азота / Б.С.Светлов, Б.А. Лурье, Г.Е. Корнилова // Теория взрывчатых веществ: сб. трудов / МХТИ им Д.И. Менделеева, 1974. –№ 83. – С. 41-47.
12. Тищенко С.Д., Лукашов В.К. Розробка методики визначення вмісту азоту в нітраті крохмалю / Матеріали III Всеукраїнської науково – методичної конференції (м. Шостка 19 квітня 2018 р.). – Суми: Сумський державний університет, 2018. – С. 29-30.

МАТЕРІАЛОЗНАВЧІ АСПЕКТИ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИБУХОВОЇ КУМУЛЯЦІЇ

Ю.І. Войтенко¹, С.В. Гошовський², Р.В. Закусило³

¹ Інститут гідромеханіки НАН України, Київ, Україна

² Науковий гідрофізичний центр НАН України, Київ, Україна

³ Шосткинський інститут Сумського державного університету, Шостка, Україна
voytenkou@gmail.com

Для аналізу впливу матеріалу лайнера на глибину проникнення кумулятивного струменю (КС) в металічні і неметалічні матеріали доцільно розглядати дві групи матеріалів і основні фізичні процеси, які супроводжують формування КС і їх проникання в перепону:

- монолітні метали і сплави;
- пористі монометалічні матеріали і пористі композитні матеріали.

В першому випадку відмічається залежність між здатністю металу до швидкого обтиснення і типом кристалічної решітки. Важкі пластичні метали групи міді і деякі сплави утворюють суцільні струмені, щільність яких не більше, ніж на 10% нижча щільності матеріалу лайнера і деякі, при великому видовженні (~ в 10 разів у порівнянні з вихідною довжиною твірного облицювання) не розриваються і зберігають високу щільність [1, 2,]. Інші метали, наприклад, залізо та цинк спочатку утворюють суцільні струмені, які, на відміну від попередніх, розриваються значно раніше [3]. Крихкі метали, зокрема W, Ti, особливо з домішками неметалів, метали та композити з високою пористістю з порошків взагалі не утворюють суцільних струменів, або утворюють на короткий період часу [2, 3]. Вони утворюють дискретні струмені, які складаються з окремих твердих частин і конгломератів (кластерів) скупчень цих частин [3]. Незважаючи на це, у разі дотримання технологічного регламенту, точності виготовлення заряду і лайнера пробиття сталеві мішені ($H_B = 2,39$ ГПа) зарядом калібром 100 мм досягало 800 мм і вище при відстані до мішені 500 – 750 мм. Кращий результат – 10-11 калібрів був отриманий при відстані до мішені 7,5 – 10 калібрів і товщині лайнера 1,5 мм. Лайнер був виготовлений із псевдосплаву W-Cu щільністю $14,8$ г/см³. ВР – РВХ (95 % НМХ – октоген). Ці результати говорять на доцільність застосування важких сплавів і псевдосплавів, які отримують методами порошкової металургії.

Автор [4], характеризуючи різноманітні матеріали лайнерів, відмічає, що багатофазні матеріали є найгіршими. Струмені не компактні, з можливістю радіального розходження (розсіювання) і рано фрагментуються. Лайнери з твердих розчинів (табл. 1 [4]) можуть утворювати когерентні (не розпушені) КС, але не настільки пластичні, як їх чисті металеві складові. Струмені від евтектичних сплавів безперервні і добре проникають в сталеві мішені під нормальним кутом. Єдиний повністю протестований евтектоїд 78Zn – 22Al і його варіанти не показали якісних КС. При сплескуванні конічних лайнерів утворюється хмара крихких часток, яка має тенденцію радіально розсіюватися. Пресовані, або спечені композити (крайній правий стовбець) продукують безперервні КС, але мають схильність радіально розсіюватись на великих відстанях.

Металічні гомогенні матеріали з відносно невеликою і середньою пористістю (5...25%) також утворюють суцільні струмені, проте час існування і руху до моменту розриву менший, ніж у монолітних металів. Про це зокрема свідчать

вигляд залежностей глибини пробиття $L/d_c(F/d_c)$ від відстані до мішені F , близький до параболічної (d_c – калібр заряду). Він показує, що після досягнення максимуму глибини пробиття для певного значення F (фокусної відстані для даного заряду) зменшується щільність матеріалу в КС [2, 4, 5, 6].

Таблиця 1 Сплави, випробувані в матеріалі облицювань кумулятивних зарядів

Багатофазний	Твердий розчин	Евтектичний	Евтектоїдний	Пресований/спечений
95Cu-5Al	90Cu-10Ni	38Pb-62Sn	78Zn-22Al	90W-7Ni-3Fe
90Cu-10Sn	70Cu-30Ni	89Pb-11Sb		78W-22Cu
90Cu-10Zn	50Cu-50Ni	28Cu-72Ag		70W-30Cu
70Cu-30Zn	30Cu-70Ni			

При цьому, чим більша пористість, тим вужча крива $L(F)$, тим швидше відбувається перехід від суцільного КС до дискретного (рис. 1) [6]. Крім того, криві на рис. 1 показують, що збільшення щільності матеріалу лайнера призводить до збільшення глибини пробиття. Це загальне правило, як для короткофокусних зарядів [6], так і для довгофокусних [3, 4]

У разі відсутності пористості при $m = \rho_0/\rho_{00} = 1$ (ρ_0, ρ_{00} – щільність монолітного і пористого металу, площа під кривою $L(F)$ найбільша. Тобто, видовження і час до руйнування КС максимальне для $m = 1$. Це підтверджують дані роботи [5] для міді і цирконієвого аморфного сплаву. Зменшення глибини пробиття відбувається значно повільніше. Максимальна глибина пробиття КС із цирконієвого сплаву $2,68d_c$ (d_c – діаметр (калібр) заряду), КС із мідного лайнера – $4,81d_c$. Відстань до мішені складала $3,5$ діаметру заряду d_c , кут у вершині конуса $2\alpha = 40^\circ$, товщина лайнера $\sim 1,4$ мм. Якщо відстань між зарядом і мішенню збільшували до $10d_c$, глибина пробиття зменшувалась на $\sim 25\%$.

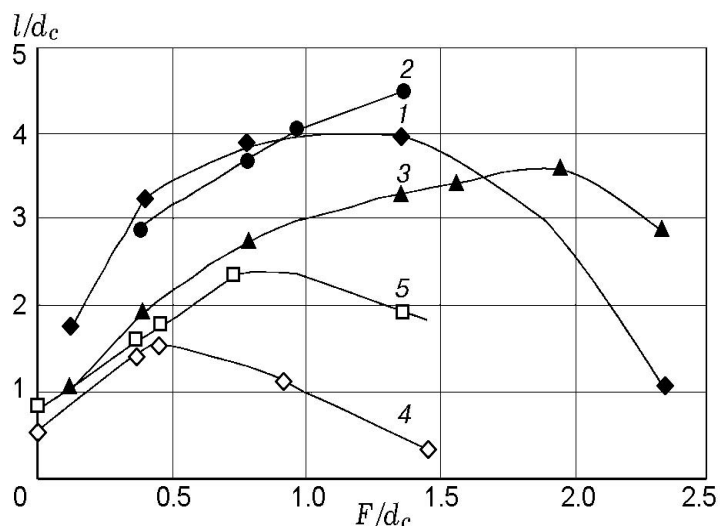


Рис. 1 Залежності глибини пробиття сталевій мішені від фокусної відстані для короткофокусного заряду калібром 26 мм з облицюванням із пористого композиту W-Cu-Sn ($\rho_{00}=10,16$ г/см³, крива 1), композиту W-Pb ($\rho_{00}=12,24$ г/см³, крива 2), міді ($\rho_{00}=6,6$ г/см³, крива 3), ($\rho_{00}=3,76$ г/см³, крива 4), нікеля ($\rho_{00}=4,57$ г/см³, крива 5).

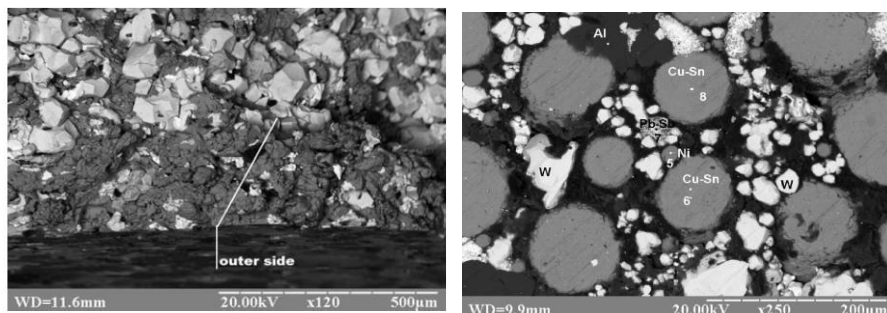


Рис. 2 Розподіл компонентів W, Pb (світлосірий) Cu (темний) в матеріалі лайнера виробництва НІЦ «Матеріалообробка вибухом» ІЕЗ ім. Є.О. Патона (зліва); W, Pb+Sb (світлосірий), Ni, Cu-Sn (темносірий), Al (темний) в матеріалі лайнера виробництва західної компанії

Зауважимо, що розмір елемента структури – розмір зерна в монолітних металах, орієнтація і форма зерен також впливають на еволюцію КС і його пробивну здатність. В роботі [4] показано, що збільшення розміру зерна в діапазоні матеріалі струменя (мідь) 30 – 50 мкм зменшує час до початку руйнування КС з моменту детонації і глибину пробиття мішені на різних відстанях від мішені (5 калібрів і 20 калібрів заряду).

Згідно грубій оцінці максимально досяжна швидкість КС $v_{j0,max} \approx$ в 2,34 рази перевищує об'ємну швидкість звуку матеріалу лайнера [7]. Тому практичний інтерес представляє порівняти цю та інші характеристики для різних металів [7].

Таблиця 2 Основні характеристики основних металів для лайнерів і прогнозні параметри КС

Матеріал	Al	Ni	Cu	Mo	Ta	U	W
Щільність (g/cm ³)	2.7	8.8	8.9	10.0	16.6	18.5	19.4
Об'ємна швидкість звуку (km/sec)	5.4	4.4	4.3	4.9	2.4	2.5	4.0
$v_{j0,max}$ (km/sec)	12.3	10.1	9.8	11.3	5.4	5.7	9.2
$v_{j0,max} \cdot \rho_j$	20.2	30.0	29.2	35.7	22.0	22.0	40.5
Рейтинг	7	3	4	2	6	5	1

Дані таблиці показують, що крім міді перспективними матеріалами для лайнерів кумулятивних зарядів є молібден і вольфрам. Це підтверджують результати експериментів в роботі [8]. Калібри зарядів 73 – 123 мм; ВР – октол 70/30, LX-14 та інші. Аналізуючи дані для октола 70/30, наведемо основні параметри для Cu, Mo, W: швидкість голови КС відповідно – $V_j = 8400 - 8500$ м/с; $V_j = 11250 - 11650$ м/с; $V_j = 8490 - 9330$ м/с; час початку руйнування КС (break-up time) $t_e = 149 - 193$ мкс; $t_e = 87 - 122$ мкс; $t_e = 114 - 123$ мкс; відношення $t_e/D = 1,84 - 2,38$; $t_e/D = 1,19 - 1,60$; $t_e/D = 1,41 - 1,52$.

Ці дані ще раз підкреслюють більшу пластичність міді, ніж молібдену і вольфраму в умовах високих швидкостей деформацій $\dot{\epsilon} \sim (10^4 - 10^5)$ с⁻¹.

На сьогоднішня W є основною складовою матеріалів лайнерів цивільних зарядів (W-Pb, W-Pb-Cu, Cu-Sn – W – Ni – Al та ін.). На рис. 2 показані мікрофотографії зразків композитних матеріалів лайнерів двох зарядів на основі W. Вони демонструють більш досконалу структуру матеріалу, показаного на правому рисунку: рівномірність розподілу складових по матеріалу, сферіодна форма основних компонентів (Cu-Sn, W, Ni). Порівняння цих матеріалів в зарядах одного калібру (25-26 мм) приблизно однакової конструкції показало кращу ефективність роботи заряду з лайнером із матеріалу Cu-Sn – W – Ni – Al, ніж заряду з лайнером із матеріалу Cu – W – Pb (\approx на 20...25 %), незважаючи на більшу щільність останнього.

Одним із шляхів підвищення енергії ударної взаємодії КС і УЯ з перепону є енергетичні добавки в складі матеріалу лайнера (Al, B, Mg) [9].

Висновок. Складові високої якості і оптимальний склад матеріалу лайнера – одна з основних умов успішного вирішення різноманітних технологічних задач.

Список літературних джерел

1. Физика взрыва / Под ред. Орленко Л.П./ М.: Физматлит. Изд. 3-е, перераб. в 2 т. – Т. 2. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 650 с.
2. Тришин Ю.А. О некоторых физических проблемах кумуляции// Прикл. механика и техн. физика. – 2000. - Т41, №5. – С.10-26.
3. Voumard C., H.-P. Roduner, W. Santschi, H. Wister Performances and behavior of WCu- pseudoalloy shaped charges with a simple model for calculating the stand-off curve // Proc. 19th Int. Symp. on Ballistics. — Interlaken: Switzerland.- 2001. - V.1 - P. 1479-1487.
4. Walters W. Introduction to Shaped Charges. - Aberdeen Proving Ground, MD 21005-5069, Army Research Laboratory. ARL-SR-150, - 2007, 110 p. Habera Ł. Hebda K. Koślik P. Sałaciński T. The Shooting Tests of Target Perforating Ability, Performed on Cast Concrete Cylinders. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* **2020**, 17(4): 584- 599.
5. Ping Cui, Deshi Wang, Dongmei Shi, Xinbao Gao, Jingqing Xu and Jianwei Zhen Investigation of Penetration Performance of Zr-based Amorphous Alloy Liner Compared with Copper// *Materials*. - 2020. - 13, 912. – P. 1-12; doi:10.3390/ma13040912
6. Войтенко Ю.И., Гошовский С.В., Драчук А.Г., Бугаец В.П. Механическое действие кумулятивных зарядов с пористыми облицовками // Физика горения и взрыва. – 2013. - № 1. - С. 125 – 131
7. Held M. Liners for shaped charges // *JOURNAL OF BATTLEFIELD TECHNOLOGY*, VOL. 4, NO 3, NOVEMBER 2001
8. J. D. Pham, E. L. Baker, S. De Fisher SHAPED CHARGE JET FLASH RADIOGRAPH DIGITIZATION. Technical Report ARAET-TR-05013.- Picatinny, New Jersey: U.S. ARMY ARMAMENT RESEARCH, DEVELOPMENT AND ENGINEERING CENTER, 39 p.
9. Voitenko Y.I. Zakusylo, R.V., Zaytchenko S. Influence of the Striker Material on the Results of High-Speed Impact at a Barrier. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* – 2021. – 18(3). – P. 405-423.

ПРО ОСНОВНІ ЧИННИКИ ВПЛИВУ НА ГЛИБИНУ ПРОБИТТЯ І ЕНЕРГІЮ УДАРУ КУМУЛЯТИВНИХ СТРУМЕНІВ І УДАРНИХ ЯДЕР

Ю.І. Войтенко¹, С.В. Гошовський², Р.В. Закусило³

¹ Інститут гідромеханіки НАН України, Київ, Україна

² Науковий гідрофізичний центр НАН України, Київ, Україна

³ Шосткинський інститут Сумського державного університету, Шостка, Україна
voytenkou@gmail.com

Кумулятивний заряд (КЗ) – вибуховий пристрій, ефективність якого визначається глибиною пробиття кумулятивного струменя (КС), або енергією удару в осередку взаємодії КС, ударного ядра (УЯ), компактного елемента, які можуть утворюватися при сплескуванні лайнера (облицювання). За останні 15 – 20 років потік робіт, присвячених дослідженням функціонування КЗ значно збільшився. В основному це відбулося завдяки появі кількох програмних продуктів, які дозволяють проводити комп'ютерне моделювання основних процесів, які супроводжують вибух КЗ: детонацію вибухової речовини (ВР), розширення і деформацію корпусу КЗ, сплескування лайнера з утворенням КС, УЯ, або компактного елемента і проникання КС, або УЯ в перепону. В багатьох роботах результати розрахунків і адекватність моделей поведінки матеріалів перевірялися в експериментах [1- 10].

Згідно результатів досліджень із відкритих джерел для одного типу ВР можна виділити 4 основні чинники, які суттєво впливають на глибину проникання КС: форма лайнера; товщина лайнера; відстань від заряду до мішені; схема (точка збудження) детонації.

В роботі [2] статистичним методом досліджувався взаємовплив цих чинників і їх вплив на кінцеву ефективність КЗ. Досліджувалися заряди з мідними конічними лайнерами, в яких змінювалися кут при вершині (43°, 44°, 45, 46°, 47°), товщина облицювання (0,5 мм, 0,75 мм, 1,05 мм, 1,35 мм, 1,6 мм). Відстань до мішені – 1, 3, 5, 7, 9 калібрів заряду. Точка детонації знаходилася в центрі, з краю, або займала проміжне положення посередині. Точки детонації « з краю» і посередині напевно означають кругові схеми збудження детонації, тобто наявність інертної лінзи різних розмірів. Вибухова речовина – октол 78/22, швидкість детонації - 8480 м/с, щільність – 1,821 кг/м³. Калібр заряду – 65 мм.

Основні результати досліджень можна сформулювати в наступних положеннях:

1. Глибина пробиття найбільша тоді, коли кут при вершині конуса дорівнює 45°. Ефект буде зменшуватися, коли кут більше або менше $2\alpha=45^\circ$. При цьому бронейний ефект при 44° більший, ніж при 46°.

2. Найкращий результат отримано для товщини лайнера 1,05 мм, кута при вершині конуса 45°, відстані до сталеві мішені 3 калібру заряду при збудженні детонації в точці посередині між центром і крайовою точкою 284,2 мм.

3. Глибина пробиття збільшується до 317,6 мм при збудженні детонації в крайовій точці. Глибина пробиття збільшується при збільшенні довжини заряду до трьох калібрів.

Відмічається, що серед перерахованих чотирьох чинників впливу найбільше значення має розташування точки детонації ВР.

Автори роботи [3] досліджували вплив конструкції КЗ на швидкість КС і глибину пробиття мішені. Для цього в штатний заряд з конічним лайнером і центрально симетричною схемою збудження детонації вводили лінзу із інертного

матеріалу двох розмірів для реалізації кругової схеми збудження. Висота мідного лайнера – 61 мм, діаметр – 70 мм (кут при вершині конуса $2\alpha=60^\circ$). Зміна схеми ініціювання детонації дозволила збільшити глибину пробивання мішені при зменшенні вхідного і вихідного отворів. Швидкість КС у вільному польоті і при прониканні в мішень зростає при збільшенні розміру лінзи.

Лінзова конструкція заряду дозволяє ініціювати кільцеву схему ініціювання детонації. На відміну від точкової схеми дана схема дозволяє реалізувати режим утворення махівської конфігурації на осі симетрії заряду. Коли хвиля детонації сходиться на осі симетрії, утворюється поличка (диск) Маха в режимі перестисненої детонації. Тиск на місті утворення цієї полички \approx в ...4 рази більший, ніж на фронті в нормальній детонації. (Чепмена – Жуге) [4]. З фізичних міркувань збільшення тиску на фронті хвилі детонації збільшує інтенсивність ударної хвилі в матеріалі лайнера, амплітуду хвилі розрідження і швидкість сплескування матеріалу лайнера. В результаті збільшується швидкість елементів кумулятивного струменя [4] або ударного ядра [5].

У разі застосування такої схеми ініціювання швидкість КС збільшувалась на 1872 м/с. Глибина пробиття – на 15...20% (розрахунок). В балістичних експериментах базовий кумулятивний заряд калібром 56 мм, споряджався флегматизованим октогеном, швидкість детонації 8425 м/с. Внутрішній заряд у двошаровій конструкції виготовлявся з октогену (НМХ) з порошком вольфраму (5, 10 і 15% відповідно), октогену меншої щільності та з флегматизованого гексогену. Зовнішній шар – октоген $\rho = 1693 \text{ кг/м}^3 - 1700 \text{ кг/м}^3$, як у звичайному заряді.

Всі досліди проводилися на відстані 100 мм від мішені з середньовуглецевої сталі. Лайнер заряду з кутом 60° був виготовлений із високочистої міді ОФНС, товщина стінки 1 мм.

У випадку КЗ з внутрішнім шаром із НМХ + 10%W досягається максимальне (33%) збільшення об'єму у порівнянні з звичайним КЗ на основі октогену. Діаметр вхідного отвору і вихідний діаметр – максимальні. Це свідчить про найбільшу швидкість КС. Повна глибина проникання КС – 250 мм, глибина проникання від звичайного заряду – 221 мм.

Зауважимо, що в зарядах цивільного виробництва, які розроблені і виготовляються в Україні використовуються лайнери конічної форми з товщиною лайнерів, яка збільшується від вершини до основи і з кутами при вершині $43^\circ-45^\circ$, $44^\circ-48^\circ$, $55^\circ-60^\circ$ («короткофокусні заряди»).

В той же час в ряді робіт показано, що конічна форма лайнерів КЗ не є ідеальною. Показовими в цьому відношенні є роботи [6-8]. В них показано, що при поступовому зменшенні кута по мірі наближення до вершини [6], а також у разі різкого зменшення кута («біконічна» форма) [7] глибина пробиття бетонних і комбінованих («сталь – бетон») мішеней збільшується на $\approx 20-40\%$ порівняно з конічними лайнерами. Окрім збільшення глибини пробиття в роботі [6] відмічено збільшення діаметру отвору і об'єму каналу перфорації відповідно на 48% і 50-60%.

В роботі [8] досліджено лайнери змінної товщини з кутами при вершинах, які поступово зменшуються. В порівнянні з конічним лайнером лайнери з криволінійними поверхнями дозволяють збільшити швидкість КС, а при певному значенні кривизни поверхні також збільшити глибину пробивання. Збільшення товщини лайнерів для всіх досліджуваних в роботі форм (конус і два варіанти

лайнерів з криволінійними поверхнями) показало збільшення швидкості і глибини пробивання мішені із сталі РНА. При цьому найменший результат по глибині пробиття показав конічний лайнер постійної товщини (225 мм), а найбільший лайнер з меншим кутом при вершині і криволінійною поверхнею (255 мм).

В роботі [9] показано, що задача збільшення не лише швидкості, а й маси КС при збереженні її швидкості на рівні, який забезпечується конічним лайнером, може бути вирішена з допомогою формування напівсферичного лайнера дегресивної товщини (із зменшенням товщини від вершини до основи), а також напівеліпсоїда злегка витягнутого вздовж осі заряду дегресивної товщини (рис. 1.).

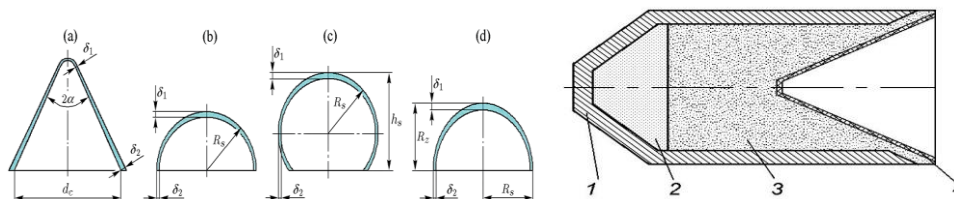


Рис. 1 Варіанти лайнерів кумулятивних зарядів: (а) (конічний); (б) напівсферичний; (с) усічена сфера; (д) напівеліптичний [9]. Схема двохарового заряду [4]: 1 – зовнішній шар ВР; 2 – інертна лінза; 3 – внутрішній шар ВР; 4 – лайнер.

Зменшення кута при вершині конуса приводить до збільшення швидкості КС і глибини пробиття. Так, в роботі [10] наводяться дані щодо глибини проникання КС при використанні лайнерів у вигляді циліндричної оболонки постійної товщини довжиною 60 мм і діаметром 39 мм (255 мм, 4,25 калібру). Аналогічний заряд ТГ 50/50 діаметром 60 мм з конічною порожниною і кутом при вершині 12° (глибина пробиття сталевій мішені до 420 мм – 7 калібрів). Зауважимо, що цей результат викликає деякі сумніви, оскільки не виконується основна умова струменеутворення для ТГ 50/50 і міді: $v_k \approx D \leq c_0$ (v_k – швидкість точки контакту матеріалу лайнера; D – швидкість детонації; c_0 – місцева швидкість звуку). Або можливо використана спеціальна конструкція заряду. Умова струменеутворення виконується для пари «алюміній - амоніт 6ЖВ», що і показано в цій роботі. В цій же роботі описані інші дані експериментів з циліндричними мідними лайнерами постійної і змінної товщини. Вони показали, у разі постійної товщини лайнера при підриві заряду ТГ 50/50 у верхній частині лайнера КС не утворюється через те, кут сплескування (сходження) матеріалу лайнера до осі заряду менший критичного кута α_c , перевищення якого гарантує утворення струменя.

Наявність корпусу КЗ згідно нашим експериментальним даним збільшує глибину пробиття в середньому на 10 – 15 % в порівнянні з конструкцією, коли корпус відсутній. Початкове підігрівання матеріалу лайнера до температури 330° дозволяє підвищити глибину пробиття сталевій мішені в середньому на 20% [11], проте значно ускладнює конструкцію заряду і знижує безпеку вибухових робіт

Висновок.

Цей короткий огляд показує, що найбільш суттєвими чинниками, які впливають на динамічні параметри і ударні властивості КС є конфігурація (геометрія) лайнера, його товщина і схема збудження детонації для даного матеріалу облицювання.

Список літературних джерел

1. Физика взрыва / Под ред. Орленко Л.П./ М.: Физматлит. Изд. 3-е, перераб. в 2 т. – Т. 2. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 650 с.
2. Jen-Hsin Ou, Jen-Bing Ou, Yan-Jing Jhu The Design and Analysis for Shaped Charge Liner Using Taguchi Method // INTERNATIONAL JOURNAL OF MECHANICS. – Vol. 8. – 2014. – P. 53-61.
3. Dariusz Pyka, Adam Kurzawa, Mirosław Bocian, Marcin Bajkowski, Mariusz Magier, Janusz Sliwinski and Krzysztof Jamroziak Numerical and Experimental Studies of the ŁK Type Shaped Charge//<http://dx.doi.org/10.3390/app10196742>
4. Чжан С., Цяо Л. Формирование и внедрение струи, генерируемой двухслойным кумулятивным зарядом// Физика горения и взрыва. – 2011. – Т. 47. - №. 2 – С.128 – 136
5. Тимошенко А.Б., Чепков И.Б. Моделирование функционирования боевых частей, содержащих снарядоформирующиеся элементы// Військово-технічний збірник.- 2011. – №2 (5). – С. 73-81
6. Habera Ł. Hebda K. Koślik P. Sałaciński T. The Shooting Tests of Target Perforating Ability, Performed on Cast Concrete Cylinders. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* **2020**, 17(4): 584- 599.
7. Tamer Elshenawy, Qing-ming Li, Ahmed Elbeih Experimental and numerical investigation of zirconium jet performance with different liner shapes desing //Defence technology. – Vol. 18, Issue 1, 2022, P. 12-25.
8. H. Kemmoukhe, S. Savić, S. Terzić, M. Lisov, N. Rezgui, H. Sedra Improvement of the Shaped Charge Jet Penetration Capability by Modifying the Liner Form Using AUTODYN-2D// Scientific Technical Review, 2019,Vol.69,No.1,pp.10-15.
9. Федоров С.В. Численное моделирование формирования кумулятивных струй полусферическими облицовками дегрессивной толщины// Физика горения и взрыва. – 2016. – Т.52., №5 - С. 116-130
10. Тришин Ю.А. О некоторых физических проблемах кумуляции// Прикл. механика и техн. физика. – 2000. - Т41, №5. – С.10-26.
11. Бабкин А.В., Бондаренко П.А., Федоров С.В., Ладов С.В., Колпаков В.И., Андреев С.Г. Пределы увеличения глубины пробития кумулятивного заряда при импульсном тепловом воздействии на его облицовку // Физика горения и взрыва, 2001, т. 37, № 6, с. 124–132

**АНАЛІЗ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ В
В РОСІЙСЬКИХ ЗРАЗКАХ РАКЕТНО-АРТИЛЕРІЙСЬКОГО ОЗБРОЄННЯ
М.С. Мошковський¹, А.О. Гаврилюк¹, О.В. Князьський¹
О.В. Лінючева², М.Ф. Бик²**

¹Центральний науково-дослідний інститут озброєння та військової техніки
Збройних Сил України, Київ, Україна
cndi_ovt@mil.gov.ua,

²Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», Київ, Україна
mail@kpi.ua

Одним із важливих напрямів підвищення ефективності прийняття рішень в загальній системі державного управління у сфері організації активної протидії військовій агресії Російської Федерації на території України є створення інформаційно-аналітичної системи (бази) щодо функціонування російських зразків озброєння, використовуючи системний підхід. В якості приклада, здійснено аналіз фактичного улаштування і конструктивних особливостей хімічних теплових джерел струму, що застосовуються для живлення оперативно – тактичних ракет.

Для більшості сучасних засобів від артилерійських до ракетних систем різного класу потрібні автономні резервні джерела електроенергії для живлення бортових електронних засобів наведення, неконтактних підрильників, рульових машин та інших споживачів, які забезпечують їх технічні та тактичні характеристики. До таких джерел струму пред'являються досить жорсткі вимоги.

Вони повинні витримувати значні механічні дії: ударні, вібраційні, теплові та лінійні навантаження; зберігатися та працювати у різних кліматичних умовах з температурами від мінус 60°C до плюс 60°C; зберігатися протягом тривалого часу (понад 20 років) без втрати електричних характеристик і навіть не вимагати протягом цих термінів будь-яких складних регламентних робіт. Важливою технічною вимогою до джерел струму є їх мініатюризація, обмеження по масово-габаритним характеристикам, тобто вони повинні мати досить високу питому енергію та потужність.

Найбільш повно таким вимогам відповідають теплові батареї на електролітах - розплавах, в яких в незадіяному стані сольовий багатокомпонентний електроліт, перебуваючи в твердій фазі, має практично повну відсутність провідності, що забезпечує тривалі терміни зберігання у будь-яких кліматичних умовах. Іонна провідність, з'являється в результаті **активації**, тобто теплового впливу нагріванням до розплавлення електроліту, що знаходиться в твердому кристалічному стані у контакті з електродами (анодом і катодом) [1-4].

Теплові хімічні джерела струму є високотемпературними резервними джерелами струму одноразової дії працюючими в режимі очікування і призначеними для автоматичного живлення бортової апаратури ракет, приладів і пристроїв (містки накаливання, піроенергодатчики, мікродвигуни, реле, виконавчі механізми і т.д.), що використовуються у військовій техніці, в системах автоматики і об'єктах різного призначення (в тому числі для включення систем відслідковування, сигналізації, оповіщення, блокування і т.п.) [5,6].

Важливим є визначення типу, фактичного улаштування, конструктивних особливостей, використаних матеріалів для теплових джерел струму, що застосовуються в оперативно-тактичних ракетах виробництва російської федерації, якими здійснювався широкомасштабний обстріл території нашої

держави і надання рекомендацій щодо організації можливих санкційних заходів протидії.

Слід зауважити, що для однозначного розуміння і трактування понять в цій царині існує ряд термінологічних нормативних документів щодо стандартизації і уніфікації складових таких джерел струму [7,8]. Історично існує велика кількість електрохімічних систем як хімічних джерел струму [1,4,5].

Всі зазначені реакції супроводжуються виробленням електроенергії. Величина такої енергії залежить від: об'єму і маси використовуваних хімічних речовин, природи матеріалів для виготовлення електродів, типу електролітів, концентрації іонів, конструктивного оформлення.

Серед хімічних джерел струму окремо можна виділити **теплові резервні хімічні джерела струму**, що знайшли широке застосування у військовій і спеціальній техніці. Резервне хімічне джерело струму - це хімічне джерело струму, призначене для зберігання в неактивованому стані, конструкція якого включає пристрій для активації.

В загальному вигляді – **теплове резервне хімічне джерело струму** з іонною провідністю, це пристрій який приводиться в дію нагріванням до розплавлення електроліту, що знаходиться в твердому кристалічному стані у контакті з електродами (анодом і катодом). В режимі очікування батарея живлення може зберігати працездатність **17-20** років.

Як правило, в першому схематичному наближенні, основним елементом блоку живлення є **електробатарея типової побудови**, яка складається із герметичного металевго корпуса з внутрішньою теплоізоляцією, пакета дискових електрохімічних елементів, піротехнічних таблеток – нагрівачів, твердого сольового електроліту і електрозапалювача [2].

В **пакет хімічних елементів** входять електрохімічні елементи між якими розміщені **піронагрівачі** у вигляді кільцевих дисків. У верхній частині встановлено **електрозапалювач**. Корпус закритий кришкою на якій розміщуються виводи електрохімічних елементів і електрозапалювача.

Принцип дії електробатареї засновано на роботі електрохімічної системи, в якій активною речовиною позитивного електрода являється, наприклад, сульфат свинцю, а активною речовиною негативного електрода – металевий кальцій.

Електроліт – твердо сольовий, складається із солей хлористого калія і хлористого літія.

При отриманні команди **ПУСК** імпульс струму подається на електрозапалювач, який утворює промінь полум'я. Цей промінь направляється на піронагрівачі, які спалахують і виділяють тепло екзотермічної реакції, в результаті чого електроліт переходить з твердого в розплавлений стан. З'являється іонна провідність, починається хімічний процес, і електробатарея виходить на режим (через 1,1 с), виробляючи напругу постійного струму 27 В.

Такого типу зразки теплових батарей були вилучені із залишків ракети 9М549 РСЗВ 9К515 «Торнадо-С», а також 9М723 ракетного комплексу 9К720 «Искандер», здійснено їх фрагментацію і детальне вивчення конструктивних особливостей, проведено хіміко - аналітичний аналіз використаних матеріалів в хімічних джерелах струму.

Подібна технічна інформація раніше, до початку військової агресії з боку РФ, носила повністю закритий характер і була малодоступна. В теперішній час кількість залишків зразків ракет і керованих боєприпасів різних типів, знайдених

на нашій території, сягає сотень одиниць. Вони знаходяться в різному технічному вигляді, як після бойового застосування, так і ті, що не спрацювали. Фрагменти хімічних джерел струму наразі стало можливим експериментально дослідити, вивчити і системно класифікувати.

На рис.1 наведено зовнішній вигляд блоку теплових батарей 9Б287 в складі виробу реактивного снаряду «Торнадо –С».

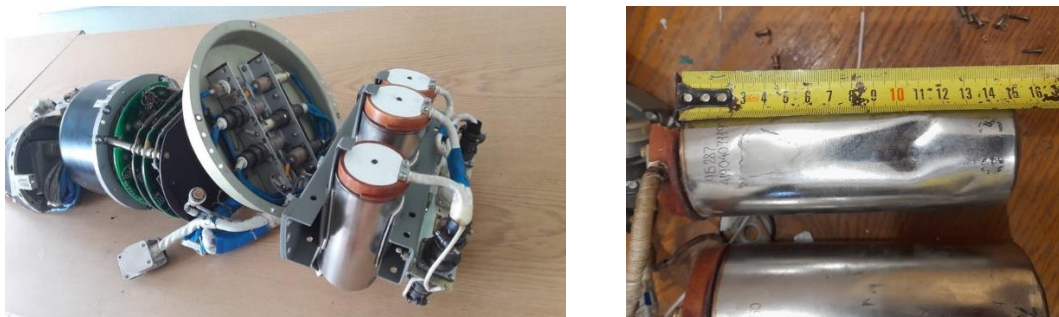


Рис. 1 Зовнішній вигляд блоку теплових батарей 9Б287

Всередині корпусу, після його розкриття, виявлена серцевина циліндричної форми в порошкоподібній речовині зелено блакитного кольору з різким хімічним запахом сірководню (характерним для сульфідних сполук).



Рис. 2 Блок набірних дискових електрохімічних елементів виробу 9Б287

Стовпчик блоку містить по 17 електрохімічних елементів аноду та катоду в двох серединних секціях. Торцева секція містить шари-прокладки з волокнистих (вірогідно азбестових) та шлакоподібних матеріалів. З прорізів текстолітової прокладки з внутрішнього боку виходять кінцівки двох дротів (залишки вольфрамових мостиків- запалювачів).

Серцевина обмотана стрічкою склотканини сріблястого кольору та являє стовпчик блоку набірних дискових електрохімічних елементів жорстко фіксований до торця вздовж вертикальної вісі стяжною металевою стрічкою та електричне з'єднані з відповідними зовнішніми контактами. Стрічки та блок електрохімічних елементів електричне ізолювані слюдяними стрічками (Рис 2).

Аналогічні, але в іншому конструктивному оформленні, були виявлені теплові батареї в фрагментах зразка виробу 9М723 оперативно - тактичного комплексу 9К720 «Искандер», що багаторазово застосовувався країною - агресором російською федерацією по об'єктам інфраструктури і жилим об'єктам на території України.

Теплові батареї 9Б283 в даному виробі застосовуються у вигляді двох самостійних блоків, що конструктивно- об'єднують по 6 теплових батарей традиційної циліндричної форми (рис. 3).



Рис. 3 Блоки теплових батарей 9Б283 у кількості 2 од

Блоки теплових батарей 9Б283 у кількості 2 од. розташовані в апаратурно-хвостовому відсіку виробу 9М723 та призначені для забезпечення електричною енергією бортової апаратури і рульових машин виробу 9М723 оперативно – тактичного ракетного комплексу 9К720 «Искандер» [8].

Розбирання виробу виконувалось методами відрізання кришки від стакану абразивним кругом та подальшою механічною фрагментацією їх вмісту (рис. 4). З корпусу після розкриття висипалась порошкоподібна речовина, відчувався різкий хімічний запах сірководню.



Рис. 4 Батарея 9Б283 після розкриття корпусу

Внутрішня поверхня стакану вимощена шаровим волоконним матеріалом зеленого кольору товщ. 5 мм. Волоконний матеріал легко поділяється на фрагменти. Товщина стінки стакану становить 1,5 мм, кришки – 4 - 8 мм (рис. 5).

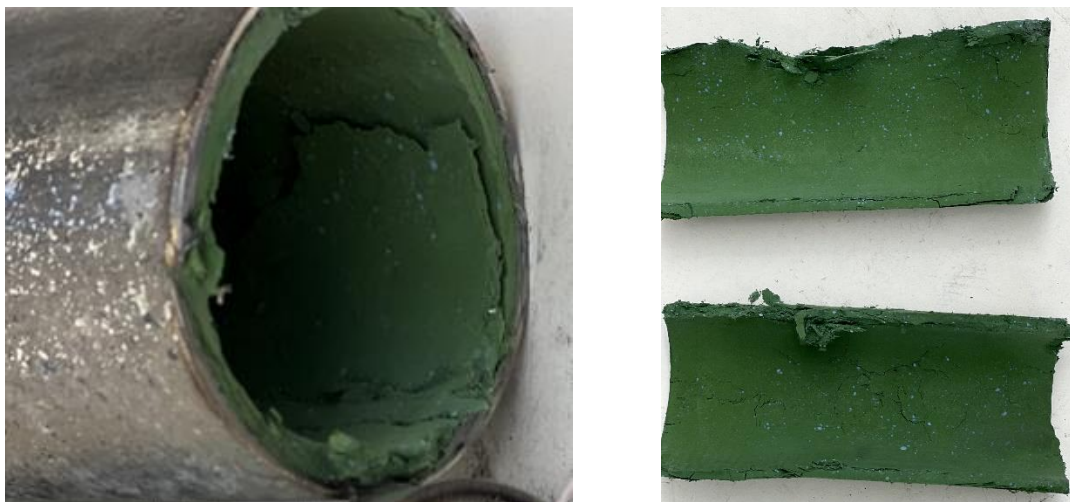


Рис. 5 Внутрішня поверхня стакану та фрагмент теплоізоляційного волоконного матеріалу

Всередині корпусу після розкриття знаходиться серцевина циліндричної форми, що обмотана пергаментом сірого кольору. Під пергаментом – металева смужка на половину довжини серцевини та зелена тканинна оболонка, що стягнута чотирма сірими стрічками. Нижній торець серцевини закритий металевим диском (рис. 6).

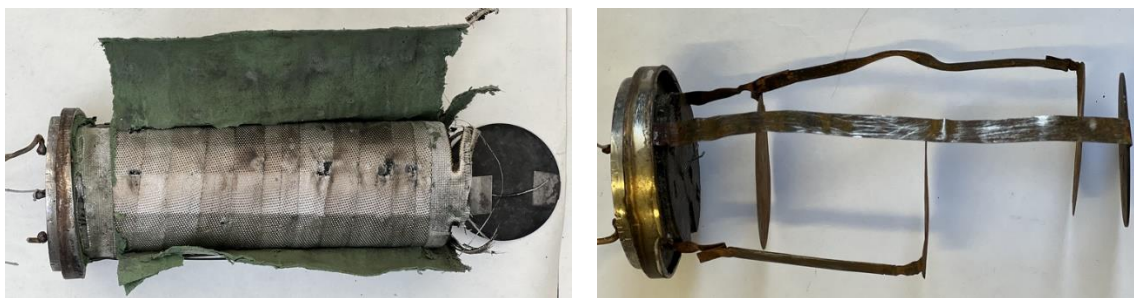


Рис. 6 Серцевина батареї 9B283 після розкриття корпусу

Серцевина під зеленою тканинною оболонкою обмотана стрічкою склотканини сріблястого кольору та являє стовпчик дисків діам. 50 мм з різних матеріалів: волокно, метал, текстоліт, шлакоподібні (рис. 6).

Блок дисків стягнутий до кришки вздовж вісі корпусу двома діаметральними металевими стрічками та диском. Також від кришки вздовж блока дисків з діаметрально протилежних сторін розташовані металеві стрічки з контактними дисками діам. $50 \times 0,2$ мм, що утворюють батарею та електричне з'єднані з зовнішніми контактами 1, 3. Металеві стрічки та диски електричне ізолювані слюдяними стрічками.

Після вилучення вмісту серцевини встановлено, що стовпчик дисків батареї складається з 4-х секцій: контактна довжиною 25 мм (ближча до кришки корпусу), донна довжиною 10 мм та дві центральних довжиною 55 мм кожна.

Центральні дві секції батареї містять по 17 шлакомісних дисків діам. $50 \times 3-4$ мм (рис.7). Контактна секція містить шари текстолітових, шлакоподібних та волокнистих матеріалів. В текстолітовому диску виконана електрична розводка дротів діам. 0,6 мм. Також з двох заглиблених кутових ущелин текстолітового диску виходять кінцівки дротів діам. 0,6 мм, до яких приєднаний фрагмент

металевої смужки $0,1 \times 2,5 \times 7$ мм (рис. 22). Фрагмент електричне з'єднаний з контактом 2.



Рис.7 Шлакомісні електродні маси нанесені на диски електрохімічної системи

Електрична схема з'єднання 6 теплових батарей 9Б283 в один блок живлення напругою здійснена послідовно – паралельно і видає напругу 27 В. Максимальний струм такої батареї становить 85-170 А протягом 45-90 с.

Враховуючи різноманітність і технологічну складність в будові хімічних джерел струму, що використовуються в ракетно-артилерійському озброєнні країни агресора рф та з метою більш точного визначення матеріалів і застосованих електрохімічних систем зразки теплових батарей були передані до профільних наукових установ для відповідних хіміко-аналітичних досліджень.

Елементний склад внутрішніх частин батарей визначали методом рентгенофлуорисцентного аналізу (РФА) на приладі Expert 3L.

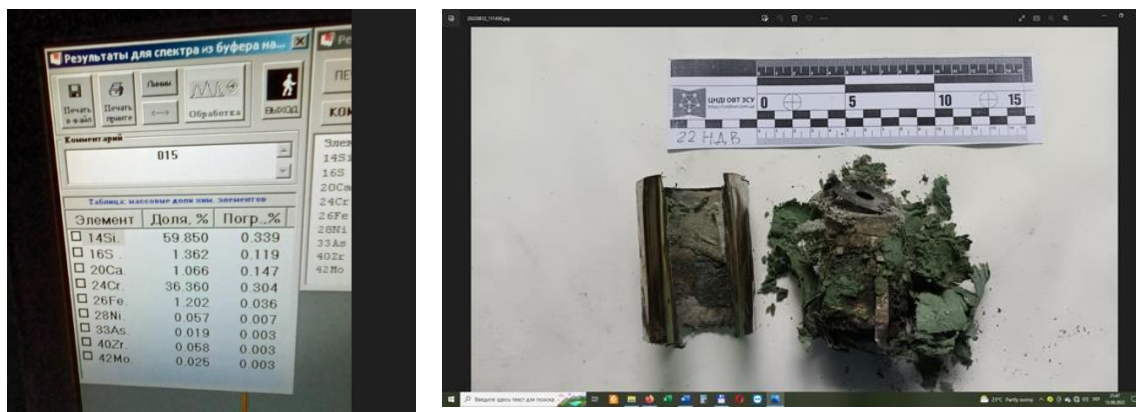


Рис. .8 Елементний склад внутрішньої зеленої обмазки корпусу (високий вміст Cr_2O_3)

Виявлено високий вміст кремнію (59,85 % ваг.) та хрому (36,3 % ваг.), останній обумовлює зелене забарвлення теплоізоляційної обмазки.

Элемент	Доля. %	Погр. %
<input type="checkbox"/> 12Mg	13.479	0.760
<input type="checkbox"/> 14Si	11.517	0.207
<input type="checkbox"/> 17Cl	41.933	0.418
<input type="checkbox"/> 19K	20.842	0.209
<input type="checkbox"/> 22Ti	0.698	0.088
<input type="checkbox"/> 25Mn	0.122	0.019
<input type="checkbox"/> 26Fe	5.609	0.080
<input type="checkbox"/> 28Ni	0.164	0.009
<input type="checkbox"/> 42Mo	5.636	0.057

Рис. 9 Елементний склад електролітної складової теплової батареї 9Б283
 Значний вміст калію (20,8% ваг.) і хлору (41,9% ваг.) свідчить про використання хлоридного розплаву $KCl - LiCl$ у якості електроліту (Рис.9).

Виявлено значний вміст кремнію (36,5% ваг.), що свідчить про вміст кремнію в одній із електродних мас.

Значний вміст сірки (17,9% ваг.) і заліза (45,2% ваг.) в електродній масі свідчить про те, що до складу електродної маси входить сульфід заліза (FeS_2). (Рис.10)

Элемент	Доля. %	Погр. %
<input type="checkbox"/> 14Si	1.216	0.114
<input type="checkbox"/> 16S	17.894	0.373
<input type="checkbox"/> 17Cl	22.823	0.236
<input type="checkbox"/> 19K	7.308	0.064
<input type="checkbox"/> 26Fe	45.222	0.268
<input type="checkbox"/> 42Mo	5.538	0.043

Рис. 10 Елементний склад електродної маси внутрішньої частини.

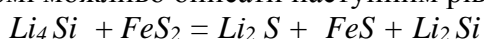
Результати проведених хіміко аналітичних досліджень свідчать про те, що електродні маси батареї вірогідно складаються із сульфиду заліза (FeS_2) та силіциду літію $Li(Si)$, електролітом слугує евтектичний сплав хлоридів калію і літію ($KCl-LiCl$).

Формалізація електрохімічної окисно-відновлювальної реакції за результатами дослідження технологічних рішень побудови батареї 9Б287 та 9Б283, хіміко-аналітичних досліджень проведених в науковій профільній установі, аналізу літератури та ознаками використаних матеріалів свідчить про таке [2,6,11-13].

Для виготовлення анода використовується літійвмісний матеріал, катода - дисульфід заліза - пірит (FeS_2), а в якості електроліту - розплави сумішей солей літію. За таких умов маємо електрохімічну систему: $\text{Li}_4\text{Si} / \text{LiCl}, \text{KCl}, \text{LiF} / \text{FeS}_2$.

В якості анодного матеріалу (негативного) використовується завальцьована в сталевий корпус (диск) пластина інтерметаліда Li_4Si . Вона виготовляється методом термічної взаємодії (спікання) літію з кремнієм під тиском пресу в 100 т. Інтерметалід має температуру плавлення 632°C , що дозволяє створювати електрохімічні елементи, в яких в електродному процесі приймає участь тільки літій, при цьому електрод залишається в твердому стані. Відсутність рідкої фази підвищує стійкість електрохімічного елемента до характерних механічних впливів при польоті ракети.

Хімічну реакцію, що відбувається при розряді такого елемента в спрощеній формі можливо описати наступним рівнянням,



В обох електродних реакціях приймають участь іони літію, які утворюються на аноді і в еквівалентній кількості витрачаються на катоді. **Тому солі літію є обов'язковим компонентом електроліту.**

Профільними підприємствами організаціями-розробниками і виробниками теплових хімічних джерел струму для озброєння і військової техніки в РФ є:

АО «Квант», м. Москва; АО «Енергія», м. Елець; «Научно-исследовательский институт химических источников тока», м. Саратов; АТ НВО «Сплав», м. Тула; АО «Центральний науково-дослідний інститут автоматики і гідравліки», «ЦНДІАГ», м. Москва.

Важливо також розглянути **основні принципи застосування теплових батарей для електричного керування рулями ракетного озброєння.**

Зовнішній вигляд блоку рульових машин з електричним керуванням бортової системи управління виробу 9М549 «Торнадо-С» наведено на рис. 11.

В склад блоку входить 4 рульові машини. Кожна рульова машина складається із малогабаритного електродвигуна, редуктора і потенціометра зворотного зв'язку і керує аеродинамічними рулями, закріпленому на валу редуктора.



а)

б)

Рис. 11(а) Блок приводів регулювання положення рулів (рульові машини) бортової системи управління виробу 9М549 «Торнадо-С».

Рис. 11(б) Малогабаритний електродвигун постійного струму 27 В регулювання положення рулів (рульові машини) бортової системи управління виробу 9М549 «Торнадо-С».

Рулі єть керуючими органами ракети. Виконавчим елементом приводів рулів являються електродвигуни постійного струму (рис. 11 а,б). Мотор має високий крутний момент, з реверсом, на шарикопідшипниках.

Подібні мікродвигуни мають високу якість виготовлення, не бояться конденсату, працюють в жорстких умовах, допускають 50 років зберігання. Застосовуються у військовій техніці, в авіації, в торпедах, артилерійських системах і ракетах різного типу. Застосовуються також у «слідкуючих системах» в якості приводів [8].

При надходженні сигналу з командного блоку якір електродвигуна починає обертатися. Частота і напрямок його обертання залежать від полярності і величини керуючих сигналів. Обертання якоря, через редуктор передається на рулі, змушуючи їх повертатися в потрібному напрямку і з необхідною швидкістю.

Одночасно з поворотом рулів переміщується движок потенціометра ПТ 1-4 зворотного зв'язку, з якого знімається напруга зворотного зв'язку і подається в підсилювач сигналів розузгодження. Це дозволяє рулям ракети відпрацювати всю величину керуючого сигналу і звести його до нуля (Рис.12).



Рис. 12 Потенціометр відслідковування положення рулів рульових машин виробу 9М549 «Торнадо-С».

Резистори ПТ призначені для роботи в ланцюгах постійного струму точних обчислювальних пристроїв і потенціометричних слідкуючих системах в якості датчиків кутового переміщення, поділювачів напруги і функціональних перетворювачів [8].

Принцип роботи пристрою заключається в тому, що оперуя регульованою центральною точкою можна впливати на напругу між нею і одним із виводів. Такі потенціометри використовуються як датчики зворотного зв'язку в системах управління авіаційних, ракетно-космічних, корабельних рульових приводах.

Розробник і виробник – ОАО «НИИ «Гириконд», одне із провідних підприємств в Росії по розробці і виробництву конденсаторів, резисторів і матеріалів до них. (Государственный институт резисторов и конденсаторов «Гириконд»). Входить в корпорацію «Ростех» м. Санкт- Петербург.

На закінчення слід зауважити, що створення **такої бази даних щодо будови, конструктивних особливостей, використаних комплектуючих та застосування** численних зразків шляхом аналізу залишків фрагментів ракетно-

артилерійського озброєння виробництва РФ можливе тільки при застосуванні **системного підходу**.

Класифікацію залишків фрагментів та аналіз основних складових системи функціонування конкретних зразків ракетно-артилерійського озброєння, параметрів та показників необхідно здійснювати використовуючи принцип **декомпозиції** вихідного завдання на послідовність більше простих з наступним агрегуванням результатів рішення окремих завдань у підсумкове рішення. Аналогічно здійснюється синтез (агрегування) отриманих результатів [14,15].

Технологія виробництва хімічних джерел струму складна, потребує ручних операцій, коштовного обладнання та дефіцитних матеріалів і стратегічної сировини, зокрема літію. Уніфікація електрохімічних елементів, використання гіроскопічних та агресивних речовин також призводить до подорожчання виробів.

В теперішній час НПП «Квант» сумісно з корпорацією «Роскосмос» нарощує обсяги НД та ДКР зі створення новітніх хімічних джерел струму. Зокрема вимоги до таких джерел характеризуються:

- використанням нових технологій та матеріалів;
- підвищеними питомими характеристиками не менше ніж на 30%;
- підвищеною стійкістю до механічних навантажень;
- зменшеними масою та габаритами.

Тому санкційні обмеження країн- партнерів доступу російської федерації до критичне важливих матеріалів, в тому числі літію, є суттєвим військово-економічним важелем призупинення розвитку, зменшення виробництва хімічних джерел струму та відповідної комплектації ракетних і авіаційних озброєнь.

Список літературних джерел

1. Кукоз Ф.И. Тепловые химические источники тока /Ф.И.Кукоз, В.В.Труш, В.И.Кондратенков. Ростов на Дону: Издательство Ростов.ун-та, 1989. 216 с.
2. Гришин С.В., Мамонтова Ю.Е., Каверин О.А., Стекольников Ю.А. Конструкция резервного теплового источника тока // Вестник ТГТУ. 2011. Том 17. № 2. С. 575-583.
3. Шембель О.М., Білогуров В.А. Основні характеристики сучасних хімічних джерел струму різних електрохімічних систем //Сучасна спеціальна техніка. Наук. прикл. журнал. 2009. №2 (17). С. 66.
4. Богоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока, М., Энергоиздат. 1981. С.304-310.
5. Варыпаев В.Н. Химические источники тока: Учеб. пособие для хим.-техн. спец. Вузов / В.Н. Варыпаев, М.А. Дасоян, В.А. Никольский; под ред.В.Н. Варыпаева. – М.: Высш. шк. 1990,-240 с.
6. Бик М.В., Фроленкова С.В., Букет О.І., Васильев Г.С. Технічна електрохімія. Частина 2. Хімічні джерела струму; КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018.-321с.
7. Коровин Н.В. Скундин А.М. Химические источники тока. Справочник, М.:МЭИ, 2003, 198 с.
8. Апаратура бортовой системы управления ОТРК «Искандер». Источник: <http://nevskii-bastion.ru/>.
9. ГОСТ 15596-82. Источники тока химические. Термины и определения.

10. ГОСТ Р 58593-2019. Источники тока химические. Термины и определения. Дата введения 2020-05-01.
11. Патент на винахід. Тепловая электрохимическая батарея Y02E60/12 № RU2091918C1.
12. Патент на винахід. Тепловой химический источник тока H01M6/20 (H01M6/36) № RU2408113.
13. Патент на винахід. Расплавляемый электролит для химического источника тока (H01M6/36) № RU2566362.
14. Чепков И.Б., Лапицкий С.В. и др. Система полигонных испытаний вооружения и военной техники: методологические основы. / Основы военно-технических исследований. Теория и приложения: монография. Т.10/. -К. 2016. 478 с.
15. Згуровський М.З., Панкратова Н.Д. Системний аналіз, проблеми, методологія, застосування, Видавництво «Наукова думка» НАН України,-:Київ. 2011. 750 с.

АКТУАЛЬНІСТЬ АЕРОЗОЛЬНОГО МАСКУВАННЯ В УМОВАХ СУЧАСНИХ БОЙОВИХ ДІЙ

Е.С. Остапчук, А.Н. Абрамсон, А.І. Заплішна

Центральний науково-дослідний інститут
озброєння та військової техніки Збройних Сил України, Київ, Україна
cndi_ovt@mil.gov.ua

В сучасних умовах зниження помітності військ і об'єктів є одним із основних завдань Збройних сил України. Дана задача є загальною, однак для кожного виду бойового і оперативного забезпечення вона характеризується своїм змістом, який обумовлюється тими силами і засобами, що залучаються до його виконання. Аерозольне маскування в теперішніх умовах набуває особливу актуальність і це насамперед, буде стосуватися тих локальних війн та збройних конфліктів, де зростає роль повітряно-космічної розвідки і високоточної зброї.

Намагання досягнути воєнної переваги в сучасному світі воєнно-політичній керівництва економічно розвинених держав пов'язують з необхідністю широкого та якісно технічного переоснащення своїх збройних сил. Основна його мета - створення та масове впровадження у війська систем зброї та військової техніки, які були б здатні вести ефективну боротьбу як з сучасним, так і з перспективним озброєнням противника. Одним з напрямків практичного здійснення цих задумів спеціалісти економічно розвинених держав вважають реалізацію в перспективі зброї з вимоги, яка висувається в концепції "постріл - ураження": досягнення такої сукупності бойового заряду та точності його доставки на максимальну дальність, яка б забезпечила ураження конкретно призначеної цілі першим пострілом з імовірністю не менш 0,5. Тактична та оперативно-тактична зброя, яка відповідає цій вимозі, отримала назву високоточної зброї (ВТЗ), яка належить до найбільш ефективних засобів ураження з можливостями вибірково знищувати наземні цілі [1].

З метою протидії технічним засобам розвідки і наведення ВТЗ противника застосовуються маскуючі аерозолі та інші аерозоледисперсні системи. За своїми фізико-хімічними властивостями вони належать до дисперсних систем, у яких дисперсним середовищем є атмосферне повітря, а дисперсною фазою – зважені в цьому середовищі дрібні частки твердої або рідкої речовини [2].

Завдяки взаємодії електромагнітного випромінювання з речовинами дисперсної фази дисперсних систем здійснюється ослаблення інформаційних факторів, які характерні військам (об'єктам), переданих в електромагнітному полі приймачам (датчикам) засобів розвідки й наведення зброї досягається мета аерозольної протидії. До інформаційних факторів відносять випромінюючі властивості об'єктів, які визначають їх візуальну, теплову й радіолокаційну помітність в електромагнітному полі.

Сумарне випромінювання об'єктів може включати випромінювання зовнішніх джерел (сонця, неба, хмар, земної поверхні, прожекторів, лазерів, радарів) і власне (теплове) випромінювання об'єкта. Розходження у випромінюючих властивостях об'єктів і фону є основою візуального та інструментального виявлення демаскуючих ознак цілей засобами розвідки та наведення зброї. Дальність дії засобів розвідки і наведення зброї залежить від робочих діапазонів електромагнітних хвиль, пропускання (прозорості) атмосфери, дальності і інтенсивності випромінювання об'єктів.

В таблиці 1 наведені дані щодо дальності дії деяких засобів розвідки залежно від їх робочого діапазону (довжини хвиль) для умов нормальної освітленості метеорологічної дальності видимості в атмосфері 50 км при спостереженні об'єкта з кутовими розмірами не менше 0,25 градусів.

Таблиця 1 Дальність дії деяких засобів розвідки

Найменування приладу розвідки	Довжини хвиль, мкм	Дальність виявлення, км
Органи зору людини	0,4-0,75	6-10
Оптичний далекомір	0,4-0,75	0,4-0,75
Твердотільний лазер (на алюмінієво-ітриєвому гранаті з неодимом)	1,06	10-30
Газовий лазер (на вуглекислому газі)	10,6	10-40
Теплопеленгатор	3-5	5-9
Тепловізор	8-14	1,5-3
РЛС наземної розвідки	0,3-3 см	до 15
РЛС бічного огляду	0,8-3 см	до 50
РЛС бічного огляду із синтезованої апертурою	3 см	15-100

Війська і об'єкти залежно від оперативної побудови та їх випромінюючих властивостей характеризуються неоднаковим ступенем помітності для засобів розвідки, які працюють в різних діапазонах спектра електромагнітних хвиль (табл.2). Під оптичною помітністю військ і об'єктів розуміються їх випромінюючі властивості (демаскуючі ознаки), які дозволяють розкривати їх засобами розвідки і наводити на них зброю в оптичному діапазоні електромагнітних хвиль. В оптичному діапазоні засоби розвідки та наведення зброї широко використовують «вікна» прозорості атмосфери: в видимому (світловому) діапазоні - на довжинах хвиль від 0,4 до 0,75 мкм; в інфрачервоному діапазоні - в ближньої й середньої областях («вікна» на ділянках 0,75-1,5, 3-5 і 8-14 мкм).

Основними показниками оптичної помітності об'єктів (цілей) є: у видимій і ближній інфрачервоних областях – відносний яскравий контраст об'єкта з фоном на визначених довжинах хвиль і ракурс спостереження; в середній інфрачервоній області - сила власного теплового випромінювання об'єкту на визначених довжинах хвиль і еквівалентний контраст об'єкту з фоном (різниця середніх радіаційних температур об'єкта і фону).

Основними показниками радіолокаційної помітності об'єктів (цілей) є середня ефективна поверхня розсіювання (ЕПР) і її дисперсія, а також фоновий контраст. Відповідно даних табл. 2, найбільшою помітністю в оптичному (видимому, інфрачервоному) і радіолокаційному діапазонах відрізняються об'єкти військової техніки, найбільше наближені до лінії бойового зіткнення, а також великі об'єкти (наприклад, мости). Практично усі об'єкти мають високу радіолокаційну помітність.

Для зниження помітності об'єктів використовуються маскуючі аерозолі та інші аеродисперсні системи, які створюються конденсаційними і

диспергаційними методами. Унаслідок електромагнітної неоднорідності аеродисперсної системи і в результаті взаємодії випромінювання із частками речовини дисперсної фази, потік власного і відбитого від об'єктів випромінювання при проходженні через аеродисперсну систему послаблюється за рахунок поглинання й розсіювання енергії випромінювання. Ефект ослаблення з метою аерозольної протидії вважається достатнім при ослабленні світла від об'єктів в 80 разів, а радіолокаційного сигналу - на 17-20 дБ.

Таблиця 2 Ступінь помітності військ і об'єктів в різних діапазонах спектра електромагнітних хвиль

Найменування військ і об'єктів	Діапазони (довжини хвиль, мкм)			
	Видимий (0,4-0,75)	Ближній ІЧ (0,75-1,5)	Середній ІЧ (3-5, 8-14)	Радіолокаційний (мм, см)
Бронетанкова техніка	В	В	В	В
Частини ракетних військ і артилерії	С	В	С	В
Позиції тактичних ракет і зенітно-ракетних комплексів	Н	Н	С	С
Аеродроми	С	Н	С	В
командні пункти з'єднань	С	Н	В	В
Наплавні мости	В	В	Н	В
Військові склади	Н	Н	С	В

Примітка. В - висока, С - середня, Н - низька ступінь помітності, що відповідає ймовірностям виявлення більш 0,8; 0,4-0,8 і менше 0,4.

Маскуючі аерозолі головним чином призначаються для аерозольної протидії у видимій і ближній інфрачервоній області і, в меншій ступені, в середній інфрачервоній області оптичного діапазону спектра електромагнітних хвиль. В основі маскувальної дії лежать оптичні властивості аерозолів, як дисперсних систем, здатних викликати ефективно поглинання або розсіювання електромагнітного випромінювання в діапазонах видимої (світлової) і ближньої інфрачервоної областях спектра [2].

Аеродисперсні системи створюються при згоранні (дробленні, здрібнюванні, розпиленні) вихідних речовин вибухом, надлишковим тиском, ежекцією і подібними способами. Аеродисперсні системи складаються із зважених в повітрі і порівняно швидко осідаючих у ньому великих часток (волокон, пластівців, пелюстків і т.п.), які звичайно переводяться в повітряне середовище шляхом диспергування зі спорядження боеприпасів при вибуху або ежектуванням швидкісним повітряним потоком. Деякі властивості аеродисперсних систем з вуглецево-волокнистих матеріалів (ВВМ) приведені в табл.3.

Частина простору хмари, яка забезпечує необхідне зниження радіолокаційній і тепловій помітності військ і об'єктів з метою створення перешкод засобам розвідки і наведення зброї противника, залежно від природи та властивостей

часток називається аерозольно-дипольною завісою, або хмарою пасивних перешкод, або хибною аерозольно-тепловою ціллю.

В сухопутних військах найбільше ефективним видом високоточної зброї є розвідувально-ударні і розвідувально-вогневі комплекси, які завдяки об'єднанню різнорідних технічних засобів розвідки і високоточних засобів ураження в єдину автоматизовану систему управління військами, розвідкою та зброєю дозволяють вирішувати завдання вогневого ураження противника в реальному масштабі часу. Під час організації та здійснення аерозольної протидії технічним засобам розвідки та наведення ВТЗ противника необхідно в повній мірі враховувати їх сильні та слабкі сторони [3].

Таблиця 3 Деякі властивості аеродисперсних систем з вуглецево-волокнистих матеріалів

Відношення довжини до діаметру	Діаметр ВВМ, мм	Кількість часток в розрахунковому об'ємі	Послаблення сигналу РЛС, дБ	Частота, ГГц	Довжина хвилі, см
1000	0,1	125000	-11	2-150	0,2-15
1000	0,2	62500	-11	2-75	0,4-15
1000	0,3	41667	-11	2-50	0,6-15
1000	0,4	31250	-11	2-38	0,8-15

Примітка. Маса вуглецево-волокнистих матеріалів в розрахунковому об'ємі - 6,25 кг; розрахунковий об'єм - 50 x 50 x 50 м.

До основних переваг високоточної зброї можна віднести такі:

глибока розвідка цілей на всій глибині зон потенційної загрози і відповідальності військових і оперативних ланок, обробка даних розвідки й прийняття рішень на ураження цілей в автоматизованому режимі і практично в реальному масштабі часу;

збільшена в 1,5-2 рази дальність ураження і в 2,5 рази швидкість доставки вражаючих елементів до цілі;

можливість застосування в будь яку погоду і в будь якій час доби;

підвищена перешкодозахищеність;

збільшене число уражаємих групових цілей в одній атаці;

ураження самонавідними вражаючими елементами (суббоеприпасами) декількох одиночних цілей одним керованим засобом ураження з касетною бойовою частиною.

Точність розвідки та ймовірність ураження зростають при використанні в оптичному діапазоні лазерних засобів. В військових системах розвідки та наведення зброї найбільше поширення дістали твердотельні лазери з робочою довжиною хвилі 1,06 мкм. Це обумовлено їх, компактністю, неможливістю візуального виявлення променю і його вузькою спрямованістю.

В цілому, комплексне використання оптичного та радіолокаційного діапазонів засобами розвідки та наведення зброї забезпечує:

вірогідність розвідки об'єктів у короткі строки і високу ймовірність поразки цілей (от 0,6 до 0,9);

швидкодію розвідки та ураження цілей практично в реальному масштабі часу;

велику дальність і одночасність поразки групових і одиночних цілей на всю глибину бою (операції);

малу залежність від пори року, часу доби, погоди, умов обмеженої видимості та радіоперешкод через широкий робочий спектральний діапазон.

При впливі на слабкі сторони високоточної зброї противника, ефективний захист від цього виду зброї є цілком здійсненою задачею, хоча і значно більш складною порівняно із захистом від інших видів звичайної зброї. Успішному захисту від високоточної зброї сприяє максимальний вплив на уразливі елементи систем розвідки та ураження, для ефективного функціонування яких, необхідний стійкий енергетичний контакт з об'єктами розвідки й цілями, що уражаються. Під час аерозольної протидії відбувається зрив нормального функціонування оптико- і радіоелектронних систем шляхом створення умов, що зменшують інформацію про об'єкти в електромагнітному полі і сприятливих зриву наведення високоточної зброї на ціль. Одним з способів зменшення інформації про об'єкт, що маскується аерозолями, є ослаблення його випромінюючих властивостей, яке досягається погіршенням умов розповсюдження електромагнітної енергії між об'єктом і приймачем (датчиком) засобів розвідки та наведення зброї [4].

Зрив наведення уражаючих елементів високоточної зброї на ціль відбувається при зсуві точки цілевказівки та наведення боєприпасів. Зсув оснований на використанні додаткових джерел випромінювання або різного роду перевідбивачів. Аерозольні завіси здатні відбивати лазерний промінь і можуть застосовуватися як перевідбивач лазерного випромінювання. Внаслідок відбиття лазерного променя від аерозольної хмари енергетичний контакт між лазерною системою та ціллю переривається, а лазерний далекомір приймає відбитий від хмари промінь і висвітлює відстань до нього, а не до цілі. Розсіювальні і поглинаючі властивості аерозолів використовуються також для створення перешкод телевізійним системам наведення. Аерозольні завіси, контраст яких значно переважає контраст об'єктів, забезпечують перенацілювання телевізійних головок самонаведення з менш контрастних об'єктів на більш контрастні аерозолі. При використанні вуглецево-волокнистих та інших радіопоглинаючих матеріалів як дисперсну фазу, аерозоледисперсні системи застосовуються як хмари пасивних перешкод для захисту від високоточної зброї з радіолокаційними системами наведення.

Висновок. Застосування маскуючих аерозолів та інших аерозоледисперсних систем дозволяє ефективно протидіяти технічним засобам розвідки і наведення високоточної зброї і обґрунтовують актуальність організації та здійснення аерозольного маскування при веденні сучасних бойових дій.

Список літературних джерел

1. Основи забезпечення радіаційного, хімічного та біологічного захисту військ у бою та операціях. Київ: видання Академії Збройних Сил України, 1997. 168 с.
2. Аерозольна протидія технічним засобами розвідки високоточної зброї противника в бою та операціях. Київ: видання Національної академії оборони України, 2002. 95 с.
3. Захист військ від зброї масового ураження у загальновійськовому бою та армійських операціях, частина 2. Москва: видання Воєніздат, 1984. 186 с.
4. Застосування аерозолів в бою та операції, Москва: видання Генерального штабу ракетних військ, 1988. 156 с.

СЕКЦІЯ 2

Загальна хімічна технологія, екологія
та проблеми утилізації

SECTION 2

General chemical technology, ecology
and recycling problems

REVIEW OF METHODS FOR TESTING THE SENSITIVITY OF HIGH-ENERGY MATERIALS TO ELECTRIC SPARKS

K. Pawlus, T. Jarosz

Silesian University of Technology Gliwice, Poland
klaudia.pawlus@polsl.pl, tomasz.jarosz@polsl.pl

Many technologies and processes involve the possibility of electric charge gathering on a variety of materials and devices. In the case of solid materials, a charge may be generated, e.g. when pressing the material, cleaning the surface or blowing air that has been contaminated by dust particles. Solid materials (granules, dust) can be electrified by mechanical processes e.g. mixing, dosing or even pouring. Liquids and gases may also be subjected to this process as a result of their flow through a pipeline, mixing and filling/emptying containers. The issue of accidental initiation of materials, is quite common and can occur in different branches in the industry (i.e. explosives industry). Consequently, to maintain adequate occupational safety and especially when working with flammable and energetic materials, knowledge of the effects of an electric discharge on these materials is essential.

In the context of safe work with high-energy materials (HEMs), an important issue is the sensitivity of the materials to an electric spark. Related to this issue is the concept of spark discharge energy, which is typically expressed as either the maximum energy of an electric discharge that will not cause an energetic decomposition of the HEMs (so called upper insensitivity limit) or as the energy of a discharge that has a 50% probability of initiating the decomposition of the HEMs [1]. The sensitivity of HEMs to an electric discharge is most often determined experimentally, based on the energy of the discharge produced by a capacitor array with a specified electrical capacity, charged to a specified voltage, according to the formula below:

$$E_{ES} = \frac{C \cdot U^2}{2}$$

Equation 1 Electrical spark energy (EES) required for a 50% probability of material initiation based on known capacitance C (in F) of the circuit and voltage U (in V) on the capacitor [2].

It is becoming increasingly important to determine the sensitivity parameters of energetic materials to electrostatic discharge. Perhaps the most common form of electrostatic discharge (ESD) is the spark. Other examples of electrical discharge phenomena may include brush discharge, dielectric barrier discharge, or corona discharge. Some electronic devices can be damaged by invisible ESD threshold energies as small as 0.082 nJ. In fact, ESD is a major cause of ignition of powders such as dust, food and textiles, as well as explosives [2].

Literature provides information on the influence of many external factors on the parameters of electrical discharges, including for example the effect of air humidity, temperature, pressure on the electric spark breakdown voltage. Depending on the conditions, under which an electrical discharge susceptibility test is conducted, the effective energy of the discharge may differ from the assumed energy and produce a systematic error, making the test results unreliable.

Currently, there are many different procedures describing the methodology for testing the sensitivity of high-energy materials to an electric spark. Test benches are designed according to the test needs, and the differences may be in the electrode arrangement, the capacitive discharge system through one of the electrodes, the

capacitor charging voltage range or the charging voltage polarity [3]. It is possible to conduct electric spark sensitivity testing on both small and large scales. Smaller scale tests (i.e. method using the ESZ KTTV instrument), which are not standardized, primarily cover secondary explosive materials (EMs, boosters, primary EMs, solid rocket fuels and pyrotechnic mixtures). On the other hand, larger-scale tests cover secondary EMs, boosters and solid rocket fuels. Therefore, some explosives, depending on the measurement methodology used or the testing facilities, may exhibit differing values of the minimum ignition energy of the explosive.

EMs sensitivity studies on both small and large scale electric spark are based on the methodology described in the various standards. One example is standards recognized in the United States such as NATO Standardization Agreement STANAG 4490 [4], STANAG 4170 [5] and AOP-7 [6]. A method for determining the sensitivity to electric spark is also described in EN 13763-13 [7].

An example of material sensitivity testing to electrical discharge for powder materials is the Firing Test System (FTS) from Electro-Tech Systems Inc. The FTS test apparatus consists of a capacitor bank with capacitance that varies from 100 -10000 pF. The capacitors can be discharged by a spark gap or by an additional resistor of 500 to 5000 Ohms. Capacitors can be charged to voltages in the range of 100 V to 26 kV. In addition, the polarity of the electrical output can be changed so that the high-voltage electrode can be positive or negative. During the test, the material is placed in a grounded cup made of stainless steel and then the high-voltage pin electrode, also made of stainless steel, is approached to a height of 0.2 mm above the surface of the sample. While delivering the appropriate amount of energy, ignition occurs (Table 1 - Method 1). Another example of a test to study the sensitivity of a material to an electric spark (for small-scale samples) is the method using the ESZ KTTV instrument.

Another of the measurement methods used (intended for small scale samples) is the method using the ESZ KTTV instrument. The measuring set consists of a high voltage power supply (4-10 kV) and a set of capacitors with total capacitance in the range of 100 pF to 350 nF, capable of producing a discharge with total energy from 10 mJ to 16 J, and two metal cylindrical electrodes (upper electrode with positioner and lower electrode). A 1 mm high sample is placed in an insulating tube that is attached to the lower electrode. From the recording of the time course of voltage and current using a microcomputer, the amount of energy that was transferred to the sample is determined [8] (Table 1 - Method 2).

An example of kit for testing the susceptibility of explosives to electrostatic discharge is a kit consisting of a discharge chamber containing two parallel plate tungsten electrodes (two parallel plate tungsten electrodes) 5 mm in diameter. The vacuum chamber itself consists of three parts. The first part is a positioner for centering the electrode in three directions and tilting the top of the chamber (when the pressure in the vacuum chamber is reduced, the system blocks the movement of the electrodes). The electrode is located in the upper part. In the middle part there is a glass core (glass crux) with four fused silica windows. In the lower part, there is also a tilting electrode positioning system and an improved system for very accurate tilting [9] (Table 1 - method 3).

Another example of a sensitivity test set-up consists of a capacitor, a neon transformer, and a swing switch. Variable pulses from 0 kV to 20 kV in 0.2 kV steps were applied to the system, while the sample holder was placed in an air conditioner to maintain a set temperature. The tube forming the sample holder was made of

tetrafluoroethylene (Teflon). The electrodes were made of stainless steel and the gap between them was 1 mm. The appropriate ignition energy was obtained by discharging a capacitor through the electrodes. The setup presented here considered the effect of temperature on the ignition energy [10] (Table 1 - method 4).

The next example is a set consisting of a high voltage power supply (30 kV, 5 mA), a capacitor bank (0.001 - 0.1 μ F), high voltage, vacuum relay, charging and discharging circuit. The pointed electrodes are made of copper with a diameter of 10 mm, while the bottom electrode, on which a Teflon ring with an indentation is mounted, is flat. The distance between the electrodes is 2 mm. The capacitor is charged to a sufficiently high voltage and then actuated by a vacuum relay. The stored energy in the capacitor is discharged by the spark gap (Table 1 - method 5) [11].

Table 1 Factors affecting the sensitivity value of high-energy materials to electrostatic discharge [8-11].

Method	Standardize the potential factor influencing outcomes in the procedure						
	Humidity	Temperature	Pressure	Electrode material	Electrode shape	Capacitance of capacitor	Resistance value
1	N	N	N	Stainless steel	Cylindrical	100 -10000 pF	500 -5000 Ohm
2	N	N	N	Stainless steel	Cylindrical	100 pF – 359 nF	N
3	N	N	R	wolfram	Plate	N	N
4	N	R	N	Stainless steel	Cylindrical	N	N
5	N	N	N	copper	Top electrode - pointed, bottom electrode - flat	N	N

N – not relevant, R - relevant

In the process industry, one of the most serious risks not only to health but also to the environment caused by static electricity are fires and explosions. The best solution would be to avoid accidental accidents, e.g. by removing the explosive mixture of fuel and oxidizer or the ignition source. Quite often the problem of electrostatic discharge is often overlooked. Therefore, an important aspect is to evaluate the ignition potential of the material by determining the minimum ignition energy of the ESD. Only then is it possible to assess the probability of this phenomenon occurring. A fire, explosion hazard may arise if the energy of the electrostatic discharge reaches an energy that is at least comparable to the minimum ignition energy [12]. Particular attention should be paid to electrostatic discharges originating from objects isolated from the ground (e.g., the human body). This is because when a human is able to feel such a discharge, the energy must be at least 1 mJ, which is well above the value of the minimum ignition energy for various explosives.

Thus, the provision of data describing the sensitivity parameters of HEMs is important from the point of view of their industrial applicability, and especially from the point of view of the safety of working with these substances. This knowledge is important both from the point of view of improving the existing state of knowledge and advancing the development of new high-energy materials, as well as having direct relevance to the needs of the EMs industry.

References

1. Zhi C.; Cheng X., Zhao F. The correlation between electric spark sensitivity of polynitroaromatic compounds and their molecular electronic properties. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 35(6), 555-560, 2010;
2. Turker L. Electrostatic Discharge and Energetic Materials. *To Chemistry Journal*, 2, 72-114, 2019;
3. Mischczak M.; Kwiecień C.; Gryka S. Badania wrażliwości materiałów wybuchowych na wyładowania elektrostatyczne w świetle dokumentów standaryzacyjnych NATO. *Problemy Techniki Uzbrojeni*, 45(139), 39-60, 2016;
4. STANAG 4490. Explosives, electrostatic discharge sensitivity tests. Standard by NATO Standardization Agreement, 2001;
5. STANAG 4170. Principles and Methodology for the Qualification of Explosives for Military Use. Standard by NATO Standardization Agreement, 2008;
6. Allied Publication on Combatants Containing Explosives No. 7 (AOP-7). Manual on Qualification Testing of Explosives for Military Use. 2003;
7. EN 13763-13:2004. Explosives for civil uses - Detonators and relays - Part 13: Determination of resistance of electric detonators to electrostatic discharge;
8. Roux M., Auzanneau M., Brass C. Electric Spark and ESD Sensitivity of Reactive Solids. Part I: Experimental Results and Reflection Factors for Sensitivity Test Optimization, *Propellants Explos. Pyrotech.*, 18, 317-324, 1993
9. Radjenović B., Radmilović-Radjenović M., Matejčik Š., Klas M., & Beličev P. The electrical breakdown characteristics of the water vapor in micrometer gap sizes. *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, 430-436, 2014
10. Hosoya F., Shiino K., Itabashi K. Electric-spark sensitivity of heat-resistant polynitroaromatic compounds. *Propellants, explosives, pyrotechnics*, 16(3), 119-122, 1991
11. Talawar M. B., Agrawal A.P., Anniyappan M., Wani D. S., Bansode M.K., Gore G. M. Primary explosives: Electrostatic discharge initiation, additive effect and its relation to thermal and explosive characteristics. *Journal of Hazardous Materials*, 137: 1074-1078, 2006
12. Kowalski J. M., Wróblewska M. Ochrona przed elektrycznością statyczną w środowisku pracy. *Bezpieczeństwo Pracy: nauka i praktyka*, 9, 12-16, 2004.

ОПТИМІЗАЦІЯ РОЗДІЛЮЮЧОГО ОБЛАДНАННЯ УСТАНОВКИ АТМОСФЕРНОЇ ПЕРЕРОБКИ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ СИРОВИНИ

О.О. Ляпощенко, В.Ф. Моїсєєв, О.Є. Старинський, Сейф Хуссейн

Сумський державний університет, Суми, Україна

v.f.moiseev1209@gmail.com

Процес сепарації використовується у нафтогазовій промисловості для процесів газопідготовки. З нафтових і газових родовищ видобувають багатокомпонентну суміш яка складається з газової та рідкої фази, може містити пластову воду і механічні домішки, які знижують якість продуктів її переробки. На установках підготовки газу з газового потоку відділяють воду і механічні домішки. Природний газ відправляють на подальшу переробку або продають іншим підприємствам як паливо. Підготовка та переробка нафти і газу – це складні технологічні процеси, які реалізують за допомогою технологічних ліній, що в свою чергу складаються зі значної кількості основного обладнання, багатозональні сепаратори, теплообмінники, ректифікаційні та абсорбційні колони і допоміжного обладнання. При цьому існуючі установки не завжди є високоефективними та потребують вдосконалення, оскільки з часом кількість цільових компонентів у сировині, що добувається зі свердловини, знижується, а вміст води, парафінів та інших шкідливих домішок зростає. Це в свою чергу змушує підвищувати інтенсивність процесів сепарації та масообміну.

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

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

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

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

Одним із сучасних інструментів прогнозування та визначення основних параметрів роботи промислових установок підготовки газу є хіміко-технологічні моделювання за допомогою CAE-систем термодинамічного моделювання, таких як CHEMCAD, Aspen HYSYS [2].

Слід зазначити, що одним із головних факторів отримання достовірних результатів моделювань у цих програмних комплексах є вибір термодинамічних моделей розрахунку технологічних процесів. Для дослідження процесів сепарації та тепломасообміну, в яких присутні вуглеводневі компоненти, рекомендується використовувати моделі UNIFAC-value, Soave-Redlich-Kwong (SRK), Rautenbach model та Peng – Robinson, що підходять для обчислення матеріальних і теплових балансів, констант рівноваги вуглеводневих систем при помірних та високих значеннях тисків [3-6]. Рівняння Soave-Redlich-Kwong (SRK) дуже ефективно при прогнозуванні значень K (константа фазової рівноваги) для вуглеводневих систем при середніх і високих тисках. Хороші результати були отримані при використанні цього методу при обчисленні процесів, що протікають у деметанізаторах, деетанізаторах, депропанізаторах та у дебутанізаторах. Параметри бінарної взаємодії включені для кількох вуглеводнів і неконденсованих газів.

Установка атмосферної переробки вуглеводнів складається з стабілізаційної колони, роздільної колони, вертикальних сепараторів I та II ступені, теплообмінного обладнання і насосів.

У якості сировини використовують нафту після ЕЛОУ. Нафта після знесолення на ЕЛОУ надходить до теплообмінного апарату (Т-1-2/1-2) де нагрівається до температури 55°C і потрапляє до стабілізаційної колони (К-1). З низу колони виходить стабільна нафта з температурою 223,5°C і потрапляє до теплообмінного апарату (Т-1-2/1-2) де віддає тепло сирій нафті. Потім стабільна нафта охолоджується до температури 40°C у теплообміннику (АПО-1) З верху колони виходять пари з температурою 87°C, потім їх конденсують у теплообміннику (АПО-2) до температури 40°C. Конденсат потрапляє у сепаратор (С-1) де розділяється на газову фракцію, воду, нафту. Газ іде на подальшу переробку, воду дренажують, нафта потрапляє до теплообмінника (Т-3) де нагрівається до температури 70°C. Після нагріву нафта потрапляє ко колони (К-2). З низу колони виходить стабільний бензин з температурою 181,5°C. З верху колони виходять пари з температурою 123,5°C потрапляють у теплообмінник (АПО-3) де охолоджуються до температури 117,7°C. Після охолодження конденсат потрапляє до сепаратора (С-2) де розділяється на сухий і зріджений газ. Сухий газ направляєється на подальшу переробку, частини зрідженого газу повертається в колону на зрошення решта на подальшу переробку.

Оптимізаційні моделювання проводились у програмному комплексі ChemCAD, на рис. 1 зображена функціональна схема установки атмосферної перегонки нафти.

У якості термодинамічної моделі була обрана модель Soave-Redlich-Kwong (SRK), оскільки робоча речовина установки стабілізації нафти - вуглеводневі компоненти. Граничні умови роботи установки, а саме мінімальне (1°C) та максимальне (150°C) значення температур та максимальний надлишковий тиск 1.5 МПа. Для ректифікаційної колони К-1 були обрані наступні налаштування: кількість тарілок – 20, тарілка живильна – 3, значення кубового числа – 3,5.

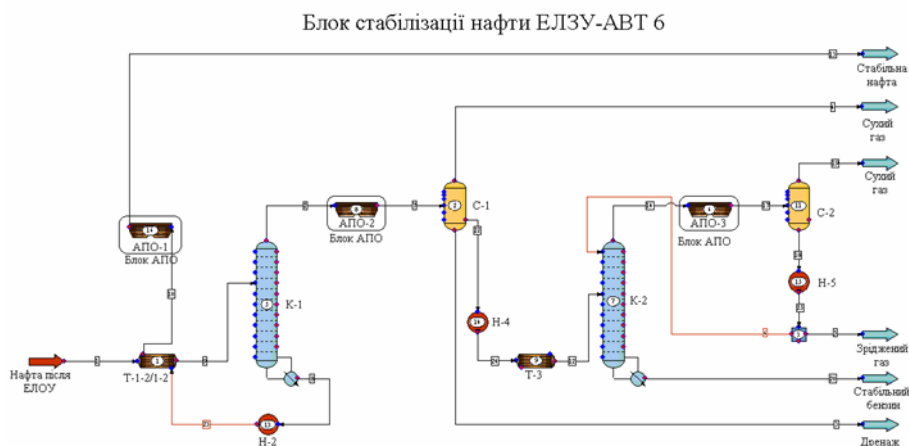


Рисунок 1 Функціональна схема установки переробки вуглеводнів
К-1,2 – ректифікаційна колона; С-1,2 – вертикальний сепаратор; Т-1-2/1-2, Т-3, АПО-1, АПО-2, АПО-3 – теплообмінники; Н-2,4,5 – насосне обладнання

Також задаємо витрату дистилляту – 1,38 кмоль/с, температури у верхній та нижній частині колони 30°C та 150°C відповідно. Основні габаритні розміри колони наступні: діаметр колони 2м., тип тарілок – клапанні, міжтарільчатий простір 0,6 м.

Для ректифікаційної колони К-2 були обрані наступні налаштування: кількість тарілок – 32, тарілка живильна – 15, тарілка зрошувальна – 2, значення кубового числа – 3. Також задана витрата дистилляту – 0,0448 кмоль/с, температури у верхній та нижній частині колони 40°C та 120°C відповідно. Основні габаритні розміри колони наступні: діаметр колони 2м., тип тарілок – клапанні, міжтарільчатий простір 0,6 м. Для теплообмінника Т-1-2/1-2 вказана температура вихідного потоку 55°C. Для теплообмінника Т-3 вказана температура вихідного потоку 70°C. Для теплообмінників АПО-1,2 вказана температура вихідного потоку 40°C. Для теплообмінника АПО-3 вказана газова доля у двофазному потоці на виході з апарату - 0,2 % мас.

Слід зазначити, що у складі нафти та газу не використовувалися важкі вуглеводні C₁₇₊, температура кипіння яких складає 350 - 500°C, це пов'язано з обмеженими можливостями математичних моделей програмного комплексу ChemCAD. При налаштуванні основного технологічного обладнання пропонувалось звужений асортимент конструкцій апаратів та математичних моделей для розрахунку фазової рівноваги та енергетичного і матеріального балансів, що обмежує способи вдосконалення ефективності та процесів що протікають та енергозатрат.

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

За результатами моделювань ректифікаційна К-1 має наступні характеристики: легка вуглеводнева фракція C₁-C₆. Вміст легкої фракції з верху колони 77%. Кубовий залишок з витратою 65.3 кг/с складається з C₉-C₁₆. Вміст цільового компонента близько 90%. За результатами моделювань ректифікаційна К-2 має наступні характеристики: легка вуглеводнева фракція C₄-C₆. Вміст легкої

фракції з верху колони близько 87%. Кубовий залишок з витратою 45.6 кг/с складається з C₆-C₈. Вміст цільового компонента близько 85%. На зрошування в колонну К-2 направляється зріджений газ витратою 37.4 кг/с. Сепараційне обладнання С-1 розділяє багатофазну систему на 3 потоки. Витрата газової фракції – 46.2 кг/с, води – 4.3 кг/с, нафта –74.2 кг/. З отриманих фізичних властивостей маємо густину нафти при 40°C $\rho=630$ кг/м³. Сепараційне обладнання С-2 розділяє багатофазну систему на 2 потоки. Витрата сухого газу – 12.7 кг/с, зрідженого газу – 16 кг/с. Вміст цільового компонента 80% в газовій фракції.

Таким чином, установка атмосферної переробки вуглеводнів має наступні показники: вміст компонентів C₉-C₁₆ приблизно 90%, легка вуглеводнева фракція C₄-C₆ - 87%, кубовий залишок C₆-C₈. - близько 85%.

Слід зазначити, що при проведенні оптимізаційних моделювань були зроблені незначні спрощення. Так у розрахунках у складі нафти та газу не використовувалися важкі вуглеводні C₁₇₊, температура кипіння яких складає 350 - 500°C, це пов'язано з обмеженими можливостями математичних моделей програмного комплексу ChemCAD. При налаштуванні основного технологічного обладнання пропонувалось звужений асортимент конструкцій апаратів та математичних моделей для розрахунку фазової рівноваги та енергетичного і матеріального балансів, що обмежує способи вдосконалення ефективності та процесів що протікають та енергозатрат.

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

Список літературних джерел

1. Hassan A.A. Farag, Mustafa Mohamed Ezzat, Hoda Amer, Adel William Nashed, Natural gas dehydration by desiccant materials, Alexandria Engineering Journal, Volume 50, Issue 4, 2011, Pages 431-439, <https://doi.org/10.1016/j.aej.2011.01.020>
2. Разработка моделей аппаратов химической технологии в системе компьютерного моделирования HYSYS. [за ред. Н.В. Лисицина]. – СПб: СПбГТИ, 2005. – 30 с
3. Eniko Naaz, Andras Jozsef Toth, Methanol dehydration with pervaporation: Experiments and modelling, Separation and Purification Technology, Volume 205, 2018, Pages 121-129, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.04.088>.
4. Mar Pérez-Fortes, Jan C. Schöneberger, Aikaterini Boulamanti, Evangelos Tzimas, Methanol synthesis using captured CO₂ as raw material: Techno-economic and environmental assessment, Applied Energy, Volume 161, 2016, Pages 718-732, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.07.067>.
5. Al-Mhanna, Najah M. 2018. "Simulation of High Pressure Separator Used in Crude Oil Processing" Processes 6, no. 11: 219. <https://doi.org/10.3390/pr6110219>
6. CHEMCAD Version 7 User Guide.

**PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF AZO DYES
BY ZnO/ZEOLITE COMPOSITE UNDER STATIC CONDITIONS**

Khrystyna Hutsul¹, Iryna Ivanenko¹, Lyubov Patrylak^{1,2}

¹National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

²V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry
of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

x_gucul1997@ukr.net

The use of heavy metal ions (Cu, Pb, Ni, Co, As, Cr, etc.) and organic substances (dyes, phenolic components, carbohydrates, etc.) in various industrial sectors, as well as the direct discharge of waste into groundwater, lakes, and rivers is a serious concern for the health of people and ecosystems [1–3]. Therefore, the removal of toxic pollutants from water sources before their discharge into the environment is an important task of modern science and industry. Among the various wastewater treatment methods are membrane filtration, chemical oxidation, solvent extraction, adsorption, photocatalysis, coagulation, and biological treatment [4]. One of the effective processes for removing organic substances from water is photocatalysis [5].

Among the inorganic adsorbents used for wastewater treatment, zeolites compete well with other well-known and widespread ones. As inexpensive microporous aluminosilicate materials, they are promising adsorbents for the adsorption of toxic substances from water sources [6]. Zeolite/inorganic and zeolite/polymer composites have recently been investigated as effective adsorbents for water treatment. The better physicochemical stability, reusability, and higher adsorption capacity of zeolite-based composites compared to untreated zeolites have led researchers to draw the attention of zeolite-based composites for adsorption and photocatalysis processes in recent years. In addition, modification of polymers with zeolites as fillers can improve the stability of polymeric adsorbents [7].

Nanoparticles of metal oxides such as Fe₂O₃, Fe₃O₄, SiO₂, TiO₂, ZnO, carbon materials such as activated carbon, carbon nanotubes, and graphene oxide have been mixed with zeolites to improve their physicochemical properties for removing heavy metal ions, organic pollutants, and other contaminants from water. Various methods have been used to mix zeolites with inorganic adsorbents and synthesize zeolite/inorganic composites, including co-precipitation, hydrothermal, sol-thermal, sol-gel, ultrasonic, microwave [8].

In this study, the photocatalytic efficiency toward Congo red dyes (C₀=8.0; 25.0 and 50.0 mg/L) and methylene blue (C₀=8.0 mg/L) in static conditions of the ZnO/Zeolite(HY) composite photocatalyst was studied, where ZnO was synthesized by the deposition method [9-14] and was applied to the zeolite surface (HY, SiO₂/Al₂O₃=4.7). The laboratory installation for photocatalytic decomposition of dyes in static conditions is shown in Fig. 1.

To study the photocatalytic process, a composite sample of 0.01 g per 15 mL of the dye solution under study was used. The photocatalyst suspension was first exposed to ultrasound for 1-5 minutes, then left to stir on a magnetic stirrer for 5 minutes (this stage was excluded in half of the experiments). After that, a UV lamp with a wavelength of 254 nm and a power of 24 W was turned on for different time intervals from 1 to 60 minutes. Before measurement, the suspension was filtered through a syringe membrane filter in order to separate the photocatalyst powder.

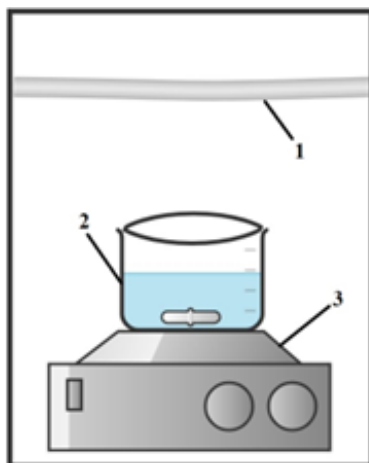


Figure 1 – The laboratory setup for photocatalytic decomposition of dyes under static conditions: 1 – UV lamp; 2 – glass cup; 3 – magnetic stirrer.

The initial and residual concentration of the dye was determined by the photometric method and the degree of decomposition (A , %) was calculated. The results of this study are shown in Fig. 2 and Fig. 3.

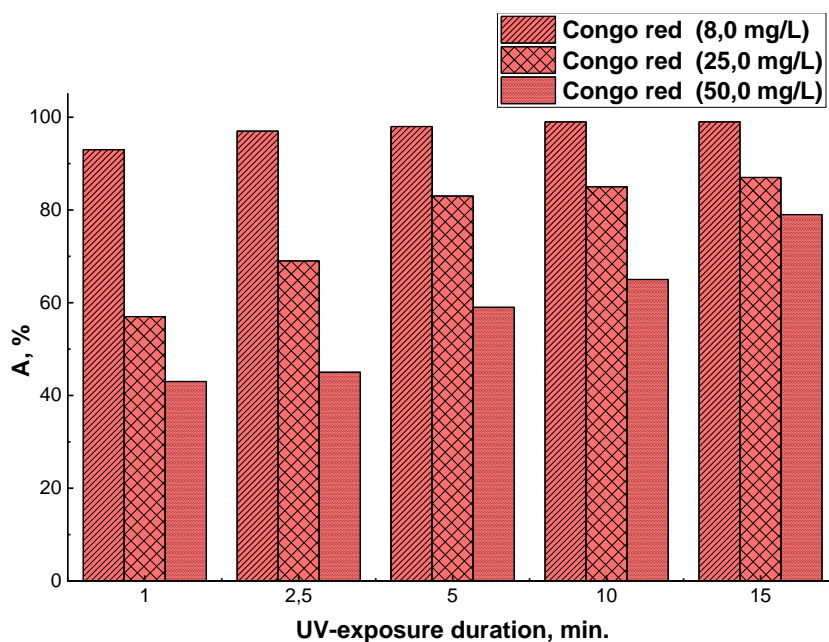


Figure 2 – Degree of photocatalytic decomposition of Congo red in the presence of nanocomposite ZnO/Zeolite(HY).

As can be seen in Fig. 2, a solution of Congo red dye with an initial concentration of 8 mg/mL in the presence of the synthesized ZnO/Zeolite(HY) material is decolorized by 93% after 1 minute of ultraviolet irradiation. And after 15 minutes of ultraviolet treatment, almost the full degree of its discoloration is achieved. For Congo red at a concentration of 50 mg/mL in the presence of the synthesized ZnO/Zeolite(HY) composite photocatalyst, the degree of degradation is 43-79%.

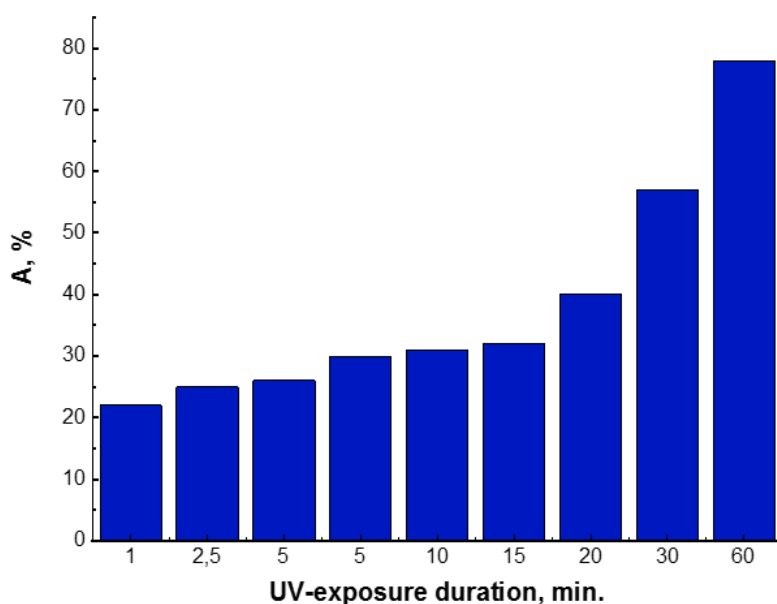


Figure 3 – Degree of photocatalytic decomposition of methylene blue in the presence of nanocomposite ZnO/Zeolite(HY).

The degree of photocatalytic decomposition of a methylene blue dye solution with an initial concentration of 8 mg/mL in the presence of the synthesized ZnO/Zeolite(HY) nanocomposite is shown in Fig. 3. This figure shows how, as the duration of ultraviolet treatment increasing, the degree of photocatalytic destruction of the dye increases and reaches its highest value (~80%) after an hour of the photocatalytic process.

Thus, the ZnO/Zeolite(HY) nanocomposite material was synthesized by the precipitation method, and its high photocatalytic activity in the processes of decomposition of cationic and anionic dyes in static conditions was experimentally confirmed.

References:

1. Vardhan K.H. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: current trends and future perspectives / Vardhan K.H., Kumar P.S., Panda R.C. // *J. Mol. Liq.* – 2019. – V. 290. – P. 111197.
2. Jiang N. High-silica zeolites for adsorption of organic micro-pollutants in water treatment: a review / Jiang N., Shang R., Heijman S.G.J., Rietveld L.C. // *Water Res.* – 2018. – V. 144. – P. 145–161.
3. Zare E.N. Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: a review. / Zare E.N., Motahari A., Sillanpää M. // *Environ. Res.* – 2018. – V. 162. – P. 173–195.
4. Hube S. Direct membrane filtration for wastewater treatment and resource recovery: a review. / Hube S., Eskafi M., Hrafnkelsdottir K.F., Bjarnadottir B., Bjarnadottir M.A., Axelsdottir S., Wu B. // *Sci. Total Environ.* – 2020. – V. 710. – P. 136375.
5. Gross S. Sol-gel derived silica-based organic-inorganic hybrid materials as composite precursors for the synthesis of highly homogeneous nanostructured mixed oxides / Gross S., Muller K. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2011. – V.60. – P.283–298.

6. Delkash M. Using zeolitic adsorbents to cleanup special wastewater streams: a review. / Delkash M., Bakhshayesh B.E., Kazemian H. // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2015. – V. 214. – P. 224–241.
7. Abdelrahman E.A. Utilization of rice husk and waste aluminum cans for the synthesis of some nanosized zeolite, zeolite/zeolite, and geopolymer/zeolite products for the efficient removal of Co (II), Cu (II), and Zn (II) ions from aqueous media. / Abdelrahman E.A., El-Reash Y.G.A., Youssef H.M., Kotp Y.H., Hegazey R.M. // *J. Hazard. Mater.* – 2021. – V. 401. – P. 123813.
8. Pai S. A review on the synthesis of hydroxyapatite, its composites and adsorptive removal of pollutants from wastewater / Pai S., Kini S.M., Selvaraj R., Pugazhendhi A. // *J. Water Process Eng.* – 2020. – V. 38. – P. 101574.
9. Гуцул Х.Р. Структура і властивості цинку (II) оксиду. Огляд / Гуцул Х.Р., Іваненко І.М. // *Екологічні науки: науково-практичний журнал* / Головний редактор Бондар О.І. – К.: ДЕА, 2020. – № 2(29). Т. 1. – 182 с. – С.140-144.
10. Ivanenko I. The precipitation synthesis of zinc (II) oxide for photocatalytic degradation of anionic and cationic dyes / Ivanenko I., Hutsul K., Krymets G. // *Applied Nanoscience.* – 2021. – V. 11. – P. 1-5.
11. Гуцул Х.Р. Отримання цинк(II) оксиду методом осадження / Гуцул Х.Р., Іваненко І.М. // *Tendances scientifiques de la recherche fondamentale et appliquée.* – 2020. – V. 2. – P. 7-10.
12. Гуцул Х.Р. Дослідження морфології напівпровідного цинку(II) оксиду / Гуцул Х.Р., Іваненко І.М., Кримець Г.В. // *Science and practice: implementation to modern society.* – 2020. – V. 1. – P. 173-175.
13. Hutsul Kh. Photocatalytic activity of ZnO under near-real conditions. / Hutsul Kh., Stepanova A., Byts O., Ivanenko I., // *Mat. Today: Proceedings.* – 2022. – V. 62(P15). – P. 7654–7659.
14. Hutsul K. Characterization and Photocatalytic Activity of ZnO/TiO₂ Composite. / Hutsul K., Ivanenko I. // *ECS Transactions.* – 2022. – V. 107(1). – P. 16699–16706.

ОПТИМІЗАЦІЯ ТА ЧИСЛОВЕ МОДЕЛЮВАННЯ РОЗДІЛЮЮЧОГО ОБЛАДНАННЯ УСТАНОВОК ПІДГОТОВКИ ГАЗУ

О.О. Ляпощенко, В.Ф. Моїсєєв, О.О. Мандрика, Сейф Хуссейн

Сумський державний університет, Суми, Україна
v.f.moiseev1209@gmail.com

Процес сепарації використовується у нафтогазовій промисловості для процесів газопідготовки. З нафтових і газових родовищ видобувають багатокомпонентну суміш яка складається з газової та рідкої фази, може містити пластову воду і механічні домішки, які знижують якість продуктів її переробки. На установках підготовки газу з газового потоку відділяють воду і механічні домішки. Підготовка та переробка нафти і газу – це складні технологічні процеси, які реалізують за допомогою технологічних ліній, а існуючі установки не завжди є високоефективними та потребують вдосконалення, оскільки з часом кількість цільових компонентів у сировині, що добувається зі свердловини, знижується, а вміст води, парафінів та інших шкідливих домішок зростає.

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

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

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

Одним із сучасних інструментів прогнозування та визначення основних параметрів роботи промислових установок підготовки газу є хіміко-технологічні моделювання за допомогою CAE-систем термодинамічного моделювання, таких як CHEMCAD, Aspen HYSYS [2]. Слід зазначити, що одним із головних факторів отримання достовірних результатів моделювань у цих програмних комплексах є вибір термодинамічних моделей розрахунку технологічних процесів. Для дослідження процесів сепарації та тепломасообміну, в яких присутні вуглеводневі компоненти, рекомендується використовувати моделі UNIFAC-value, Soave-Redlich-Kwong (SRK), Rautenbach model та Peng – Robinson, що підходять для обчислення матеріальних і теплових балансів, констант рівноваги вуглеводневих систем при помірних та високих значеннях тисків [3-4].

Моделювання проводилися в програмному комплексі ChemCAD. Установка підготовки газу складається з сепараторів I та II ступеня очищення, трифазного

сепаратора, розширювального пристрою (дроселя) та теплообмінників. Функціональну схему установки зображено на рис. 1.

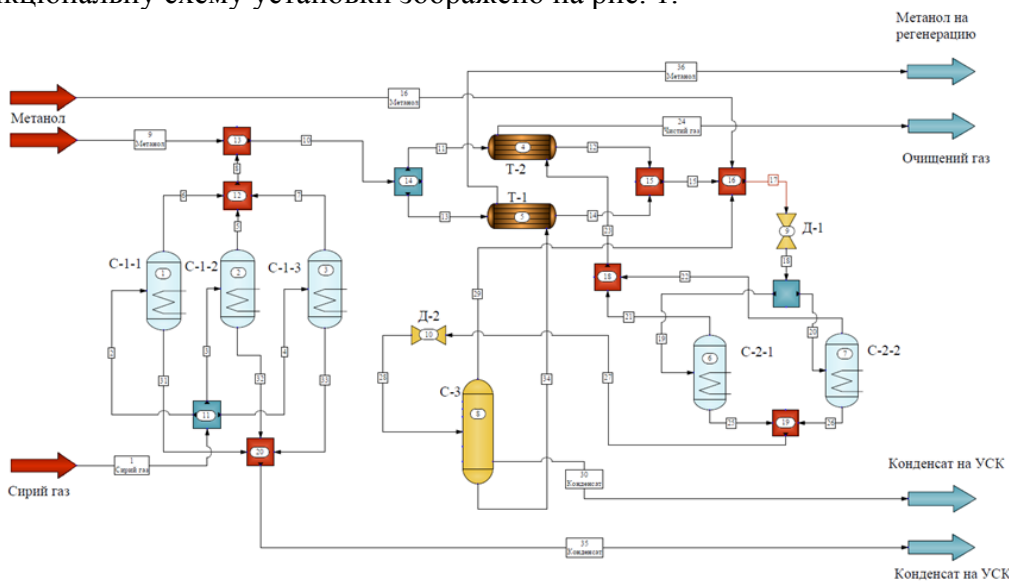


Рисунок 1 Функціональна схема установки підготовки газу
C-1-1, C-1-2, C-1-3 – сепаратори I ступені; C-2-1, C-2-2 – сепаратори II ступені; C-3 – трифазний сепаратор; T-1, T-2 – теплообмінник; Д-1, Д-2 – дросель

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

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

Газ з сепаратора II ступеня через теплообмінник T-2 подається в магістральний газопровід. Рідка фаза через дросель Д-2 надходить в трифазний сепаратор C-3, звідки газ вивітрювання ежектором повертається в основний потік. Водний розчин інгібітору, що виводиться знизу сепаратора C-3, направляється на регенерацію, а газовий конденсат на стабілізацію на установку стабілізації конденсату (УСК).

Обираємо одиниці виміру в системі СІ. Вибираємо робочі речовини: метан, етан, пропан, бутан, і-бутан, пентан, і-пентан, гексан, вода, метанол. Вибираємо термодинамічну модель Peng-Robinson, тому що ця модель дозволяє з достатньою студінню точності розрахувати константи фазової рівноваги для вуглеводневих компонентів.

Для сепаратора I ступеня встановлюємо тиск в сепараторі 9,95 МПа, температуру потоку після сепаратора 45 °С, втрату тиску в сепараторі 0,57 кПа. Фракційний склад нижнього продукту назначаємо шляхом підбору значень при

моделюванні. Для теплообмінників встановлюємо температуру газового потоку 5 °С. Температуру було визначено шляхом підбору значень під час моделювання.

Для сепаратору II ступеня встановлюємо тиск в сепараторі 2,5 МПа. Для дроселя Д-1 встановлюємо тиск після дроселя 2,5 МПа. Для дроселя Д-2 встановлюємо втрату тиску 0,5 МПа.

В результаті оптимізаційних моделювань та розрахунків було отримано очищений газ, конденсат після сепараторів I і II ступеня очищення, та метанол. Характеристика потоків наведена на рис. 2.

Stream No.	24	Stream No.	30	Stream No.	35
Stream Name	Чистий газ	Stream Name	Конденсат	Stream Name	Конденсат
Temp C	14.0417	Temp C	-6.97746	Temp C	45.0001
Pres MPa	2.5	Pres MPa	2	Pres MPa	9.95
Vapor Fraction	1	Vapor Fraction	0	Vapor Fraction	8.08444e-006
Enthalpy MJ/sec	-91.82275	Enthalpy MJ/sec	-0.883737	Enthalpy MJ/sec	-7.808833
Total flow	20.02154	Total flow	0.4380971	Total flow	3.137183
Total flow unit	kg/sec	Total flow unit	kg/sec	Total flow unit	kg/sec
Comp unit	mole frac	Comp unit	mole frac	Comp unit	kg/sec
Methane	0.9680849	Methane	0.1164781	Methane	0
Ethane	0.02661145	Ethane	0.006137549	Ethane	0
Propane	0.00339012	Propane	0.03835192	Propane	0.05521782
I-Butane	0.0002613164	I-Butane	0.01236119	I-Butane	0.01091741
N-Butane	0.000310148	N-Butane	0.01351862	N-Butane	0.01310089
I-Pentane	4.243378e-005	I-Pentane	0.01147162	I-Pentane	0.009034757
N-Pentane	2.110457e-005	N-Pentane	0.005764334	N-Pentane	0.004517378
N-Hexane	0.001278448	N-Hexane	0.7669602	N-Hexane	2.990253
Water	0	Water	0	Water	0.05414094
Methanol	0	Methanol	0.02895652	Methanol	0

а) б) в)

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

Рисунок 2 Характеристика вихідних потоків

Зі звіту створеного програмою було отримано матеріальний і енергетичний баланс установки. Матеріальний і тепловий баланс установки наведено в таблиці 1 і 2 відповідно.

Таблиця 1 Матеріальний баланс установки

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

За результатами моделювання можна визначити ефективність сепараторів порівнявши фракційний склад вихідних потоків (рисунок 3 б, в) з фракційним складом вхідного потоку (рисунок 3 а).

Таблиця 2 Енергетичний баланс установки

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

Stream No.	2	Stream No.	6	Stream No.	31
Stream Name		Stream Name		Stream Name	
Temp C	30	Temp C	45	Temp C	45
Pres MPa	9.95	Pres MPa	9.95	Pres MPa	9.95
Vapor Fraction	0.9718111	Vapor Fraction	1	Vapor Fraction	1.771235e-005
Enthalpy MJ/sec	-33.52159	Enthalpy MJ/sec	-30.68614	Enthalpy MJ/sec	-2.576915
Total flow	7.807179	Total flow	6.771911	Total flow	1.03527
Total flow unit	kg/sec	Total flow unit	kg/sec	Total flow unit	kg/sec
Comp unit	kg/sec	Comp unit	mole frac	Comp unit	kg/sec
Methane	6.181329	Methane	0.9632131	Methane	0
Ethane	0.3205879	Ethane	0.02665261	Ethane	0
Propane	0.0911094	Propane	0.004132188	Propane	0.01822188
I-Butane	0.01200915	I-Butane	0.0003615665	I-Butane	0.003602744
N-Butane	0.01441097	N-Butane	0.0004338798	N-Butane	0.004323293
I-Pentane	0.005962939	I-Pentane	0.0001033047	I-Pentane	0.00298147
N-Pentane	0.002981469	N-Pentane	5.165235e-005	N-Pentane	0.001490735
N-Hexane	1.160922	N-Hexane	0.005051598	N-Hexane	0.9867836
Water	0.01786651	Water	0	Water	0.01786651
Methanol	0	Methanol	0	Methanol	0

а) б) в)
а) вхідний потік; б) газ; в) конденсат

Рисунок 3 Характеристика потоків сепаратора І ступеня (С-1-1)

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

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

Список літературних джерел

1. Hassan A.A. Farag, Mustafa Mohamed Ezzat, Hoda Amer, Adel William Nashed, Natural gas dehydration by desiccant materials, Alexandria Engineering Journal, Volume 50, Issue 4, 2011, Pages 431-439, <https://doi.org/10.1016/j.aej.2011.01.020>

2. Разработка моделей аппаратов химической технологии в системе компьютерного моделирования HYSYS. [за ред. Н.В. Лисицина]. – СПб: СПбГТИ, 2005. – 30 с

3. Eniko Naaz, Andras Jozsef Toth, Methanol dehydration with pervaporation: Experiments and modelling, Separation and Purification Technology, Volume 205, 2018, Pages 121-129, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.04.088>.

4. CHEMCAD Version 7 User Guide.

ECOLOGICAL PROPERTIES OF PHOSPHOGYPSUM AND ITS PRODUCTS: BIOGEOSYSTEM TECHNIQUE FOR MANAGEMENT

Y.Y. Chernysh¹, V.S. Chubur¹, N. Haneklaus^{3,4}, H. Roubik²

¹Sumy State University, Sumy, Ukraine

²Czech University of Life Sciences Prague, Prague, Czech Republic

³Universität für Weiterbildung Krems, Krems an der Donau, Austria

⁴Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg, Germany

e.chernish@ssu.edu.ua

Introduction. In dried form, phosphogypsum is a fine powder, which becomes loose and prone to lump formation, and in the case of long-term storage in a fixed layer, it becomes caked. Hundreds of millions of tons of industrial waste phosphogypsum are available in five regions of Ukraine: Sumy, Kharkiv, Dnepropetrovsk, Rivne, and Cherkassy. Up to 10 million tons of phosphogypsum are produced annually. Certain problems are associated with the use of phosphogypsum, which are becoming increasingly important for reasons presented in Fig. 1.

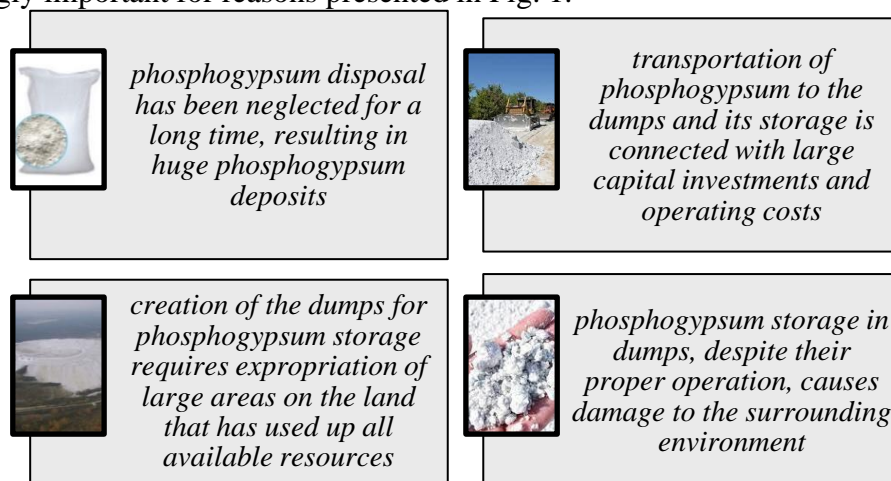


Fig.1 Challenges in the sphere of phosphogypsum management

The main source of environmental pollution in the areas of mineral fertilizer production (in Ukraine, these are Armyansk, Sumy, and Rivne) is phosphogypsum. The sulfuric acid method of opening the apatite concentrate produces 4,3-5,8 tons of phosphogypsum per 1 ton of H_3PO_4 , depending on the raw materials and the adopted technology. At dry storage of phosphogypsum (without preliminary neutralization), about 10 g of fluorine per 1 ton of phosphogypsum is released into the gas phase, and approximately 10% of fluorine is washed out by atmospheric precipitation. Phosphogypsum should be stored in specially equipped storages isolated from water bodies. Phosphogypsum has to be neutralized with lime milk before it is placed in the storage facility [1].

Monitoring of active phosphogypsum dumps. The active dump site is located behind the Tokari village in the Sumy region at a distance of 800 (direct measurements) - 1 300 m (along the road) from the residential area and continues to receive new loads of dihydrate phosphogypsum produced by the enterprise "Sumykhimprom". Since 1972 the dumps of phosphogypsum have been organized around the city of Sumy, and today they amount to approximately 15 million tons of waste. The area of the dump is 492 m², with a sanitary protection zone of 637 m², and the perimeter of the active dump is about 1,900 m.

A significant factor affecting the chemical elements in the soil is the presence of acidic water-soluble and, therefore, mobile fulvic acids, which cause the processes of intense washout from the soil profile of many trace elements - Fe, Mn, Zn, Cd, Pb, Sr, V, including the heavy metals. The content of radioactive elements, rare earth elements, cadmium, and other heavy metals is directly dependent on their content in phosphate raw materials. Thus, phosphates of magmatic origin (Kola and South African apatites) contain more rare earth elements than phosphates of sedimentary origin (Morocco, Florida, Senegal, etc.) and less cadmium. Fractional composition of phosphogypsum produced by the enterprise "Sumykhimprom" is presented in Table 1.

Table 1. Fractional composition of phosphogypsum produced by enterprise "Sumykhimprom" (according to data from [1])

Sieve	Partial residue, gr.	Partial residue, %	Total residue, %
2.5	0	0	0
1.25	2	0.2	0.2
0.63	58	5.8	6.0
0.315	92	9.2	15.2
0.16	88	8.8	24.0
Passed the sieve 0.16	760	76	-

On a microscopic level, the main mass is represented by finely crystalline aggregates, which have sizes from 0.025 to 0.4 mm, with the size of individual crystals of about 0.003-0.005 mm.

To assess the properties of phosphogypsum as a substrate for plant growth and to find out whether phosphogypsum has no negative impact on plants, the areas where phosphogypsum is stored for an extended period were examined. Fig. 2 shows deposits maps of "Sumykhimprom" enterprise.



Fig. 2 Satellite images of the phosphogypsum dump in years monitored with Google Earth Pro

The waste material goes to the sludge collector, lowering the amount of fluid, dries up and is disposed into the dumps. During prolonged storage, the surface is caked, and a thin crust is formed on the surface, possibly inhibiting seeds' germination and sprouting formation. In some places, shallow cracks grow up to 10% of their area. In deep and wide cracks (about 30 cm deep and approximately 100 cm wide), patches of algae of yellowish green, yellow-brown, and sometimes black colour were observed. An example of plant settlement in surface sags was monitored for coltsfoot. The projective coverage of Coltsfoot in such areas reached 60% with the formation of clumps up to 10 m in size. In existing large cracks, rather large coltsfoot plants are often found, forming clumps of 2 m² in area with a height of 35 cm.

Therefore, it should be noted that the genesis of phosphogypsum significantly affects the possibilities of its use and the ecological impact on the components of the environment. In addition to calcium, phosphogypsum also contains phosphorus (1-1.4%), sulfur (up to 38%), silicon (0.26%) and zinc (0.03%) necessary for the full development of plants, as shown in Fig. 3.

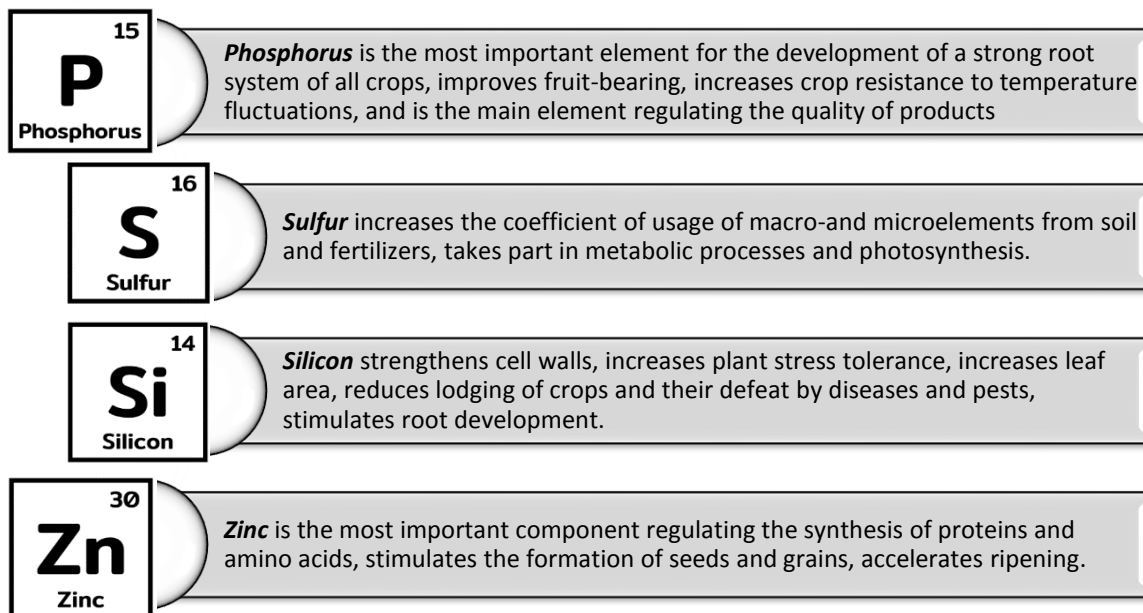


Fig. 3 Beneficial elements in the composition of phosphogypsum

In general, phosphogypsum does not suppress plant growth. During storage, wet phosphogypsum can be covered with algae, while dry phosphogypsum overgrows with higher plants. All plants appearing on the storage maps are introduced from the surrounding phytocenoses, as the slopes of the dumps were never deliberately sown or planted.

Biogeosystem technique for phosphogypsum management. Fig. 4 shows the directions of the application of neutralized phosphogypsum to achieve a positive ecological effect. Improving technical solutions and technologies for the utilization of phosphogypsum in soil is required to solve the problem of developing environment-like technologies (the concept of bionics). Soil degradation is occurring and it is necessary to search for fundamentally new possibilities for soil management, which is a critical problem in the world today. It is important to synthesize the necessary compounds directly within the soil and manage the material composition of the soil solution. However, in addition to recognizing the relevance of the soil design problem, design tools are also needed.

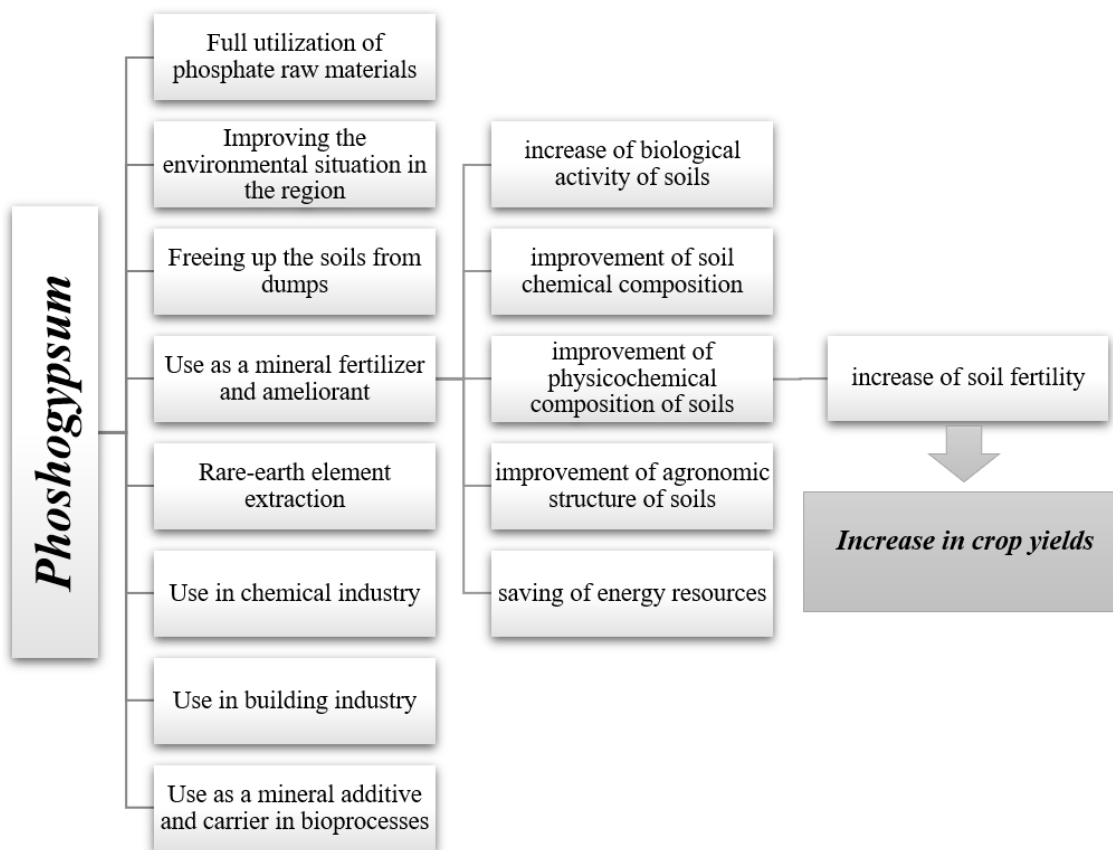


Fig. 4 Scope of phosphogypsum application

By preventing excessive soil humidity, the unproductive geochemical runoff of material from the soil can be drastically reduced, and the negative consequences of the hydromorphic soil regime, including the destruction of organic matter and the reduction of sulfates to sulfides, can be eliminated. Regulation of soil moisture within a favorable range for plants also strengthens the effect of the geochemical barrier, the "soil-rhizosphere", since the solubility of compounds harmful to trophic chains is thereby controlled. Moreover, associated and complex ions are formed in soil solution, and the possibility of strengthening the action of geochemical barriers based on this has been shown in the example of Pb, Cd and Sr [2].

It should also be noted that instead of washing saline soils with Na^+ and Cl^- , these ions should be selectively extracted from the soil without affecting the other macroelement ions. All that is a major part of the scientific and technical field called biogeosystems engineering. These are technical solutions and technologies that have no direct analogues in nature to manage the biogeochemical cycle of substances in the gaseous, liquid, and solid phases. Biogeosystem engineering focuses on the environmentally safe recycling of substances in soils, the increase of resources and food, and on consistent solutions to production and environmental problems of the noosphere in a unified technological cycle following the principle of naturalness. The priority task is to ensure the quality of the environment for a healthy habitat. In addition, it is necessary to consider the issue of the neutralization of phosphogypsum. Back in the day, the problem of keeping phosphogypsum in stock for its disposal solved the problem in a way that caused less environmental damage than sludge collectors. However, for the reclamation of saline soils, phosphogypsum should not be neutralized

because the residual acids contained in it increase the solubility of calcium compounds in the soil, contributing to the process of replacing sodium with calcium in the soil. For this reason, the supply of phosphogypsum to consumers in reusable containers that could be used for soil application seems to be a rational solution. The mixing of phosphogypsum with ash from power plants appears promising for optimizing the utilization of by-products [3]. The lower the the quality of coal, the higher the CaO content in the the ash, and the higher the pH, the neutralization of the phosphogypsum. At the same time, recycling in the soil of both materials is achievable.

Nowadays, the multistep multifactor expert-supported calculation procedure to obtain the pollution limit considering specific conditions and target groups of people, but not its specific value, is widespread [4].

Recent theory and practice are focused not on the observance of a particular value of the standardized indicator, but on the ranked-qualified examination of the situation in an ecosystem or natural-territorial complex. That allows to avoid the outdated practice of overly cautious rationing, when the norm was often lower than the clark, and to develop a weighted forward-looking approach to ensuring environmental protection. The U.S. Department of Agriculture (USDA) considers soil as a depository of pollutants and sets limits on their total, annual and cumulative accumulation for land users. Such a standard is assumed to stimulate the use of heavy metals from the soil as microfertilizers, i.e. the metals must constantly leave the soil to plants so that the geochemical cycle of the substance is preserved. Plants-phytomeliorants are chosen for reasons of more effective removal of heavy metals from the soil [5].

Cadmium (Cd) is considered a critical environmental pollutant. The limit of this bioavailable element is due to the specificity and diversity of its behaviour in different soil, hydrological conditions and trophic chains. The Cd limits are not prescribed in Regulation (EC) No. 2003/2003 of the European Parliament. For example, at the national level, when regulating Cd, CE members are guided by the opinion of the Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity, and the Environment (CSTEE) that Cd content in fertilizer above 20 mg/kg leads to its accumulation in soil over a projection horizon within 100 years. However, in reality, the projection of Cd balance in European soils is negative.

The radioactivity of phosphate ores globally reaches 10000 Bq/kg, and the fertilizers made from them are 3800 Bq/kg [6]. The Environmental Protection Agency has banned the use of phosphogypsum with radioactivity greater than 370 Bq/kg in the United States since 1989 (Health and Ecosystem Protection, 2016). Disposal areas have radioactivity of up to 1,700 Bq/kg, so the bulk of phosphogypsum in the United States is stored in disposal areas (on closed private land with payment to land users), despite years of data from studies conducted in this country that demonstrate the harmlessness of phosphogypsum. Nevertheless, in the State of Florida, ways to reduce volumes of water-acid phosphogypsum are being developed - the rules on its use are being worked out. Important to note that in the EU, the radioactivity limit for non-nuclear materials is 30 times higher than the limit for nuclear materials.

The most radioactively pure apatite raw material is produced at the Siilinjärvi deposit (Finland), the apatite from the Kovdorskoye deposit is of practically the same high quality, and the raw material from the Khibinskoe deposit is slightly inferior. The radioactivity of raw materials is significantly higher in South Africa (Palfos) - 0.1 Bq/g, and Finland (Sokli) - 0.16 Bq/g. The maximum values are observed for the following deposits: Morocco (K-10) - 0.55 Bq/g, Senegal (Taiba) - 0.60 Bq/g, USA (Florida) - 1.0

Bq/g [7]. In this regard, for other promising deposits in the world based on the development of biogeosystem engineering, it is possible to propose fundamentally new technologies for the use of raw materials and for the processing of phosphogypsum [8, 9].

Conclusions. The issue of phosphogypsum utilization is worth reconsidering by improving the technical solutions and technologies of phosphogypsum disposal to use beneficial constituents of potential value in the life cycle. Regulation of the use of chemical waste needs to be revised, taking the maximum potential of the material, with environmentally friendly cycles closing in phosphogypsum biogeosystem management.

References

1. Dehtyaryuk O. I. I. Improvement of physical and mechanical properties of the plaster composition on the binder of phosphogypsum : Ph. Candidate of Technical Sciences : 05.23.05. Kharkov, 2016. 130 с. URL: https://kstuca.kharkov.ua/wp-content/uploads/2019/ndial/nauka/206-specializovana-vchena-rada-d-6405604/dehtyaryuk_diser.pdf.
2. Ulianchuk-Martyniuk O. V., Michuta O. R., Ivanchuk, N. V. Finite element analysis of the diffusion model of the bioclogging of the geobarrier. Eurasian Journal of Mathematical and Computer Applications. 2021. Vol. 9, no. 4. P. 100–111. URL: <https://doi.org/10.32523/2306-6172-2021-9-4-100-114>.
3. Yusupov U., Kasimov I., Mukhamedgaliev B. Contemporary generation additives for modification of cements and other knitting building materials. International journal of scientific & Technology research. 2020. Vol. 9, no. 2. P. 1191–1192.
4. US Environmental Protection Agency. 2004. Risk Assessment Guidance for Superfund. Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment). EPA/540/R/99/005.
5. US Environmental Protection Agency. 2017. Soil Quality – Urban Technical Note No.3 Heavy Metal Soil Contamination
6. International Atomic Energy Agency, Naturally Occurring Radioactive Material (NORM VII), Proceedings Series - International Atomic Energy Agency , IAEA, Vienna, 2015
7. Sattouf M. Identifying the origin of rock phosphates and phosphorous fertilisers using isotope ratio techniques and heavy metal patterns. Landbauforschung Völkenrode - FAL Agricultural Research. 2007. No. 331. P. 198.
8. Integration of processes of radionuclide-contaminated territories decontamination in the framework of their ecological-socio-economic rehabilitation / Y. Chernysh et al. Ecological Engineering and Environmental Technology. 2022. Vol. 23, no. 1. P. 110–124. URL: <https://doi.org/10.12912/27197050/143002>.
9. Chernish Y., L. Plyatsuk. Opportunity of Biochemical Process for Phosphogypsum Utilization. The Journal of Solid Waste Technology and Management. 2016. Vol. 42, no. 2. P. 108–115. URL: <https://doi.org/10.5276/jswtm.2016.108>.

РОЗРАХУНОК ТЕМПЕРАТУРИ В ЗОНІ ЗМІШУВАННЯ КОНВЕРТОРА МЕТАНУ ДРУГОГО СТУПЕНЯ ВИРОБНИЦТВА СИНТЕЗ-ГАЗУ

В.І. Супрунчук, О.В. Іванюк

Національний технічний університет України

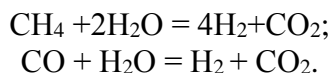
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, Україна

heleniv71@gmail.com

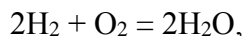
Температура в зоні змішування конвертора метану другого ступеня, яка функціонує в термоізолюваному режимі, ґрунтується на досвіді експлуатації технологій виробництва синтез-газу, теоретично недостатньо обґрунтована: наразі не розглядаються питання обчислення кількості повітря, яке попадає в змішувач-пальник; відсутній алгоритм розрахунку температури газової суміші після випалу кисню повітря, який витрачається на окиснення, перш за все, водню [1,2,3]. Вирішення зазначених питань в роботі представлено наступним чином.

Об'єм повітря, яке подається в змішувач шахтного реактора визначається співвідношенням водень:азот в технологічному синтез-газі, що подається в колону синтезу аміаку $K=3.05 \div 3.14$. Це дозволяє скласти балансове рівняння за об'ємом враховуючи, що в змішувач подається конвертований газ з трубчастої печі, який містить метан, оксид карбону(II), водень, водяну пару та азот ($V(N_2)$), який введено на стадії десульфуризації природного газу з синтез-газом [2].

З наведених компонентів водень в кінцевому результаті одержується за рахунок сумарних рівнянь реакцій:



Окрім того, необхідно врахувати витрати водню на випал кисню з повітря за реакцією:



яка є найбільш вірогідною, як за термодинамічними, так і за кінетичними характеристиками.

В результаті балансове рівняння за об'ємом, використовуючи склад газу, який поступає з трубчастої печі, набуває наступного вигляду:

$$4V(\text{CH}_4) + V(\text{CO}) + V(\text{H}_2) - 2 \cdot 0.21V_{\text{п}} = K(0.79V_{\text{п}} + V(\text{N}_2)),$$

де $V_{\text{п}}$ – об'єм повітря, що подається в зону змішування конвертора.

При вирішенні рівняння необхідно узгодити кількість моль за стехіометричними рівняннями реакцій та об'ємом, використовуючи значення молярного об'єму за відомих температур та тиску.

Температуру реакційної суміші в зоні змішування конвертора метану другого ступеня, ґрунтуючись на вищезазначених розрахунках та використовуючи означення поняття фізичної теплоти обчислюють за допомогою теплового балансу, який враховуючи, що для попередження карбоноутворення в повітря підмішують ~10% водяної пари, можна представити наступним чином:

$$Q_1(\text{CH}_4) + Q_1(\text{CO}) + Q_1(\text{H}_2) + Q_1(\text{N}_2) + Q_1(\text{H}_2\text{O}) + Q_1(\text{H}_2\text{O}_{\text{П}}) + Q_1(\text{N}_{2\text{П}}) + Q_1(\text{O}_{2\text{П}}) + Q_p = Q_2(\text{CH}_4) + Q_2(\text{CO}) + Q_2(\text{H}_2) + Q_2(\text{N}_2 + \text{N}_{2\text{П}}) + Q_2(\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_{\text{П}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{Р}}),$$

де - $Q_1(\text{CH}_4)$ - фізична теплота метану в технологічному газі з трубчастої печі,

$$Q_1(\text{CH}_4) = C_p \cdot n(\text{CH}_4) \cdot t_1;$$

$Q_1(\text{CO})$ – фізична теплота оксид (II)карбону,

$$Q_1(\text{CO}) = C_p \cdot n(\text{CO}) \cdot t_1;$$

$Q_1(\text{H}_2)$ – фізична теплота водню в технологічному газі з трубчастої печі,

$$Q_1(\text{H}_2) = C_p \cdot n(\text{H}_2) \cdot t_1;$$

$Q_1(\text{N}_2)$ – фізична теплота азоту в технологічному газі з трубчастої печі,

$$Q_1(\text{N}_2) = C_p \cdot n(\text{N}_2) \cdot t_1;$$

$Q_1(\text{H}_2\text{O})$ – фізична теплота водяної пари в технологічному газі з трубчастої печі, $Q_1(\text{H}_2\text{O}) = C_p \cdot n(\text{H}_2\text{O}) \cdot t_1;$

$Q_1(\text{H}_2\text{O}_{\text{П}})$ – фізична теплота водяної пари в повітрі, що вводиться в зону змішування конвертора, $Q_1(\text{H}_2\text{O}_{\text{П}}) = C_p \cdot n(\text{H}_2\text{O}_{\text{П}}) \cdot t_2;$

$Q_1(\text{N}_{2\text{П}})$ – фізична теплота азоту в повітрі, що вводиться в зону змішування конвертора, $Q_1(\text{N}_{2\text{П}}) = C_p \cdot n(\text{N}_{2\text{П}}) \cdot t_2;$

$Q_1(\text{O}_{2\text{П}})$ – фізична теплота кисню в повітрі, що вводиться в зону змішування конвертора, $Q_1(\text{O}_{2\text{П}}) = C_p \cdot n(\text{O}_{2\text{П}}) \cdot t_2;$

Q_p – тепловий ефект реакції $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, узгоджений з кількістю повітря, яке подається в конвертор.

t_1 - температура компонентів, що надходять з трубчастої печі;

t_2 – температура суміші повітря з водяною парою, які подаються в зону змішування конвертора.

Після випалу кисню з повітря фізичні теплоти компонентів реакційної суміші можна представити наступним чином:

$Q_2(\text{CH}_4)$)- фізична теплота метану в зоні змішування конвертора після випалу кисню, $Q_2(\text{CH}_4) = C_p \cdot n(\text{CH}_4) \cdot t_3;$

$Q_2(\text{CO})$ – фізична теплота оксид(II)карбону, $Q_2(\text{CO}) = C_p \cdot n(\text{CO}) \cdot t_3;$

$Q_2(\text{H}_2)$ – фізична теплота водню в в зоні змішування конвертора після випалу кисню, $Q_2(\text{H}_2) = C_p \cdot n(\text{H}_2) \cdot t_3;$

$Q_2(N_2 + N_{2П})$ – фізична теплота суми азоту технологічного газу з трубчастої печі та повітря, $Q_2(N_2 + N_{2П}) = C_p \cdot n(N_2 + N_{2П}) \cdot t_3$;

$Q_2(H_2O + H_2O_{П} + H_2O_{Р})$ – фізична теплота водяної пари технологічного газу з трубчастої печі, повітря та реакції випалу кисню,

$$Q_2(H_2O + H_2O_{П} + H_2O_{Р}) = C_p \cdot n(H_2O + H_2O_{П} + H_2O_{Р}) \cdot t_3;$$

t_3 – температура в зоні змішування конвертора після випалу кисню з повітря.

В результаті температуру в зоні змішування можна обчислити за формулою:

$$t_3 = \frac{\sum(Q_1) + Q_P}{\sum(C_p \cdot n)}$$

де - $\sum(Q_1)$ - сума фізичних теплот компонентів які подаються в конвертор;

$\sum(C_p \cdot n)$ – сума компонентного добутку в конверторі після випалювання кисню.

C_p – середня молярна теплоємність для всіх компонентів, що подаються в конвертор і компонентів в конверторі після випалювання кисню в інтервалі температур (0÷1500) °С.

Таким чином, запропонований алгоритм дозволяє обчислити температуру в зоні змішування конвертора метану другого ступеня, яка наближається до рекомендованої в технологічних процесах.

Список літературних джерел

1. Технологія зв'язаного азоту. Навчальний посібник/[В.Я.Кожухар, Л.М. Ерайзер, В.В. Брем та інш.]- Одеса: «Сімекс-принт», 2013.-280с.
2. Справочник азотчика./ Под ред. акад. Н.М. Жаворонкова-[2 изд., перераб.]-М.:Химия,1986.-511с.
3. Методи розрахунків у технологіях зв'язаного азоту/О.Я. Лобойко., Л.Л. Товажнянський., І.О.Слабун та ін.-Харків: НТУ«ХП», 2001.-512с.

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ГІДРОКОЛОЇДІВ У ТЕХНОЛОГІЇ МОЛЕКУЛЯРНОЇ КУХНІ

М. В. Бужанська

Львівський торговельно-економічний університет, Львів, Україна
buganskam@ukr.net

Сучасний розвиток харчової промисловості відбувається в руслі інноваційного пошуку і є основою економічної ефективності бізнесу. Одним з таких нововведень є молекулярна кухня, яка отримала величезну кількість позитивних відгуків в усьому світі. Молекулярні технології - розділ харчової промисловості, пов'язаний з вивченням фізико-хімічних процесів, які відбуваються при приготуванні їжі. Ця інноваційна технологія приготування кулінарної продукції використовує сучасні досягнення харчової хімії і впроваджує їх в технологію приготування страв нового покоління. У технологіях молекулярної кухні для створення нових текстур продукту використовують лише натуральні інгредієнти морського, рослинного або мікробіологічного походження, які сприятливо впливають на організм людини. Ці добавки, дозволені до застосування законодавством України та ЄС, вносять у дуже малих кількостях, які не перевищують гранично допустимих концентрацій.

Важливе завдання під час виготовлення харчових продуктів технологіями молекулярної кухні є отримання необхідного зовнішнього вигляду, смаку та аромату готового продукту. Фізико-хімічні властивості сировини та харчових добавок дозволяють передбачити, якість виробів та отримати високу споживчу привабливість продукту. Молекулярні технології сучасної харчової промисловості надають нових смаків та текстур стравам, а у поєднанні з креативною презентацією змінюють традиційні уявлення про споживання їжі. У молекулярних технологіях приготування страв біополімери відіграють роль сполучної і структуроутворюючої речовини. Актуальність досліджень полягає у збільшенні попиту та перспективі використання гідроколоїдів. Мета дослідження полягає у визначенні реологічних властивостей гідроколоїдів та обґрунтуванні можливості їхнього використання у виготовленні продукції з використанням технології молекулярної кухні. Саме тому авторами даної роботи проведено аналіз асортименту використовуваних сьогодні харчових стабілізаторів та експериментально вивчено фізико-хімічні властивості гідроколоїдів, як основу використання їх у стравах молекулярної кухні. Обґрунтовано теоретичні та прикладні аспекти використання біополімерів харчовими добавками страв. Вивчені функціонально-технологічні властивості досліджуваних гідроколоїдів дозволять розширити спектр їхнього застосування.

Реологічні властивості полісахаридів сприяють широкому використанню їх в харчовій промисловості [1]. Їхня структуроутворююча властивість пов'язана із гідрофільністю. Проведено дослідження із визначення гідрофільності структуроутворювачів індикаторно-рефрактометричним методом. На основі експериментальних даних бачимо, що досліджувані гідроколоїди можуть адсорбувати велику кількість вологи (Табл. 1).

Таблиця 1 Реологічні характеристики харчових гідролоїдів, $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Назва гідролоїда	Кислотність, $^{\circ}$	pH	Характеристична в'язкість, $[\eta]$	Динамічна* в'язкість, η , Па \times с	Молекулярна маса	Гідрофільність β , %	Температура клейстеризації, $^{\circ}\text{C}$
Крохмаль модифікований кукурудзяний Gelix C15, E1404	50,57	5,3	0,015	$12,13 \times 10^{-4}$	1055	69	67
Пектин NH, E440	66,09	3,3	0,157	$37,15 \times 10^{-4}$	249543	76	60
Пектин LM яблучний очищений, E440	77,58	3,0	0,134	$26,54 \times 10^{-4}$	214643	82	64
Агар-агар, E406	7,47	5,5	0,128	$22,18 \times 10^{-4}$	31 324	77	87

*Динамічну в'язкість розчинів гідролоїдів визначали для розчинів з концентрацією 1 %.

Найкращу гідрофільну здатність має пектин *NH* яблучний – 85%. У *NH* пектині етерифіковано менше 28 % всіх карбоксильних груп, тому він має більшу гідрофільну здатність, ніж *LM* пектин (етерифіковано близько 50 % карбоксильних груп), які здатні до гідрофобної взаємодії, що значно впливає на процес структуроутворення та узгоджується із даними статті [2].

Процес клейстеризації гідролоїдів є важливою технологічною властивістю, оскільки визначає консистенцію продукту. Клейстеризація біополімерів - це руйнування нативної структури, що супроводжується набряканням. Використання агар-агару потребує для приготування підвищених температур - $87\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Цікавим методом молекулярної кухні є желювання – подача класичних коктейлів у вигляді желе. Агар-агар настільки добре желує рідину, що коктейлі можна нагрівати і подавати гарячими. Досліджувані гідролоїди, використовують, як загущувачі, адже вони збільшують в'язкість харчових продуктів та формують структуру гелю різної міцності, дозволяють отримувати продукти бажаної консистенції [3]. Саме тому, важливими є дослідження в'язкості водних розчинів гідролоїдів, що дозволить забезпечити необхідні технологічні характеристики при створенні нових продуктів методом молекулярної міксології. В'язкість розчинів гідролоїдів залежить від розміру і форми їх молекул та конформацій, прийнятих ними в розчиннику. Значення в'язкості для досліджуваних систем, які визначені (Табл.1), корелюють із літературними даними і дозволяють використовувати їх у стравах молекулярної кухні як загущувачі. Чітко прослідковується закономірність : в'язкість розчинів

біополімерів із більшою молекулярною масою вища за в'язкість розчинів, який складається з компактних молекул.

Рівень кислотності при виробництві продуктів харчування і напоїв – важливий показник стабільності якості та безпеки. Величина рН впливає на наступні технологічні параметри: утворення компонентів смаку і аромату, характерних для певного виду продукту; колоїдну та термічну стабільність полідисперсної харчової системи; біологічну стійкість; активність ферментів; умови росту корисної мікрофлори і її вплив на процеси дозрівання. Суттєвий вплив на процеси клейстеризації має рН середовища. Найкраще драгливання для більшості гідроколоїдів відбувається при рН, що відповідає ізоелектричній точці (рН = 4,8).

Проведений аналіз літературних джерел та результати власних досліджень підтверджують можливість використання досліджуваних гідроколоїдів харчовими добавками в молекулярній технології приготування страв.

Список літературних джерел

1. Khalil H. P. S. Abdul, Lai T. K., Tye Y. Y., Rizal S., Chong E. W. N., Yap S. W., Hamzah A. A., Fazita M. R. Nurul., Paridah M. T. A review of extractions of seaweed hydrocolloids: Properties and applications. *Express Polymer Letters*. 2018. Vol. 12. N. 4. P. 296-317. URL: <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.27>.
2. Lopez-Gil A., Silva-Bellucci F., Velasco D., Ardanuy M., and Rodriguez-Perez M. A. Cellular structure and mechanical properties of starch-based foamed blocks reinforced with natural fibers and produced by microwave heating, *Ind. Crop. Prod.* 2015. Vol. 66. P. 194-205. URL: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.12.025>.
3. Beninca C, Colman T. A. D., Lacerda L. G., Filho M. A. S. C., Demiate I. M., Bannach H. G., Schnitzler E. Thermal, rheological, and structural behaviors of natural and modified cassava starch granules, with sodium hypochlorite solutions. *J Therm Anal Calorim.* 2013. Vol. 111. P. 2217–2222. URL: <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2592-z>.

НАНОКОМПОЗИТИ КОБАЛЬТУ НА ОСНОВІ СИНТЕТИЧНИХ ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН З ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ МАГНІТНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

В.А. Литвин, К.Ю. Посипайко, Т.В. Петрова, М.В. Чернюк

Черкаський національний університет імені Б.Хмельницького, Черкаси, Україна
litvin_valentina@ukr.net

Інтерес до наночастинок перехідних металів, покритих карбоною оболонкою, обумовлений перспективами їх практичного використання. Наноккомпозити кобальту привертають увагу дослідників своїми магнітними властивостями, завдяки яким їх використовують для поглинання електромагнітного випромінювання, в біомедицині (магнітне розділення та доставка ліків), каталізі, медицині (магнітотерапія), фотоніці, для створення магнітних датчиків, пристроїв для магнітного запису, магнітних рідин (магнітне чорнило та фарби), магнітно-резонансній томографії (контрастні речовини) [1-3].

У зв'язку з тим, що ці матеріали мають важливе практичне застосування, розробка та вдосконалення методів їх отримання є актуальним завданням. На сьогодні відомо багато методів отримання наночастинок перехідних металів, які включають термічне випаровування, магнетронне розпилення, плазмохімічний синтез, електричну дугу, механохімічний синтез, лазерну абляцію, хімічне відновлення, термічне розкладання, хімічне осадження з парової фази тощо [4-6]. При аналізі наночастинок кобальту, отриманих цими методами, значну увагу приділено способам захисту синтезованих наночастинок захисними покриттями (в тому числі карбоновими) і можна відзначити складність створення рівномірного покриття на поверхні наночастинок, а також наявність домішок, які можуть значно впливати на властивості цих матеріалів [7-8]. Тому дуже актуальною є розробка нових технологій синтезу наноккомпозитів кобальту з одночасним отриманням захисного покриття контрольованого складу на поверхні наночастинок.

У даній роботі ми представляємо метод отримання інкапсульованих в карбон наночастинок кобальту шляхом карбонізації кобальтовмісного прекурсора, отриманого взаємодією кобальт(II) нітрату із синтетичними гуміновими речовинами. Використовуючи синтетичні гумінові речовини як джерело карбону ми очікуємо отримати композитний матеріал із регулярним розподілом наночастинок кобальту в носії. Поліфункціональність синтетичних гумінових речовин дозволяє рівномірно розподілити іони металу по органічній речовині, припускаючи, що іони Co^{2+} будуть зв'язані карбоксильними, гідроксильними або карбонільними групами по всій молекулі гумінової речовини [9].

Запропонований спосіб реалізується в дві стадії. Першою стадією є одержання кобальт(II) гумату шляхом взаємодії кобальт(II) нітрату з синтетичними гуміновими речовинами у лужному середовищі. Синтетичні гумінові речовини одержували шляхом окиснення кверцетину молекулярним киснем у лужному середовищі за методикою, описаною в джерелі [10]. При змішуванні лужного розчину синтетичних гумінових речовин (pH=11) та кобальт(II) нітрату спостерігалось утворення осаду, який відфільтровували та висушували. Рентгенодифрактометричне дослідження отриманого порошку вказує на те, що він є рентгеноаморфним та не проводить електричний струм. Це є прямим свідченням того, що у ньому відсутня металічна фаза. На другій стадії проводили піроліз одержаного осаду кобальт(II) гумату в атмосфері водню при

різних температурах (300-1000°C) протягом 10 хв. При цьому відбувається відновлення Co^{2+} катіонів до нульвалентного стану та карбонізація залишків гумінових речовин. Охолодження трубки-реактора до кімнатної температури проводили при постійному пропусканні водню через систему.

Встановлено, що одержаний кобальт-карбоний наноккомпозит характеризується електропровідністю, яка є близькою до електропровідності металів ($R \approx 14$ кОм).

Одержані кобальт-карбоні наноккомпозити досліджували методом рентгенівської дифракції, використовуючи випромінювання $\text{Fe}_{\text{K}\alpha}$ з довжиною хвилі $\lambda = 1,93597 \text{ \AA}$. На дифрактограмі кобальт-карбоні наноккомпозитів, отриманих при різних температурах піролізу, спостерігається система рефлексів, характерна для ГЦК-гратки кобальту (рис. 1). Середній розмір наночастинок кобальту, розрахований за уширенням лінії на рентгенівській дифрактограмі з використанням формули Шерера, становить від 8 до 52 нм, залежно від температури синтезу.

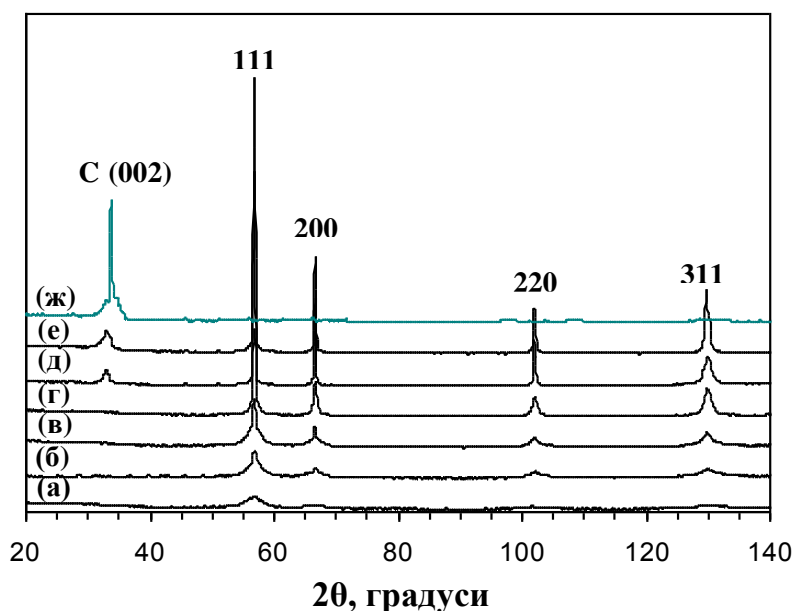


Рис. 1 Рентгенівські дифрактограма кобальт-карбоні наноккомпозитів на основі синтетичних гумінових речовин, одержаних при різних температурах піролізу: 300 °С (а), 400 °С (б), 500 °С (в), 600 °С (г), 900 °С (д), 1000 °С (е) та карбоні залишку отриманого після обробки наноккомпозиту нітратною кислотою (ж)

Рефлекс при куті $2\theta = 33,1^\circ$ відповідає міжплощинній відстані $3,398 \text{ \AA}$, яка характерна для графітоподібної фази, зокрема для графіту, карбоні нановолокон, нанотрубок, багаточарових карбоні нанотрубок та ін.

Дослідження кобальт-карбоні наноккомпозиту на скануючому електронному мікроскопі виявило цікаву морфологічну структуру у вигляді просторової сітки з частинками металу, включеними у карбоні матрицю. Описану сітку добре видно на рис. 2.

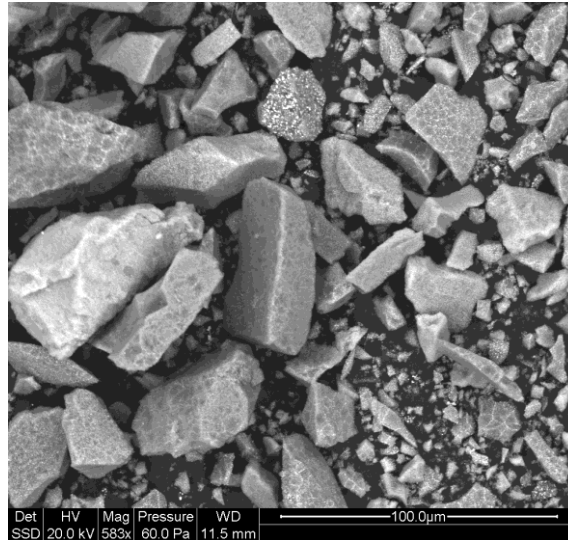


Рис. 2 СЕМ-ображення кобальт-карбонowego нанокompозиту

Особливий інтерес становлять магнітні властивості кобальт-карбонowego нанокompозиту. Криві намагнічення одержаного нанокompозиту представлені на рис. 3. Намагніченість насичення (M_s) зразків кобальт-карбонowych нанокompозитів, отриманих при 400, 500, 600, 900 і 1000 °C, становила ~23,4, 48,5, 75,0, 134,4 і 162,5 $A \cdot m^2/kg$ відповідно. Максимальне значення M_s отриманих кобальт-карбонowych нанокompозитів набагато вище, ніж у мікросфер Co/C , повідомлених в літературі [11] ($146,5 A \cdot m^2/kg$). Наявність карбоновой оболонки на поверхні наночастинок кобальту запобігає їх окисленню.

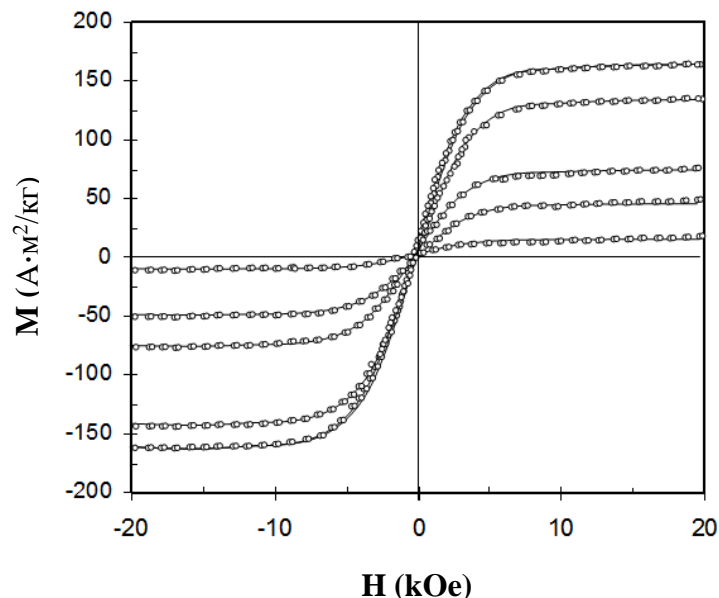


Рис. 3 Криві намагнічення кобальт-карбонowych нанокompозитів

Петлі гістерезису кобальт карбонового нанокompозиту невеликі. Встановлено, що коерцитивність кобальт-карбонового нанокompозиту, отриманого при 1000 °С, становить 0,018 КОе. Такі високі значення намагніченості та низькі значення коерцитивної сили дозволяють охарактеризувати ці нанокompозити як хороші суперпарамагнітні матеріали, які можна використовувати як магнітні датчики та інші медичні діагностичні засоби.

Твердофазний піроліз кобальт(II) фульвату є простим та ефективним методом одержання магнітного кобальт-карбонового нанокompозиту. Варто відмітити, що карбонове оточення, перешкоджаючи процесам окиснення та агрегування наночастинок кобальту, є стійким на повітрі, що суттєво для багатьох застосувань.

Список літературних джерел

1. Lu AH, Salabas EL, Schüth F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2007. – Vol. 46(8). – P. 1222–1244.
2. Xu Y., Mahmood M., Li Z., Dervishi E., Trigwell S., Zharov V.P., Nawab A., Saini V., Alexandru B.R., Lupu D., Boldor D., Alexandru S.B. Cobalt nanoparticles coated with graphitic shells as localized radio frequency absorbers for cancer therapy // *Nanotechnology*. – 2008. – Vol. 19. – P. 453102.
3. Petit C, Rusponi S, Brune H. Magnetic properties of cobalt and cobalt-platinum nanocrystals investigated by magneto-optical Kerr effect. // *J Appl Phys*. – 2004. – Vol. 95. – P. 4251.
4. Zhi B.L., Hu Y.S., Hamaoui B.E., Wang X., Lieberwirth I., Kolb U., Maier J., Müllen K. Precursor-Controlled Formation of Novel Carbon/Metal and Carbon/Metal Oxide Nanocomposites // *Adv Mater*. – 2008. – Vol. 20. – P. 1727–1731.
5. Flahaut E., Agnoli F., Sloan J., Connor C.O., Green MLH. CCVD Synthesis and characterization of cobalt-encapsulated nanoparticles // *Chem Mater* 2002. – Vol. 14. – P. 2553.
6. Suh W.H., Suslick K.S. Magnetic and porous nanospheres from ultrasonic spray pyrolysis // *J Am Chem Soc*. – 2005. – Vol. 127. – P. 12007.
7. Luna C., Morales M.P., Serna C.J., Vazquez M. Effects of surfactants on the particle morphology and self-organization of Co nanocrystals // *Mater Sci Eng C*. – 2003. – Vol. 23. – P. 1129.
8. Morel R., Brenac A., Portemont C. Exchange bias and coercivity in oxygen exposed cobalt clusters // *J Appl Phys*. – 2004. – Vol. 95. – P. 3757.
9. Литвин В.А. Синтетичні аналоги природних гумінових речовин : монографія / В.А. Литвин. – Черкаси: видавець Чабаненко Ю.А., 2020. – 230 с.
10. Litvin V.A., Njoh R.A. Quercetin as a precursor in the synthesis of analogues of fulvicacids and their antibacterial properties // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. – 2021. – No. 2. – P. 56-64.
11. P. Zhang, Q. An, J. Guo, C.C. Wang, Synthesis of mesoporous magnetic Co-NPs/ carbon nanocomposites and their adsorption property for methyl orange from aqueous solution // *J. Colloid Interface Sci*. – 2013. – Vol. 389. – P. 10e15.

SORPTION CHARACTERISTICS OF CARBON SORBENTS DIFFERENT BRANDS

V.O. Samoylenko, Yu.M. Fedenko

National Technical University of Ukraine

"Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine

fedenkoyura@ukr.net

Any technological adsorption process, no matter at what sequence it is carried – periodically or continuously, includes a row of mandatory stages, the first of all, these are adsorption and desorption. Only a comprehensive analysis of equilibrium and kinetic correlations of adsorption-desorption cycle and auxiliary stages (cooling, drying, etc.) reveals the best conditions for the whole process and recommend reasonable method of engineering calculation.

Most of industrial adsorption processes are based on selective absorption of specific components of the gas-vapor mixture flow. During the absorption of gas or vapor, adsorption capacity depends on the type of sorbent, its porous structure, the nature of the substance absorbed is its partial pressure and temperature [1].

At equilibrium for the selected adsorbent-adsorbate system, amount of absorbed gas or vapor is a function of the gases/velour's partial pressure and temperature:

$$a = f(p, T). \quad (1)$$

Equation (1.1) is fair for all ranges of temperature, but for the characterization of adsorption processes in porous matrix, usually the dependence of adsorption capacity of the pressure at a constant temperature – the so-called «isotherm of adsorption» is used:

$$a = f(r) \text{ for } T = \text{const}. \quad (2)$$

In real process of the purification and separation of gases, influence of adsorption of bulk gas and other impurities, and kinetic factors may cause the need to make adjustments in calculation of the adsorption capacity, which was initially determined by isotherms of pure components. However, in all real adsorption process, curve of thermodynamic equilibrium is the main comparative characteristics of different types of adsorbents and it determines the choice of optimal operating conditions of the process.

Simultaneously, the adsorption isotherm is a source of information about the structure of the adsorbent, adsorption heat and several other physic-chemical and technological characteristics.

C. Brunauer [1] highlighted five main types of adsorption isotherms, which are presented in Pic. 1. In the case of technical adsorbents, type I can be characterized as microporous adsorbents that contain virtually no transient pores. Initial bulging area of type II and IV isotherms indicate presence of macro pores with more or less substantial amount of micro pores in conjunction. Less steep initial ascent isotherm curves can be explained by mono- and multimolecular adsorption only for adsorbents with transitional porous type. Initial curved section isotherms types III and V, which are rarely found, are common for adsorbent-adsorbate systems, when interaction of molecules of adsorbate with an adsorbent much less than intermolecular interaction between adsorbate molecules, for example, caused by a presence of hydrogen bonds.

Table 1 illustrates different parameters of porous structure of activated carbon.

As can be seen from Table 1, different brands of activated carbon are significantly different by pores distribution by specific volume and, as consequence, different average diameters of pores.

Table 1 Parameters of porous structure of activated carbon [2]

Brand	Volume of common pores types, cm ³ /g			W ₀₁ , cm ³ /g	W ₀₂ , cm ³ /g	X ₁ , nm	X ₂ , nm
	V _{mic}	V _{mez}	V _{mac}				
SCT	0,40-0,48	0,18-0,19	0,26-0,28	0,40-0,48	—	0,54-0,57	—
SCT-1A	0,45-0,55	0,14-0,15	0,18-0,24	0,46-0,57	—	0,60-0,62	—
SCT-1B	0,42-0,50	0,15-0,17	0,18-0,22	0,43-0,59	—	0,61-0,64	—
SCT-2A	0,37-0,42	0,18-0,22	0,20-0,22	0,38-0,45	—	0,50-0,52	—
SCT-2B	0,35-0,40	0,17-0,20	0,12-0,18	0,37-0,42	—	0,54-0,55	—
SCT-3	0,37-0,46	0,06-0,09	0,25-0,32	0,37-0,46	—	0,47-0,55	—
SCT-3C	0,35-0,45	0,06-0,08	0,15-0,20	0,43-0,55	—	0,50-0,55	—
SCT-3U	0,37-0,42	0,24-0,28	0,21-0,24	0,39-0,43	—	0,70-0,75	—
SCT-4	0,40-0,42	0,15-0,20	0,12-0,20	0,42-0,46	—	0,59-0,60	—
SCT-6A	0,57-0,60	0,15-0,25	0,15-0,25	0,59-0,62	—	0,70-0,73	—
SCT-6B	0,55-0,61	0,17-0,28	0,15-0,30	0,57-0,60	—	0,66-0,69	—
SCT-7A	0,47-0,50	0,20-0,22	0,15-0,20	0,48-0,53	—	0,64-0,70	—
SCT-7B	0,48-0,52	0,21-0,23	0,16-0,17	0,49-0,55	—	0,66-0,72	—
SCT-7C	0,44-0,49	0,15-0,17	0,11-0,25	0,45-0,53	—	0,62-0,66	—

References

1. Novy spravochnik khimika [Electronic resource]. – Rezhym dostupa: http://chemanalytica.com/book/novyuy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/05_syre_i_produkty_promyshlennosti_organicheskikh_i_neorganicheskikh_veshchestv_chast_I/594
2. Karnaukhov, A. P. Adsorbtsiya. Tekstura dyspersnykh y porystykh materiyalov / A.P. Karnaukhov. Novosybyrsk: Nauka, Syb. predpriyatye RAN, 1999. 470 P.

THE MAIN FOUNDATIONS OF MONOMOLECULAR ADSORPTION THEORY

N.S. Cobryn, Yu.M. Fedenko

National Technical University of Ukraine

“Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, Ukraine

fedenkoyura@ukr.net

Most of industrial adsorption processes are based on selective absorption of specific components of the gas-vapor mixture flow. During the absorption of gas or vapor, adsorption capacity depends on the type of sorbent, its porous structure, the nature of the substance absorbed is its partial pressure and temperature [1].

C. Brunauer [1] highlighted five main types of adsorption isotherms, which are presented in Fig. 1. In the case of technical adsorbents, type I can be characterized as microporous adsorbents that contain virtually no transient pores. Initial bulging area of type II and IV isotherms indicate presence of macro pores with more or less substantial amount of micro pores in conjunction. Less steep initial ascent isotherm curves can be explained by mono- and multimolecular adsorption only for adsorbents with transitional porous type. Initial curved section isotherms types III and V, which are rarely found, are common for adsorbent-adsorbate systems, when interaction of molecules of adsorbate with an adsorbent much less than intermolecular interaction between adsorbate molecules, for example, caused by a presence of hydrogen bonds.

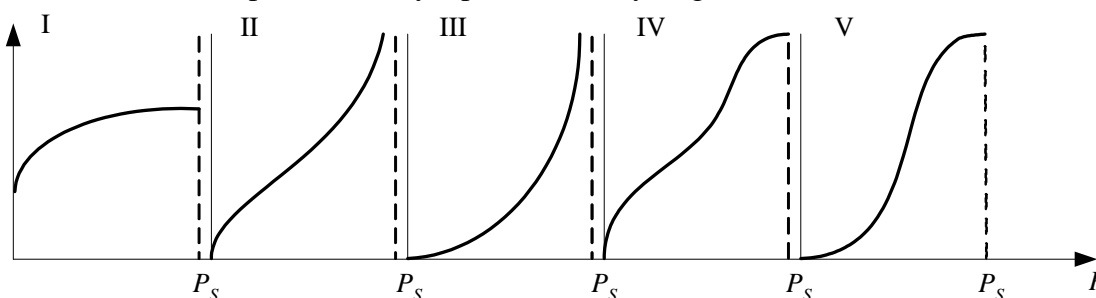


Figure 1 – The main types (IV) of adsorption isotherms

The main difference between II to IV and III of V types is that the volume transition pore (IV and V types) in a result of capillary condensation are filled up with adsorbate earlier than relative pressure become equal 1.1. As a result, on the isotherms appears top, almost horizontal, section.

The basis of engineering calculation of almost any technological process of adsorption is the proceeding of adsorption isotherms, despite the fact, that most of them run dynamically (not statically).

The first fundamental equation of adsorption isotherm was Langmuir's equation. It is based on the assumption that the adsorption localized and occurs at active centers with the equal energy. They situated relatively rarely on the surface of the adsorbent. Consequently, the interaction between adsorbed molecules is absent. Each active center can adsorb only one molecule. According to this theory, with increasing of pressure, the part of solid surface, which is covered with molecules of adsorbate, increase. After reaching saturation pressure throughout the surface a monolayer of adsorbate is formed [2,3].

The ratio of filling of the surface is expressed as ratio of adsorption capacity at equilibrium pressure p to the adsorption capacity at monomolecular filling of surface

a_m . The parameter a_m being called monolayer capacity. Accordingly, the equation of Langmuir's adsorption isotherm written as follows:

$$a = \frac{a_m b p}{(1 + b p)}, \quad (1)$$

where b – a factor that takes into account the ratio of the speed of adsorption and desorption.

The equation of Langmuir covers a wide range of pressures. At the starting point of isotherm $b p \ll 1$, the equation takes the following form:

$$a \approx a_m b p. \quad (2)$$

On this site adsorption capacity increases linearly with increasing of equilibrium pressure (Henry's equation). With high pressure ($b p \gg 1$) the surface starts to be covered by monolayer of molecules, and isotherm is parallel to the X axis:

$$a \approx a_m. \quad (3)$$

To simplify the use of equation (1), it can be transformed as follows:

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a_m b} + \frac{1}{a_m} p, \quad (4)$$

or

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{a_m b p}. \quad (5)$$

The slope of the line and the segment formed by interception by the curve of the Y axis, gives information how calculate constants a_m and b . Using monolayer capacity (a_m , mole/g) the surface area of the adsorbent (S_{sp} , m²/g) can be determined as:

$$S_{sp} = a_m N_A \omega_m \quad (6)$$

where N_A – Avogadro's number; ω_m – the area occupied by a molecule of adsorbate in a dense layer on the surface of the adsorbent.

The equation of Langmuir, and hence the method for determining the surface area can be applied to systems in which the process is not complicated by multimolecular adsorption, adsorption in micro pores and capillary condensation. To such systems can be attributed the case of adsorption of gases at temperatures above the critical on non-porous or adsorbents with large pores. Despite this limitation, the equation of Langmuir commonly used in technical adsorption.

References

1. Novy spravochnik khimika [Electronic resource]. – Rezhym dostupa: http://chemanalytica.com/book/novyvy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/05_syre_i_produkty_promyshlennosti_organicheskikh_i_neorganicheskikh_veshchestv_chast_I/594 1.
2. Karnaukhov, A. P. Adsorbtsiya. Tekstura dyspersnykh y porystykh materyalov / A.P. Karnaukhov. – Novosybyrsk: Nauka, Syb. predpriyatye RAN, 1999. – 470 P.
3. Tolmachev, A. M. Adsorbtsiya hazov, parov y rastvorov: Monohrafyia / A. M. Tolmachev. – M. : Yzdatelskaia hruppa «Hranytsa», 2012. – 241 P.

НАНОСПОЛУКИ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ВОГНЕЗАХИСНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ЕПОКСИДНИХ ІНТУМЕСЦЕНТНИХ СИСТЕМ

В.І. Шологон¹, Р.А. Вахітов², К.В. Калафат¹, В.І. Бессарабов^{1,2}, Л.М. Вахітова¹

¹Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,

²Київський національний університет технологій та дизайну, Київ, Україна

lubovvakhitova@gmail.com

Інтумесцентні вогнезахисні покриття є однією з найпопулярніших альтернатив пасивного вогнезахисту сталевих конструкцій [1, 2]. Вони призначені для зменшення теплопередачі в умовах пожежі з метою збереження цілісності та несучої здатності будівельних елементів протягом 0,5–3 год, запобігаючи досягненню критичної температури сталі. Механізм вогнезахисту шляхом інтумесценції детально вивчено та доведено [1, 3], визначено також вирішальну роль полімерної складової, яка застосовується в інтумесцентній системі (ІС) [4]. Показано, що полімери приймають активну участь, мінімум, у двох важливих напрямках високотемпературного перетворення вогнезахисного покриття: сприяють утворенню коксового шару та його розширенню, а також забезпечують щільність та рівномірність теплоізоляційного коксу [5].

Епоксидні смоли (ЕС) є розповсюдженими термореактивними полімерами для інтумесцентного вогнезахисту, завдяки стійкості до дії зовнішніх факторів, а також в застосуванні для конструкцій, які експлуатуються в умовах, потенційних для виникнення вуглеводневої пожежі [6]. Використання цієї групи полімерів для жорстких умов експлуатації обумовлене їх низькою водонепроникністю, високою термостійкістю, довгостроковим захистом від дії агресивних середовищ [7]. Як правило, епоксидні інтумесцентні композиції містять у своєму складі традиційну ІС поліфосфат амонію(АРР)/меламін (МА)/пентаеритрит (РЕ), бінарні суміші АРР/МА, АРР/РЕ, АРР/борна кислота чи їх комбінації. Для підсилення вогнезахисного ефекту епоксидні композиції модифікують фосфорними антипіренами, наноматеріалами та звичайними антипіренами, що містять фосфор, азот або кремній, наноглинами та вуглецевими нанотрубками [8, 9].

Наноструктурні вуглецеві матеріали – нанотрубки, графени, сполуки інтеркальованого графіту (СІГ) обмежено застосовуються у промислових масштабах для модифікації вогнезахисних покриттів інтумесцентного типу. Ullah та співавт. [7] дослідили багатостінні вуглецеві нанотрубки (MWCNT) у кількості 0,5 % для поліпшення вогнезахисних властивостей покриття, що спучується, з епоксидним полімером. Результати термогравіметричного аналізу показали, що MWCNT підвищують залишкову масу коксового шару на 29,35 %, знижуючи вміст кисню приблизно на 25 %, що покращує вогнестійкість нанопокриття.

Аналогічні дослідження вогнетривких полімерних композитів на основі поліпропілену були проведені Hofmann та співавт. [4], де в якості нанопоповнювача були використані розширений графіт, наномасштабований технічний вуглець, MWCNT та графен. Найбільше зниження рHRR (-76%) демонструє графен. Детальний опис зменшення займистості функціоналізованих полімерних нанокомпозитів на основі графена представлено також в огляді Wang [11]. Показано, що графен або його похідні ефективні для зниження швидкості виділення тепла полімеру при горінні. Однак більшість цих композитів не поліпшують показники вертикального горіння LOI та рейтинг UL-94. Тому графен рекомендується застосовувати в поєднанні з широким спектром традиційних антипіренів для створення синергічного ефекту [11].

Метою цього дослідження є вивчення впливу оксинітрату графіту (ОНГ), органомодифікованої наноглини (оММТ) та їх суміші на фізико-хімічні параметри коксоутворення та вогнезахисну ефективність ІС складу поліфосфат амонію/меламін/борна кислота/діоксид титану/епоксидна смола. ОНГ є новою графітовою сполукою, яка має гібридну графітову структуру та уявляє собою периферійно окиснені графенові шари, міжплощинний простір яких заповнено нітрат-аніонами з сольватованими молекулами азотної кислоти.

ІС були сформовані з таких компонентів: епоксидна смола Araldite GY 783 виробництва фірми Huntsman Advanced Materials (Швейцарія); поліфосфат амонію типу II CF-APP 201 виробництва Shifang Changfeng Chemical Co., Ltd. (Китай); пентаеритрит мікронізований марки RN-P40, меламін RN-M40 від Roshal Group, (РФ); борна кислота (БК) виробництва ЗАТ «Віола» (Україна); діоксид титану виробництва ПАТ «Суміхімпром» (Україна), затверджувач інтумесцентної композиції Aradur 3745 від Huntsman Advanced Materials (Швейцарія).

ОНГ отримували окисленням природного лускатого графіту марки ГСМ-1 Заваллівського родовища (Україна) з фракціонованим лінійним розміром частинок $0,315 \div 0,200$ мм. Як наноглину досліджували Garamite 7305 (оММТ), модифікована бензалконієм суміш монтморилоніту – $[M \cdot nH_2O](Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ і сепіоліту $Mg_4(Si_6O_{15})(OH)_2 \cdot 6H_2O$ виробництва ВУК Additives & Instruments (Німеччина).

Приготування інтумесцентної композиції з епоксидною смолою (ЕС) здійснювали наступним чином. В лабораторний дисольвер загрузали епоксидну смолу та компоненти інтумесцентної системи у необхідних співвідношеннях (табл. 1). Суміш перемішували протягом 30 хв. До отриманої пасти додавали розчин епоксидної смоли з наноглиною, окисом нітрату графіту або їх суміш. Перемішували 30 хв. і отримували відповідну інтумесцентну композицію. Для затвердження ІК додавали затверджувач Aradur 3745.

Таблиця 1 Склад інтумесцентних композицій (мас. ч.)

Зразок	APP/MA/БК/TiO ₂ /ЕС	о-ММТ	ОНГ	Aradur 3745
ІС-1	80	-	-	20
ІС-2	78,5	-	2,5	20
ІС-3	78,5	2,5	-	20
ІС-4	78,5	1,25	1,25	20

Вогневі випробування інтумесцентних покриттів здійснювали в міні печі в умовах «стандартної пожежі». Для проведення вогневих випробувань інтумесцентні композиції чи вогнезахисні фарби (з реологічними та ін. домішками) на їх основі наносили на заґрунтовану ґрунтувальним покриттям ГФ-021 (середньою товщиною 80 ± 10 мкм) сталеву пластину розміром (300×300×5) мм до отримання заданої товщини сухого шару. Пластини висушували протягом 7 діб при температурі не менше 15 °С та використовували для подальших досліджень. Про проведені вогневих випробувань у міні-печі визначали межу вогнестійкості сталевих пластин згідно з ДСТУ Б В.1.1-4-98*.

За описаною методикою були виготовлені епоксидні інтумесцентні композиції (ІС-1 – ІС-4), склад яких наведено у табл. 1. З інтумесцентних композицій шляхом наливу у пластикову форму виготовляли плівки, які

висушували протягом 7 діб. Після висихання до постійної маси зразок плівки використовувався для подальших досліджень. Плівки висушували при температурі не вище 60 °С та зберігали в умовах сухого ексикатору.

Значення кисневого індексу (LOI) зразків вимірювали за допомогою аналізатора Netzsch-Gerätebau GmbH LOI. Розміри зразків становили (100×6,5×3) мм відповідно до стандарту ASTM D2863-17. Визначення групи UL 94 проводилися з використанням приладу для вертикального горіння відповідно до ASTM D 3801. Результати випробування на вертикальне горіння UL 94 надають інформацію про займання, розвиток горіння, крапання та гасіння (табл. 2).

Таблиця 2 Значення LOI та UL 94 інтумесцентних композицій

Зразок	LOI (%)	UL 94		
		Оцінка	Краплі	Займання бавовни
IC-1	26	V1	Ні	Ні
IC-2	29	V0	Ні	Ні
IC-3	30	V0	Ні	Ні
IC-4	34	V0	Ні	Ні

Результати табл. 2 свідчать, що композиції IC1-IC4 належать до категорії важко займистих речовин V1 (для IC-1, без нанододмішок) та V0 (для IC-2–IC-4) за класифікацією UL 94. Показово, що введення нанододмішок ОНГ та оММТ дещо підвищує значення кисневого індексу (на 10-15 %), в той час, як сумісна присутність ОНГ та оММТ в інтумесцентній композиції збільшує значення LOI на 30 %.

Коефіцієнт спучення (K , см³/г) IC є однією з основних характеристик інтумесцентного вогнезахисту, суть якого полягає в утворенні з покриття теплоізоляційного шару під впливом пожежі. Характер зміни значення K для систем IC-1–IC-4 при підвищенні температури в інтервалі 200–600 °С (рис.1) демонструє різноплановий вплив природи нанододмішки в досліджених епоксидних композиціях. Основні закономірності зміни коефіцієнта спучення IC складу АРР/МА/БК/ТiO₂/ЕС в цілому є прогнозованими: наноглина та суміш наноглина/графіт збільшують довжину стабілізаційної ділянки – відносно сталості коефіцієнту спучення K : IC-1 (450– 550 °С); IC-2 (350 – 550 °С); IC-3 (350 – 600 °С); IC-4 (300 – 650 °С).

Структура коксового спученого шару вивчених епоксидних IC теж розрізняється (рис. 2). Найбільш твердий, жорсткий та структурно організований каркас спостерігається при використанні наноглини в IC-3. Такий коксовий залишок добре захищає матеріал конструкції від впливу тепла і полум'я та дозволяє очікувати високих значень вогнезахисної ефективності покриттів.

Окислювальну термічну деградацію композицій IC-1-IC-4 досліджували з використанням TG-аналізатора «Thermoscan-2» в атмосферних умовах. Результати термогравіметричного аналізу наведені табл. 3: $T_{пр}$ – температура початку термічної деструкції IC, а $T_{20\%}$, $T_{50\%}$ відповідають втраті маси зразку – 20 та 50% відповідно З даних табл. 3 походить, що присутність нанододмішок позитивно впливає на збереження маси коксового залишку (m) при 700 °С. Максимальні значення m спостерігаються для IC-4, яка містить суміш ОНГ та оММТ. В інтервалі температур вище 400 °С значення маси коксового залишку підвищуються у ряду:

IC < IC/ОНГ < IC/оММТ < IC/ОНГ/оММТ.

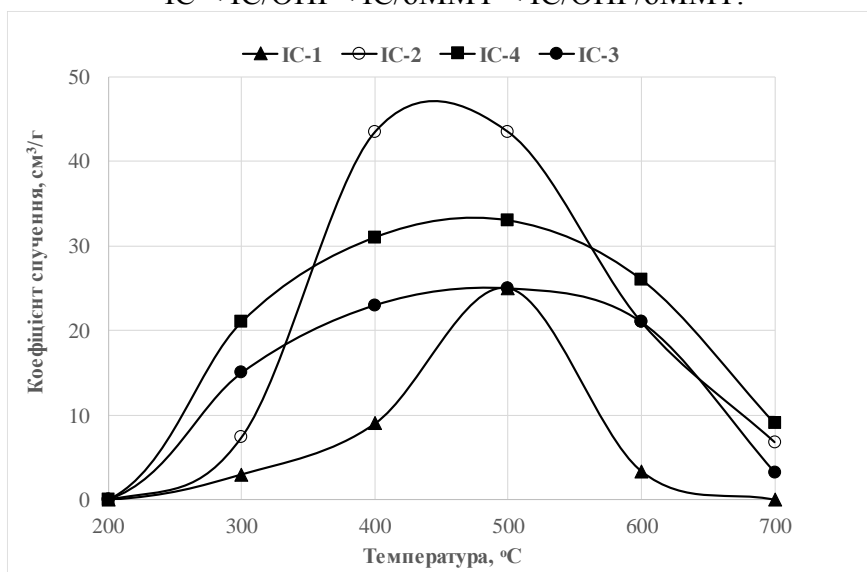


Рисунок 1 Залежність коефіцієнта спучення К (см³/г) інтумесцентних композицій при варіюванні нанодомішки від температури Т (°C)

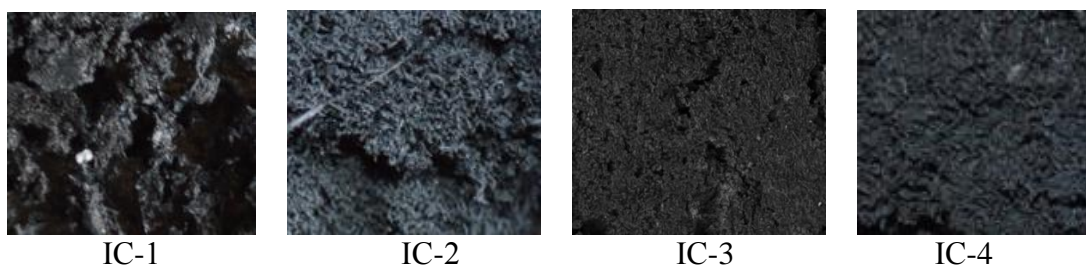


Рисунок 2 Зрізи коксових шарів інтумесцентної композиції АРР/МА/БК/ТiO₂/ЕС з різними нанодомішками

Таблиця 3 Термогравіметричний аналіз та значення межі вогнестійкості (R, хв) інтумесцентних композицій складу АРР/МА/БК/ТiO₂/ЕС/нанодомішка

Зразок	T _{20%} , °C	T _{50%} , °C	m, %, 700 °C	R, хв
IC-1	256	349	17,0	32
IC-2	245	354	22,0	36
IC-3	270	398	31,3	39
IC-4	274	402	37,5	51

Виходячи з результатів визначення коефіцієнту спучення, втрати маси IC в інтервалі температур 200 – 700 °C та значень межі вогнестійкості (R, хв, табл.3) можна зробити висновок про синергічну дію наноглини та нанографіту в інтумесцентній системі складу АРР/МА/БК/ТiO₂/ЕС. Як пояснення синергізму, що спостерігається, пропонується гіпотеза щодо утворення є утворення гібридного нанокompозиту ЕС/оММТ/ОН, який характеризується більшою термостійкістю, аніж індивідуальні нанокompозити ЕС/оММТ чи ЕС/ОНГ.

Отримані значення R: IC-1 32 хв, IC-2 36 хв, IC-3 39 хв, IC-4 51 хв підтверджують синергічну дію наноглини та ОНГ. Замість очікуваного значення

R, яке мало складати 38 хв, межа вогнестійкості сталеві пластини при застосуванні суміші ОНГ/оММТ становить 51 хв, що дозволяє оцінити синергічну дію в 35 %.

Результати досліджень впливу наноглин та нанографіту на вогнезахисну ефективність епоксидних інтумесцентних систем демонструють перспективність застосування гібридних нанокompозитів з неорганічними нанодомішками типу наноглин та нанографітів для розробки спеціальних вогнезахисних покриттів.

Список літературних джерел

1. de Silva, D., Nuzzo, I., Nigro, E., Occhiuzzi, A. Intumescent Coatings for Fire Resistance of Steel Structures: Current Approaches for Qualification and Design. *Coatings*. 2022, 12, 696. <https://doi.org/10.3390/coatings12050696>
2. Yew, M.C, Ramli Sulong, N.H, Yew, M.K, Amalina, M.A, Johan, M.R, Influences of Flame-Retardant Fillers on Fire Protection and Mechanical Properties of Intumescent Coatings. *Prog. Org. Coat.* 2015, 78 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.10.006>
3. Jimenez, M, Duquesne, S, Bourbigot, S, Intumescent Fire Protective Coating: Toward a Better Understanding of Their Mechanism of Action. *Thermochim. Acta*. 2006, 449, 16–26. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.07.008>
4. Cardoso, A.P., de Sá, S.C., Beraldo, C.H.M. Intumescent coatings using epoxy, alkyd, acrylic, silicone, and silicone–epoxy hybrid resins for steel fire protection. *J Coat Technol Res*. 2020, 17, 1471–1488. <https://doi.org/10.1007/s11998-020-00366-9>
5. Wang, G, Yang, J, Influences of Binder on Fire Protection and Anticorrosion Properties of Intumescent Fire Resistive Coating for Steel Structure. *Surf. Coat. Technol.* 2010, 204, 1186– 1192. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.10.040>
6. Pomázi, A, Toldy, A. Development of fire retardant epoxy-based gelcoats for carbon fibre reinforced epoxy resin composites, *Progress in Organic Coatings*. 2021, 151, 106015. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106015>
7. Ullah, S., Ahmad, F., Al-Sehemi, A. G., Assiri, M. A., Raza, M. R., & Irfan, A. Effect of expandable graphite and ammonium polyphosphate on the thermal degradation and weathering of intumescent fire-retardant coating. *Journal of Applied Polymer Science*. 2020, 50310. <https://doi:10.1002/app.50310>
8. He, W., Song, P., Yu, B., Fang, Z., Wang, H. Flame retardant polymeric nanocomposites through the combination of nanomaterials and conventional flame retardants, *Progress in Materials Science*. 2020, 114, 100687. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100687>
9. Asante, J., Modiba, F., Mwakikunga, B. Thermal Measurements on Polymeric Epoxy-Expandable Graphite Material. *International Journal of Polymer Science*. 2016, 1792502. <https://doi.org/10.1155/2016/1792502>
10. Hofmann, D., Wartig, K.A., Thomann, R., Dittrich, B., Scharfel, B., Mülhaupt, R. Functionalized graphene and carbon materials as additives for melt-extruded flame retardant polypropylene. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2013, 298, 1322. <https://doi.org/10.1002/mame.201200433>
11. Wang, X., Kalaliand, E. N., Wang, D-Y. Two-Dimensional Inorganic Nanomaterials: A Solution to Flame Retardant Polymers. *Nanoscale Advances*. 2016, 1. 1. <https://doi.org/10.22180/na155>

SYNTHESIS AND DETERMINATION OF PROPERTIES OF HIGH-ENERGY COMPLEX COMPOUNDS CONTAINING 1,3-DIAMINOPROPANE

W. Kołodziej, K. Pawlus

Silesian University of Technology, Gliwice, Poland
werokol490@student.polsl.pl, klaudia.pawlus@polsl.pl

High-energy complex compounds are products that consist of transition metals, an oxidizing anion and a ligand which is which is responsible for the release of energy stored during during the decomposition process. The process of forming complex compounds mainly involves the exchange of water molecules that are in the coordination zone of the central ion or atom for another ligand introduced into solution. The work on new explosives stems from higher expectations for the safety of using as well as storing these substances. The compounds discussed have the potential to exhibit high-energy properties, the main idea of the work was to get rid of toxic metals such as lead or mercury from the various energetic composition [1].

The work involved the synthesis of energetic coordination compound that includes a perchlorate oxidizing anion, metal (copper, iron, nickel and zinc) and a complexing agent, 1,3-diamidionopropane (DP). Parameters such as explosion temperature, friction susceptibility were determined during the experiments. The structures of the obtained compounds were confirmed by infrared spectroscopy and by scanning electron microscopy.

Complex compounds were obtained in the form of crystals, which are dark blue in color. The synthesis was carried out using 1,3-diaminopropane, copper perchlorate hexahydrate and solvents; ethanol, methanol and 2-propanol. Water solutions were prepared in round-bottomed flask in which 1.09 g of salt (depending on the metal salt used) and 29 ml of demineralized water were introduced. The flask was placed in a water bath and then the solution was stirred using a mechanical stirrer for 10 minutes. After the metal salt was completely dissolved, the ligand was added in even portions with a total volume of 0.33 ml. After adding the entire volume of the ligand, the solution was then stirred for a additional 30 minutes. During the addition of successive portions of the ligand, a change in the color of the solution from light blue to dark blue could be noticed. Finally, the flask with the solution was transferred to a rotary evaporator in an effort to precipitate the product. The resulting product was then recrystallized using a suitable solvent. The slides were left at room temperature to evaporate solvent.

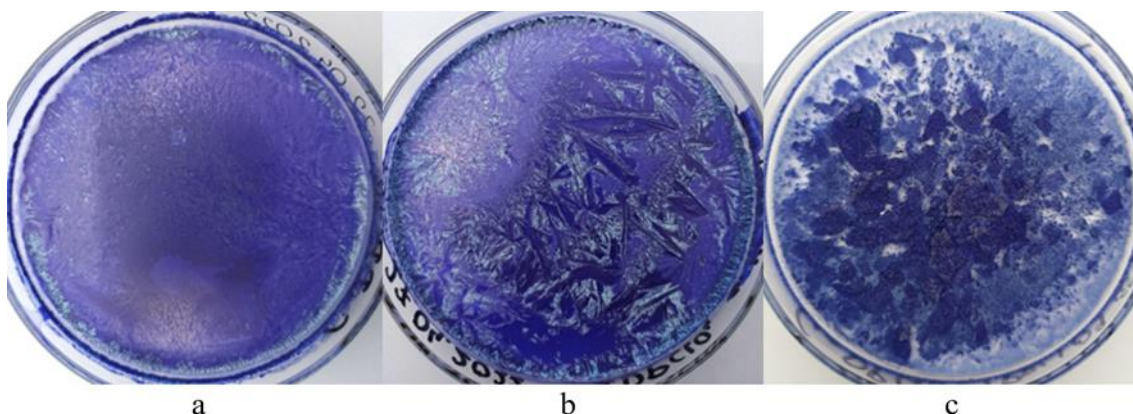


Figure 1 Petri dishes with sediment, consecutively: a - $\text{Cu}(\text{DP})_4(\text{ClO}_4)_2$ with ethanol, b - $\text{Cu}(\text{DP})_4(\text{ClO}_4)_2$ with methanol and c - $\text{Cu}(\text{DP})_4(\text{ClO}_4)_2$ with 2-propanol

The identity of the compounds was confirmed using ATR-FTiR spectroscopy. It is a combination of two research techniques: infrared spectroscopy and microscopy, which makes it possible to analyze compounds after by analyzing the spectra. The technique involves directing infrared rays at a material with a high refractive index and the sample under study. The beam of light falls on the sample, and the values of the absorbed wavelength depend on the molecular vibrations of the substance [2]. The tables show analyses of the spectra of the compounds tested. Each absorption peak corresponds to a specific chemical bond, and the amine (NH) and methine (CH) functional groups were detected in each sample. With this method, the chemical identity of the synthesized compounds was confirmed by the presence of characteristic C-H and N-H bonds.

Table 1 Peak values and their interpretation for Cu(DP)₄(ClO₄)₂ with ethanol

Range [cm ⁻¹]	Type of vibration [v,δ]	Intensity [vs,s,m,w]	Shape	Conclusions
1592	δ	m	sharp	deformation N-H
2901	v	w	sharp	tensile C-H
2967	v	w	sharp	tensile C-H
3266	v	s	sharp	stretching N-H
3318	v	s	sharp	stretching N-H

Table 2 Peak values and their interpretation for Cu(DP)₄(ClO₄)₂ with methanol

Range [cm ⁻¹]	Type of vibration [v,δ]	Intensity [vs,s,m,w]	Shape	Conclusions
1591	δ	m	sharp	deformation N-H
2901	v	w	sharp	tensile C-H
2972	v	w	sharp	tensile C-H
3262	v	s	sharp	stretching N-H
3318	v	s	sharp	stretching N-H

Table 3 Peak values and their interpretation for Cu(DP)₄(ClO₄)₂ with 2-propanol

Range [cm ⁻¹]	Type of vibration [v,δ]	Intensity [vs,s,m,w]	Shape	Conclusions
1591	δ	m	sharp	deformation N-H
2901	v	w	sharp	tensile C-H
2976	v	w	sharp	tensile C-H
3263	v	s	sharp	stretching N-H
3318	v	s	sharp	stretching N-H

Friction sensitivity testing of the obtained materials was carried out in accordance with the standard EN 13631-3 on a BAM friction apparatus (Peters friction apparatus). The test is carried out by placing the sample between a porcelain plate and a punch, during the test the pressure of the punch on the explosive is changed to determine the limiting parameters of interest. The upper insensitivity limit informs about the highest load at which no explosive reaction occurs, while the lower sensitivity limit is the value

informing about the lowest load at which an explosive reaction occurs [3]. The results of these measurements are shown in the Table 4.

Table 4 Lower limits of sensitivity and upper limits of insensitivity of compounds

Compounds	Lower sensitivity limit [N]	Upper limit of insensitivity [N]
Cu(DP) ₄ (ClO ₄) ₂ with ethanol	59,4	58,8
Cu(DP) ₄ (ClO ₄) ₂ with methanol	53,4	47,4
Cu(DP) ₄ (ClO ₄) ₂ with 2-propanol	39,6	39,2

The flash point define as the lowest temperature at which spontaneous ignition of a material occurs [4]. The results are shown in the Table 5.

Table 5 Flash point test results

Compounds	Flash point [°C]
Cu(DP) ₄ (ClO ₄) ₂ with ethanol	224,5
Cu(DP) ₄ (ClO ₄) ₂ with methanol	218,1
Cu(DP) ₄ (ClO ₄) ₂ with 2-propanol	219,4

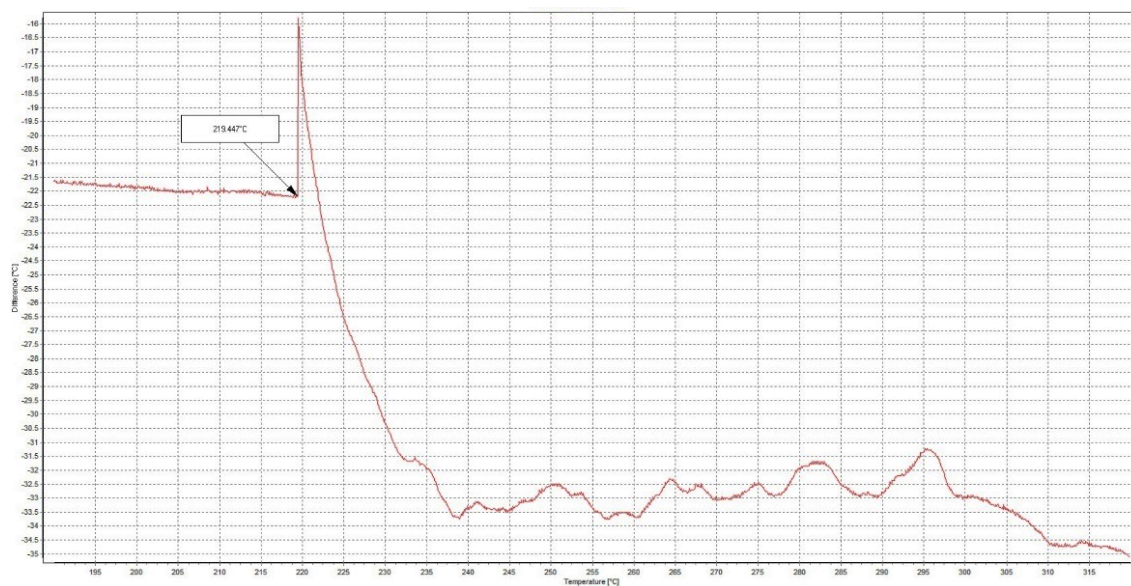


Figure 2 Explosion temperature for Cu(DP)₄(ClO₄)₂ with 2-propanol

Using a scanning electron microscope, images of the tested compounds were taken. The images in the microscope are created by scanning (hitting) the surface with an electron beam, thus obtaining an image from which the size, shape and distribution of the particles can be read. The attached images show differences in the porosity of the compounds [5].

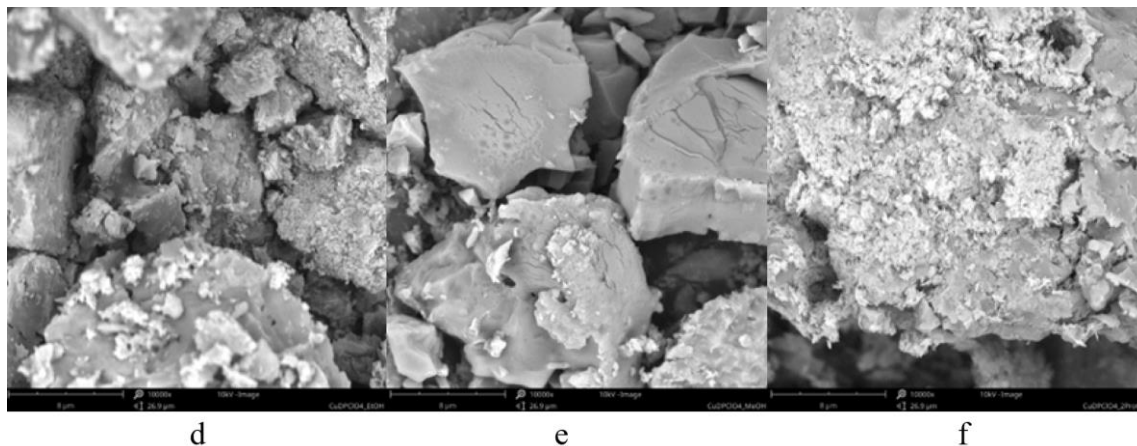


Figure 3 Images from a scanning electron microscope, in sequence: d – $\text{Cu}(\text{DP})_4(\text{ClO}_4)_2$ with ethanol, e - $\text{Cu}(\text{DP})_4(\text{ClO}_4)_2$ with methanol and f - $\text{Cu}(\text{DP})_4(\text{ClO}_4)_2$ with 2-propanol

By using different solvents, compounds with different sensitivity parameters and different structures were obtained. Changing the solvent visibly affected the compound, as can be seen by comparing the SEM images of each composition, as well as after analyzing their sensitivity parameters. The compound exhibiting the highest value of friction sensitivity was $\text{Cu}(\text{DP})_4(\text{ClO}_4)_2$ with 2-propanol and it has the lowest value of the upper insensitivity limit and lower insensitivity limit. Experiments have also been conducted on compounds containing transition metals such as iron, zinc and nickel, with an oxidizing anion such as perchlorate or nitrate(V).

An important aspect of the presented compounds is the absence in their structure of heavy metals such as mercury and lead, which are highly toxic metals. Research on these compounds is further carried out, among other things, impact sensitivity tests, mini GAP test and combustion will be performed. Once the research is completed, we conclude that these compounds will find applications as high explosive breakers.

References

1. Cudziło, S., and R. Szmigielski. "Synthesis and investigation of some di-(R-1, 2, 4-triazolato) copper (II) perchlorates." *Biuletyn Wojskowej Akademii Technicznej* 49.12 (2000): 5-17;
2. Szczerbowska-Boruchowska, Magdalena. "Mikrospektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera w diagnostyce medycznej." *Pomiary Automatyka Kontrola* 53 (2007);
3. Maranda, Andrzej. "Metody badań wrażliwości materiałów wybuchowych na bodźce zewnętrzne w aspekcie przepisów ADR oraz norm polskich i europejskich." *Górnictwo i Geoinżynieria* 28.3/1 (2004): 349-360;
4. Rudy, W., R. Porowski, and A. Teodorczyk. "Metody określania temperatury zapłonu ciekłych substancji palnych i ich mieszanin." *Archiwum Spalania* 11.1-2 (2011): 67-87;
5. Płoszaj-Pyrek, Justyna. "Ocena zmian morfologii, składu chemicznego i struktury elektronowej powierzchni bakterii z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego oraz spektroskopu fotoelektronów." (2016).

ZAGADNIENIE UTYLIZACJI AMUNICJI. STUDIUM NAD ZAGROŻENIAMI DLA ŚRODOWISKA NA BAZIE HEKSOGENU

K. Szydło¹, M. Polis¹, T. Jarosz²

¹Sieć Badawcza Łukasiewicz-Institut Przemysłu Organicznego,
Grupa Badawcza Technik Wybuchowych, Warsaw, Poland

²Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów, Politechnika Śląska, Gliwice, Poland
konrad.szydlo@ipo.lukasiewicz.gov.pl

Negatywny wpływ na środowisko 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacykloheksanu (RDX) związany jest z zanieczyszczeniem nim gleb, osadów, wód powierzchniowych i gruntowych [1]. Produkty rozkładu RDX mogą także niekorzystnie wpływać na środowisko. Dodatkowe zanieczyszczenia ekosystemu stanowią również odpady ciekłe, w których znajdują się pozostałości poprodukcyjne, zawierające oprócz substancji wysokoenergetycznych, związki wykorzystywane do ich syntezy oraz ścieki powstające w procesach utylizacji zużytej i przeterminowanej amunicji [2]. Obecność RDX w środowisku jest związana głównie z działaniami związanymi z demilitaryzacją, przechowywaniem przeterminowanej amunicji czy testowaniem środków strzałowych na poligonach. Ponadto surowce stosowane do produkcji RDX, a także produkty jego rozkładu i transformacji w środowisku stanowią zagrożenie dla ekosystemu [1].

Najwyższe poziomy zanieczyszczenia notowane są przede wszystkim na terenach wojskowych oraz w bezpośrednim sąsiedztwie fabryk amunicji. Powodem tak znacznego skażenia środowiska było wykorzystanie niewłaściwych technik utylizacji zbędnych MW, gdzie głównie wykorzystywano metodę wybuchową oraz spaleniową. Pod koniec lat 70. ubiegłego wieku składowanie przeznaczonych do utylizacji MW wciąż odbywało się w sposób niekontrolowany, co stało się przyczyną rozprzestrzenia się zanieczyszczeń zarówno w glebie, jak i w wodach gruntowych [1]. Poziom zanieczyszczenia gruntów MW takim jak: TNT, RDX i HMX w Luizjanie, Minden, USA został przedstawiony w Tabeli 1.

Tabela 1 Poziom zanieczyszczenia gruntów MW w Luizjanie, Minden [1].

Material wybuchowy	Poziom zanieczyszczenia gruntu [mg/kg _{gruntu}]
TNT	4 000 - 10 000
RDX	800 - 1 900
HMX	600 - 900

Ze względu na niską prężność par RDX ($5,3 \times 10^{-7}$ [Pa]) nie obserwuje się migracji w do atmosfery [3]. Jednakże jego obecność w środowisku związana jest z możliwością rozpuszczania się heksogenu w wodzie, co prowadzi do jego migracji w środowisku wodnym jak i w glebie. Stąd też do czynników warunkujących oddziaływanie nie tylko RDX, ale innych MW ze środowiskiem należą: stopień ich rozproszenia, rozpuszczalność w wodzie i stopień powinowactwa do składników matrycy glebowej [3].

Wszystkie te czynniki, jak i powstałe systemy prawne dotyczące produkcji, transportu, recyklingu, utylizacji środków bojowych, względy ekonomiczne oraz bezpieczeństwa [4], spowodowały wzrost liczby badań dotyczących wpływu MW na środowisko w ostatnich latach. W niniejszym artykule skupiono się na problematyce związanej z obecnością MW w środowisku i ich szkodliwego wpływu na niego na przykładzie RDX.

Właściwości i zastosowanie RDX

Heksogen ze względu na wysoką kruszność, dużą trwałość chemiczną i stosunkową niewielką wrażliwość na bodźce stanowi ważny wojskowy materiał wybuchowy. Był on na tyle istotnym MW, że podczas II wojny światowej Niemcy produkowali 7 000 ton RDX miesięcznie [5]. Z kolei w Stanach Zjednoczonych w 1980 roku produkowano 26 300 ton rocznie, a w latach 2006 produkcja wynosiła już tylko 15 200 ton rocznie [6]. Najważniejsze właściwości fizyczne i wysokoenergetycznego tego MW został przedstawione w tabeli poniżej.

Tabela 2 Wybrane właściwości fizyczne i wysokoenergetyczne RDX [7,8,9,10].

Parametr	Wartość
Gęstość teoretyczna	1,82 [g/cm ³]
Entalpia tworzenia	301,4 [kJ/kg]
Rozpuszczalność w wodzie (20°C)	42 [mg/l]
Bilans tlenowy	-21,6 [%]
Ciepło detonacji	-5600 [kJ/kg]
Prędkość detonacji	8750 [m/s]
Objętość produktów gazowych	903 [dm ³ /kg]
Zdolność do wykonania pracy (Próba Trauzla)	480 [cm ³ /10 g]
Średnica krytyczna	8 [mm]
Wrażliwość na uderzenie	7,5 [J]
Wrażliwość na tarcie	120 [N]

Zwykle jako wojskowe materiały wybuchowe wykorzystuje się RDX, HMX czy TNT. Jednakże stosowanie ich jako pojedynczych substancji wybuchowych jest rzadkością. Wykorzystuje się za to mieszaniny wymienionych wyżej substancji lub w połączeniu z innymi składnikami np. utleniaczami czy plastyfikatorami [11]. Uzyskuje się w ten sposób komercyjne wieloskładnikowe formułacje MW, które są wykorzystywane w celach militarnych. Przykłady takich mieszanin materiałów wybuchowych na bazie RDX przedstawiono w Tabeli 3.

Tabela 3 Przykładowe składniki wojskowych materiałów wybuchowych [1].

Nazwa zwyczajowa/komercyjna	Składniki
Amatex	TNT/RDX/azotan(V) amonu (AN)
C-4	RDX/poliizobutylen (PIB)/ ester bis(2-etyloheksyloxy) kwasu dekanodiowego (SDO)/olej
Cyklitol	RDX/TNT
Torpex	RDX/TNT/Al
Kompozycja B	RDX/TNT/wosk

Analiza szkodliwości RDX dla środowiska

Heksogen należący do grupy nitroamin posiada charakterystyczną labilną grupę funkcyjną N-NO₂, która odgrywa kluczową rolę w określeniu jego drogi transportu i transformacji, a tym samym wpływu na środowisko. Kluczem do zrozumienia toksyczności związanej z RDX jest znajomość jego dróg przemiany i fizycznego transportu [3].

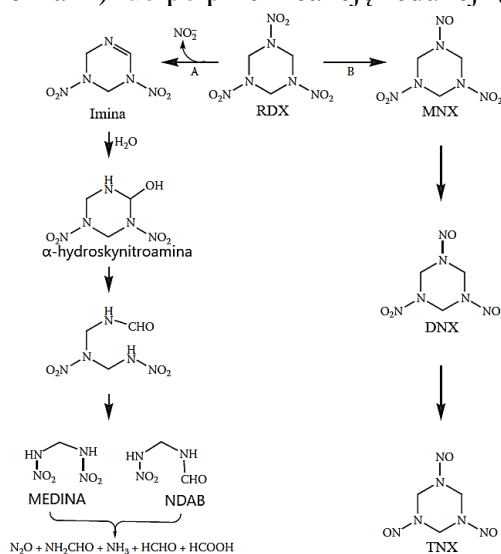
W stosunku do TNT, RDX cechuje się wyższą tendencją do penetrowania głębszych warstw gruntu i wód gruntowych, gorszą wiązalnością z materią organiczną,

wolniejszym rozkładem w glebie. Ma to związek z niższą rozpuszczalnością w wodzie heksogenu (56,3 [mg/l] w 25°C) niż trotylu (130 [mg/l] w 25°C) oraz niższym współczynnikiem podziału (K_D), który dla gleby uprawnej wynosi 1,9 [l/kg], a dla TNT jest równy 4,2 [l/kg] [12, 13]. Stwierdzono także, że heksahydro-1-nitrozo-3,5-dinitro-1,3,5-triazyna (MNX), heksahydro-1,3-dinitrozo-nitro-1,3,5-triazyna (DNX) i heksahydro-1,3,5-trinitrozo-1,3,5-triazyna (TNX) powstające z redukcji heksogenu *in situ* są stosunkowo stabilne w glebie i wykazują potencjał transportowy zgodny z RDX ($0,29 < K_D < 0,85$ [l/kg] w glebie znajdującej się na terenie „Louisiana Army Ammunition Plant”) [3].

Rozkład RDX może odbywać się na drodze abiotycznej lub biotycznej. Jeśli chodzi o rozkład abiotyczny substancje wybuchowe będące cyklicznymi nitroaminami, takie jak RDX i HMX, ulegają degradacji w warunkach alkalicznych. Rozpad RDX, jak i HMX było związane z powstaniem azotynów i odpowiadających im iminowych półproduktów. Balakrishnan i in. [14] za pomocą LC/MS byli w stanie bezpośrednio wykryć produkt rozszczepienia pierścienia tj. 4-nitro-2,4-diazabutanal (NDAB), a tym samym dostarczyli doświadczalnych dowodów na hydrolytyczne rozszczepienie pierścienia i rozkład.

Fotoliza jest kolejnym procesem abiotycznym, podczas którego dochodzi do transformacji RDX w środowisku. Jednak kilka raportów dotyczących fotodegradacji RDX sugerowało, że fotoliza zachodzi przez wstępny rozpad homolityczny wiązania N-NO₂ [3].

Nitroaminy, w tym także RDX, mogą ulegać abiotycznej degradacji w obecności żelaza. Stwierdzono, że Fe(0) powoduje rozkład RDX.[3]. Produkty uboczne nitrozowe MNX, DNX i TNX były zwykle wykrywane w ciągu pierwszych godzin zachodzenia reakcji, ale nigdy się nie kumulowały [15]. Ilość TNX zawsze pozostawała mała, więc zasugerowano, że redukcja grupy nitrowej nie była jedyną drogą degradacji RDX. Rozpad heksogenu zachodził także po przez denitrację [16]. Używając Fe(II) związanego z magnezytem do degradacji RDX, Gregory i in. [17] zaobserwowali podobne zachodzące reakcje. Ścieżka abiotycznej przemiany heksogenu została pokazana na Rysunku 1, wraz z uwzględnieniem dwóch ścieżek rozpadu RDX, czyli po przez reakcję denitracji (ścieżka A) lub po przez reakcję redukcji (ścieżka B).



Rysunek 1 Ścieżki przemiany abiotycznej RDX [3].

Nitroaminy ulegają także biotransformacji zarówno w warunkach beztlenowych, jak i tlenowych. Przemiany heksogenu na drodze biotycznej opierają się na trzech podstawowych mechanizmach: dwuelektronowej redukcji, jednoelektronowej redukcji połączonej z denitracją oraz na bezpośrednim rozczepieniu pierścienia [1].

Mukich i in. [18] przeprowadzili badania mające na celu określenie wpływu RDX na śmiertelność oraz na wydajność rozrodczą u populacji młodych, i dorosłych osobników danio przegowanego. Ryby narażone były na stężenia heksogenu wynoszące 0,1 lub 9,6 [ppm] przez okres do 12 tygodni, po czym następował 15-dniowy okres chowu w wodzie niezawierającej RDX. Autorzy na tej podstawie wysnuli wniosek, że na biokoncentrację RDX w ciele ryb ma wpływ czas narażenia na ten związek, a nie stężenie RDX w wodzie. RDX nie został wykryty w rybach po 15-dniowym okresie rekonwalescencji. W oddzielnym eksperymencie dorosłe samice i samce były narażone na RDX przez okres 6 tygodni w zmierzonych stężeniach 0, 0,5 i 3,2 [ppm]. RDX w stężeniach subletalnych powoduje krótkoterminowe negatywne skutki dla wzrostu. Natomiast przy 0,5 [ppm] wykazuje pozytywny wpływ na płodność u danio przegowanego.

RDX może wywierać swoje działanie bezpośrednio poprzez toksyczność dla roślin lądowych, bezkręgowców żyjących w glebie i mikroorganizmów lub pośrednio poprzez zmianę określonych interakcji w obrębie zbiorowiska fauny i flory glebowej lub przez zakłócanie glebowych sieci pokarmowych [3]. Gong i in. [19] badali ekotoksyczność RDX na aktywność mikroorganizmów glebowych. W tym badaniu do dwóch niezanieczyszczonych gleb ogrodowych dodano od 10 do 12 500 [mg RDX/kg] suchej gleby. W eksperymencie tym badano aktywności drobnoustrojów glebowych tzn. potencjalną nityfikację wiązanie azotu, dehydrogenaze, oddychanie podstawowe i oddychanie indukowane przez podłoże. Oszacowano najniższe obserwowalne stężenie powodujące szkodliwe działanie RDX i wyniosło ono 1235 [mg/kg]. We wszystkich trzech okresach pobierania próbek nie wykryto produktów biodegradacji RDX. Autorzy stwierdzili zatem, że RDX nie jest tak toksyczny jak np. TNT dla drobnoustrojów, ze względu na swoją odporność na biodegradację w warunkach tlenowych, co wyklucza metaboliczną aktywację grup nitrowych.

Cykliczne nitroaminy, takie jak RDX, HMX i 2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytan (HNIW, CL-20), wykazują nieznaczną toksycznością wobec roślin lub nawet nie wykazują żadnej fitotoksyczności. RDX i HMX są wysoce mobilne w roślinach i koncentrują się w tkance liści i kwiatów pomimo ich stosunkowo niskiej rozpuszczalności w wodzie, podczas gdy akumulacja CL-20 zachodzi głównie w korzeniach [3]. Autorzy badań stwierdzili, że rośliny dwuliścienne były bardziej wrażliwe na kontakt z RDX niż rośliny jednoliścienne. Zdecydowanie najbardziej podatnymi na RDX okazały się esparceta siewna i słonecznik. Objawy toksyczności obejmowały kilka negatywnych skutków rozwojowych wskazujących na teratogenność, dysfunkcje w utrzymaniu komórek, mechanizmach naprawy lub szlakach metabolicznych.

W ocenie ekotoksyczności materiałów wybuchowych przydatna jest wiedza na temat ich wpływu na bezkręgowce glebowe. Badania z RDX lub HMX nie wykazały negatywnego wpływu na przeżywalność dorosłych dżdżownic *Eisenia fetida* do 500 [mg/kg] w glebie sztucznej lub naturalnej [3]. Robidoux i in. [20] dokonali oceny toksyczności RDX w glebie za pomocą testów reprodukcyjnych dżdżownic *Eisenia andrei*. Wartość LOEC dla gleby zawierającej RDX wyniósł 95 mg/kg suchej gleby, a wartość NOEC wyniosła. Dodard i in. [21] badali wpływ CL-20, RDX oraz HMX na

przeżywalność dorosłych i produkcję osobników młodocianych *Enchytraeus albidus* i *Enchytraeus crypticus* badano. Ani RDX, ani HMX nie wpłynęły znacząco na śmiertelność dorosłych osobników każdego z gatunków, odpowiednio poniżej 658 i 918 [mg/kg] suchej masy. Zhang i in. [22] ocenili toksyczność MNX i TNX dla dżdżownicy *Eisenia fetida*. Zarówno MNX, jak i TNX miały śmiertelny i subletalny wpływ na dżdżownicę. Kontakt tych stworzeń z glebą skażoną tymi związkami chemicznymi spowodował znaczący, zależny od stężenia, spadek przeżywalności i wzrostu *Eisenia fetida*.

Wnioski

Wszechobecne zanieczyszczenia gleb i wód głównie wojskowymi MW związane jest z ich produkcją, stosowaniem, niewłaściwą utylizacją, czy też wprowadzaniem do ekosystemu odpadów poprodukcyjnych [4]. Zrozumienie mechanizmów działania materiałów wybuchowych w środowisku może dostarczyć ważnych informacji, co pozwoli na przewidzenie skutków uwolnienia tych substancji do ekosystemów. Ponadto wiedza na temat toksyczności materiałów wybuchowych umożliwia dobrać odpowiednie metody do remediacji obszarów skażonych nimi. Do takich metod zaliczane są metody fizykochemiczne, które dzielą się na techniki separacyjne i degradacyjne. Jednakże stosowanie ich wiąże się ze znacznymi kosztami, stwarza też konieczność zagospodarowania wtórnych odpadów, takich jak np. zużyty węgiel aktywny czy pozostałości reagentów. Dlatego wśród potencjalnych przydatnych i generujących mniejsze koszty technik wskazuje się na fitoremediację i metody mikrobiologiczne z użyciem konsorcjum drobnoustrojów czy ich enzymów [1]. Należy jednak pamiętać, że pełna mineralizacja zanieczyszczeń jest zjawiskiem rzadkim.

Bibliografia

1. Karwowska E. (2016). Materiały wybuchowe w środowisku, *Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej*.
2. Lewis, T. A., Newcombe, D. A., & Crawford, R. L. (2004). Bioremediation of soils contaminated with explosives. *Journal of Environmental Management*, 70(4), 291-307.
3. Sunahara, G. I., Lotufo, G., Kuperman, R. G., & Hawari, J. (2009). *Ecotoxicology of explosives*. CRC Press
4. Czajka, B., Sałaciński, T., Wachowski, L., & Maranda, A. (2017). Materiały wysokoenergetyczne (MW)–Innowacje w aspektach środowiska przyrodniczego. *Materiały Wysokoenergetyczne*, 9.
5. Urbański, T. (1955). *Chemia i technologia materiałów wybuchowych*, vol. 3. *Wydawnictwo Ministerstwa Obrony Narodowej, Warszawa*, 107-109.
6. Abadin, H., Ingerman, L., & Smith, C. (2012). Toxicological profile for RDX.
7. Klapötke, T.M. (2018) *Energetic materials encyclopedia, Energetic Materials Encyclopedia*. de Gruyter.
8. Meyer, R., Köhler, J., & Homburg, A. (2007). Explosive train. *Explosives*,.
9. Maranda, A. (2004). Metody badań wrażliwości materiałów wybuchowych na bodźce zewnętrzne w aspekcie przepisów ADR oraz norm polskich i europejskich. *Górnictwo i Geoinżynieria*, 28(3/1), 349-360.
10. Sućeska, M. (2004). Calculation of detonation parameters by EXPLO5 computer program. In *Materials Science Forum* (Vol. 465, pp. 325-330). Trans Tech Publications Ltd.

11. Zapata, F., & García-Ruiz, C. (2021). Chemical classification of explosives. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 51(7), 656-673.
12. Ayoub, K., Van Hullebusch, E. D., Cassir, M., & Bermond, A. (2010). Application of advanced oxidation processes for TNT removal: a review. *Journal of hazardous materials*, 178(1-3), 10-28.
13. Sheremata, T. W., Halasz, A., Paquet, L., Thiboutot, S., Ampleman, G., & Hawari, J. (2001). The fate of the cyclic nitramine explosive RDX in natural soil. *Environmental science & technology*, 35(6), 1037-1040.
14. Balakrishnan, V. K., Halasz, A., & Hawari, J. (2003). Alkaline hydrolysis of the cyclic nitramine explosives RDX, HMX, and CL-20: new insights into degradation pathways obtained by the observation of novel intermediates. *Environmental science & technology*, 37(9), 1838-1843.
15. Singh, J., Comfort, S. D., & Shea, P. J. (1998). *Remediating RDX-contaminated water and soil using zero-valent iron* (Vol. 27, No. 5, pp. 1240-1245). American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America.
16. Oh, B. T., Just, C. L., & Alvarez, P. J. (2001). Hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine mineralization by zerovalent iron and mixed anaerobic cultures. *Environmental science & technology*, 35(21), 4341-4346.
17. Gregory, K. B., Larese-Casanova, P., Parkin, G. F., & Scherer, M. M. (2004). Abiotic transformation of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine by FeII bound to magnetite. *Environmental science & technology*, 38(5), 1408-1414.
18. Darrach, M. R., Chutjian, A., & Plett, G. A. (1998). Trace explosives signatures from World War II unexploded undersea ordnance. *Environmental science & technology*, 32(9), 1354-1358.
19. Gong, P., Hawari, J., Thiboutot, S., Ampleman, G., & Sunahara, G. I. (2001). Ecotoxicological effects of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine on soil microbial activities. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 20(5), 947-951.
20. Robidoux, P. Y., Svendsen, C., Caumartin, J., Hawari, J., Ampleman, G., Thiboutot, S., ... & Sunahara, G. I. (2000). Chronic toxicity of energetic compounds in soil determined using the earthworm (*Eisenia andrei*) reproduction test. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 19(7), 1764-1773.
21. Dodard, S. G., Sunahara, G. I., Kuperman, R. G., Sarrazin, M., Gong, P., Ampleman, G., ... & Hawari, J. (2005). Survival and reproduction of enchytraeid worms, *Oligochaeta*, in different soil types amended with energetic cyclic nitramines. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 24(10), 2579-2587.
22. Zhang, B., Kendall, R. J., & Anderson, T. A. (2006). Toxicity of the explosive metabolites hexahydro-1, 3, 5-trinitroso-1, 3, 5-triazine (TNX) and hexahydro-1-nitroso-3, 5-dinitro-1, 3, 5-triazine (MNX) to the earthworm *Eisenia fetida*. *Chemosphere*, 64(1), 86-95.

TECHNOLOGY OF CLEANING HIGHLY CONCENTRATED WASTEWATER OF PHARMACEUTICAL INDUSTRIES

K. A. Zinchenko, G. V. Krymets

National Technical University of Ukraine

“Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, Ukraine

zinchenko.kateryna@ill.kpi.ua

Pollution of the environment, in particular water sources, has a significant negative impact on human health. The issue of effective and selective removal of pollutants of organic and biological origin, in particular pharmaceuticals and dyes, at municipal and local wastewater treatment and drinking water treatment plants is relevant.

The technological processes that are traditionally used for the treatment of industrial wastewater do not meet the requirements of environmental protection, and are also not intended for the treatment of waters containing a high number of specific pollutants [1].

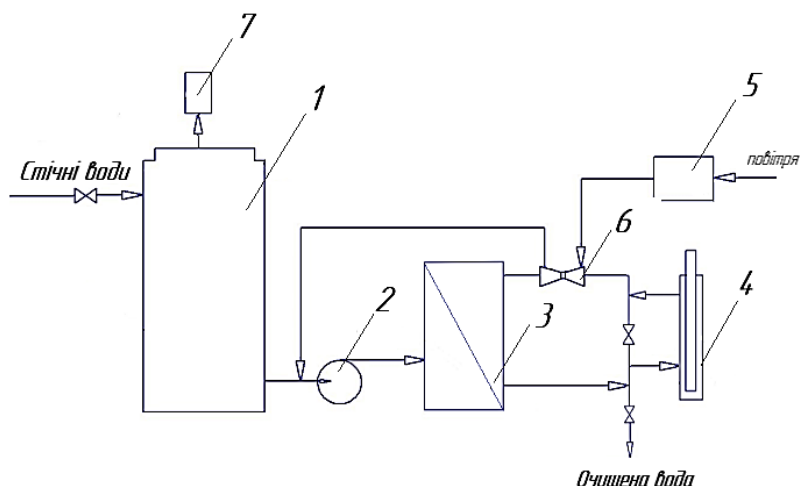
The purpose of the study was to verify the effectiveness of the combined technology for removing highly toxic substances from water, which includes research on AORs (Advanced Oxidation Processes) and reverse osmosis. The essence of the conducted research is to check the effectiveness of the combined method of ozonation and UV radiation (O_3/UV) with reverse osmosis purification for the destruction and removal of the antibiotic rifampicin (RMP) with accompanying substances (Ponceau 4R dyes and special yellow FCF) for the further possibility of use in wide the scale of wastewater treatment.

The main technological and theoretical aspects of the processes of cleaning water contaminated with highly toxic substances of organic origin were the objects of the study.

Research methodology. Approbation of the combined method of ozonation and UV radiation in the process of extracting the antibiotic rifampicin (rifampicinum) from aqueous solutions was carried out using the experimental setup shown in Figure 1.1 on model waters with different pollutant concentrations.

Model water contained different concentrations of rifampicin (0.075 g/dm^3 ; 0.150 g/dm^3 ; 0.225 g/dm^3) and was prepared using distilled and wastewater. The selected concentrations of rifampicin were in the range of $75\text{-}225 \text{ mg/dm}^3$, since the concentration of the substance in real wastewater ranges from 75 to 1500 mg/dm^3 . Modeling of waste water was carried out using rapid dissolution of rifampicin pills (substance content in 1 pill is 150 mg) in distilled and waste water [2].

The experimental setup with a water flow capacity of $10\text{-}100 \text{ cm}^3/\text{min}$ consists of a tank, a pump (TYP 2500 NH, Diaphragm booster pump, 50 Hz), a UV lamp that was placed in a stainless steel chamber (model UVGERMISIDAL 254 POWER, 6 Watt), an ozonator (GL-3189, with an ozone concentration of 5 mg/dm^3 and an ozonator productivity of 300 mg/h) and a membrane module with used reverse osmosis membranes.



1 – reservoir, 2 – pump, 3 – reverse osmosis membrane, 4 – UV chamber, 5 – ozonator, 6 – ozone chamber, 7 – ozone destructor

Figure 1.1 – Laboratory installation for water purification

The tank was filled with 2 dm³ of rifampicin dissolved in model water. Water samples (~20 cm³) were taken from the reservoir at regular intervals (15 min) using a sterile pipette and stored in a glass flask for further spectrophotometric analysis of antibiotic concentration.

In the study of the destruction of pharmaceutical compounds, precise methods of analysis were used, which include the spectrophotometric method, as well as the determination of pH and TDS of the solution. The studies were based on the absorption spectra of water samples at different wavelengths (190-900 nm) after a certain cleaning interval.

Analysis of the received data. In the course of the experiments, it was established that the absorption spectrum of rifampicin in distilled water (Fig. 1.2) has three characteristic absorption bands at 230 nm, 330 nm, and 475 nm. Samples of absorption spectra were taken every 15 minutes (Fig. 1.2 shows the most informative absorption bands) during 2 hours of purification.

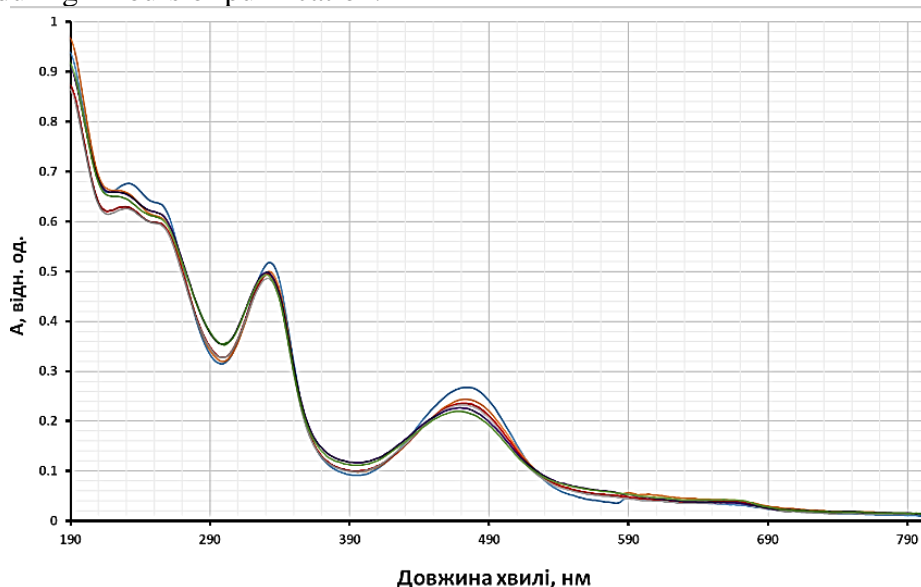


Figure 1.2 – Dependence of the absorption spectrum of Rifampicin at a concentration of 75 mg/dm³ (1 capsule) over time in the medium of distilled water.

A decrease in optical density indicates a decrease in the concentration of the pollutant. The efficiency of antibiotic extraction from distilled water, recorded from the change in absorption intensity at a wavelength of 475 nm, is ~15%, which can be due to either the formation of stable intermediate decomposition products or the chemical stability of the compound. This issue still requires further, more detailed study using a wide range of physicochemical methods of studying the structure of the substance.

In fig. 1.3 shows the results of a similar experiment conducted on wastewater. The decrease in the optical density of water samples after their purification, as well as the calculation of the degree of extraction, was carried out at a wavelength of 475 nm. The efficiency of this process is much higher, compared to the results of a similar experiment in distilled water, namely 40%, it was also established that this process was most successful in the interval of 60-90 minutes.

The recorded jump in the value of optical density can be explained by the presence in tap water of various components capable of interacting with organic substances formed during the destruction of pharmaceuticals.

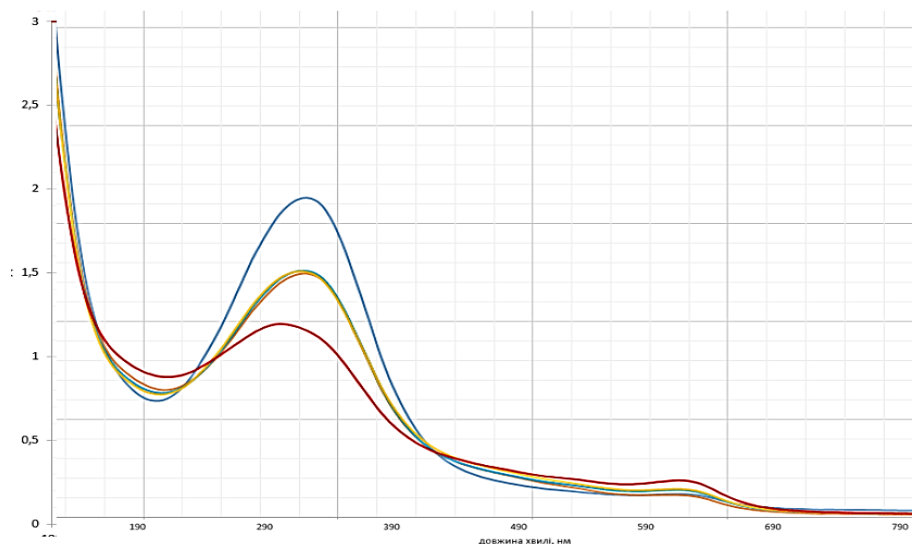


Figure 1.3 – Dependence of the absorption spectrum of Rifampicin at a concentration of 75 mg/dm^3 (1 capsule) over time in the wastewater environment

So, as a result of conducting experimental studies, the high efficiency of the AOPs method was confirmed - the combined action of O_3/UV and reverse osmosis treatment of wastewater relative to the RMP antibiotic, and the basis for further research and the development of additional approaches to increase the efficiency of this technology was created.

References

1. Xu, W.-H., Zhang, G., Zou, S.-C., Li, X.-D., Liu, Y.-C. Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using highperformance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Environ. Pollut.* 2007, Вип. 145, 672-679 с.
2. Rifampicinum [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://en.wikipedia.org/wiki/Rifampicin>

СУСПЕНЗІЙНА ОЛІГОМЕРИЗАЦІЯ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ ФРАКЦІЇ C₉ ІНІЦІЙОВАНА ТРЕТ-БУТИЛ ПІПЕРИДИНОМЕТИЛ ПЕРОКСИДОМ

Є.В. Журавський, Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк

Національний Університет "Львівська політехніка", Львів, Україна

yevhenii.v.zhuravskiy@lpnu.ua

Як побічні продукти при виробництві газоподібних олефінів одержується значна кількість (30–35 %) рідких продуктів піролізу (РПП), що є складною сумішшю різноманітних вуглеводнів [1]. З РПП виділяють фракції з вужчим інтервалом температур кипіння [1–3]. Зокрема, фракція C₉ (інтервал кипіння – 423–473 К), містить ненасичені ароматичні вуглеводні (близько 60 %) і використовується для одержання ароматичних вуглеводневих смол (олігомерів) відомих під назвою нафтополімерні смоли (НПС). Такі вуглеводневі смоли застосовуються як дешеві синтетичні замітники продуктів природного походження, інден-кумаронових смол, у лакофарбових і антикорозійних покриттях [2], для модифікації бітумів [4].

Синтез вуглеводневих смол вирішує питання утилізації побічних продуктів нафтопереробних виробництв й одночасно забезпечення аналогів більш дорожчих синтетичних продуктів й дефіцитних природних продуктів.

Особливістю олігомеризації фракції C₉ є те, що фракція виступає одночасно і як суміш мономерів, і як розчинник мономерів та олігомерів.

Технологічні промислові методи олігомеризації вуглеводневих сумішей представляють собою іонну з використанням гомогенних і гетерогенних каталізаторів [5] та радикальну (ініційовану) [6] олігомеризацію у розчині фракції C₉ [2]. Основні недоліки таких технологій полягають у значній енергоємності за рахунок високих температур процесу та високого показника кольору вуглеводневих смол. Актуальною проблемою синтезу НПС є пошук нових високоефективних ініціаторів, використання яких дасть змогу зменшити температуру і тривалість процесу. Нітрогенвмісні пероксиди і, зокрема, N-заміщені амінопероксиди знайшли застосування як низькотемпературні ініціатори полімеризації. Введення в молекулу алкілпероксиду аміногрупи сприяє зниженню термічної стійкості сполуки. Таку закономірність пояснюють участю неподіленої електронної пари атому нітрогену у перерозподілі електронної густини на оксигенах пероксидної групи, внаслідок чого зв'язок стає менш стабільним [7].

Як варіант подолання проблеми значної енергоємності виробництва та високого показника кольору вуглеводневих смол запропоновано суспензійну олігомеризацію фракції C₉. Метод передбачає проведення олігомеризації реакційноздатних мономерів фракції C₉ у водному середовищі з використанням ініціаторів, розчинних мономері. Такий метод характеризується невисокою температурою проведення процесу (303–353 К) та дозволяє спростити виділення цільового продукту [8].

Склад реакційної суміші суспензійної олігомеризації:

- дисперсійне середовище – вода;
- дисперсна фаза – вуглеводнева фракція C₉ (мономер);
- стабілізатор суспензії – полівініловий спирт;
- ініціатор – трет-бутил піперидинометил пероксид (розчинний у мономері).

Сировиною для синтезу вуглеводневих смол є фракція C₉ рідких продуктів піролізу дизельного палива одержаного на ТОВ «Карпатнафтохім» (м. Калуш,

Україна): бромне число – 115 г Br₂/100 г; густина – 915 кг/м³. Поряд з вуглеводнями нездатними до полімеризації (індан, толуен, триметилбензен і т. д.) містить низку реакційноздатних мономерів, зокрема, стирен – 17,7 %; дициклопентадієн – 15,88 %; вінілтолуєни – 5,23 %; метилстирен – 0,36 %; алілбензен – 1,77 %; метилінден – 1,0 %.

Як ініціатор олігомеризації використовували N-заміщений амінопероксид, який синтезували синтезували конденсацією піперидину з трет-бутилпероксиметанолом (рис. 1).

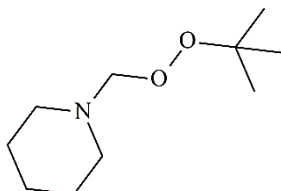


Рис. 1 трет-бутил піперидинометил пероксид

Характеристики амінопероксиду: активний кисень – 7,48 %, показник заломлення – 1,4522. Термоліз відбувається у 2 стадії. Стадія 1: 306–383 К, втрата маси – 62,04 %, $k_{ef}=0,8 \cdot 10^{-2}$; стадія 2: 384–400 К, втрата маси – 3,80%, $k_{ef}=9,8 \cdot 10^{-2}$.

Суспензійну олігомеризацію проводили у трьохгорлій колбі оснащеної роторною мішалкою. Реагенти інтенсивно перемішували за допомогою роторної мішалки і одночасно нагрівали до заданої температури. Після завершення реакції і часткового розшарування реакційну суміш розділяли у ділильній лійці на водну та органічну фази. Органічний шар центрифугували (4000 об/хв) та відділяли олігомер. Отриманий олігомер досушували у сушильній шафі (323 К). Рідка фаза, одержана після центрифугування містила залишки води та олігомеризат (розчин олігомеру у незаполімеризованих вуглеводнях фракції). Суміш розділяли, дистиляцією. Олігомери після центрифугування та дистиляції об'єднували та розраховували вихід та Олігомери аналізували за наступними параметрами: температура розм'якшення (метод "кільця і кульки"), бромне число, колір (за йодометричною шкалою), середня молекулярна маса (кріоскопія).

Суспензійну олігомеризацію досліджували за таких умов:

- температура реакції 318–353 К;
- тривалість реакції – 30–240 хв;
- концентрація ініціатора 0,032–0,096 моль/л;

При постійних значеннях об'ємного співвідношення [фракція С₉]:[вода]=[1:3]; інтенсивності перемішування $Re=10120$; концентрації стабілізатора(полівініловий спирт 0,2 %).

Графічні залежності виходу олігомерів від температури, тривалості суспензійної олігомеризації і концентрації ініціаторів побудовані за експериментальними точками представлено на рис. 2.

За даними хроматографічного аналізу вихідної фракції С₉ та отриманих дистилятів розраховано конверсію смолоутворювальних вуглеводнів та встановлено приблизний склад отриманих вуглеводневих смол: Стирен - 72,24%; Циклопентадієн - 0,53 %; Алілбензен - 4,31%; Вінілтолуєни - 9,20%; Метилстирени - 1,54 %; Інден - 1,73 %; Неінд. Вуглеводні - 10,45 %.

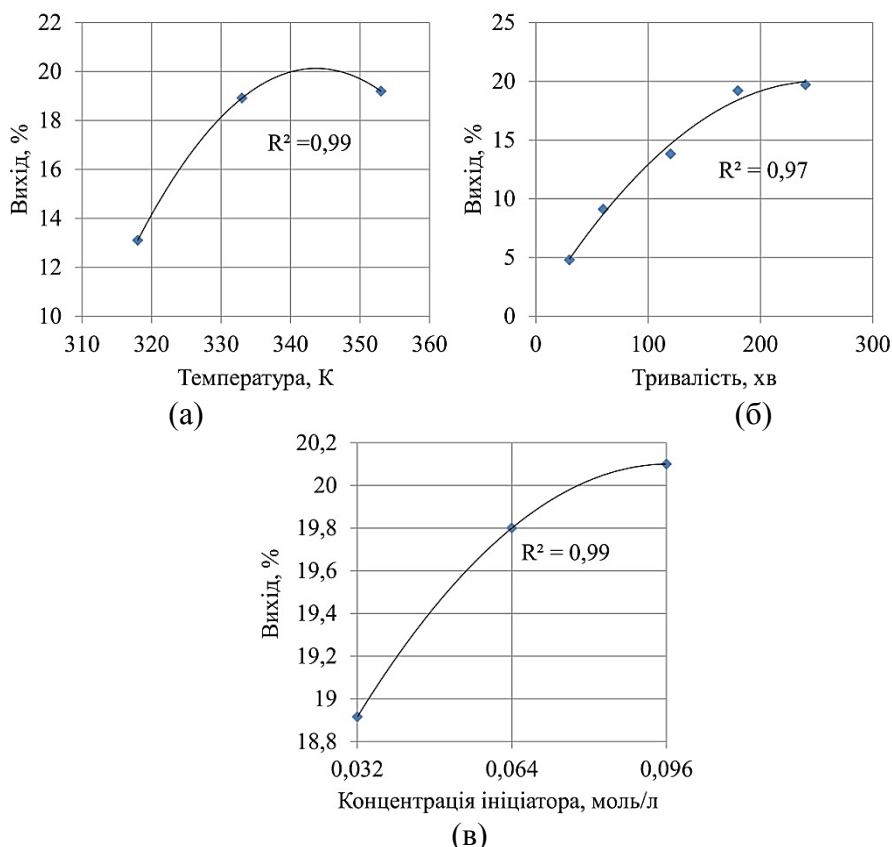


Рис. 2 Залежність виходу олігомерів від умов суспензійної олігомеризації:

(а) – залежність виходу олігомерів від температури реакції (тривалість реакції – 180 хв, концентрація ініціаторів – 0,032 моль/л);

(б) – залежність виходу олігомерів від тривалості реакції (температура реакції – 353 К, концентрація ініціаторів – 0,032 моль/л);

(в) – залежність виходу олігомерів від концентрації ініціаторів (температура реакції – 333 К, тривалість реакції – 180 хв)

Кореляція виходу продукту при суспензійній олігомеризації з температурою реакції становить – 0,08; кореляція з тривалістю реакції – 0,88; кореляція з концентрацією ініціатора – 0,40. За досліджуваних умов олігомеризації у суспензії підвищення температури реакції до 353 К не впливає на вихід олігомеру, що дозволяє проводити процес при температурі 303 К.

Показник кольору продуктів суспензійної олігомеризації у досліджуваних інтервалах змінюється незначно і становить 20–30 мг $I_2/100$ мл (7 – 8 за шкалою Гарднера).

Залежність властивостей синтезованих олігомерів від умов реакції показано у табл. Кореляція показника бромного числа з температурою реакції – (0,33); з концентрацією ініціатора – (-0,36); з часом реакції – (-0,79). Кореляція молекулярної маси з температурою реакції – (0,21); з концентрацією ініціатора – (-0,31); з часом реакції – (-0,23).

Оптимальні умови суспензійної олігомеризації: температура реакції 333 К, тривалість реакції – 180 хв, концентрація ініціатора 0,032 моль/л. За таких умов одержуться світлі олігомери з кольором 20 мг $I_2/100$ мл та виходом олігомеру 18,9 %.

Таблиця 1 Експериментальні дані суспензійної олігомеризації фракції C₉ ініційованої *трет*-бутил піперидинометил пероксидом

Т, К	Час, хв	Концентрація ініціатора, моль/л	Бромне число гBr ₂ /100 г	Температура розм'якшення, К	Молекуляр на маса
318	180	0,032	36,3	354	515
		0,064	33,4	348	510
		0,096	32,3	348	510
333	180	0,032	32,2	352	515
		0,064	35,1	347	505
		0,096	34,8	350	510
353	30	0,032	45,6	360	520
	60		41,3	363	525
	120		36,0	358	520
	180		35,4	357	520
	240		35,4	358	520

Продукти суспензійної олігомеризації представляють собою коолігомери стирену та його похідних. За своїми властивостями одержані продукти відповідають регламентованим значенням показників згідно ТУ У 6-05743160.020-99 на смолу нафтополімерну лакофарбову синтетичну.

Список літературних джерел

1. Rahmatpour, A., & Ghasemi Meymandi, M. (2021). Large-Scale Production of C₉ Aromatic Hydrocarbon Resin from the Cracked-Petroleum-Derived C₉ Fraction: Chemistry, Scalability, and Techno-economic Analysis. *Organic Process Research & Development*, 25(1), 120-135. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.0c00474>
2. Mildenberg, R., Zander, M., & Collin, G. (2007). *Hydrocarbon Resins* (p. 179). <https://doi.org/10.1002/9783527614653>
3. Zohuriaan-Mehr, M. J., & Omidian, H. (2000). Petroleum resins: an overview. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 40(1), 23-49. <https://doi.org/10.1081/MC-100100577>
4. Xinyao Nie, Tianjue Hou, Hongru Yao, Zheng Li, Xiaolong Zhou & Chenglie Li (2019) Effect of C₉ petroleum resins on improvement in compatibility and properties of SBS-modified asphalt, *Petroleum Science and Technology*, 37:14, 1704-1712. <https://doi.org/10.1080/10916466.2019.1602642>
5. Salari, D., & Jodaei, A. (2006). Petroleum resin preparation by cationic polymerization of pyrolysis gasoline. *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, 15(1), 55-64.
6. Dzinyak, B. (2014). Cooligomerization of C₉ fraction unsaturated hydrocarbons initiated by organic peroxides. *Chemistry and Chemical Technology*, 8(2), 183-188. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2014.23096>
7. Дзумедзей, М. В., Кучер, Р. В., Туровський, А. А., & Кошовський, Б. І. (1971). Дослідження кінетики термічного розпаду азотумісних перекисних сполук з трет-алкілним радикалом. *Український хімічний журнал*, 39, 1142-1145.10.
8. Subtelnyy, R., Zhuravskiy, Y., Kichura, D., & Dzinyak, B. (2022). Oligomerization of C₉ hydrocarbon fraction initiated by amino peroxides with cyclic substitute. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 3(6-117), 23-31.

COMPOSITE PHOTOCATALYST FOR WASTEWATER TREATMENT

O. Klimenkov, I. Ivanenko

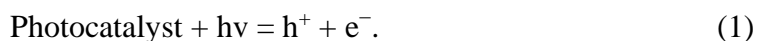
National Technical University of Ukraine

"Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine

aleshaklemenkov@gmail.com

Over the past twenty years, there has been a rapid study and implementation of the method of photocatalytic degradation of organic pollutants in the purification of wastewater, mainly from organic pollutants. The use of oxide semiconductors ZnO and TiO₂ as photocatalysts under the action of ultraviolet radiation leads to the conversion of alcohols, phenols, dyes, pesticides and volatile organic compounds into water and carbon dioxide [1].

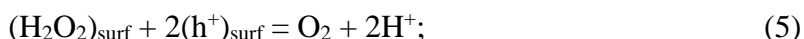
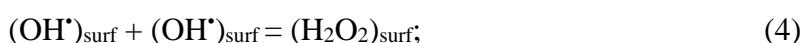
The photocatalytic process is based on the photogeneration of valence band holes (h⁺) and electrons in the conduction band (e⁻) in the band gap, which can cause redox reactions with substances adsorbed on the surface of photocatalysts:



Due to the adsorption of a quantum of light by a photocatalyst, a hole in the valence band is formed on the surface (h⁺)_{surf}, which directly oxidizes organic pollutants (R). Such a mechanism is called direct:



The mechanism mentioned above is possible if the hole (h⁺)_{surf} free and delocalized in the crystal lattice of the photocatalyst, only in this case it diffuses to the surface and enters the act of oxidation. If the oxidation reaction requires the formation of a hydroxyl radical group (OH[•])_{surf} on the surface of the photocatalyst, the mechanism is called indirect photocatalysis [2]:



TiO₂ has been widely investigated as the most promising photocatalyst due to its high photocatalytic activity, nontoxicity, high photochemical stability, and low cost. However, he found some shortcomings. For instance, TiO₂ (the width of the band-gap which is 3,2 eV corresponds to 388 nm) can absorb only the UV region (approximately 4% sun radiation), while the solar spectrum has about 40% visible region (400-700 nm), and it exhibits a high rate of photoinduced electron-hole pair recombination, which can negatively affect the rate and rate of degradation of organic pollutants [3]. In order to make TiO₂ suitable for efficient absorption of solar energy over a wide range from UV to visible, there are many methods such as dye sensitization, TiO₂-based nanoparticles doped with metal or non-metal, and modification of TiO₂ by addition of other metal oxides, semiconductor-based. The coupling of different semiconducting oxides has been

shown to be useful for achieving more efficient separation of electron–hole pairs under UV irradiation and, as a result, higher photocatalytic activity [4].

ZnO is a good alternative to TiO₂ because its photodegradation mechanism has been shown to be similar to that of TiO₂. In fact, compared to TiO₂, ZnO is reported to have higher photocatalytic efficiency [5]. ZnO can absorb a larger proportion of UV radiation, and the corresponding threshold of ZnO is 425 nm [6]. Thus, ZnO/TiO₂ nanocomposites can be used as a photocatalyst for the degradation/decolorization of organic pollutants under the influence of solar irradiation in an aqueous system.

The most appropriate method of obtaining ZnO/TiO₂ is the method of deposition on the surface of TiO₂, since it is simpler to organize, and does not require bulky equipment, which allows to reduce the cost of production.

The sequence of production stages of the ZnO/TiO₂ composite photocatalyst is shown in figure 1.

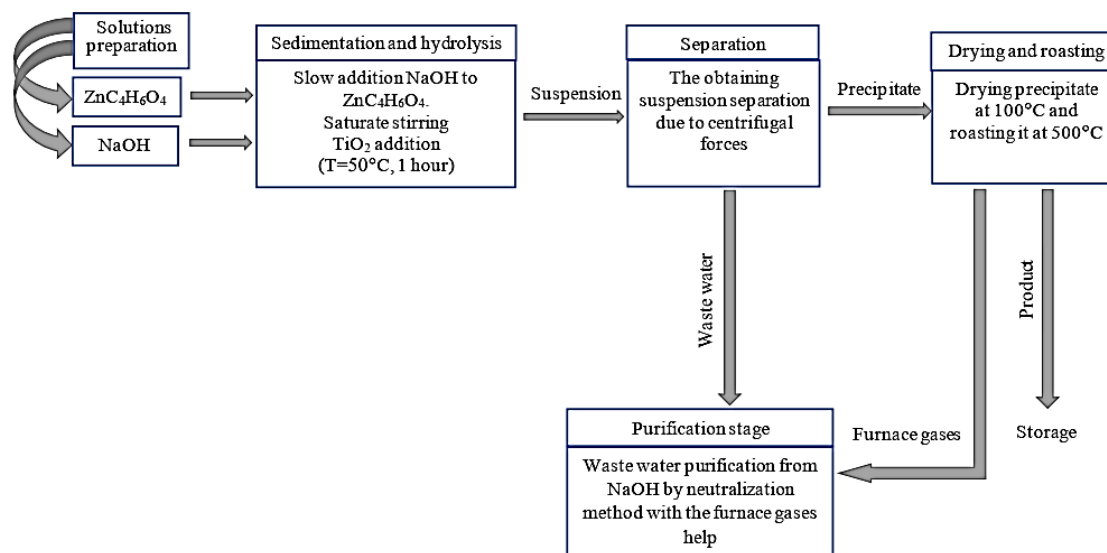
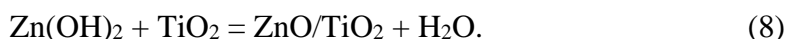


Figure 1 – The stages sequence of the production of the ZnO/TiO₂ composite photocatalyst

The physic-chemical basis of this process can be described as follows. The addition of alkali to a solution of zinc acetate leads to the hydrolysis of the latter, which is accompanied first by the turbidity of the original solution, and then by the precipitation of white opalescent flakes of zinc hydroxide:



Separation, drying and roasting of the obtained intermediate product is accompanied by the formation of a ZnO crystal lattice and its deposition on the powder surface DEGUSSA EVONIK P25 and described by the equation:



References:

- 1 Habib, M.A., et al., *Synthesis and characterization of ZnO-TiO₂ nanocomposites and their application as photocatalysts*. International Nano Letters, 2013. **3**(1): p. 5.
- 2 Sambur, J.B. and P. Chen, *Distinguishing Direct and Indirect Photoelectrocatalytic Oxidation Mechanisms Using Quantitative Single-Molecule Reaction Imaging and Photocurrent Measurements*. The Journal of Physical Chemistry C, 2016. **120**(37): p. 20668-20676.
- 3 Aramendía, M.A., et al., *Modification of the photocatalytic activity of Pd/TiO₂ and Zn/TiO₂ systems through different oxidative and reductive calcination treatments*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **80**(1): p. 88-97.
- 4 Wang, C., et al., *Preparation and photocatalytic activity of ZnO/TiO₂/SnO₂ mixture*. Journal of Solid State Chemistry, 2005. **178**(11): p. 3500-3506.
- 5 Gouvêa, C.A.K., et al., *Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution*. Chemosphere, 2000. **40**(4): p. 433-440.
- 6 Behnajady, M.A., N. Modirshahla, and R. Hamzavi, *Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst*. Journal of Hazardous Materials, 2006. **133**(1): p. 226-232.

WASTEWATER TREATMENT SCHEME OF THE PHARMACEUTICAL PLANT

R.O. Savchenko, I. Ivanenko

National Technical University of Ukraine

"Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine

romanus420852@gmail.com

At the moment, the urgent problem of humanity is the treatment of industrial wastewater, the methods of solving which continue to develop. Today's modern sewage treatment plants exceed their predecessors. The reasons for the development of this area are the strengthening of environmental protection legislation, stricter standards for polluting substances, and an increase in the amount of damages for excessive emissions of pollutants into the environment. These requirements apply to all businesses, whether small or large [1].

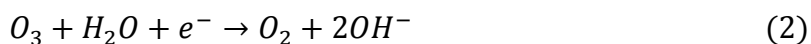
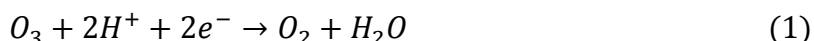
In general, in our country, typical impurities found in surface waters, rivers and others are removed at treatment plants. Today, there are many chemical, pharmaceutical, and metallurgical enterprises that use water for various production needs. The waste water of these enterprises, which is a mixture of washing water, residues of technological flows and auxiliary operations, contains many toxic impurities that, unfortunately, may not be removed at treatment plants. Therefore, it is necessary that such enterprises have their own workshop for the preliminary treatment of wastewater. Only after that, water can be released into the general sewage system for further cleaning at treatment plants. [1,2]

In the wastewater of pharmaceutical production there is not one organic component, but a large number, for example: active substances of anti-inflammatory and antipyretic drugs, antibiotics and others.

The ozonation method is very common among the modern methods of wastewater treatment of pharmaceutical production.

Ozone is a very strong oxidizer that can interact with dissolved organic or inorganic components in wastewater. It can interact directly with molecules (direct mechanism) or through hydroxyl radicals (indirect). Because ozone has four resonance forms, it can react as a nucleophile or an electrophile.

The main half-reactions of ozone oxidation in water are as follows:



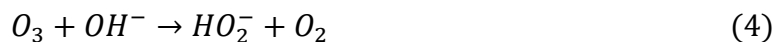
According to the direct mechanism, ozone reacts with multiple bonds of organic substances to form unstable ozonides, which regroup into ozonide moles and decompose into small ketones, aldehydes, or carboxylic acids. By an indirect mechanism, ozone forms radicals and radical ions, which are very active substances and enter into redox reactions with organic pollutants [3].

There are two main mechanisms, depending on the pH of the solution.

In an acidic or neutral environment:



In an alkaline medium:



It is these radicals that enter into oxidation processes with organic pollutants in water. The disadvantage of the ozone water treatment method is its toxicity and large losses in electricity costs.

Photocatalytic oxidation of organic pollutants uses photocatalysts, which in turn are semiconductors. Such photocatalytic materials have a conduction band (the energetically allowed band for electrons), a valence band (the highest electron-filled band), and a band gap between them. Due to the absorption of a quantum of light by the photocatalyst, free charge carriers are formed - negative electrons (e^-) and positive hole vacancies (h^+). Due to excitation, the electron moves from the valence band to the conduction band forming an electron-hole pair (Fig.1). Electrons and holes, leaving the surface of the photocatalyst, enter into oxidation-reduction reactions with oxygen and water. Active particles are formed in these reactions ($O_2^{\cdot-}$, OH^\cdot) та дірки (h^+) which interact directly with various organic impurities. The formation of this kind of particles makes the TiO_2 surface a very strong oxidant, which allows pharmaceutical substances to be decomposed by their photocatalytic oxidation to safe H_2O and CO_2 (Fig.1).

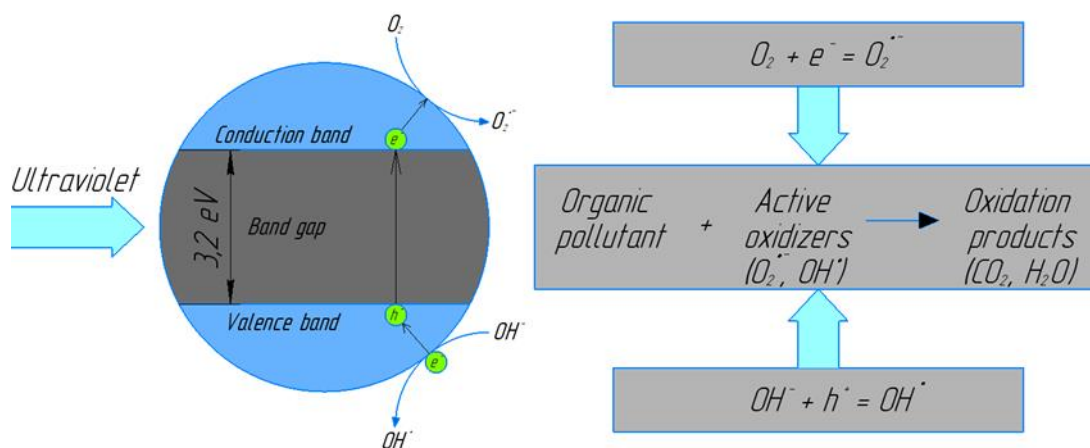
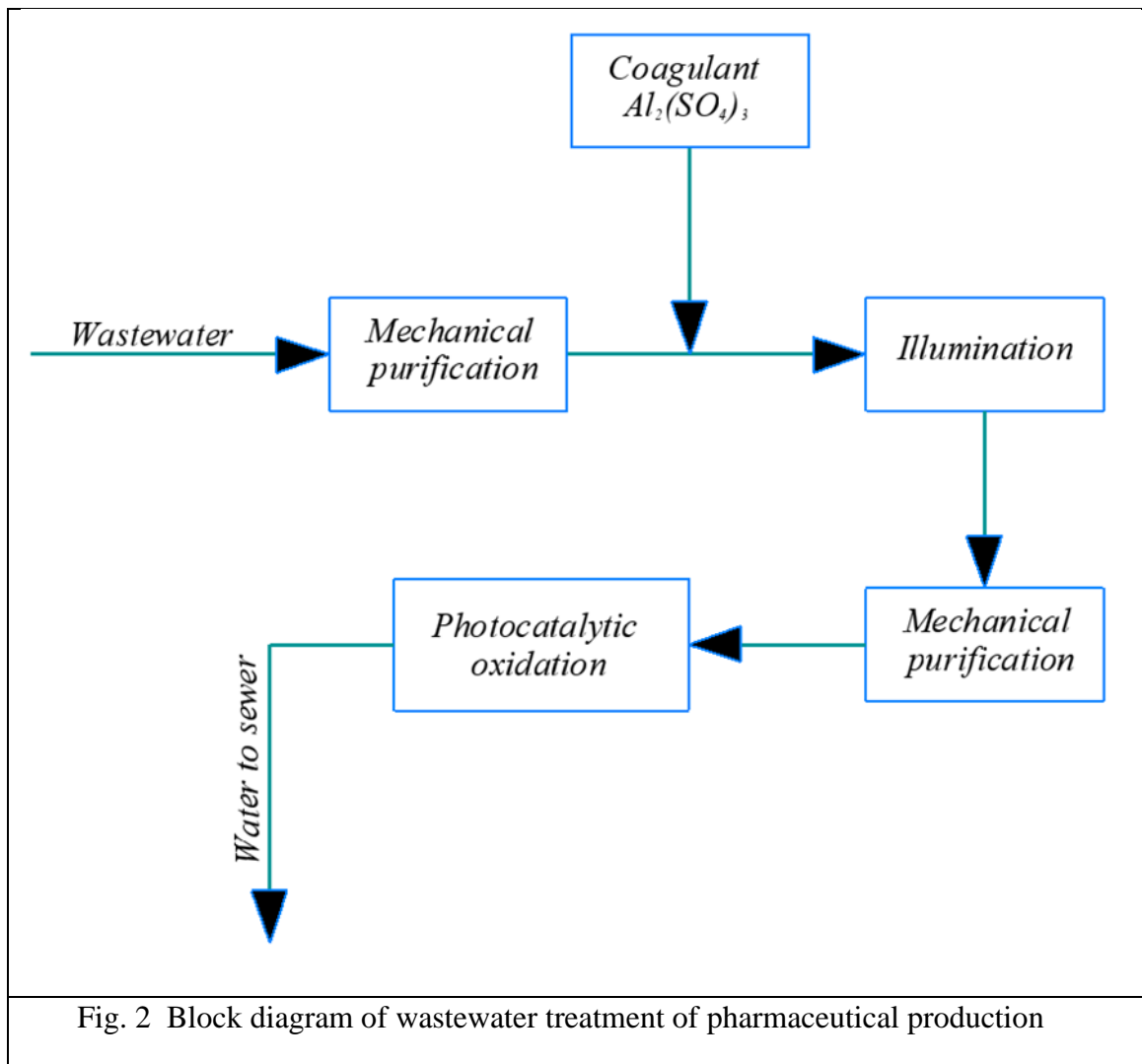


Fig. 1 Mechanism of photocatalytic oxidation of organic impurities

The photocatalyst is resistant to corrosion, environmentally friendly and used in small quantities. Thus, photocatalytic destruction is a promising alternative to traditional technologies for cleaning wastewater from drug residues [3].

Based on a thorough comparison of the methods listed above, as well as the advantages and disadvantages, a photocatalytic method of pharmaceutical wastewater treatment was chosen, because this method is promising, does not require a large amount of equipment and raw materials, and is safe for the environment. The photocatalyst accelerates the process of oxidation of organic impurities, while the catalyst is not wasted. In work, the photocatalyst is the ZnO/TiO_2 system, it is non-toxic, chemically stable and cheap.



References:

1. Akerdi, A. G.; Bahrami, S. H. Application of heterogeneous nano-semiconductors for photocatalytic advanced oxidation of organic compounds: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2019**, *7* (5), 103283. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103283>.
2. Ikehata, K.; Li, Y. Chapter 5 - Ozone-Based Processes. In *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Ameta, S. C., Ameta, R. Eds.; Academic Press, 2018; pp 115-134.
3. Yang, X.; Chen, Z.; Zhao, W.; Liu, C.; Qian, X.; Zhang, M.; Wei, G.; Khan, E.; Hau Ng, Y.; Sik Ok, Y. Recent advances in photodegradation of antibiotic residues in water. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *405*, 126806. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126806>.

КАТАЛІТИЧНЕ ЗНЕШКОДЖЕННЯ СО У ПОВІТРЯНОМУ СЕРЕДОВИЩІ ДО СО₂ З НАСТУПНИМ БІОЛОГІЧНИМ ПОГЛИНАННЯМ

Г.В. Кринець, Є.К. Малькевич

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, Україна

krimets@xtf.kpi.ua

Каталітичне перетворення СО є найважливішим процесом для захисту здоров'я. Оксид вуглецю називають тихим вбивцею нашого століття. Вдихання СО спричиняють гіпоксію, розлади неврології і смерть. Отруєння вуглекислим газом спричиняє гибеллю рослинності, пришвидшення глобального потепління, зруйнування озонового шару.

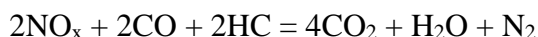
В навколишньому середовищі при частковому окисленні вуглецевмісних сполук утворюється СО. Одним з джерел викидів оксиду вуглецю є транспортні засоби. Отже, окислення отруйного СО до неотруйного СО₂ в навколишньому середовищі грає велике значення в багатьох сферах життя. А також, низькотемпературне окислення оксиду вуглецю є важливим для зменшення викидів при холодному запуску двигун внутрішнього згорання. На даний момент досліджується різні каталізатори для окислення СО. Але багато з них мають дефекти як наприклад в присутності вологи дезактивації, економічно не ефективні, погана стабільність, а також низька стійкість до отрут та мала доступність у світі. Це все пришвидшує досліди окислення СО. А отже, у цій сфері є багато простору для досліджень.

Окислення СО набуває значного інтересу в сучасних ситуаціях через його актуальність для збереження життя в багатьох практичних застосуваннях. У різних галузях промисловості та навколишнього середовища. До них належать спеціалізовані фільтри опалення, вентиляції та кондиціонування повітря. Для очищення повітря в кабіні, рятувальне обладнання, датчики виявлення витоку СО, контроль викидів автомобілів, льодові арени, закриті гаражі, замкнуті простори, тощо. Він також має застосування у регенерації СО₂, що використовуються в орбітальних програмах для рекомбінації дисоційованого СО₂ при моніторингу погодних умов та різноманітних інших застосувань. Крім того, низькотемпературне окислення СО є життєво важливим для мінімізації викидів під час холодного запуску двигуна внутрішнього згорання. Окислення СО в потоці Н₂ при низькій температурі також є важливим для ефективної роботи паливних елементів у виробництві електроенергії.

Каталітичний нейтралізатор - це пристрій для контролю викидів, який перетворює більш забруднені викиди, присутні у вихлопі газів до нижчих отруйних забруднювачів каталізуючих редокс реакцій. Основними реакціями НС і СО у вихлопі є окислення, де певними продуктами є СО₂ і Н₂О, в той час як реакція NO_x є відновленням з кращими продуктами N₂. Основні три забруднювачі (СО, НС і NO_x) одночасно виділяються з вихлопних газів єдиним конвертером. Ці перетворювачі часто працюють із ККД 90%, майже виключаючи дизель неприємний запах і зменшує кількість твердих часток - сажі.

Протягом цього періоду, оскільки температура вихлопних газів порівняно низька, звичайні трикомпонентні каталізатори демонструють особливо низьку каталітичну ефективність для перетворення всіх шкідливих забруднюючих речовин. Каталізатор використовується в керамічній стільниковій структурі або моноліті, затриманому в конвертері, що подається для вихлопного потоку.

Реакції, що здійснюються на каталізаторах вихлопних газів автомобіля, є надзвичайно складними:



Щоб контролювати автомобільне забруднення, було прийнято - Закон про чисте повітря 1970 року для зменшення вироблення CO та NO_x для автомобілів. Каталітичне окислення при нижчих температурах або температурах навколишнього середовища викликає великий інтерес дослідників до його зменшення. Каталізатор перетворює токсичний CO в нетоксичну форму CO₂, яке буде використано для фотосинтезу рослинністю.

В якості фотосинтетичних організмів слід розглянути мікрободорості, які є важливою частиною кругообігу вуглецю в природі, та можуть ефективно використовувати ресурси вуглецю у воді та ґрунті. Здатності водоростей поглинати CO₂, який перетворився з CO є продовженням даного технологічного рішення. В автотрофному режимі мікрободорості використовують світло та неорганічні матеріали - CO₂, воду та неорганічні солі для фотосинтезу та синтезу органічних матеріалів. У гетеротрофному режимі вони використовують зовнішні джерела вуглецю для росту в темному середовищі. Мікрободорості харчуються CO₂ і органічним вуглецем. Порівняно з ними в автотрофному режимі, вихід біомаси та ліпідів у міксотрофному режимі був значно вищим. У міксотрофному режимі поділ клітин мікрободоростей також більший. Збільшення CO₂ є корисним для покращення ефективності фотосинтезу мікрободоростей, тим самим збільшуючи вихід їхньої біомаси.

Мікрободорості споживають CO₂ шляхом фотосинтезу, що призводить до підвищення рН, що може спричинити самофлюкуляцію. Більшість комерційних установок для культивування водоростей зазвичай покладаються на CO₂ для збільшення виходу мікрободоростей. Використання CO₂ для контролю самофлюкуляції мікрободоростей є перспективною технологією, а механізм концентрації CO₂ мікрободоростей є важливим визначальним фактором ефективності поглинання HCO₃ мікрободоростями. Більшість мікрободоростей мають дуже активний механізм концентрації CO₂ і можуть підтримувати фотосинтез, коли рН перевищує 10, що, у свою чергу, викликає самофлюкуляцію мікрободоростей.

Мікрободорості можуть використовувати ресурси вуглецю у воді та ґрунті в природі, а біодизель можна виробляти з мікрободоростей, що забезпечує більш стійку та екологічно чисту альтернативу викопному паливу. Хоча використання мікрободоростей як сировини для біодизеля є технічно можливим, але економічно недоцільним. Виробництво біодизеля з мікрободоростей у формі гібридного нафтопереробного заводу разом із виробництвом звичайних продуктів із мікрободоростей може покращити товарний вигляд мікрободоростей. Однак необхідно провести більше досліджень довгострокової стабільності та технічних аспектів гібридного нафтопереробного заводу.

Список літературних джерел:

1. Materials progress in the control of CO and CO₂ emission at ambient conditions: An overview / Subhashish Dey, Ganesh Chandra Dhal / Materials Science for Energy Technologies / Volume 2, Issue 3, December 2019, Pages 607-623. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.06.004>
2. Theoretical study of flue gas CO₂ conversion to microalgae *Chlorella vulgaris* biomass in a bubble column photobioreactor: Tanks-in-series approach, kinetic modeling, and dynamic optimization / Milad Mousavi, Payam Setoodeh, Mohammad Farsi / Journal of Environmental Chemical Engineering / Volume 10, Issue 3, June 2022, 107868. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107868>

СИНТЕЗ ТА ПЕРЕВІРКА ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМІЧНИХ МАТРИЦЬ

І.М. Бриченко¹, А.О. Федченко¹, І.В. Косогіна¹, З.В. Малецький²,
Т.А. Донцова¹

¹Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, Україна

²Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway

kosogina@xtf.kpi.ua

Пошук нових, більш екологічних, ефективніших та дешевших методів водоочищення є актуальним через наростаючу проблему дефіциту водних ресурсів. Поява мембранних технологій та їх удосконалення протягом багатьох років призвели до розвитку стабільного ринку полімерних мембран та широкого їх використання в різних галузях хімічної промисловості для очищення води. Різні полімерні мембрани можуть очищати воду до вимог підприємства чи до норм санітарного регламенту води питної, при цьому ефективно видаляючи завислі частинки, мікроорганізми, розчинені солі тощо. Хоч даний інструмент є зараз доволі популярним, це не анулює його найбільший недолік – потребу в утилізації відпрацьованих мембран, що є або занадто високовартісним або ігнорується, спричиняючи негативний вплив на навколишнє середовище [1, 2].

В останній час спостерігається тенденція підвищення інтересу до керамічних мембран, які виготовляються з доступних матеріалів, мають кращі терміни експлуатації, є термічно, хімічно, біологічно стійкими та не несуть шкоди екології [3]. Фізико-хімічні та транспортні властивості керамічних мембран залежать від таких факторів, як вибір сировини для виготовлення, обраний метод та режим синтезу. В літературних джерелах зустрічаються різні способи отримання керамічних мембранних матриць, серед яких метод шлікерного лиття, стрічкове лиття, пресування, екструзія, метод сублімованого лиття тощо [4]. Зважаючи на переваги й недоліки згаданих методів, для виготовлення плоских керамічних матриць було застосовано метод сухого порошкового пресування з подальшою термообробкою.

Метою дослідження було виготовлення керамічних матриць нового складу та експериментальне випробовування характеристик синтезованих зразків.

Сировиною для синтезу керамічних матриць слугували такі речовини як: оксид алюмінію (Al_2O_3), оксид кремнію (SiO_2), карбід кремнію (SiC), кальцій карбонат ($CaCO_3$), гідрокарбонат амонію (NH_4HCO_3), силікат натрію (Na_2SiO_3) та крохмаль. З метою отримання керамічних матриць з досить великими значеннями пористості до їх складу додаються пороутворювачі – речовини які розкладаються за високих температур з утворенням газу, через що в матеріалі утворюються пори. До пороутворювачів належать гідрокарбонат амонію, кальцій карбонат, крохмаль та, за температур 1100 °C і вище, силікат натрію.

Головними етапами синтезу керамічних матриць були підготовка компонентів, усереднення складу (подрібнення, змішування), пресування утвореного порошку при тиску 8 тон, термічна обробка (спікання) при 950 °C, ультразвукова обробка отриманих керамічних матриць та подальша їх модифікація.

В таблиці 1 наведено склад серії зразків, які було виготовлено за тиску пресування 8 тон та температури спікання $T = 950$ °C. Як пороутворювач використали гідрокарбонат амонію, кальцій карбонат та крохмаль. Також для

зразків КМ-11, КМ-12, КМ-13 було взято активованій Al_2O_3 . Активація відбувалась в печі за температури 600 °С протягом 30 хвилин.

Таблиця 1 – Склад зразків КМ-9, КМ-10, КМ-11, КМ-12, КМ-13

Зразок	Компонент, %						
	Al_2O_3	SiO_2	NH_4HCO_3	$CaCO_3$	SiC	Na_2SiO_3	Крохмаль
КМ-9	41,7	8,3	-	12,5	8,3	8,3	20,9
КМ-10	41,7	8,3	12,5	-	8,3	8,3	20,9
КМ-11	55	30	-	-	-	-	15
КМ-12	55	30	10	-	-	-	5
КМ-13	50	30	10	-	-	-	10

На рисунку 1 представлено фото серій керамічних матриць після процесу термічної обробки. Найбільш механічно стійкими виявилися зразки КМ-9 та КМ-10.



Рисунок 1 – Серія зразків КМ-9 та КМ-10 після термічної обробки

Основними характеристиками керамічних матриць, перевірка яких здійснювалась в дослідженні є пористість, вологоємність, рН водної витяжки, а також транспортні характеристики, такі як ефективність видалення мутності та природної органіки.

Для визначення пористості та вологоємності готові зразки керамічних матриць висушували за зважували. Після чого проводили етап просочення керамічних матриць дистильованою водою за допомогою вакуумування за тиску не вище 2,5 КПа впродовж 15 хвилин та витримки протягом 30 хвилин для насичення рідиною відкритих пор. Потім насичені зразки зважували без надлишку вологи, а також в дистильованій воді, в якій здійснювалось насичення.

За результатами проведених зважувань і значень дійсної густини матеріалу, з якого виготовлена керамічні матриці для мембран, обчислювали уявну густину, відкриту і загальну пористість та водопоглинання. Обробка результатів експериментальних досліджень здійснювалась згідно ГОСТ 2409-80 [5].

Для зразків КМ-9, КМ-10, КМ-11, КМ-12 та КМ-13 визначено пористість та вологоємність (табл. 2). Встановлено, що найбільшою відкритою пористістю близько 59 % володіють зразки КМ-12 та КМ-13, які в своєму складі містять як пороутворювач гідрокарбонат амонію.

Для визначення рН водної витяжки зразки замочували в дистильованій воді на 24 години та на тиждень. Водневий показник вимірювали на рН-метрі Portlab 102 з хлорсрібним електродом, заповненим насиченим розчином KCl (3M). Деякі зразки мали дещо лужне середовище, наприклад, для зразку КМ-9 рН через добу був 8,57, а для КМ-10 він склав 8,26. КМ-11, КМ-12 та КМ-13 мали нейтральне

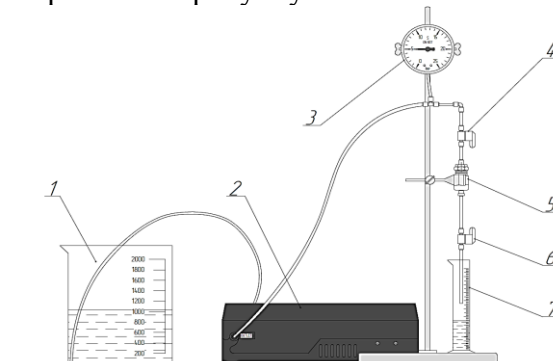
середовище. Через тиждень значення рН водної витяжки в середньому не значно зменшувався або не змінювався.

Таблиця 2 – Дослідження пористості зразків КМ-9, КМ-10, КМ-11, КМ-12 та КМ-13

Зразки	Водопоглинання, $W_{\text{погл}}, \%$	Густина уявна, $\rho_{\text{уяв}}, \text{г/см}^3$	$P_{\text{відкр}}, \%$	$P_{\text{заг}}, \%$
КМ-9	33,35	1,5045	50,28	56,22
КМ-10	40,85	1,3368	54,71	65,38
КМ-11	43,30	1,3130	56,97	79,08
КМ-12	50,82	1,1747	59,82	87,80
КМ-13	50,18	1,1760	59,13	67,45

Для вимивання вільних частинок з поверхні та внутрішніх структур матриць було прийняте рішення здійснити обробку ультразвуком (УЗ) на ультразвуковій ванні УХ-3030 з робочою частотою 40 кГц. Після обробки рН водної витяжки зразків суттєво зростає. Наприклад, після однієї обробки ультразвуком зразку КМ-9 рН виріс до 9,71 і спостерігалось помутніння розчину, в якому знаходилась керамічна матриця, яке не зникало навіть після кількох обробок підряд. Отримані результати зумовлені особливостями складу матриць, оскільки вони містять компоненти, які в результаті УЗ обробки вимивається зі складу, що і призводить до негативного ефекту підлучування води, тому воду необхідно додатково після обробки нейтралізувати до норм ДСанПіНу (рН 6,5-8,5) [6].

Установка, на якій здійснювалась перевірка транспортних характеристик керамічних матриць зображена на рисунку 2.



1 – ємність з досліджуваною водою, 2 – насос, 3 – манометр, 4 – кран регулювання тиску на вході, 5 – мембранотримач з ущільнювальним кільцем, 6 – кран регулювання витрати на виході, 7 – мірний циліндр

Рисунок 2 – Установка з визначення транспортних характеристик мембран

Для приготування модельних розчинів в якості замутирювачів обрано спонділову глину, перевірка ефективності видалення високомолекулярних органічних речовин з води здійснена на прикладі гумату натрію. Подача модельного розчину здійснювалась під тиском 5 бар, відбирались проби по 100 см³ вихідної води та води пропущеної через мембрану. Коефіцієнт розділення або ефективність видалення забруднювачів визначались відповідно за зменшенням мутності або кольоровості фільтрату по відношенню до вихідної води. Мутність вимірювали за допомогою НАСН DR 2800 (кювети зі звичайного

скла 20 мм, довжина хвилі 430 нм), колірність на спектрофотометрі UV-5800PC (кювети кварцові 10 мм, довжина хвилі 202 нм).

Ефективність видалення гумінових речовин та коефіцієнт розділення частинок, що спричиняють мутність розраховували за формулою:

$$E = K_{\text{розд.}} = \frac{C_0 - C_n}{C_0} \cdot 100, \%$$

де C_0 – концентрація забруднювача в вихідній воді, мг/дм³; C_n – концентрація забруднювача в фільтраті, мг/дм³.

Для визначення концентрації забруднювачів у фільтраті готували серії стандартних розчинів та будували відповідні градувальні графіки з яких отримували рівняння перерахунку показників приладу в концентрацію (С, мг/дм³).

За результатами експериментів встановлено, що більшість протестованих матриць на основі каоліну виявились не ефективними для очищення води від мутності та кольоровості, а деякі зразки мали низьку механічну міцність, що проявлялося крихкістю та руйнуванням самої матриці, підвищуючи мутність фільтрату. Зразок КМ-9, виготовлений за тиску пресування 8 тон та температури спікання 950 °С виявив достатньо високу ефективність очищення води на рівні 38%. Варто зазначити, що усі зразки синтезованих керамічних матриць в цілому показали низьку ефективність щодо видалення з водних розчинів гумату натрію, оскільки розмір їх пор був більше ніж розмір молекул забруднювача.

Для того, щоб підвищити ефективність затримання забруднювачів необхідно провести модифікацію матриць за допомогою нанесення селективного шару. Це дасть змогу отримати композитну структуру мембран з градацією пор, що суттєво вплине на ефективність фільтрування.

Список літературних джерел

1. Recycling and Reutilizing Polymer Waste via Electrospun Micro/Nanofibers: A Review / X. Li та ін. *Nanomaterials*. 2022. Т. 12, № 10. С. 1663. URL: <https://doi.org/10.3390/nano12101663> (дата звернення: 15.11.2022).
2. Goh P. S., Othman M. H. D., Matsuura T. Waste Reutilization in Polymeric Membrane Fabrication: A New Direction in Membranes for Separation. *Membranes*. 2021. Т. 11, № 10. С. 782. URL: <https://doi.org/10.3390/membranes11100782> (дата звернення: 15.11.2022).
3. Characterization and beneficiation of Ethiopian kaolin for use in fabrication of ceramic membrane / T. M. Zewdie та ін. *Materials Research Express*. 2021. Т. 8, № 11. С. 115201. URL: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac2f75> (дата звернення: 15.11.2022).
4. Issaoui M., Limousy L. Low-cost ceramic membranes: Synthesis, classifications, and applications. *Comptes Rendus Chimie*. 2019. Т. 22, № 2-3. С. 175–187. URL: <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.09.014> (дата звернення: 15.11.2022).
5. ГОСТ 2409-80 «МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ ОГНЕУПОРНЫЕ. Метод определения водопоглощения, кажущейся плотности, открытой и общей пористости».
6. Про затвердження Державних санітарних норм та правил "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" (ДСанПіН 2.2.4-171-10). Офіційний вебпортал парламенту України. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10#Text> (дата звернення: 15.11.2022).

STUDY OF THE PROCESS OF OBTAINING CELLULOSE FROM THE SEA GRASS ZOSTERA MARINA BY THE METHOD OF CATALYTIC DELIGNIFICATION

O.V. Pavlenko¹, E.M. Gubin¹, O.C. Bereznyak¹, D.S. Lobunets²

¹Shostka institute of Sumy state university, Shostka, Ukraine

²Private School Saint Vincent De Senlis, Senlis, France

pavlenko_48@ukr.net

Introduction. Cellulose is the most common biopolymer used worldwide on an industrial scale with applications in sectors such as paper, fabric, cosmetics and pharmaceuticals, explosives, etc. [1]. About 10¹² tons of pulp are produced annually from various natural sources, mainly from plants and trees. In fact, for decades the most important source of raw pulp production has been wood, accounting for 2% (approximately 3.2 million tons/year) of annual production. Environmental concerns related to the increased use of wood sources have led researchers to explore new options, including non-wood and residual material sources, such as agricultural and forest residues or clippings from woody species or grasses.

The insufficient amount of raw materials is the main problem of all enterprises of the pulp industry in Ukraine. Countries that do not have a good raw material base from wood find a more promising direction of obtaining cellulose from non-wood plant raw materials. China, which produces paper from rice straw, Indonesia, Australia, South Korea, India and Japan are the world leaders in the use of agricultural waste and annual plants in the pulp industry [2].

In Ukraine, the search for new raw materials for the production of cellulosic materials continues. Thus, the technology of producing cellulose from straw was developed in international cooperation [3]. At the National Technical University "KPI" they developed a technology for making packaging paper from sunflower stalks [4]. An innovative project of 100% waste-free environmentally friendly production of pulp using industrial hemp as raw material was developed by the Institute of Bast Cultures in Glukhiv under the leadership of the Ukrainian Academy of Agrarian Sciences [5].

Ukraine also started production of eco-friendly paper from fallen leaves. The technology was proposed by a young scientist Valentyn Frechka [6].

But paper products are not the only way of using cellulosic materials. In particular, cellulose serves as a raw material for the production of most types of gunpowder. By nitrating cellulose, its nitrates are obtained - explosive substances, from which powder elements are formed by plasticizing with solvents. In Ukraine, there is no pulp raw material base and pulp and paper mills for its processing, which are necessary for the powder industry.

Marine plants as an alternative raw material for obtaining cellulose.

Currently, almost all possible sources of cellulose are of terrestrial plant origin. But ocean resources can offer significant potential for cellulosic materials.

Cellulose is contained in every plant, but industrial extraction of this polysaccharide is not possible from every plant. When choosing raw materials, it is necessary to rely on the fiber content, structural features of its fiber components, the possibility of using industrial processing methods, the quality of the product obtained as a result of this processing, the prevalence of plant raw materials, the cost of its collection and storage.

The use of algae as a raw material for obtaining cellulose has been considered in many countries. Thus, in China, a method of obtaining cellulose from red algae was

developed, and the production of a new cellulose nanomaterial from marine biomass of red algae *Gelidiumelegans* was proposed [2].

One of the possible sources of cellulose is coastal deposits of the sea grass *Zostera marina*, and this paper presents a study of the possibility of obtaining it.

Zostera marina is a perennial marine herbaceous plant. It grows in shallow water along the coast of the Black and Azov seas.

Zostera marina sea grasses are flowering plants (angiosperms). They can be found in most oceans and it are the only angiosperms that have adapted to the marine nature of the environment [7]. *Zostera marina* is not a direct food source, at least during cultivation, due to its high cellulose content, low nitrogen content, and presence of phenolic acids. Therefore, grasses usually degrade at the end of their life cycle. In some coastal regions, especially along the coasts of the Black and Azov seas, deposits of sea grass washed ashore on beaches after storms are pollution that requires regular removal and disposal. Therefore, alternative use of this resource is of interest.

According to the results of the literature search, it is relevant to study the possibility of obtaining cellulose from the grass *Zostera marina*. Unlike algae, sea grass is closer in origin to land plants. According to various literary sources, the cellulose content in sea grass is 25-40% [8]. But just like algae, sea grass contains a much lower percentage of lignin than land plants. This can be used to obtain cellulose products for special purposes, as well as cellulose for further chemical processing. By processing grass mass, it is possible to produce fillers into synthetic polymers, which ensure the biological decomposition of polymer compositions and necessary in the production of materials with an adjustable service life, as well as to obtain cellulose semi-finished products used as raw materials for the chemical industry, in particular, the production of cellulose nitrates.

In previous studies at the institute, paper samples were obtained by soft delignification of raw materials with hydrogen peroxide solutions [9-10].

The results of the research made it possible to consider the possibility of obtaining cellulose samples from the sea grass *Zostera marina* in laboratory conditions, with the aim of their further use in the chemical industry, in particular for the production of cellulose nitrates.

An indicator of the quality of cellulose for nitration is a high percentage of α -cellulose in the obtained product. Previously, a series of experiments was conducted to vary the technological parameters of the process at the level of a small volume [11]. Based on the conducted experiments, an indicative research plan was developed.

Standard technologies of oxidative delignification of wood were taken as the basis of the process. The production of cellulose was carried out by the method of soft delignification with a solution of hydrogen peroxide in the presence of catalysts.

Raw material preparation includes pre-washing the grass with fresh water, sifting to remove sand, drying to a constant mass at room temperature, mechanical grinding.

Research methodology. The process is based on standard technologies of oxidative delignification of wood [12]. The production of cellulose was carried out by the method of soft delignification with a solution of hydrogen peroxide in the presence of catalysts.

Dry deposits of *Zostera Marina* seagrass, collected on the coast of the Karkinit Bay, were used as the research object. They are an elastic mixture of ribbon-like leaves of brown color.

Preparation of raw materials includes preliminary washing of grass with fresh water, sifting from sand, drying to a constant mass at room temperature, mechanical grinding.

In [8], the structure of plant fiber obtained from *Zostera marina* grass was studied. This seagrass species has been found to have small diameter (about 5 μm) fibers consisting of ~57% cellulose, ~38% non-cellulosic polysaccharides (mainly xylan) and ~5% residual material, the so-called Clason lignin.

In order to clarify the cellulose content in the raw material, an analysis was carried out by the Kürschner and Hanek method. The average cellulose content in dry samples of sea grass by this method was 25.8%.

All over the world, evaluations of the methods of obtaining cellulose have changed significantly. The strengthening of environmental requirements raised the question of the need to abandon technologies using sulfur and chlorine compounds already in the near future. To obtain cellulose from plant raw materials, two methods were chosen based on literature data [13].

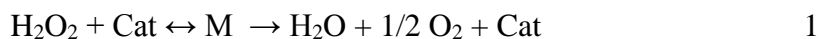
Delignification of chopped wood was carried out in a glass reactor with a volume of 250 cm^3 , equipped with a mechanical stirrer and a reflux condenser. A weight of raw material weighing 15 g was placed in the reactor and poured with the previously prepared reaction mixture.

The first method is proposed for processing flax fiber [14]. A solution of hydrogen peroxide is used as a reagent. Ammonium molybdate and sulfuric acid were used as catalysts. The concentration of hydrogen peroxide was 4%; the content of ammonium molybdate and sulfuric acid - 2.08 and 1.25%, respectively.

According to the second method, the treatment was carried out with a mixture of glacial acetic acid, hydrogen peroxide and distilled water, using sodium chromate as a catalyst. The method was developed by the authors of [12] for low-temperature delignification of wood. The optimal mode of the process: the mass fraction of "glacial" acetic acid in the cooking solution is 0.65; mass fraction of hydrogen peroxide (with conc. 30%) 0.35; catalyst concentration (sodium chromate) 0.0015 mol/dm^3 , liquid modulus 10, temperature 80 $^\circ\text{C}$, atmospheric pressure.

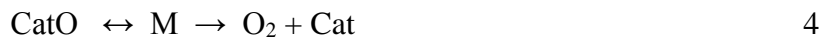
The optimal delignification time is 120 minutes. After that, the cellulose samples were separated from the solutions by filtration on a Buchner device under vacuum, washed with water until the reaction of the washing water was neutral, and dried to an air-dry state. The content of α -cellulose in the product was determined according to standard methods.

The decomposition of hydrogen peroxide under the influence of a catalyst is called a catalase process. It proceeds according to the scheme [13]



where M are peroxocomplexes of different composition. The most studied peroxocomplexes are based on molybdenum, tungsten and chromium.

The catalase process in the presence of organic acids is accompanied by the acylation of hydrogen peroxide with the formation of peracids.



Here, the symbol CatO is used to denote a peroxo complex.

The formation of the peroxocomplex occurs according to scheme (2). The peroxocomplex oxidizes acetic acid according to reaction (3) with the formation of peracetic acid and regeneration of the catalyst. In parallel with this, the peroxocomplex is decomposed by reaction (4) with the release of molecular oxygen, while the catalyst is also regenerated.

Direct acylation of hydrogen peroxide with acetic acid is possible without the participation of a catalyst, according to reaction (5), but, of course, at a slower rate. The possibility of slow decomposition of hydrogen peroxide in reaction (6) without the participation of a catalyst should also be allowed.

During the laboratory experiment, the obtained cellulose samples were examined according to standard indicators, such as moisture content, ash content, and the total content of α -cellulose.

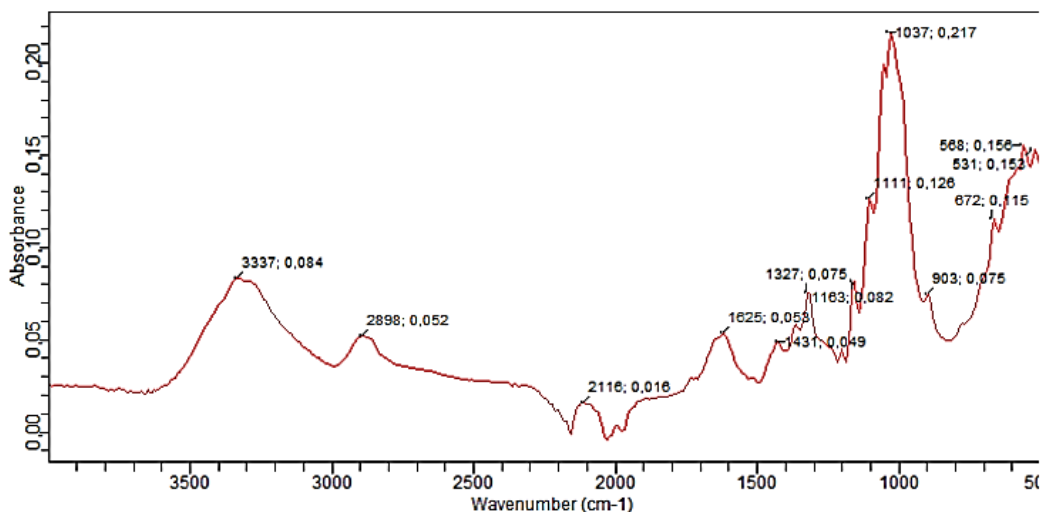
According to the research results, the following characteristics of cellulose samples were obtained: 1 – catalytic treatment with hydrogen peroxide, 2 – treatment in the presence of acetic acid.

Table 1. Indicators of cellulose samples

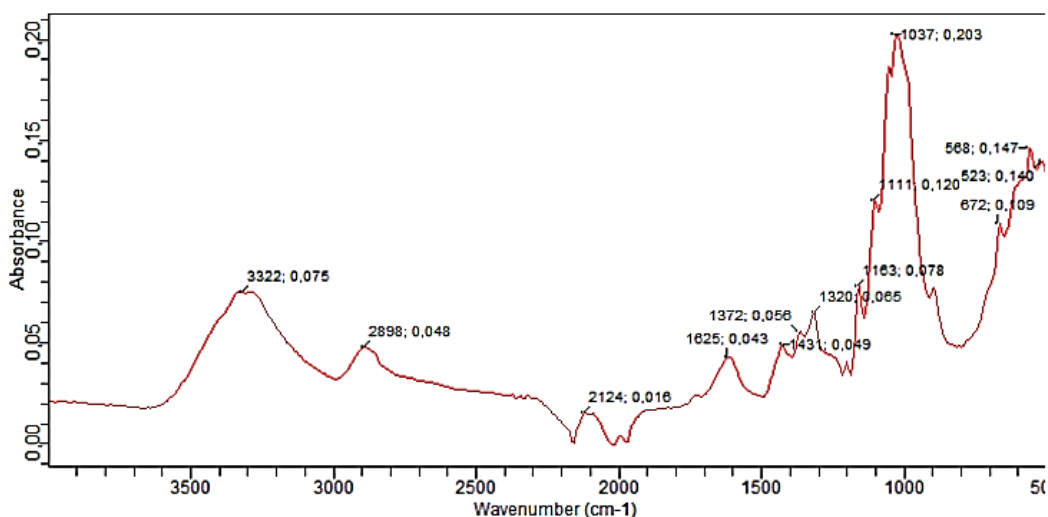
№	Time, hours	Output by mass, %	Content of α -cellulose, %	Ash content %
1	1	65,1	40,32	4,92
1	2	57,2	41,28	4,87
1	3	55,1	44,38	4,64
1	4	52,3	48,65	3,27
2	1	73,6	65,63	7,41
2	2	64,8	67,07	7,32
2	3	62,5	69,21	7,12
2	4	60,9	71,45	6,96

Cellulose samples obtained by two methods from vegetable raw materials were investigated by infrared spectroscopy.

The spectra are presented in Figure 7.



1



2

Figure 7 IR spectra of cellulose obtained by catalytic treatment of sea grass samples with hydrogen peroxide (1) and a mixture of hydrogen peroxide and acetic acid (2)

Conclusions. As can be seen from the above data, low-quality cellulose is formed at the optimal temperature for wood of 80°C. Of the two methods used in the work, the method of catalytic oxidation with peroxyacids gives a higher mass yield. Also, this method makes it possible to obtain a cellulose semi-finished product with an α -cellulose content of up to 71%. But under these conditions, the percentage of ash increases, which creates additional problems. Therefore, determining the optimal parameters of seagrass delignification requires further research.

References

1. Ana Moral, Menta Ballesteros, Lourdes Campaña, Roberto Aguado, José Santiago Torrecilla, Antonio Tijero. Tidal wastes as an alternative raw material in pulp and paper industry. International Workshop on Biorefinery of Lignocellulosic Materials, 9-12 Junio 2015 Córdoba, Spain.

2. Зінченко Д.В., Дунська А.Р. Проблеми та перспективи розвитку целюлозно-паперової промисловості України в умовах світового ринку. Актуальні проблеми економіки та управління. 2014. - Режим доступу [URL:http://probleconomy.kpi.ua/pdf/2014-12.pdf](http://probleconomy.kpi.ua/pdf/2014-12.pdf).
3. Возможности переработки соломы для производства целлюлозы в Украине. - Режим доступу [URL:https://www.ifc.org/wps/wcm/connect/494b46804090](https://www.ifc.org/wps/wcm/connect/494b46804090)
4. Трембус І.В. Пакувальний папір із стебел соняшнику / І. В. Трембус // Молодий вчений. - 2016. - № 3. - С. 280-284. - Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/molv_2016_3_66
5. Завод по производству целлюлозы из конопли - Режим доступу <http://tku.org.ua/>
6. Папір з опалого листя: технологію запустили у виробництво - Режим доступу <https://uain.press/news/papir-z-opalogo-lysty-a-tehnologiyu-zapustily-u-vyrobnytstvo-1357234>
7. den Hartog C, The Seagrasses of the World, 1970, North Holland Publishing Co., Amsterdam. 12.
- 8 Davies, P., Morvan, C., Sire, O., and Baley, C. (2007). Structure and properties of fibres from sea-grass (*Zostera marina*). J. Mater. Sci. 42, 4850–4857. doi: 10.1007/s10853-006-0546-1
9. Лобунець Д.С. Камка морська як альтернативна сировина целюлозно-паперової промисловості / Д.С. Лобунець, С.В. Артемцева, М.Ю. Мечик, О.В. Павленко / Освіта, наука та виробництво: розвиток і перспективи: матеріали VI Всеукраїнської науково-методичної конференції, м. Шостка, 22 квітня 2021 р. – Суми: СумДУ – С. 29-30.
10. Лобунець Д.С. Дослідження можливості використання камки *zostera marina* у якості альтернативної сировини целюлозно- паперової промисловості / Д.С. Лобунець, С.В. Артемцева, М.Ю. Мечик, О.В. Павленко / Матеріали XXII Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (20 - 21 травня 2021 р., м. Київ) / Укладач Д. Е. Бенатов. — К.: НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2021
11. Губін Є.М. Отримання целюлози з морської трави для хімічної переробки/ Є.М. Губін, О.С. Березняк, О.В. Павленко / Освіта, наука та виробництво: розвиток і перспективи: матеріали VII Всеукраїнської науково-методичної конференції, м. Шостка, 2 червня 2022 р. – Суми: СумДУ – С. 32-35.
12. Каретникова Н.В. Низкотемпературная окислительная делигнификация древесины. Оптимизация пероксидной варки Н.В. Каретникова, Р.З. Пен, В.Р. Пен / Химия растительного сырья. 1999. №2. С. 45–47.
13. Каретникова Н.В. Катализируемая делигнификация древесины пероксидом водорода и пероксикилотами (обзор) / Р.З. Пен, Н.В. Каретникова / Химия растительного сырья. 2005. №3. С. 61–73
14. Петрова С. Н., Волкова И. Ю., Захаров А. Г. Окислительная делигнификация волокна льна / Журнал прикладной химии, 2003. - Т. 76 . - Вып. 8. - С. 1382-1385.

ШЛЯХИ ЕНЕРГОЕФЕКТИВНОЇ ПЕРЕРОБКИ ВТОРИННОЇ ПОЛІМЕРНОЇ СИРОВИНИ

А.В. Луцко, Р.Д. Громенко, Г. В. Кримець, О. І. Янушевська

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут ім. І. Сікорського», Київ, Україна

krimets@xtf.kpi.ua

Завдяки ідеальним властивостям полімерів, таким як хімічна, термічна та корозійна стійкість, низька щільність, можливість створення будь-якого дизайну виробу, в останні десятиліття обсяги виробництва пластмас значно збільшилися і пластик став більш застосовним як пакувальні матеріали, ніж деревина, алюміній або інші метали.

Активне використання пластику і не бажання виробників витратити ресурси на його утилізацію викликає велику проблему в усьому світі з величезною кількістю пластикових відходів, які накопичуються у вигляді сміття на сміттєзвалищах і в природних середовищах. Переробка пластику залишається однією з ключових стратегій позбавлення від екологічних проблем, пов'язаних із накопиченням пластикових відходів. Окрім того, пластмаси у своїй більшості виробляються з нафтохімічної сировини, вартість якої зросла за останні десятиліття і вона є дефіцитною для нашої держави. Отже, переробка пластику здатна зменшити залежність від викопного палива.

Процес переробки пластикових відходів є багатостадійним, що потребує багато часу на зусиль. Навіть у країнах з розвиненим підходом до поводження з відходами та тривалим досвідом переробки пластику, показники, зазвичай, набагато стриманіші, ніж такі ж показники для інших матеріалів, що піддаються вторинній переробці. Частково це викликано величезною різноманітністю використовуваних пластмас, добавок до них та композитів на їх основі. Останніми роками проблему переробки вторинного пластику намагаються вирішити різними шляхами, проте узагальнено їх можна поділити на два основні способи: механічна та термічна переробка. Методи переробки пластику вибираються з аналізу його складу.

Термічна переробка пластмас є альтернативним методом утилізації широкого кола полімерних відходів із можливістю вилучення цінних продуктів. Термічний крекінг є доступною технологією для відходів пластмас, які важко деполімеризувати, наприклад багатошарової пластикової упаковки. Процес відбувається за помірних і високих температур і за відсутності кисню. Основними труднощами є складність реакцій (коли пластмаси змішуються із забруднювачами) і велика кількість енергії, необхідної для цього процесу. Піроліз мало підходить до переробки полівінілхлориду (ПВХ), тоді в піролізному мастилі можуть утворюватися хлоратні сполуки, які ускладнюють його подальше використання. Параметрами, які впливають на кінцеві продукти, є температура, тиск, час перебування в реакторі, введення каталізаторів і швидкість нагрівання. Продуктами відходів термічного крекінгу пластмас є газ, вуглець і рідке мастило. У багатьох випадках піролізне мастило є найбільш бажаним продуктом процесу через його відносно високу теплотворну здатність і широкий спектр потенційних застосувань, наприклад, у нафтових сумішах. Піролізне мастило часто вимагає очищення перед подальшим використанням. Температура процесу коливається від 300 до 700 °С. Прикладами повномасштабного піролізу пластику є два заводи, розташовані в Севільї та Альмерії (Іспанія), що належать компанії Plastic Energy.

Компанія використовує термічну анаеробну конверсію, яка включає плавлення та газифікацію пластмас з наступною конденсацією та рафінуванням. Заводи можуть переробляти всі види пластикових відходів. Однак ефективність і рентабельність процесу змінюються в залежності від суміші та якості сировини. Під час термічного крекінгу пластмаси через нагрівання до високих температур макромолекулярні структури розщеплюються на фрагменти молекул або молекули меншого розміру, внаслідок чого утворюється широкий спектр вуглеводнів. Продукти термічного крекінгу поділяють на газову фракцію, рідку фракцію, що складається з олефінів, парафінів, ароматичних речовин і тверді залишки. З використанням каталітичного крекінгу в присутності комерційних каталізаторів крекінгу або каталізаторів риформінгу селективно утворюється більше ароматичних речовин і нафтенів, при цьому покращується продуктивність і економічність процесів крекінгу. Каталітичний крекінг відбувається у присутності каталізатора, що дозволяє заощадити енергію та знизити витрати виробництва, оскільки каталізатори знижують необхідну температуру процесу. Додавання каталізатора може знизити температуру процесу до 300–350 °С та збільшити вихід продуктів з більш високою доданою вартістю. Більшість дослідів з каталітичного крекінгу пластику виконано з чистими полімерами, оскільки на процес можуть впливати забруднювачі, присутні в потоці змішаних відходів пластику. Основна складність полягає в тому, що речовини, що містять хлор та нітроген, присутні в потоці сирих відходів, мають схильність дезактивувати каталізатор, тоді як неорганічні матеріали мають тенденцію забивати пори каталізатора. Тому попередня обробка відходів часто потрібна як профілактична дія. Каталітичне розкладання полімерів відбувається за тими ж стадіями реакції, що й каталітичний вуглеводневий крекінг, що використовується на нафтопереробних заводах, і каталізатори, що використовуються, також подібні. Існує кілька комерційних процесів каталітичного крекінгу в промислових масштабах. Кілька компаній у всьому світі працюють із цією технологією, наприклад Sarnepio. Одним з найбільших у світі проєктів каталітичного крекінгу був проєкт компанії Sapporo Plastics Recycling, який разом з компанією Toshiba став власником найбільшого у світі заводу з розрідження пластикових відходів у Японії.

Каталізатори відіграють важливу роль у процесі та стимулюють підвищення його ефективності, а саме – зниження температури та часу крекінгу. Із додаванням каталізатора температура процесу з метою досягнення певного ступеня конверсії суттєво знижується. У некаталітичних умовах проведення крекінгу, зазвичай, потрібна температура понад 700 °С для досягнення необхідної конверсії. Найефективнішими каталізаторами термічного крекінгу полімерних матеріалів є кислоти Бренстеда та Л'юїса. У каталітичних умовах температура процесу зменшується на 300–400 °С. Слід також зазначити, що для додаткового зниження температури у каталітичному крекінгу існує ще один важіль – збільшення співвідношення каталізатору до пластика у реакційному об'ємі. У роботі [1] показано, що в процесі піролізу поліпропілену при співвідношенні каталізатору до пластика – 6, вихід продуктів у рідкій фазі дорівнював 46 %, що потребувало лише 1 годину часу реакції за температури – 220 °С, що, безумовно є енергоефективною характеристикою крекінгу. Ще одним позитивним ефектом додавання каталізатора є отримання більшої долі ізоалканів та ароматичних речовин у діапазоні C5–C10 і продуктах реакції, які є, безумовно, цінними

вуглеводнями бензинового ряду. У роботі [2] досліджено низку каталізаторів, у тому числі й кислотні цеоліти та оксиди лужних металів, в реакції каталітичного крекінгу відходів пластику. Дослідження показали, що у порівнянні з оксидами металів, кислотні цеоліти, безперечно, є більш ефективними. Цеоліти типу HY виявляли більшу активність в реакції одержання ароматичних вуглеводнів (толуол, ксилоли) скоріш за все через більший розмір пор. Виявлено, що при каталітичному розкладанні пластмас у присутності HY і HZSM-5, основними продуктами каталізу з використанням HY є вуглеводні C₄ ~ C₁₂, тоді як у присутності HZSM-5 фракції домінували в розподілі продукту – C₃ ~ C₆.

Під час дослідження використовувались наступні каталізатори: алюміній хлорид (типова кислота Л'юїса), сульфатна кислота (типова кислота Бренстеда) та ZSM-5 в H-формі (має дуальну кислотність), масове співвідношення каталізатора до полімеру складало 1 : 5. Як полімерний матеріал використано полістирол (PS). У всіх випадках спостерігалось утворення рідкої фази за температур, що не перевищували 250 °C: у присутності AlCl₃ – 210 °C, H₂SO₄ – 163 °C, ZSM-5 – 165 °C. За результатами проведених дослідів для подальших досліджень обрано каталізатор ZSM-5, оскільки його використання не потребує відокремлення рідкої фази каталізатора від фази продукту.

Список літературних джерел

1. Buekens, A.G., and H. Huang. Catalytic Plastics Cracking for Recovery of Gasoline-Range Hydrocarbons from Municipal Plastic Wastes. *Resources, Conservation and Recycling* 23, no. 3 (1998): 163–81. [https://doi.org/10.1016/s0921-3449\(98\)00025-1](https://doi.org/10.1016/s0921-3449(98)00025-1).
2. Wang, Jia, Jianchun Jiang, Yunjuan Sun, Zhaoping Zhong, Xiaobo Wang, Haihong Xia, Guanghua Liu, et al. Recycling Benzene and Ethylbenzene from in-Situ Catalytic Fast Pyrolysis of Plastic Wastes. *Energy Conversion and Management* 200 (2019): 112088. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112088>

СЕКЦІЯ 3
Енергозбереження та
альтернативні палива,
запобігання енергетичній кризі.

SECTION 3
Energy efficiency
and alternative fuels,
prevention of energy crisis.

ЕФЕКТИВНІСТЬ СТИМУЛЮВАННЯ НАВЧАЛЬНО-ВИРОБНИЧОГО ПРОЦЕСУ ДПТНЗ «ШОСТКИНСЬКЕ ВПУ» ЧЕРЕЗ ЗАПРОВАДЖЕННЯ ІННОВАЦІЙНИХ АЛЬТЕРНАТИВНИХ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ДЖЕРЕЛ

Н.Ю. Баланюк С.В. Ковтун

ДПТНЗ Шосткинське вище професійне училище, Шостка, Україна

b.n.y@ukr.net

Тематика сонячної енергетики в умовах сьогодення набуває своєї актуальності: через активні бойові дії енергоінфраструктура України в більшості міст і сел постійно перебуває в нестабільному стані.

В умовах стрімкого розвитку та запровадження інноваційних альтернативних енергетичних джерел як окремими ринковими суб'єктами господарювання, так і економічною системою загалом, беззаперечно простежується їх динамічний розвиток й підвищення показників функціонування відповідно.

Слід зазначити, що ефективність використання сонячних батарей залежить як від специфіки функціонування конкретного закладу, так і мінливого зовнішнього середовища.

Питання ефективності запровадження альтернативних енергетичних джерел на підприємстві досліджуються у зарубіжній та вітчизняній фаховій літературі, зокрема у працях Білоуса М.Ю., Величка С.А., Войтко С.В., Ліснічука Ю.С., Медова К.Г., Шестеренка В.Є. тощо.

Промислове використання альтернативних енергетичних джерел країнами для власних потреб у 21 столітті стало здебільшого правилом, ніж винятком. Але разом з тенденцією до підвищення рівня ефективності інноваційних установок для «зеленої енергетики», став очевидним той факт, що вітрові турбіни (вітряки), геолоколектори та сонячні електростанції можуть набувати актуального значення за умов експлуатації не тільки в індустріальному колі, невеличкими приватними господарствами, але й ефективно використовуватися й закладами освіти, як в нашому випадку.

На 01.10.2021 року в Україні діяло 228 сонячних станцій загальною встановленою потужністю 1450 МВт, якими у 2021 році вироблено 985 млн. кВт*год електричної енергії [3]. Беручи до уваги досвід з впровадження сонячних електростанцій (далі – СЕС) в європейських країнах зі схожим рівнем сонячного випромінювання, а також з огляду на світові тенденції постійного зниження собівартості будівництва СЕС внаслідок розвитку технологій, в Україні за рахунок вдосконалення технології та введення в експлуатацію нових потужностей виробництва електроенергії СЕС може бути значно збільшено [4].

За даними, опублікованими Міжнародним агентством з відновлюваних джерел енергії (The International Renewable Energy Agency - IRENA), у 2021р. у світі додалося 260 гігават (ГВт) потужностей ВДЕ, що майже на 50% перевищило аналогічне зростання у 2020р. [4].

Результати багаточисленних дослідів зазначають [3]: сонячна енергетика, що використовує невичерпне джерело «зеленої» енергії, сприяє скороченню викидів вуглекислого газу (CO₂), зменшенню забруднення атмосферного повітря, захисту навколишнього середовища, поліпшенню соціальних стандартів.

Але в нашому випадку застосування альтернативних джерел електроенергії нажаль маємо розглядати в аспекті не «заміщення альтернативою», а «покриття відсутніх» потужностей через велику загрозу часткового знищення класичної енергоструктури нашої країни внаслідок масованих ворожих обстрілів, а отже вже

сьогодні спрямовувати зусилля на закупівлю та подальше впровадження з можливістю технічного обслуговування спектру альтернативного модернізаційного устаткування (СЕС) з метою подовження в умовах воєнного стану навчально-виробничого процесу ДПТНЗ «Шосткинське ВПУ».

Отже, актуальність теми полягає у запровадженні новітніх ефективних інноваційно-технологічних замінників вироблення електроенергії (СЕС), що, в свою чергу, надасть подальшу можливість підприємству поєднати альтернативні моделі виробництва та навчання на базі виробництва, отримавши конкурентні переваги: монополізація ринку свого продукту, підвищення власного навчального та виробничого потенціалу – вдосконалення практичної підготовки здобувачів освіти, слухачів, підвищення кваліфікації педагогічних працівників, фахівців підприємств, організацій, установ. Іншими словами, запровадження сонячних СЕС значно покращить умови надання навчально-практичної підготовки за професіями, підвищить якість послуг для здобувачів освіти ДПТНЗ «ШВПУ».

Слід наголосити на тому, що сонячна фотоелектрична промисловість від моменту свого виникнення швидко видозмінювалася через постійне запровадження низки інноваційних елементів, що розроблялися та проектувалися на всьому ланцюжку створення собівартості.

На кінець 2020 року спостерігаємо активний поштовх до модернізації самого процесу виробництва через часткове здешевлення сировини та комплектуючих. Однак станом на сьогодні це досі являється проблематичним через те, що новітні фотоелектричні технології «заточені» на декілька типів тандемних комірок, що групуються здебільшого в залежності від застосованих матеріалів, до прикладу: органічні, неорганічні, гібридні (organic, inorganic, hybrid), та від типу з'єднання.

Отже, проблематичність для цих пристроїв виявляється в необхідності вартісних матеріалів та виробничих процесів, тому досі не відбулося ринкового прориву та масового комерційного виробництва.

Вивчаючи досвід країн ЄС та північної Америки свідчить, приходимо до висновку, що сонячна енергія вистачить нашому навчальному закладу навіть на повноцінне опалення в зимовий період, адже в даних країнах перероблена в електроенергію сонячна енергія використовується в промислових масштабах навіть вночі.

В Іспанії і США є підприємства, що в темний час доби генерують електроенергію з тепла накопиченого в день. Істотний недолік полягає у тому, що такі станції займають великі площі. Кожен 1 МВт потужності СЕС потребує відведення щонайменше 1,5 га землі. Мінусом також є те, що вихід енергії – непостійний. На СЕС сьогодні припадає близько 14% виробленої електроенергії з відновлювальних джерел енергії у світі [4]. Здебільшого перетворення сонячної енергії в електричну відбувається шляхом застосування фотоелектричних елементів.

На сьогоднішній день ДПТНЗ «Шосткинське вище професійне училище» являє собою конкурентоспроможний багатопрофільний навчальний заклад з різнорівневою освітою та сорокарічною історією сталого розвитку. Згідно з ліцензією, училище готує кваліфікованих робітників за 13 професіями, з них 5 є комбінованими (об'єднують 2-3 прості професії). За 46 років свого існування училище з будівельного перетворилось на багатопрофільне. На даний момент

являється четвертим за величиною та обсягами випуску спеціалістів у Сумській області.

Використання потужностей сонячних панелей нам надасть можливість опалювати виробничі та навчальні приміщення закладу, одночасно заощаджуючи кошти на енергоефективності.

Сонячна електростанція (СЕС) складатиметься з двох основних елементів:

- сонячних модулів, які перетворюють сонячне випромінювання в постійний струм;
- мережевого інвертора, що перетворить постійний струм в змінний і синхронізує його з мережею.

Передбачається встановлення конструкції із сонячними панелями потужністю 30квт.

Реалізація цього проєкту сприятиме покращенню соціально-економічної ситуації в регіоні, розвитку інфраструктури, активізації інвестиційної діяльності в науково-технічні проєкти закладу (наприклад, модельні центри дієтичного харчування, центр кар'єри тощо), створенню нових робочих місць та економії бюджетних коштів.

Переваги: перспективність, доступність і невичерпність джерела енергії в умовах постійного росту цін на традиційні види енергоносіїв; теоретично повна безпечність для навколишнього середовища.

На ринку України працює чимало компаній, які пропонують повний спектр послуг для впровадження проєктів сонячної енергетики, починаючи від передпроєктних вишукувань, до будівництва та сервісного обслуговування. Компанії Avenston Group Ecosphere Energy, Unisolar shiny solutions, Rentechno і ін. пропонують оптимальні рішення для реалізації комерційних мережевих (on-grid) та дахових сонячних електростанцій (off-grid) [4].

Безумовно з метою реалізації вищевказаного проєкту ми маємо прийняти до уваги наступні фактори-чинників, які паралельно впливають на розвиток сонячної енергетики в Україні в цілому:

- приєднання України до європейського «зеленого курсу»;
- збереження державної підтримки до 2030р. [5];
- запит українського суспільства на «чисті» джерела енергії.

Найбільшим викликом, однак, залишається:

- недосконала модель оптового ринку електричної енергії (диспропорції між окремими його сегментами, перехресне субсидіювання, модель ПСО);
- висока вартість електроенергії з ВДЕ та вразливість кінцевого споживача у частині зростання тарифів;
- невиконання зобов'язань щодо сплати заборгованості перед виробниками сектору ВДЕ та відсутність чітких заходів для застосування законодавчо визначених джерел погашення боргів.

Щоб забезпечити високоефективне впровадження у навчально-виробничий процес інноваційних технологій в якості альтернативних джерел енергетики із застосуванням сучасних світових технологій, варто зосередитись на актуалізації застосування системного, своєчасного та комплексного аналізу інноваційної діяльності підприємства.

Для вирішення поставленого завдання необхідно здійснити акцент на наступних першочергових напрямках, а саме:

- адаптування установи до новітніх умов господарювання;

– часткова зміна його внутрішньої структури (моделювання нових форм і методів в управлінні як поточними виробничими процесами, так і процесами відтворювального характеру, безпосередньо пов'язаними із впровадженням науково-технічних досягнень);

– здійснення співробітництва з виробничими підприємствами, організаціями, установами, навчальними закладами, центрами зайнятості, місцевими органами виконавчої влади та органами місцевого самоврядування, державними і громадськими організаціями, іншими заінтересованими органами щодо впровадження інноваційних підходів до здійснення системного комплексного, орієнтованого на практику освітньо-виробничого процесу;

– поступове впровадження у навчально-виробничий процес інноваційних технологій та методів професійного навчання із застосуванням сучасних виробничих технологій, техніки, обладнання, інструментів і матеріалів [1].

Отже, сучасні економічні та соціально-політичні умови вимагають значної уваги від організації інноваційної діяльності, забезпечення її результативності, підвищення ефективності роботи всіх учасників інноваційного процесу. Чим більше працівників організації долучається до інноваційної діяльності, тим гнучкішою і мобільнішою вона стає, тим вагомішою є віддача від реалізації інновацій завдяки скороченню термінів їх впровадження [2].

Таким чином, діяльність підприємства із застосування інноваційних модернізаційних заходів в якості встановлення з подальшою експлуатацією новітніх технологій з альтернативних джерел енергетики (СЕС) спрямована на отримання значних переваг:

- використання безкоштовної відновлювальної енергії сонячного випромінювання;
- висока надійність і значний термін експлуатації (25 років);
- низькі витрати на експлуатацію;
- простота технічного обслуговування, висока швидкість повернення інвестицій. Крім того особливу перевагою є те, що з часом з'являється можливість подальшого створення повністю автономної системи.

Список літературних джерел:

1. «Про внесення змін до положення про здійснення інноваційної освітньої діяльності» Наказ МОН України № 1352 від 30.11.2012 (zareestrovаний в Міністерстві юстиції України № 2111/22423 від 18.12.2012 р.). Режим доступу: http://guonkh.gov.ua/reforma_osviti/zagal_os/3907.html. – Загол. з екрану.

2. Положення про модельний навчально-практичний центр ДПТНЗ «Шосткинське ВПУ», затверджене наказом ДПТНЗ «Шосткинське ВПУ» від 17.09.2021 №01-02.

3. Енергозбереження. Методика розрахунку технологічних втрат електроенергії в мережах електропостачання напругою від 0,38 до 110 кВ включно – К.: Держстандарт України, 1998. – 68 с.

4. Характеристики напруги електропостачання в електричних мережах загальної призначеності: ДСТУ EN 50160:2014 (EN 50160:2010, IDT). - К.: Держстандарт України, 2014. – 27 с.

5. Міністерство енергетики та вугільної промисловості України. Проект оновленої «Енергетичної стратегії України на період до 2030 року». – Режим доступу: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/n0002120-13>

АНАЛІЗ ВИКИДІВ ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ ТА ШЛЯХИ ЇХ ЗМЕНШЕННЯ

Ю.М. Мар'їнських, А.Л. Баланюк

Шосткинський інститут

Сумського державного університету, Шостка, Україна

mymih44@gmail.com

Хімічний та нафтохімічний сектор залежить від викопного палива та сировини та є основним джерелом викидів діоксиду вуглецю (CO_2). Оцінюється техніко-економічний потенціал 20 варіантів декарбонізації. У той час, як попередні аналізи зосереджені на виробничих процесах, цей аналіз охоплює повний життєвий цикл продукту CO_2 викиди.

Аналіз розкриває складність обліку вуглецю, що виникає внаслідок неенергетичного використання викопного палива, та наголошує на важливості стратегій, які враховують вуглець, що зберігається у синтетичних органічних продуктах – аспект, який потребує більшої уваги у довгострокових енергетичних сценаріях та стратегіях.

Аналіз показує важливість рішень на основі відновлюваних джерел енергії, на які припадає більше половини загального потенціалу скорочення викидів, що вище, ніж попередні оцінки.

Хімічний і нафтохімічний сектор робить основний внесок у глобальні промислові викиди CO_2 , посідаючи третє місце після виробництва чавуну, сталі та цементу.

Цей сектор виробляє пластмаси, волокна, розчинники, неорганічні хімічні речовини та сотні інших видів продукції. Виробництво пластмас зросло у 20 разів за останні п'ятдесятиріччя і до кінця 2018 р. досягло 360 млн. т [1].

У 2020 році було виведено близько 175 млн тон аміаку, який в основному використовувався як азотні добрива. Річне виробництво метанолу в 2019 році склало понад 98 млн. тон.

Метанол використовується у виробництві формальдегіду, оцтової кислоти, диметилтерефталату, олефінів та розчинників. У той час як аміак і метанол в основному виробляються з вугілля в Китаї, виробництво на основі газу переважає в інших країнах.

Поки що сектор досяг обмеженого прогресу у скороченні абсолютних рівнів викидів CO_2 на глобальному рівні, оскільки зростання попиту перевищило підвищення ефективності.

Потенціали технічної енергоефективності вичерпані. Численні процеси перетворення зазвичай інтегровані у великі, старіючі промислові комплекси, що призводить до високої енергоефективності на місці, але також обмежує досягнення додаткової економії енергії за сет переходу на найкращі доступні технології [2].

Деякі дослідження оцінили майбутні можливості скорочення викидів CO_2 у цьому секторі. Проте висновки щодо скорочення викидів не відповідають недавнім цілям нульових викидів, сформульованим найбільшими країнами [3].

Наприклад, дослідження голландської хімічної та нафтохімічної промисловості, яке представляє глобальний хімічний та нафтохімічний сектор, дійшло висновку, що скорочення національних галузевих викидів на 90% можливе [4]. Це вимагатиме інвестицій у розмірі 63 мільярдів євро (75 мільярдів

доларів США), які поділені на 26 мільярдів для нових хімічних заводів та 37 мільярдів для енергопостачання.

Значне скорочення викидів у Європі технічно можливе через мережу декарбонізації енергопостачання та інтеграції CCS з хімічними процесами в період 2030–2050 років [5]. Ряд поточних і майбутніх технологій може підтримати досягнутий в Європі досвід підвищення енергоємності та інтенсивності викидів: кінцевий попит на енергію може підтримуватися на постійному рівні, а викиди можуть практично усунути за мережу енергоефективності (33% від загального скорочення викидів), CO₂ уловлювання та зберігання CCS (25%), відновлювана електроенергія (20%) та зміна виду палива, а також заходи щодо скорочення викидів закису азоту (22%).

Відповідно до вихідних даних [6], електрифікація процесів і нові маршрути каталітичної конверсії можуть бути перераховані як ключові варіанти. Біомаса та рециркуляція є ключовими стратегіями скорочення використання викопної сировини, тоді як паливо та хімічні речовини на основі CO₂ навряд чи зроблять значний внесок у глобальне скорочення викидів у наступні два десятиліття. Для енергопостачання чистий водень, теплові насоси та використання відходів енергії, а також системи управління енергоспоживанням є низьковуглецевими варіантами декарбонізації.

Скорочення викидів та потоки оксиду вуглецю. На рішення щодо відновлюваних джерел енергії у поєднанні з прямою та непрямою електрифікацією припадає 40% зусиль зі зниження викидів з 4,74 Гт у 2050 році у ПЕУ до нульових викидів у разі 1,5°C, включаючи непрямі викиди при виробництві електроенергії 0,84 Гт та 0,11 Гт відповідно. Ці скорочення викидів включають усі варіанти. Темпи вторинного використання збільшуються у шість разів, і це поєднується з різким скороченням попиту та рекуперацією енергії з використанням технології CCS (на концепції економіки замкнутого циклу припадає 21% зусиль).

Близько 16% скорочення викидів пов'язано з переходом на водневу сировину для виробництва метанолу та аміаку (а також на сировину на основі метанолу та синтетичної нафти для виробництва етилену). Це означає, що частина промисловості переміститься до регіонів з більш дешевшими відновлюваними джерелами енергії. Зрештою, внесок перетворення енергопостачання становить 15% за рахунок переходу на відновлювану електроенергію.

Цей аналіз показує технологічні потреби для шляху з нульовим рівнем викидів та його вплив на споживання енергії в секторі, потреби у сировині, потоки вуглецю та інвестиції. У PES сектор відповідає за зростаючу частку світового попиту на нафту та газ. Цю тенденцію можна звернути назад шляхом поєднання використання сировини біомаси, CCS, економіки замкнутого циклу та відновлюваного водню.

Аналіз наголошує на необхідності політики життєвого циклу, що охоплює як енергію, так і матеріали. Перспективи сектора є невизначеними, і це створює ризик, який слід враховувати інвесторам. Неправильні інвестиції найближчими роками можуть обернутися неефективними активами на мільярди доларів. Невизначеність також створює загадку з погляду того, куди інвестувати. Дослідження вказують на той факт, що глобальні стратегії не можна просто однаково застосовувати лише на рівні країни/регіону без адаптації.

Нові нафтохімічні комплекси зосереджені на Близькому Сході (з урахуванням дешевої нафти і газу) та Китаї (за рахунок попиту національну продукцію). Однак вибір їх розташування може визначатися доступом до недорогої відновлюваної енергії, сировини біомаси та CO₂ потенціал зберігання.

Незважаючи на те, що існує можливість транспортувати великі обсяги біомаси на центральні переробні підприємства, економіка може віддавати перевагу дрібнішим децентралізованим підприємствам, розташованим поряд з об'єктами виробництва біомаси. Така децентралізована структура очевидна в існуючих галузях виробництва біомаси, таких як заводи з виробництва цукру та етанолу, а також целюлозно-паперові комбінати, де доступ до палива та постачання сировини має вирішальне значення.

Виробництво таких продуктів, як аміак, метанол та інші хімічні речовини, має відбуватися поблизу місць виробництва водню, щоб знизити транспортні витрати, тим самим підкреслюючи можливість нової промислової діяльності, яка може призвести до глобального переміщення виробництва хімікатів.

Також важливою є підвищена рециркуляція відходів. Близько половини всього пластику має бути перероблено до середини століття (сьогодні це приблизно 10%); це включає хімічну та механічну переробку. Вищий рівень механічної переробки вимагає галузевих інновацій, особливо у сфері збору та сортування. Більш досконала інфраструктура збору призвела б до збільшення постачання добре відсортованих високоякісних пластмас після споживання.

Відновлювані джерела енергії забезпечуватимуть майже 70% кінцевого споживання енергії, а рішення в галузі постачання сировини та відновлюваних джерел – у поєднанні з прямою та непрямою електрифікацією – становлять 40% зусиль зі зниження викидів.

Коли BECCS увімкнено, роль відновлюваних джерел енергії зростає до більш ніж половини всіх скорочень викидів до яких належить у перспективі космічна енергетика.

Унікальна особливість проекту гіроскопічної космічної сонячної енергостанції (ГКСЕ) з новою тепловою системою перетворення (ТСП) та надпровідним генератором розробленою нами [7,8,9] полягає в тому, що ГКСЕ має можливість перетворювати сонячну енергію на механічну та електричну в необхідних співвідношеннях.

Отже, даний проєкт передбачає можливість розміщення та створення на енергостанції високотехнологічного виробництва з регульованою штучною гравітацією. До особливостей ДКСЕ слід віднести малі витрати при її створенні відносно дешевими комплектуючими в порівнянні з фотоперетворювальними.

Список літературних джерел:

1. PlasticsEurope. Plastics—TheFacts 2019. An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data; PlasticsEurope: Brussels, Belgium, 2019.
2. Saygin, D.; Patel, M.; Worrell, E.; Tam, C.; Gielen, D. Potential of best practice technology to improve energy efficiency in the global chemical and petrochemical sector. *Energy* 2011, 36, 5779–5790. [CrossRef].
3. ECIU. Net Zero Tracker. Energy&Climate Intelligence Unit. 2021. Available online: <https://www.eciu.net/netzerotracker> (accessed on 24 April 2021).

4. Stork, M.; deBeer, J.; Lintmeijer, N.; denOuden, B. ChemistryforClimate: Acting on the Need for Speed. Roadmap for the Dutch Chemical Industry to wards 2050; Ecofys and Berenschot: Utrecht, The Netherlands, 2018.

5. CEFIC. European Chemistry for Growth. Unlocking a Competitive, Low Carbon and Energy Efficient Future; CEFIC: Brussels, Belgium, 2013.

6. Rissman, J.; Bataille, C.; Masanet, E.; Aden, N.; Morrow, W.R.; Zhou, N.; Elliott, N.; Dell, R.; Heeren, N.; Huckestein, B.; et al. Technologies and policies to decarbonize global industry: Review and assessment of mitigation drivers through 2070. Appl. Energy 2020, 266, 114848. [Cross Ref].

7. Yu. M. Mar'yinskykh. Gyroscopic Solar Power Satellite With The New Thermal Conversion System And Superconductive Generator. // Applied Solar Energy, 2019, Vol. 55, No. 6, pp. 409–420.

8. Ю. М. Марьинских. Гироскопическая космическая солнечная энергостанция с новой тепловой системой преобразования и сверхпроводящим генератором. // Гелиотехника, 2019, №. 6, С. 499–511.

9. Yu. M. Mar'yinskykh, "New Generation Thermodynamic Autonomously Managed Space Solar Power Plant", Journal of Engineering Thermophysics, vol. 23, no. 4, pp. 1–6, 2014.

СЕКЦІЯ 4
Економіка виробництва
та управління

SECTION 4
Economy of production
and management

**ECONOMIC DEVELOPMENT OF UKRAINE DURING THE WAR:
CHALLENGES, RISKS AND TODAY'S REALITIES**

T.S. Lukianenko¹, I.V. Klindukh¹, R.V. Zakusylo², L.S. Petrushova¹

¹Separate Structural Subdivision

"Hlukhiv Agrotechnical Professional College of Sumy NAU", Hlukhiv, Ukraine

²Shostka Institute of Sumy State University, Shostka, Ukraine

Tatluk08@ukr.net

Abstract.

The structure of the economy, which reflects the formed macroeconomic proportions, is not static. In the course of its development, it evolves, it is modified, adapting to objective factors and being subject to the regulatory influence of the state. Structural changes in the economy occur continuously as a reaction to various factors (conjunctural, innovative, institutional, etc.), they have a natural character and, according to the evolutionary approach, are an objective process of its development. The basis of the development process is the inconsistency of changes in the structure of the needs and interests of economic subjects with changes in the placement, technology of use and distribution of economic resources, which generates uneven dynamics of the ratio of quantitative indicators of various elements of the structure.

The purpose of the article. To analyze financial and economic challenges and risks in the context of ensuring a stable, safe public development with justification of anti-crisis management mechanisms from the perspective of today's realities.

At a certain stage of development, the structure of the economy, which by its nature is quite inert, may come into conflict with the global conditions of functioning and the goals of the state socio-economic policy. In such a case, structural changes and their deepest form - structural transformations - are inevitable.

Today, the Ukrainian economy faced an unprecedented "shock" in its entire history: on the one hand, military aggression, and on the other hand, the pandemic exacerbated national economic problems (underperformance of the budget, decline in industrial production, inflationary processes, disposal of industrial assets, emigration of the employed population, an increase in general unemployment in the country, a fall in the purchasing power of the population) and contribute to the emergence of new risks.

The full-scale military invasion of the northern "neighbors" dealt a powerful blow to all links of the economic system of our state. The production of the main types of products has decreased, in particular those that form the basis of Ukraine's export potential. In addition, the ports are partially blocked, and therefore a significant share of foreign trade. The transport and logistics, social, marketing and engineering infrastructure of entire regions is crumbling. Only the energy sector suffered significant destruction, which led to the shutdown of about 40% of all production capacities.

There is also an outflow of personnel abroad and their partial relocation to the west of the country, which temporarily throws hundreds of thousands, or even millions, of people out of active economic life. Today, about 11 million Ukrainians were forced to go abroad, about 5 million lost their jobs because of the war.

It is a well-known fact that without a reliable economic rear, it is quite difficult to achieve military victories, and it is practically impossible to ensure sustainable post-war growth. Therefore, today the domestic economy is increasingly becoming one of the priority fronts, which will determine both the further course of military operations and the ability of our country to successfully rebuild after their end.

Since the economic consequences of the war and the coronavirus pandemic are interpreted ambiguously, their analysis should be treated carefully in order not to be exposed to risks associated with social and demographic development, disruption of economic relations, etc.

Risks are the result of uncertainty, the main causes of which are ignorance, randomness and countermeasures.

Depending on the area of origin, the following risks are distinguished:

- socio-political (emergence of unforeseen situations in the event of a change in the state's political course);
- administrative-legislative (implementation of unplanned administrative restrictions on the economic activity of market entities and changes in legislation);
- production (during production activities);
- commercial (when selling goods and services);
- financial (in the field of relations with banks and other financial institutions, related to non-fulfillment of financial obligations by the subject of economic activity);
- natural and climatic (when social production is connected with the environment);
- demographic (when the demographic situation changes);
- geopolitical (of a global nature).

The anti-crisis management system assumes that crises create new challenges, ignoring which can lead to the emergence of risks, and, in the future, dangers and threats. So, on the one hand, there is a semantic difference between challenges and risks, and on the other hand, they are mutually dependent. It is appropriate to distinguish between financial and economic challenges and risks.

Financial challenges include:

- financial and budgetary stability/instability;
- inflation, low solvency of the population;
- low investment attractiveness of the economy;
- regression of the business environment with consequent tax losses.

Accordingly, the risks are:

- crisis of the banking system, risks of bank insolvency;
- risks of financial insolvency of enterprises (result of financial, investment, operational activity);
- risks of growth of the state's foreign debt and default;
- fund risks;
- currency risks, etc.

Economic challenges include:

- structural changes in the economy, inter-industry imbalances, especially for entities in the service sector;
- loss of intellectual and labor potential of the population;
- unstable consumer demand;
- demotivation of innovative activity in conditions of limited financial resources.

The challenges mentioned above can lead to the following economic risks:

- production and marketing risks of reduction of production potential, needs for accompanying services;
- risks of price fluctuations (unjustified overestimates in conditions of unpredictable sales downtimes);
- depreciation risks (physical and moral wear and tear of fixed assets in idle conditions);

- staff retention risks (forced payment of part of the employees, dismissal of employees).

Financial and economic challenges and risks are phenomena that are not only closely related and mutually determined.

A strategy for Ukraine's post-war economic development, focused on its maximum deregulation and demonopolization, should be formed today. And taking into account the realities of wartime, when large fuel and food warehouses, as well as powerful logistics hubs and energy enterprises are primarily bombed, it is advisable to talk about laying the foundations of a kind of "mosquito economy" as soon as possible (by analogy with "mosquito" military strategies, when the main goals on the battlefield are achieved primarily through the use of ultra-mobile innovative means and resources that are in service with a large number of small autonomous groups of well-trained fighters).

The most important principles of such an economy should be the preservation and development of the initiated course to minimize the regulatory influence of power institutions on the operational functioning of the economy. First of all, this concerns the reduction of the number of regulatory bodies and their powers, as well as the liberalization of permitting procedures. In addition, it is necessary to ensure a further reduction of the tax burden on the economy, in particular by means of differentiation of VAT (first of all, the introduction of a zero rate on socially significant groups of goods), a significant reduction of taxes on labor: EUV and personal income tax (at least for small businesses), as well as the leveling of customs barriers or their complete elimination (except in cases of protection of the domestic market from subsidized imports or imports from unfriendly countries).

The reverse side of the proposed changes is a significant limitation of social expenditures and minimization of the budget sector of the economy. This should become the next priority of economic modernization of Ukraine.

The war showed that social programs are meaningless if a country is unable to defend itself against external aggression. That is why defense spending is the main means of ensuring social protection of citizens.

The lion's share of social support for the poor, including the unemployed, should be implemented mainly through the establishment of a mechanism of public works (with the exception of a limited circle of people who are unable to participate in such works due to their health or age). Moreover, this mechanism should be implemented today. After all, on the one hand, the amount of social payments to internally displaced persons must be gradually increased, and on the other hand, these persons must be more and more actively involved in the performance of public works in the rear: such as those related to the support of the army (food, logistics, transportation), as well as those related to the needs of the civilian population: reconstruction of infrastructure and energy facilities damaged by missile attacks; services for warehousing, sorting and distribution of humanitarian aid; work in agriculture, etc. A separate field of public works, the perspective of which is just opening up, is housing construction (first of all, the construction of temporary housing for displaced persons in the areas of their temporary displacement, and in the future, the reconstruction of damaged housing and social infrastructure in the liberated territories). Changing the goals of the structural economic policy of the state is an important direction of reforming the domestic economy in the conditions of martial law and in view of the priorities of its post-war development. Instead of the existing practice of state support for budget-forming and export-oriented industries, the government should stimulate the development of small

businesses, while encouraging self-employed persons and entrepreneurs to invest in startups and the implementation of innovative projects. In particular, experts in this regard note: "After the end of the war, there will be many opportunities for any business. It is very important that our state has a reference point for the development of the country through the support of small businesses, because if the focus is, as usual, on large corporations and monopolists, it will be extremely difficult to return here the refugees who have already crossed our border."

Conclusions.

Today's realities indicate that the country's economy is going through extremely difficult times. How the economy will develop after our Victory will largely depend on the right steps taken already today. A post-war economic boom in Ukraine is possible only if the state's economic policy measures are implemented in line with a clear and consistent strategy aimed at deregulation of the economy and creation of a favorable investment climate. The main priority of such a strategy should be a change in the state's budgetary orientations. That is, instead of overburdening the state budget with various social programs, the main emphasis should be placed on financing defense programs and the development of the military-industrial complex, including the creation of a modern territorial defense system. In addition, budget funding should be directed to guaranteeing basic medical (social medicine) and educational (school education) services to the population, as well as supporting cultural institutions (museums, libraries, theaters, etc.).

The solution of the vast majority of social problems of the residents of our state instead should be mainly due to the stimulation of their self-employment, including the reduction of the tax burden on labor, and the introduction of an effective mechanism of public works. This will create prerequisites for the growth of citizens' incomes, a decrease in their unemployment rate and employment in the legal sector of the economy, which makes it possible to obtain a much higher level of social guarantees than in the shadow sector.

References

1. Борщевський В., Куропась І., Микита О. Економіка війни та повоєнний економічний розвиток України: проблеми, пріоритети, завдання. – Електронний ресурс - <https://www.prostir.ua/?news=ekonomika-vijny-ta-povojenyj-ekonomichnyj-rozvytok-ukrajiny-problemy-priorytety-zavdannya>.
2. Жилінська О., Мельничук О., Антонюк Л., Гуменна О., Радчук А., Столярчук Я., Тарута С., Харламова Г., Чала Н., Шнирков О. Україна 2030. Доктрина збалансованого розвитку. ТОВ «Кальварія». - 2017. – 164 с.
3. Макогон С. Життя після 2024: яке майбутнє української ГТС. - Електронний ресурс - <https://tsoua.com/news/zhyttya-pislya-2024-yake-majbutnye-ukrayinskoyi-gts/>
4. Огонь Ц., Голубка С. Фінансово-економічні виклики та ризики в умовах забезпечення сталого розвитку держави //Актуальні проблеми економіки.-2021.- №6 (240).
5. Штулер І., Овечкіна О., Лаухіна Л. Методологічні засади розробки теоретичних моделей економічної реальності в Україні// Актуальні проблеми економіки. – 2022.- №4 (250).

ОСОБЛИВОСТІ РОЗВИТКУ ІНФОРМАЦІЙНОГО СУСПІЛЬСТВА В ЄС НА ПРИКЛАДІ ДАНІЇ ТА НІМЕЧЧИНИ²

О. М. Тур, І. О. Пригара, І. В. Новикова

Шосткинський інститут Сумського державного університету, Шостка, Україна
o.tur@ishostka.sumdu.edu.ua

Розбудова інформаційного суспільства базується на реалізації трьох типів взаємовідносин між жителями країни, державними органами та бізнес структурами які об'єднуються у єдиний простір електронної взаємодії. Простір електронної взаємодії передбачає взаємний обмін послугами, товарами, інформацією завдяки чому досягається взаємне задоволення бажань між учасниками взаємовідносин.

Розвиток електронної взаємодії призвів до становлення інформаційного суспільства в рамках якого виникли такі явища як електронний уряд, електронне урядування, електронна демократія, електронний бізнес тощо.

В рамках простору електронної взаємодії реалізуються взаємовідносини між державою та жителями країни (government to citizens), державою та бізнес структурами (government to business) та між державними органами влади (government to government).

Розглянемо особливості електронної взаємодії в країнах ЄС на прикладі Німеччини та Данії. Саме ці країни мають найкращі показники розвитку електронної демократії та електронної взаємодії між державними органами влади, бізнесом та громадянами.

Станом на 01.11.2022 року розвиток інформаційного суспільства в Німеччині характеризується якісно високим рівнем, що підтверджується значенням індексу розвитку електронного уряду на рівні 0,8770. За даним індексом Німеччина знаходиться на 22 місці серед 193 країн світу [1].

Для досягнення такого високого результату розвитку інформаційного суспільства Німеччина пройшла довгий шлях який було розпочато у 1998 році. На той час федеральний уряд Німеччини оголосив намір на адаптацію уряду до нових умов розвитку, зокрема мова йшла про [2]:

- підвищення кількості місць для професійного ІТ навчання на 60тис.;
- кількість студентів у галузі інформатики планувалось подвоїти;
- усі школи планувалось обладнати персональними комп'ютерами та надати їм доступ до мережі Інтернет;
- усім публічним бібліотекам планувалось надати безкоштовний доступ до Інтернету;
- підтримати розвиток електронної комерції шляхом введення в дію електронних підписів.

Подальший розвиток інформаційного суспільства в Німеччині вилилось у створенні «Торгового майданчику для шкіл» [2]. Даний веб-вузол було створено за підтримки німецького Федерального Міністерства науки и освіти. Метою торгового майданчику була у підвищенні оснащеності шкіл ІТ ресурсами і устаткуванням шляхом налагодження контакту між школами, що потребували б/у

²



With the support of the
Erasmus+ Programme
of the European Union

The European Commission support for the production of this publication does not constitute endorsement of the contents which reflects the views only of the authors, and the Commission cannot be held responsible for any use which may be made of the information contained therein.

ПК, і спонсорами, готовими їх надати. Даний крок дозволив оснастити школи Німеччини комп'ютерною технікою та започаткувати ІТ освіту, як основу майбутнього технологічного прориву в ІТ сфері.

Наступним кроком на шляху розбудови електронної демократії стала урядова ініціатива Федерального міністерства закордонних справ, що полягала у створенні веб-вузлу під назвою "Глобальні питання" (Globale Fragen) [2] для співробітників різних державних органів, які могли заходити туди, щоб поставити питання фахівцям і отримати інформацію, необхідну в їх роботі. Також міністерством закордонних справ Німеччини було створено чат-форум - неформальне місце для обговорення того, що становить загальний інтерес в е-урядуванні.

У 2000 році урядом Німеччини було розроблено стратегічну програму розвитку електронного урядування BundOnline-2005 [2]. В рамках даної програми близько 100 федеральних органів влади протягом п'яти років переглянули свої адміністративні процеси та зробили свої послуги електронними. Станом на 31.12.2005 року 440 федеральних служб надавали свої послуги он-лайн [2].

На сьогоднішній день через центральний портал федеральної адміністрації забезпечує доступ до веб-сайтів понад 800 федеральних органів влади та установ та понад 3100 посилань на теми та понад 376 видів послуг [3].

П'ятирічна федеральна програма BundOnline-2005 стала однією з найефективніших урядових програм Німеччини, що заклала основи розвитку інформаційного суспільства в Німеччині [4].

Після завершення реалізації програми BundOnline-2005 уряд Німеччини розробив та почав реалізувати програму «DeutschlandOnline» в рамках якої реалізовано [5]:

Онлайніві подачі заявок на документи.

- Інтернет-службу для погашення студентських позик.
- Розроблено веб-вузол VAFöG-Online - подача і обробка заявок на Студентські позик VAFöG. На веб-сайті наведена вичерпна інформація про Різні способи погашення позик які надаються студентам и тим, хто збирається навчатися.
- Створено WAP-службу для ведення торгівлі в рамках Євросоюзу.
- Введено в дію інформаційну систему Profi для ефективного управління просування проектів.
- До 2008 року виведено усі можливі послуги федерального уряду, земельної та місцевої влади в он-лайн середовище.

В продовження розвитку е-демократії в Німеччині 17 червня 2013 було схвалено закон "Про підтримку електронного уряду" (E-Government-Gesetz) який є основою для регулювання е-демократії в країні та регламентував [6]:

- користування державною електронною поштою De-Mail яка дозволяла достовірно визначити відправника і одержувача електронного листа, а також задокументувати факт і час доставки повідомлення (пошту було впроваджено в 2011 році);
- використання електронного посвідчення громадянина Німеччини (електронного ID) – який надавав можливість автоматичної ідентифікації особи під час користування інтернет-послугами. На пластиковій картці вказується інформація про громадянина та за бажанням його творчий псевдонім. На чіп записується за бажанням відбиток пальця, а також основна інформація про громадянина яка зчитується веб-порталами при реєстрації на них (електронне

посвідчення було впроваджено у 2010 році).

Згідно із сформованою системою е-демократії в Німеччині громадяни країни можуть отримати доступ до державних послуг через телефонний зв'язок (центри виклику), електронний зв'язок (Інтернет) чи через бюро звернень громадян.

Усі звернення громадян обробляються відповідними державними службами або традиційним шляхом (якщо громадянин Німеччини звернувся у бюро звернень громадян) або через мережу Інтернет (в інших випадках). Усі оброблені заявки попадають у електронні банки даних які використовуються для здійснення управлінських дій з боку державних служб та проведення публічного обговорення проблем які були виявлені в ході звернення громадян. Також банки даних використовуються для регламентації та регулювання роботи бізнесу (як електронного так і традиційного), надання різного роду пільг тощо.

Окрім згаданих вище веб-сайтів електронні послуги надаються і на таких порталах як deutschland.de, bundesregierung.de, evergabe-online.de, produkt.gsb.bund.de та інші.

Портал deutschland.de надає німецьким і зарубіжним користувачам доступ до відомостей про Німеччину, включаючи інформацію про бізнес, науку і навчання, культуру, туризм, а також про уряд і органи державного управління. Також на даному порталі знаходиться інформація і про умови міграції до Німеччини, особливості пошуку роботи, створення бізнесу та отримання спеціальної і вищої освіти мігрантами.

Портал Федерального уряду Німеччини (bundesregierung.de) містить актуальні новини в політиці, бізнесі та суспільстві. На порталі розміщуються інформаційні сторінки федеральної канцелярії, федеральної прес служби, федеральних міністерств, аудіо та відео матеріали уряду Німеччини, підкасти канцлера Німеччини.

Портал онлайн-закупівель Німеччини (evergabe-online.de) надає онлайн послуги по пошуку інформації активних та завершених тендерів, що проводяться у федеральних землях Німеччини. На даному порталі є можливість знайти необхідний тендер та подати онлайн заявку на участь в ньому. Також для представників державних служб є можливість зареєструвати тендер та викласти всі необхідні документи по ньому. Портал покликаний полегшити онлайн взаємодію між державними органами влади Німеччини та бізнес структурами в питаннях купівлі-продажу певних робіт, товарів та послуг необхідних для розвитку федеральних земель та міст Німеччини.

Урядовий конструктор сайтів Німеччини (produkt.gsb.bund.de) – це портал для місцевих державних органів влади Німеччини, що використовується як інструмент розробки та запуску сайтів. На даному порталі використовуються безпечні ІТ-рішення що дозволяють розробити типовий дизайн сайту, що відповідає вимогам уряду країни. Завдяки такому рішенню в усіх місцевих органах влади розроблені типові сайти, що полегшує громадянам пошук необхідних послуг в тих чи інших землях особливо при їх пересуванні по країні і необхідності використовувати сайти конкретних земель чи міст.

Розглянемо особливості розвитку електронної демократії та урядування в Данії.

Данія протягом останнього десятиріччя є беззаперечним лідером в розвитку е-урядування серед європейських країн. Згідно Звіту ООН за 2014 рік у Данії спостерігалось гальмування процесів впровадження е-урядування — вона

опустилася на 16 сходинку рейтингу, проте, завдяки ефективній політиці уряду Данії, у 2020 році країна посіла 1 місце за індексом розвитку електронного урядування серед 193 країн світу [1].

Управління розвитком інформаційного суспільства в Данії відбувається за досить складною схемою.

Загальну координацію стратегії розвитку електронного урядування здійснює уряд Данії, зокрема на міністерство фінансів данського уряду покладено обов'язки по координації щорічних домовленостей між урядом та місцевими урядами Данії та датськими регіонами, контролю за виконанням угод стосовно розвитку електронного урядування та споріднених проєктів.

У формуванні загальнодержавної стратегії розвитку електронного урядування приймають участь і місцевий уряд Данії, комітет з управління датськими регіонами та керівний комітет для спільної урядової співпраці в якому є представники безпосередньо центрального уряду Данії так і місцевого уряду [7].

Керівний комітет для спільної урядової співпраці здійснює координацію процесу цифровізації у державному секторі як на центральному так і на місцевому рівні. Завдяки такій координації вдається оперативно впроваджувати цифрові ініціативи на всіх рівнях державного управління. Особливо важливим є те що такі ініціативи виходять з чітко спланованої національної стратегії яка враховує потреби датських регіонів і всі технічні рішення як на національному так і на місцевому рівні легко інтегруються в загальну систему електронного урядування.

Місцевий уряд Данії займає важливу роль в цифровізації державного сектору, зокрема розпорядження центрального уряду Данії щодо ініціатив в сфері електронного урядування доносяться місцевим урядом Данії на місця. Такий механізм обміну інформацією між центральним та місцевими урядами Данії дозволяє ефективно та швидко впроваджувати будь-які технічні рішення у сфері електронного урядування [7].

Національна асоціація рад округів (регіони Данії), що також представлена в керівному комітеті для спільної урядової співпраці, безпосередньо відповідає за вирішення переважної більшості завдань щодо надання електронних послуг громадянам країни. Муніципальні та регіональні органи здійснюють конкретні плани дій, що були раніше озвучені на міждержавному та відомчому рівнях, відповідно до загальної національної стратегії електронного урядування.

Розвиток інформаційного суспільства в Данії будується навколо трьох основних цінностей: реалізації демократичних цінностей, соціальної включеності громадян у процес електронного урядування та прозорості роботи державних органів влади перед громадянами країни.

Історія розвитку електронної демократії в Данії розпочинається з 10 листопада 2001 року коли була прийнята та затверджена «Програма формування електронного уряду на 2002-2007 роки» [8]. У лютому 2003 року вже було запущено портал електронного уряду Данії. Подальша реалізація програми формування електронного уряду протягом 2004-2007 року призвела до формування інфраструктури електронного уряду. Було створено портал і шлюз електронного уряду, платіжний шлюз електронного уряду, електронний міжвідомчий документообіг, інфраструктуру відкритих ключів, єдине транспортне середовище державних органів, національні реєстри ідентифікаційних номерів, реалізовані електронні державні послуги [7].

Після 2007 року уряд Данії продовжив розвиток електронного уряду та

надання електронних послуг населенню. Першими електронними послугами уряду у 2008 році стали транзакційні послуги з он-лайн оплати податків, державних зборів, мита та штрафів за порушення правил дорожнього руху. Такі послуги дозволили скоротити витрати на зборах податків та штрафів і полегшити умови ведення підприємницької діяльності, скоротили час датчан на сплату податків до державного бюджету [8].

У 2009 році на продовження політики формування електронного уряду Данії було створено перші он-лайн послуги по сплаті житлово-комунальних послуг.

Таким чином першими були запущені ті послуги які мали масовий та регулярний характер, а в 2010 році почали з'являтися не менш важливі електронні послуги Міністерства охорони здоров'я, Міністерства внутрішніх справ та Міністерства освіти. В цьому ж році було розроблено та запущено мобільний додаток в якому можна було отримати адресну довідку, постановку у чергу в дитячий садок і сплатити податки в державний бюджет [7].

У квітні 2010 року було введено досить важливу електронну послугу по запису електронного цифрового підпису на чіпи ID-карт. На сьогодні електронним підписом користуються всі датчане, тільки при використанні електронного підпису можна отримати доступ до електронних послуг уряду [8].

Також у 2010 році запущено послуги з реєстрації юридичних осіб та підприємців, електронні послуги з видачі паспортів, водійських прав, по реєстрації населення за місцем проживання, послуги для юридичних осіб по земельним відносинам.

У червні 2012 році було зроблено наступний важливий крок на шляху становлення електронного уряду – прийняття Закону про електронну пошту. Згідно цього закону усі датчане з 16 років та підприємства повинні мати в обов'язковому порядку електронні пошти для комунікації із органами державної влади. Уся комунікація з державними органами та надання електронних послуг в Данії з 2012 року проходить через державну електронну пошту [8].

З 2016 року для всіх громадян та підприємців стало обов'язковим електронне самообслуговування. Вся комунікація та надання державних послуг стали електронними. Датський уряд на поточний час не використовує паперові документи від них повністю відмовилися [7].

Завдяки прийнятим законам, в Данії найвищий рівень електронної участі громадян та підприємців у порівнянні з країнами не тільки Європи, а й всього світу.

У 2021 році уряд Данії продовжує послідовно поліпшувати рівень електронних державних послуг, що підтверджується введенням та дотриманням низки законів прийнятих у галузі електронного урядування [8]:

- Закон про інформаційні служби суспільства та електронну комерцію;
- Закон про електронні комунікаційні мережі та послуги;
- Закон про обов'язкове електронне самообслуговування та електронну пошту;
- Закон про свободу інформації та доступ до державних адміністративних документів;

- Законодавство стосовно захисту та обробки персональних даних;

- Закон про мережі та сервіси електронного зв'язку;

- Закон про маркетингові практики;

- Закон про електронний підпис.

У поточний момент часу електронне урядування в Данії реалізується шляхом

використання таких основних веб-порталів та сервісів:

1. Урядовий портал Данії (<https://www.regeringen.dk/>) – в даному веб-порталі наведено загальну інформацію про уряд Данії, діючих міністрів, публікуються найважливіші новини. Також на урядовому порталі можна знайти інформацію про заробітні плати міністрів, їх місячні звіти про отримані подарунки, витрачені кошти, проведені заходи. Датчане більше довіряють наведеній інформації на урядових та державних веб-порталах, а ніж на комерційних сайтах підприємців та організацій Данії. Окрім того уряд веде публічні сторінки на Facebook, Instagram проте найбільша кількість відвідувань реєструється саме на урядовому порталі.

2. Державні електронні послуги для громадян Данії (<https://www.borger.dk/>) – портал [borger.dk](https://www.borger.dk/) надає більше 600 електронних державних послуг. Тут можна отримати не тільки державну послугу, а й необхідну інформацію від конкретного муніципалітету, сформувати план дій по виконанню соціально значимих дій, наприклад, при переїзді до нового місця проживання, оформлення дитини на нове місце навчання, при одруженні тощо.

3. Освітній портал інформаційної грамотності (<https://www.ekurser.nu>) – освітній портал [ekurser.nu](https://www.ekurser.nu) створено з метою подолання цифрової нерівності серед населення Данії. Зокрема великою проблемою є залучення до електронної участі старшої верстви населення яким важко використовувати у побуті інформаційні технології. На освітньому порталі розміщуються курси по яких будь-хто з громадян Данії може навчитись користуватись мобільними пристроями, комп'ютерною технікою, найпоширенішими комп'ютерними програмами тощо.

4. Портал нерухомого майна (<https://boligejer.dk/>) – даний портал надає громадянам та підприємцям Данії можливість продати або купити нерухомість онлайн. Окрім того на даному порталі кожен може отримати юридичну допомогу яка стосується продажу, купівлі чи оренди нерухомості.

5. «NemLog-In» - сервіс єдиного входу (<https://www.nemid.nu/dk-da/>) – даним сервісом може користуватись лише громадянин Данії який має ID-карту із записаним на чипі електронним підписом. Використовуючи електронний підпис кожен громадянин може зайти на даний портал та отримати ту електронну державну послугу яка його цікавить. Якщо на порталі [borger.dk](https://www.borger.dk/) можна отримати ті ж послуги але при цьому громадянина буде перенаправляти на інші портали місцевих чи національних державних органів та запитувати його особистий електронний підпис то портал «NemLog-In» дозволяє зайти в систему за електронним підписом лише один раз подати декілька заявок в зручний для нього час на отримання послуги без переходу на інші портали чи сервіси та додаткового підтвердження електронним підписом. Після входу на портал копії необхідних документів (паспорту, ідентифікаційних кодів) при подачі заявок будуть направлятися автоматично лише за деякими виключеннями необхідним може бути завантаження електронних версій різного роду довідок які також можна отримати через портал «NemLog-In». При цьому відповідь на запит від відповідних державних органів прийде на електронну пошту громадянина. При наданні певних соціальних виплат, субсидій їх автоматично нараховують на банківську картку яка прив'язана до так званого «легкого акаунту» (NemKoto («Easy Account»)) які мають не лише громадяни, а й всі підприємці. Отже при отриманні певної державної послуги, оформленні субсидій чи різного роду допомог датчане користуються он-лайн сервісом «NemLog-In» без потреби особистого відвідування державних службовців.

6. Сховище даних та платформа для співпраці (<https://digitaliser.dk/>) – даний веб-портал створено за принципом соціальних мереж де кожен може зареєструватися та створити особисту сторінку де можна викладати інформацію стосовно цифровізації державних послуг. На даному порталі в основному публікують свої статі та напрацювання спеціалісти в галузі електронного урядування. Дана інформація для уряду Данії є основою для розробки заходів по поліпшенню процедур надання електронних послуг, а також виявлення тих послуг які потребують цифровізації.

7. Бізнес-портал (<https://virk.dk/>) – портал virk.dk надає можливість підприємцям Данії отримати відповідні державні електронні послуги. Зокрема, на даному порталі підприємці можуть подати заявку на отримання субсидій, компенсацій, ліцензій, дозволів, створити власний бізнес, подати звіти до державних органів влади тощо. При заході на портал користувачу автоматично пропонують ті послуги якими він найчастіше користується що суттєво економить час підприємця при пошуку потрібної йому послуги. Портал містить більше 200 форм необхідних підприємцям для звітування перед урядом Данії.

8. Електронні платежі “NemHandel” (<https://nemhandel.dk/>) – через даний портал відбувається проведення державних он-лайн тендерів, проводяться державні закупівлі, підприємці можуть виставляти свої пропозиції тощо. «NemHandel» – це технологія, яка дозволяє підприємствам Данії надсилати електронні рахунки через інтернет, зручним і надійним способом. З 2011 року в Данії електронне виставлення рахунку за стандартами NemHandel є обов’язковим для постачальників послуг представникам влади чи державним установам. Даний сервіс працює не лише в Данії, а й на міжнародному рівні в Швеції, Норвегії, Ісландії та Фінляндії. Данія є активним членом NES (Північно-європейської підгрупи) в яку входять згадані країни разом з якими і створюється спільна платформа для електронних закупівель серед країн-учасників.

Досвід розбудови інформаційного суспільства в країнах ЄС може стати доречним для України як на разі знаходиться на шляху становлення та розвитку електронного урядування. Зокрема досвід Данії та Німеччини показує, що розвиток і розбудова інформаційного суспільства потребує системної та виваженої стратегії дій яка стосується не лише реформуванню державної гілки влади, а й має зачіпати освіту, бізнес та суспільство. Тільки в гармонійному поєднанні всіх складових розвитку держави є можливість розбудувати стійке, безпечне та високо розвинуте інформаційне суспільство.

Список літературних джерел

1. UN E-Government Knowledgebase. Web-site interactive e-Government Knowledgebase of the United Nations. URL: <https://publicadministration.un.org/egovkb/en-us/Data-Center>. (relevant to 01.11.2022).

2. Кращі практики впровадження електронного урядування: зарубіжний досвід / За заг. ред.: С.А. Чукут, О.В. Загвойської. — К., 2010. — 144 с. [Електронний ресурс]. – URL: http://ktpu.kpi.ua/wp-content/uploads/2016/02/Krashhi-praktiki-vprovadzheniya-elektronnogo-uryaduvannya_zarubizhnij-dosvid.pdf (актуально на 01.11.2022).

3. Адміністративний портал федерального уряду Німеччини. Веб-сайт. URL: www.service.bund.de. (актуально на 01.11.2022).

4. Gerd Wittkemper, Booz Allen Hamilton. BundOnline 2005 — The E-

Government Initiative of the German Federal Administration. *Journal of Political Marketing*. Volume 2, 2003 - Issue 3-4. Pages 107-126.

5. Данильян О. Г. Досвід оптимізації функціонування органів державної влади в Німеччині та можливості його використання в Україні / Данильян О. Г., Дзьобань О. П. // Гілея: науковий вісник : зб. наук. пр. – К., 2013. – Вип. 69. – С. 677–683.

6. E-Government-Gesetz. Website Bundesministerium des Innern und für Heimat. URL: <https://www.bmi.bund.de/DE/themen/moderne-verwaltung/e-government/e-government-gesetz/e-government-gesetz-node.html>. (актуально на 01.11.2022).

7. Чукут С.А., Полярна В.Л. Основні напрями та пріоритети надання електронних послуг в країнах Європейського Союзу: на прикладі Данії. Державне управління: удосконалення та розвиток: електронне наукове фахове видання. 2016. №4. URL: <http://www.dy.nayka.com.ua/?op=1&z=1015>. (актуально на 01.11.2022).

8. Чукут С. А., Загвойська О. В., Цимбаленко Я. Ю. Основи електронного урядування. Навчальний посібник. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. 268 с.

ЗАСТОСУВАННЯ ЦИФРОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ ДЛЯ ПРОСУВАННЯ ПРОДУКЦІЇ НА ЗОВНІШНІЙ РИНОК

Ю.М. Мануйлович

Шосткинський інститут Сумського державного університету, Шостка, Україна
manuilovich86@gmail.com

Сучасні технології багато в чому вплинули на те, як підприємства та компанії просувають себе, а також свої продукти і послуги для цільової аудиторії. Постійний вплив цифрових технологій на маркетингові стратегії можна розглядати як перевагу. Створивши більш комплексну стратегію цифрового маркетингу, яка виходить за рамки соціальних медіа та цифрової реклами, компанії можуть збільшити охоплення та продовжувати підвищувати обізнаність свого бренду. Компанії, які постійно слідкують і застосовують сучасні цифрові тенденції, по відношенню до своїх конкурентів, можуть внести необхідні корективи у свою власну діяльність, оскільки вони більш гнучкі, ніж інші компанії, які не стежать або неналежним чином впроваджують цифрові тенденції у власну роботу.

Однією з головних причин успіху використання цифрових технологій є те, що це дозволяє бізнесу відстежувати поведінку споживачів у режимі реального часу. Кожну кампанію, запущену цифровим способом, можна відстежувати з точки зору її охоплення, залучення та конверсії. Це надало абсолютно нового значення маркетинговим дослідженням, щоб зрозуміти потреби клієнтів, як ніколи раніше. Таким чином необхідність включення цифрових технологій до маркетингової стратегії бізнесу лише сприятиме кращому досягненню загальних маркетингових та бізнес-цілей, дозволяючи брендам отримувати уявлення про поведінку споживачів та краще задовольняти їх потреби. [5].

Цифровий маркетинг досить часто розглядається як синонім Інтернет-маркетингу або електронного маркетингу. Але Інтернет як засіб є лише одним із численних способів залучення клієнтів. Тому, цифровий маркетинг – це цифрова ідентичність компанії, завдяки чому він представляє себе у віртуальному світі величезній кількості користувачів. Завдяки цифровим технологіям бренд може привернути увагу споживачів до кожної продукції. Цифровий маркетинг полягає у просуванні товарів і брендів за допомогою однієї або більше цифрових технологій. Завдяки цифровому маркетингу компанії можуть надсилати персоналізований вміст певним одержувачам. [3, с.84].

Цифровий маркетинг призначений не лише для транснаціональних компаній, які мають достатньо ресурсів, необхідних для маркетингу з використанням цифрових технологій. Даний вид маркетингу фактично вирівнює умови, надаючи малим та середнім підприємствам шанс змагатися проти великих конкурентів та залучати більшу частку цільового ринку. Завдяки цифровому маркетингу малі компанії мають ресурси для здійснення продажів та маркетингових процесів, які раніше були доступні лише великим корпораціям. Цифровий маркетинг охоплює величезну мережу цифрових точок дотику, з якими клієнти взаємодіють багато разів на день. Щоб правильно використовувати ці канали, потрібно добре розуміти кожен.

Пошукова оптимізація (SEO), мабуть, перше, що спадає на думку, коли люди думають про різні види цифрових інструментів у просуванні продукції. Інтернет-бізнеси в основному живуть за рахунок Google, Bing, Yahoo та інших пошукових систем. Якщо компанія використовує SEO правильно, можна залучити значний

органічний трафік на веб-сайт. Мета SEO – оптимізувати вміст таким чином, щоб він з’являвся серед перших результатів на сторінці результатів пошукової системи (SERP).

Існує кілька методів, які можна використовувати для високого рейтингу в SERP, наприклад, єднання вхідних і вихідних посилань або оптимізація вмісту для певних ключових слів. Напевно, найскладніше в SEO – це постійно стежити за змінами алгоритмів пошукових систем і відповідно оновлювати свою стратегію та методи. SEO є важливим для будь-якого веб-сайту, оскільки сьогодні кожна компанія оптимізує свій контент для пошукових систем. Тому без SEO практично неможливо залишатися конкурентоспроможними на ринку.

Без сумніву, соціальні мережі є найефективнішим способом просування продукції у XXI ст. Таким чином, це також один з найважливіших видів цифрового маркетингу, на якому потрібно зосередитися. Існує безліч платформ соціальних мереж, таких як Facebook, Twitter, LinkedIn, Instagram та багато інших. Ключ до ефективного маркетингу в соціальних мережах виходить далеко за рамки простого створення активних акаунтів у соціальних мережах. Ви також повинні враховувати соціальні елементи у кожному аспекті своїх маркетингових зусиль, щоб створити якомога більше можливостей однорангового обміну. Чим більше ваша аудиторія натхнена взаємодіяти з вашим вмістом, тим більша ймовірність поділитися ним, що потенційно може надихнути своїх однолітків також стати клієнтами. Розміщення якісного контенту на сайтах соціальних мереж є відмінним способом залучити глядачів і позиціонувати бренд як авторитет у певній ніші. Також важливо розмістити кнопки соціального доступу під кожною публікацією блогу та сторінкою вмісту, щоб відвідувачі могли поділитися ним у своїй мережі. Крім того, кожна платформа соціальних мереж пропонує різні рішення для органічної та платної реклами. Платна реклама в Twitter і Facebook, кампанії з хештегами та маркетинг впливових осіб є одними з найпопулярніших методів маркетингу в соціальних мережах. Контент-маркетинг – це ще один тип цифрового маркетингу, який можна використовувати для просування бізнесу в Інтернеті. Насправді контент-маркетинг є непрямим способом маркетингу, оскільки компанія публікує вміст, який аудиторія знаходить природним чином під час перегляду веб-сторінок. Основна мета контент-маркетингу – змусити глядачів взаємодіяти з контентом, читаючи його, поширюючи його та коментуючи. Також можна використовувати даний вид разом з іншими видами цифрового маркетингу, такими як SEO або SEM.

Високоякісний контент також дозволяє переконати аудиторію в експертності бізнесу в певній ніші. Завоювання довіри клієнтів є однією з найважливіших довгострокових цілей цифрового маркетингу. Компанія може публікувати вміст, доступний для спільного доступу, у вигляді дописів у блозі, статей, звітів або вебінарів.

Використання електронної пошти як технології просування продукції – це зовсім інший вид взаємодії. Хоча емейли є одним із найстаріших видів цифрового маркетингу, вони все ще дуже успішні. Це чудовий спосіб підвищити лояльність до бренду та збільшити продаж.

Маркетологи використовують онлайн-рекламу з перших днів існування Інтернету. Відображення банерів або реклами на інших веб-сайтах, що належать до тієї ж сфери, є найпоширенішою формою онлайн-реклами. Підприємство може використовувати онлайн-платформи, такі як Google AdSense, що дозволяє

автоматично розміщувати оголошення на інших сайтах із вмістом. Рекламні мережі зазвичай дозволяють налаштувати параметри сайтів, на яких відобразатимуться оголошення компанії, на основі ключових слів, місцезнаходження, демографічних показників аудиторії та інших даних.

Також використання смартфонів як технології просування продукції є одним з найважливіших видів цифрового маркетингу. Це особливо актуально, якщо цільова аудиторія – молоде покоління. Окрім надсилання текстових повідомлень, компанія може додатково залучити аудиторію, надаючи їм безкоштовні мобільні програми для пристроїв Android та IOS. Додаток підприємства також може виконувати певні дії, які покращують обізнаність бренду. Наприклад, можна надсилати користувачам push-сповіщення в режимі реального часу, які з'являються на смартфонах, коли на веб-сайті з'являється нова публікація. Популярні платформи обміну повідомленнями, такі як Messenger і Telegram, також дозволяють створювати маркетингових ботів, за допомогою яких можна залучати нових клієнтів. Оптимізація голосового пошуку – одна з найновіших стратегій маркетингу в Інтернеті, за допомогою якої компанія оптимізує існуючий та новий вміст веб-сайтів для голосового пошуку. Відеомаркетинг – це ще одна стратегія цифрового маркетингу для підприємств, які хочуть отримувати прибуток. Завдяки відеомаркетингу ваша компанія збільшує охоплення, збільшує свої доходи та розширює свою діяльність. Як і контент-маркетинг, а також маркетинг електронною поштою, ваш бізнес зосереджується на створенні інформаційних та цінних відео для своєї цільової аудиторії. Відеомаркетинг фокусується на підвищенні обізнаності про бренд, коефіцієнта конверсії та доходу компанії. Він досягає цих цілей, створюючи цінний високоякісний вміст для користувачів. Ця стратегія, як і оптимізація голосового пошуку, також стосується поточної поведінки користувачів.[4].

Проблема збирання та ефективного використання даних підкреслює, що цифровий маркетинг вимагає підходу до маркетингу, заснованого на глибокому розумінні поведінки споживачів. Наприклад, компанія може вимагати аналізу нових форм поведінки споживачів, наприклад використання теплових карт веб-сайту, щоб дізнатися більше про шлях клієнта. Практика показує, що при правильній стратегії підприємство може отримати багато переваг від створення умов, в яких споживач починає відчувати відкритість, орієнтацію на свої потреби, готовність обговорити недоліки, оцінку компанії за її продукти і послуг, рекомендація щодо підвищення ефективності підприємства. Практичний досвід маркетологів дозволяє успішно реалізувати план просування продукту або компанії з використанням цифрових каналів.

Цифровий маркетинг вирішує такі завдання, як підтримка іміджу бренду, підтримка виходу нового бренду і продукту на ринок, підвищення впізнаваності бренду та стимулювання продажу товарів і послуг. Інтернет-маркетинг є частиною електронної торгівлі, що включає інтеграцію в Інтернеті, управління інформацією, PR, обслуговування клієнтів і продажів. Електронна торгівля та Інтернет-маркетинг стали популярними з розширенням доступу до Інтернету і стали невід'ємною частиною будь-якої звичайної маркетингової кампанії. Український маркетинг все більше інтегрується на світовий ринок. Персональні дані стають дедалі перспективнішою платформою для операцій між брендами та споживачами в Україні. Протягом останніх років український бізнес все частіше використовує переваги прямого онлайн-діалогу зі своїми споживачами. В Україні,

де концепція цифрового маркетингу все ще досить нова, велика кількість людей стурбована проблемою неможливості доторкнутись та перевірити якість товару. Тому, саме правильно вибрана стратегія маркетингу зможе підвищити довіру не тільки до електронної торгівлі, але і до продукції, що пропонує офлайн магазин. Адаже саме стратегія цифрового маркетингу допоможе вирішити цю проблему, використовуючи онлайн-консультації, сучасні форми доставки, соціальні мережі тощо. Одним із рішень цієї проблеми є надання певної інформації про компанію шляхом використання відгуків інших клієнтів на офіційному веб-сайті компанії.

Оскільки цифрові технології, такі як соціальні медіа, пропонують нові можливості, а також виклики для організацій, представляючи орієнтовану на клієнта маркетингову стратегію, ця платформа стає фундаментальною в сучасному жвавому бізнес-середовищі, яку необхідно підтримувати. Завдяки маркетинговим технологіям Apple Inc., американська компанія, змогла вести свою діяльність на глобальному ринку. Заснована в 1976 році, Apple Inc. з роками виросла і стала одним із провідних брендів у всьому світі. Корпорація розробляє, виробляє та продає широкий спектр електроніки. Успіх компанії спантеличив багатьох людей, оскільки Apple зменшила ринкове домінування багатьох успішних брендів на ринку побутової електроніки. Таким чином, компанія здобула неперевершене домінування на ринку у значних сегментах споживчого ринку. В основі своєї маркетингової стратегії компанія використовує свій веб-сайт як основну маркетингову платформу, за допомогою якої вона досягає цільових груп споживачів в Інтернеті.

Розвиток Інтернету та інших цифрових технологій трансформував маркетинг. Більший вибір товарів та послуг за різними цінами різних брендів ось головна перевага технологічного розвитку для споживачів. Тому для позиціонування бренду, ефективної обізнаності бренду потрібно застосовувати стратегії цифрового маркетингу.

В умовах інтенсивної конкуренції на ринку в Інтернеті будь-якій компанії необхідно використовувати стратегічні маркетингові зусилля, спрямовані на швидке захоплення частки ринку, фінансову вигоду, максимальну впізнаваність бренду та прихильність онлайн-споживачів. На прикладі компанії Apple можна сказати, що українській компанії виходячи на міжнародний ринок слід більшу увагу приділити цифровому маркетингу, але і в той час не забувати про використання традиційного маркетингу. Компанії слід дослідити культуру та вподобання місцевих споживачів і для початку охоплювати не декілька країн зразу, а вийти на ринок країни, яка ментально є трохи схожою до української. Apple є одним з найуспішніших брендів у світі, тому варто вчитися на їхньому маркетинговому досвіді. Маркетинг компанії актуальний і точний, оскільки вона досягла успіху в технологічній галузі та значно підвищила віддачу від інвестицій. А взаємодія з компаніями в Інтернеті, використання мобільних додатків Starbucks дозволяють підприємству залишатися найуспішнішою компанією у кавовій індустрії.

Для кожного бізнесу вихід на міжнародний ринок є великим досягненням, оскільки він відкриває нові ринки та нові можливості для збільшення доходу. Оскільки так багато людей купують товари в Інтернеті, важко не помітити це, орієнтуючись на міжнародну аудиторію. Ось чому багато брендів електронної комерції використовують цифровий маркетинг, щоб допомогти їм задовольнити

потреби нового ринку. За допомогою різних цифрових технологій компанії можуть швидше охопити міжнародну аудиторію.

Список літературних джерел

1. Карпенко Н.В., Іваннікова М.М. Технології цифрового маркетингу для малих і середніх підприємств. Економічний вісник НТУУ«Київський політехнічний інститут». Випуск18.2021. С.114-118.
2. Рубан В. В. Сучасні інструменти цифрового маркетингу. Науковий вісник Херсонського державного університету. 2018. С.143-146.
3. Artur Sawicki. Digital Marketing. World scientific news. 2016. P.83-88. URL: <http://www.worldscientificnews.com/>.
4. Douglas Karr. 10 Modern Technologies That Are Enhancing Digital Marketing. 2019. URL: <https://martech.zone/modern-technologies-impacting-digital-marketing/>.
5. Macy Storm. The Benefits of Digital Marketing: 6 Advantages of Online Advertising. 2020. URL: <https://www.webfx.com/blog/marketing/benefits-of-digital-marketing/>.

ОСОБЛИВОСТІ МАКРОЕКОНОМІЧНОГО ОБЛІКУ В СИСТЕМІ ГОСПОДАРСЬКОГО МЕХАНІЗМУ КРАЇНИ

І.В. Вареник, Н.М. Осадча

Шосткинський інститут Сумського державного університету, Шостка, Україна
Шосткинський хіміко – технологічний коледж
ім. Івана Кожедуба, Шостка, Україна
varenik.i@ukr.net

Проблеми структури, збалансованості і рівномірного зростання національної економіки та її складових (галузей, інституційних секторів, регіонів) завжди посідали чільне місце в світовій та вітчизняній економічній науці.

Особливий інтерес до системних досліджень структури національної економіки, її господарського механізму виникає після виходу фундаментальних досліджень з макроекономіки Дж. Кейнса, Р. Фріша, Я. Тінбергена, Р.Стоуна, І.В.Леонтьєва та інших. З початку свого заснування Організація Об'єднаних Націй розпочинає роботи, спрямовані на проведення економічного аналізу становища різних країн за єдиною методикою, і таким чином, сприяє систематичним дослідженням національного обліку, структури національних рахунків та підтримці економічної рівноваги та стабільності.

Одним із нагальних завдань, що стоять перед економічною наукою, є дослідження значення, місця, ролі та принципів ведення національного рахівництва, застосування Системи національних рахунків (далі - СНР) як складової господарського механізму країни з метою відповідності загальноприйнятій в міжнародній практиці системі обліку і статистики. Ці та інші важливі завдання досліджуються сучасними науковцями: А.Гальчинським, Б.Рябушкіним, В.Базилевичем, А.Пономаренком, С.Панчишиним, Г.Кірейцевим, В.Швецем, А.Головком, В.Тарасевичем, І.Нікітіною та іншими вченими [1].

Особливо слід відзначити наукове дослідження проблем національного рахівництва, з дійснене С.Мочерним, Р.Моториним, С.Герасименком. Написані на основі їх досліджень підручники є сучасним найбільш глибоким і комплексним дослідженням проблем національного рахівництва.

СНР дає ключ до розуміння взаємозв'язку мікроекономіки (діяльність малих економічних одиниць - таких, як сімейні господарства, ділові фірми і урядові установи) і макроекономіки (інфляція, зайнятість, економічне зростання, яке включає створення національного і внутрішнього продукту), також СНР створює міцну основу для оцінки управлінських рішень, що приймаються у сфері господарського механізму країни, окремих законодавчих актів з точки зору їх впливу на великомасштабні економічні явища в їх взаємозв'язку у постсоціалістичній економіці.

Це, природно, потребує кардинальної зміни нашого розуміння всього економічного обороту господарського механізму, соціально-економічних процесів, їх обліку і аналізу. В цілому світовий досвід використання СНР в системі господарювання дає позитивну оцінку обліку господарських операцій на всіх рівнях економіки. Тому існує необхідність комплексного дослідження національного рахівництва як складової господарського механізму постсоціалістичної економіки з метою удосконалення його якості виходячи з потреб користувачів.

Формування нової економічної системи, заснованої на ринкових відносинах, матеріалізація національних цілей через державну економічну політику

потребують широкого використання системи макроекономічних показників. Вони покликані відобразити складні взаємопов'язані процеси, що відбуваються в економіці й безпосередньо визначають динаміку економічного зростання та важливі пропорції розширеного відтворення.

Розрахунки макроекономічних показників та важливих пропорцій розширеного відтворення здійснюються на основі відповідних економічних моделей, що відображають річний економічний оборот на макрорівні. Вони є також важливим інструментом державного регулювання і прогнозування національної економіки. Країни з ринковою економікою, а також ті, що здійснюють перехід до ринкових відносин, як таку економічну модель використовують СНР, що затверджена ООН і рекомендована для використання з метою забезпечення міжнародних зіставлень та порівнянь.

Господарський механізм країни складають безліч фірм, індивідуальні одиниці господарювання, організації, об'єднання, кооперативи тощо. Щоб дослідити господарський механізм країни, слід «підсумувати» результат діяльності кожної фірми, одиниці господарювання. В економіці таке «підсумовування» називається «агрегуванням».

В результаті отримуються дані про кількість товарів і послуг, що виробляються в суспільстві, про сукупні витрати і сукупні доходи усіх економічних суб'єктів, про середній рівень цін тощо. Агрегування дозволяє отримувати статистичні показники, які характеризують сукупне виробництво. Ці показники називаються макроекономічними.

Проблеми, пов'язані з аналізом функціонування господарського механізму, з його результативністю, у багатьох випадках зводяться до єдиної проблеми правильного вибору ключових показників діяльності підприємств та їхньої інтеграції у єдину систему. Треба зауважити, що взаємозв'язок між різними показниками повинен здійснюватися лише на рівні інтеграції, а не координації (ще в 1981 році відомий американський вчений Р.Л.Акофф висловив думку, що зв'язки в організації можуть бути двох видів - на рівні координації і на рівні інтеграції). Це стосується і зв'язків між різними показниками інтегрованої системи. Ще однією умовою є збалансованість показників [2].

Протягом останніх років в зарубіжній економічній літературі досить часто зустрічається критика традиційних монетарних показників, джерелом яких є система первісного бухгалтерського обліку, як основи для прийняття управлінських рішень на макрорівні. Ця критика спрямовується на ретроспективний характер показників первісного обліку, що значно зменшує їхню цінність для прийняття стратегічних управлінських рішень в процесі господарювання. Впродовж 1980-90-х років про це писали К.Мерчант, Б.С. Чакраварті, Дж. Деарден, Р.С. Каплан, Д.П. Нортон. Крім того, показники, які формуються в середовищі традиційного первісного обліку, протягом останніх років значною мірою втратили цінність для менеджменту та зовнішніх інвесторів. Наприклад, бухгалтерський баланс з точки зору інвесторів є корисним джерелом інформації тоді, коли балансова вартість активів хоча б приблизно корелює з ринковою вартістю. Насправді ці показники досить суттєво не збігаються, пояснюється це зростанням ролі нематеріальних активів, таких як інтелектуальний капітал, репутація, незавершені науково-дослідницькі розробки тощо. Вважаємо, відсутність методологічної оцінки нематеріальних активів, непристосованість стандартів обліку до розв'язання проблеми відображення

нематеріальних активів у балансі - одна з головних причин пошуку нових засобів і показників оцінки ефективності діяльності окремого суб'єкту господарювання, який має прямий вплив на загальну економічну ефективність країни.

В 70-90-х роках минулого століття набули значення концепції оцінки вартості за результатами діяльності підприємств - Збалансована система показників (BSC) та Економічна додана вартість (EVA).

Кожна має свої переваги і недоліки. Концепція BSC вигідно відрізняється від багатьох інших концепцій тим, що фінансові і не фінансові індикатори інтегруються з урахуванням причинно-наслідкових зв'язків між результативними показниками та ключовими чинниками, під впливом яких вони формуються.

BSC - це система показників, яка вимірює те, чого не вимірює бухгалтерський облік. У процесі застосування BSC перетворилася у широку управлінську систему. Багато хто з вчених вбачає в ній структуру усього процесу оперативного управління, або організаційну структуру. Вона дозволяє розширити можливості вимірювання, оцінки та контролю на рівні стратегічного та оперативного управління окремими макроекономічними суб'єктами господарювання. За допомогою BSC або іншої моделі, побудованої на ідеї збалансованості показників, досягається поліпшення комунікації і реалізації господарської стратегії, посилення контролю відповідного виробничого ланцюга.

Варто зазначити, що близько 80% інформації про економічний та соціальний розвиток держави статистика отримує через систему бухгалтерського обліку. Тому достовірність і точність розрахованих за СНР макроекономічних показників залежить від системи бухгалтерського обліку. Між мікро- та макропоказниками багато спільного щодо цілей, методів обліку, оцінки окремих статей прибутків і витрат тощо. Метою ж обох систем обліку є забезпечення інформацією для прийняття рішень, пов'язаних з управлінням економікою і підвищенням її ефективності.

Показники економічних вимірювань на мікрорівні в Україні представлені Положенням (стандартами) Бухгалтерського обліку (далі - П(с)БО). Національне П(с)БО - це нормативно-правовий акт, затверджений Міністерством фінансів України, що визначає принципи та методи ведення бухгалтерського обліку і складання фінансових звітів, що не суперечить міжнародним стандартам. Рахунки П(с)БО включають ряд важливих мікроекономічних показників, які в своїй інтеграції формують макроекономічні показники рахівництва СНР (наприклад, прибуток, витрати, основні фонди, готова продукція тощо). Разом з тим елементи балансу активу та пасиву, які головним чином відносяться до матеріальних фондів, необхідно розробляти ще на мікрорівні, виходячи на макрорівень. Слід розробляти рахунки фінансових показників і вдосконалювати бухгалтерський облік взагалі, що має забезпечити в найближчій перспективі облік найбільш важливих показників СНР.

Як вже зазначалося, СНР є своєрідним вимірювачем стану економіки і основою для визначення економічної політики держави. Подібно до того, як за динамікою витрат і доходів керівники компаній визначають економічний стан фірми, так за показниками національних рахунків уряд визначає стан усієї економіки.

Показники національних рахунків на сьогодні використовуються в більшості країн і розглядаються міжнародними статистичними організаціями як стандарти і умови для порівняльного аналізу динаміки економіки різних країн. Зв'язок країни

з іншими державами викликає необхідність обчислення показників у СНР як на «національній», так і на «внутрішній» основах. Національні показники завжди пов'язані з національною економікою країни, яка складається з інституціональних одиниць, що є резидентами економічної території країни, яка поширюється і за її межі. «Внутрішні» показники характеризують діяльність як резидентних, так і нерезидентних інституціональних одиниць на географічній території країни [3].

Необхідність виділення як «національних», так і «внутрішніх» показників у СНР пов'язана з тим, що частина, наприклад, доходів може бути одержана резидентами країни за кордоном, тобто на економічній, а не на географічній території країни (у разі, коли частина громадян-резидентів тимчасово працюють за кордоном або коли фірми-резиденти частину своїх доходів одержують від економічної діяльності на території інших країн).

У СНР обчислення показників як на «національній», так і на «внутрішній» основах має велике аналітичне значення. Якщо, наприклад, величина національного продукту країни перевищує величину внутрішнього продукту, то це означає, що резидентні одиниці даної країни одержують доходів на території інших держав більше, ніж нерезидентні одиниці - на її території. Залежно від конкретних цілей макроекономічного аналізу можуть використовуватися як «національні», так і «внутрішні» показники СНР. Так, наприклад, при аналізі виробництва найбільш прийнятими є внутрішні показники, оскільки виробнича діяльність завжди має територіальну прив'язку. При аналізі ж потоку доходів більшу аналітичну цінність становлять національні показники, оскільки вони дають уявлення про те, які доходи має національна економіка (незалежно від того, де вони створені). Найбільш вигідну можливість переходу від національних показників до внутрішніх надає платіжний баланс. У цьому зв'язку складання платіжного балансу країни на регулярній основі слід розглядати як одну з важливих передумов побудови всієї СНР [4].

Таким чином, перехід України до загальноприйнятої у міжнародній практиці системи обліку та статистики відкриває нові можливості щодо системного спостереження та аналізу процесів відтворення господарського механізму національної економіки, зокрема в галузях, інституційних секторах, на регіональному рівні, які прийняті в міжнародній практиці економіко-статистичного аналізу. Макроекономічні показники (ВВП, ВНП, ВНД тощо) є джерелом національного рахівництва, моделлю економічного кругообігу, що відображає стан господарської системи та забезпечує оптимальні умови для планування та прогнозування економічного розвитку.

Список літературних джерел

1. Черваньов Д. М. Менеджмент інноваційно-інвестиційного розвитку підприємств України. Київ: Знання. 1999. 125с.
2. Василенко, А.В. Інноваційні методи фінансування інвестиційних проектів. Інвестиції. Практика та досвід. 2018. №7. С.34-41
3. Краснокутська Н. С. Потенціал підприємства: формування та оцінка : навч. посіб. Центр навч. л-ри, 2005. – 352 с
4. Петренко В. П. Управління процесами інтелектокористування в соціально-економічних системах : наукова монографія. Івано-Франківськ : Нова Зоря, 2006. – 352 с
5. Базилевич В. Д. Інтелектуальна власність : підручник Знання, 2006.– 431 с.

РОЗВИТОК ІТ-СФЕРИ УКРАЇНИ

І.В. Новикова, І.О. Пригара

Шосткинський інститут Сумського державного університету, Шостка, Україна
inna.vlad.novikova@gmail.com

Новітній етап суспільного розвитку позиціонують як економіку змін (цифрову епоху), якій передували економіка відкриттів (індустріальна епоха) та економіка сталості (аграрна епоха). Невід’ємними атрибутами економіки змін є прискорення і розширення застосування знань на тлі надшвидкого зростання обсягів інформаційних потоків.

Розвиток ІТ є глобальною економічною тенденцією, що визначає подальші зміни економічної діяльності суб’єктів господарювання, структури виробництва, визначальних економічних ресурсів. Згідно з новим трендом розвитку світової економіки «Індустрія 4.0» основне місце в майбутньому виробництві посядуть інформаційно-комунікаційні засоби та технології. Такий напрям розвитку глобальної економіки може стати визначальним для України та українського національного підприємництва. ІТ-галузь продовжує залишатись однією з найбільш динамічних та розвинених сегментів економіки України.

ІТ-сферу доцільно пов’язувати із діяльністю економічних агентів, які причетні до процесів комп’ютеризованого створення, зберігання, опрацювання даних, а також управління ними. Ця діяльність охоплює [12]: 1) комп’ютерне програмування, консультування із питань інформатизації, діяльність із керування комп’ютерним устаткуванням; 2) видання: програмного забезпечення та комп’ютерних ігор; 3) надання програмних продуктів у режимі «онлайн»; 4) навчання, організацію графічних інтерфейсів, процесів із контролю якості, системного адміністрування, проектного менеджменту, розроблення документацій; 5) оброблення даних, розміщення інформації на вебвузлах і пов’язану з ними діяльність, вебпортали; 6) дослідження та експериментальні розробки у сфері інформаційних та ІКТ. ІТ-сфера забезпечує продукування ІТ-продуктів, зокрема ІТ-послуг. Система регуляторів ринку, складові бізнес-середовища, ресурсного забезпечення, інфраструктури визначаються як загальними ринковими процесами у державі, так і специфікою ІТ-сфери (рис.1).

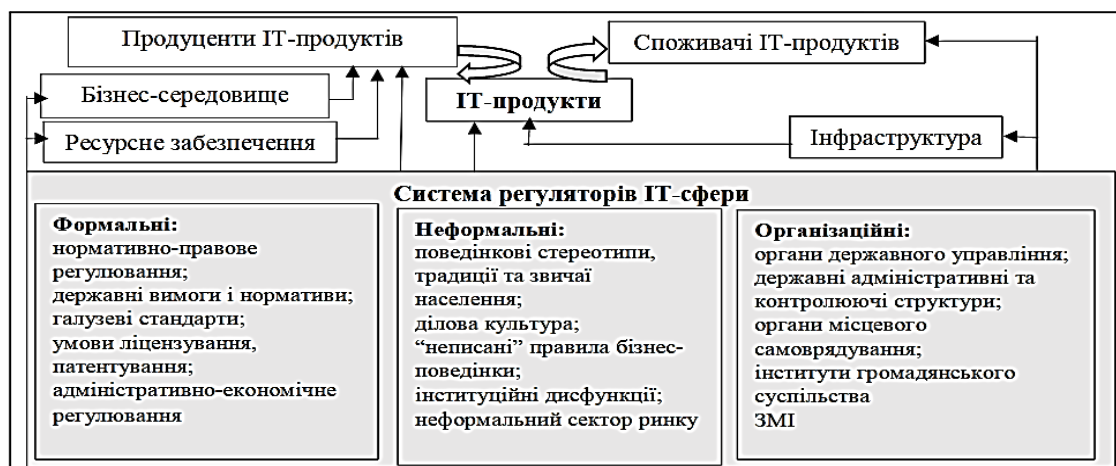


Рис.1 Концептуальна схема регулювання ринку продуктів ІТ-сфери

2015 р. Кабінет Міністрів України затвердив план заходів із підтримки розвитку індустрії програмної продукції. Сьогодні ведеться робота над проектом Державної програми розвитку галузі ІТ на період до 2023 р. та альтернативними законопроектами: «Про стимулювання розвитку цифрової економіки в Україні («Дія. City»)); «Про особливості регулювання господарської діяльності у сфері інформаційних технологій»; «Про стимулювання розвитку сфери інформаційних технологій в Україні».

Електронне передавання цифрових продуктів забезпечує високу мобільність продуктів ІТ-сфери. За рахунок цього національні ІТ-компанії мають змогу конкурувати зі світовими гігантами і посилювати експортну спроможність економіки країни.

Виділяють п'ять етапів становлення української ІТ-сфери.

I етап (до 90-х років ХХ ст.). Підґрунтя для розвитку інформаційно-комп'ютерних технологій в Україні закладалося впродовж тривалого періоду в формі нашарування напрацювань провідних мислителів і науковців країни. Ще за часів СРСР в Україні зосереджувались наукові школи, які працювали над створенням ЕОМ. Прогрес у розробленні комп'ютерної техніки привів до створення ОГАС, прототипу інтернет-проекту, та розроблення прототипу цифрової валюти.

II етап (90-ті роки ХХ ст.) Після розпаду СРСР в Україні інститути вищої освіти і науки забезпечували формування компетентностей, які дали змогу не лише набувати практики роботи з новими поколіннями комп'ютерної техніки, але й започатковувати перші бізнес-проекти в ІТ-сфері.

III етап (перше десятиліття ХХІ ст.). Розпочинається ера інформатизації, комп'ютеризації та автоматизації, забезпечуючи передумови для стрімкого розширення вітчизняного ринку ІТ-послуг. Під час глобальної фінансової кризи 2008 р. Україна увійшла у список топ-30 країн для ІТ-аутсорсингу та була визнана економічно найпривабливішою державою для аутсорсингу у Європі, на Близькому Сході та в Африці.

IV етап (2011–2019 рр.). Після 2010 р. темпи розвитку ІТ-сфери в Україні ідентифікують як «ІТ-бум». У 2014 р. Україна посіла четверте місце у світі за кількістю сертифікованих ІТ-спеціалістів (після США, Індії, Росії), здатних якісно забезпечувати умови виконання та розроблення програмного забезпечення. Темпи приросту українського експорту програмного забезпечення стають одними із найвищих серед усіх сегментів економіки країни.

V етап (2020 р. і до сьогодні). Цей етап пов'язують із пандемією COVID-19. До умов жорстких обмежень і кризових потрясінь представники ІТ-сфери адаптувалися передовсім завдяки мінімізації операційних витрат, переорієнтації із зовнішнього наймання кандидатів на ротацію власних фахівців між проектами і локаціями, домовленостям щодо зміни термінів завершення окремих робіт [1].

За останні роки українська ІТ-індустрія досягла того, до чого йшла більше 15 років та переросла в дійсно дуже міцного економічного гіганта, який приніс біля 7 млрд долл. США в Україну від експорту послуг у 2021 році (за даними платіжного балансу НБУ). Вражаючи темпи зростання (20-30% щорічно), запуск спеціального режиму «Дія. City», визнання у всьому світі та запланована реформа освіти повинні закріпити позиції України в цифровій економіці, але..... почалася війна. В таблиці 1 відображені саме можливості й загрози, з якими стикається ІТ-бізнес в Україні.

Таблиця 1 Можливості й загрози ІТ-галузі в Україні

Можливості	Загрози
<ul style="list-style-type: none"> - збільшення кількості робочих місць; - збільшення внеску ІТ-галузі у ВВП України; - інформатизація господарських суб'єктів; - впровадження інноваційних технологій на підприємствах країни; - збільшення податкових надходжень до бюджету від компаній ІТ-галузі; - посилення іміджу країни завдяки ІТ-галузі. 	<ul style="list-style-type: none"> - нестабільне економічне та політичне становище в країні; - військовий конфлікт; - нестабільний бізнес-клімат в країні; - значне державне втручання; - перенесення бізнесу та стартапів в інші країни; - переїзд фахівців на роботу за кордон.

Внутрішній валовий продукт є одним з ключових показників в економіці країни. Він показує загальну вартість товарів і послуг, які були зроблені в країні за певний період часу. Частка ІТ-галузі в українській економіці становить 4% ВВП. На рис. 2 відображено, яку частку ВВП займає саме ІТ-сектор в економіці України.

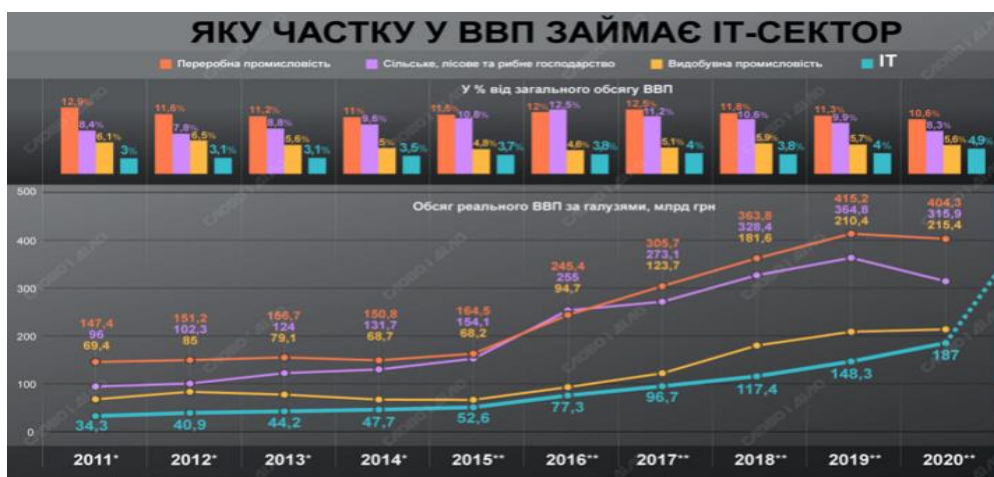


Рис.2 Частка у ВВП ІТ-сектору за 2011-2020 роки

З початком Економіка України зазнала величезних втрат та перетворень. Через війну держбюджет України в першому півріччі 2022 року недоотримав найменше 176 млрд грн доходів. Станом на серпень 2022 року активні бойові дії проходять на територіях, які генерували приблизно 21% ВВП України до війни. Загальні прямі збитки тільки Донецької, Харківської та Луганської областей досягають мінімум \$53 млрд. Потреби у відновленні всієї економіки України до довоєнного стану оцінюються KSE Institute мінімум у \$200 млрд (без урахування непрямих втрат бізнесу та держави). Передбачається, що основний вклад у ВВП України залишиться за оптовою та роздрібною торгівлею, сільським господарством і переробною промисловістю. Значно втратять добувна промисловість та будівництво. Уряд буде стимулювати ІТ та переробної галузей, які мають високу додану вартість та сервісних секторів (рис.3) а також соціальної сфери з метою підвищення рівня добробуту населення та забезпечення необхідних стандартів життя для повернення мігрантів і заробітчан. Доля сервісів в економіці виросте з 54% у 2021 р до 65% у 2030 р. [3].

Від початку повномасштабного вторгнення росії в Україну більшість галузей, особливо експортно-орієнтованих, зазнали значних втрат. ІТ – єдина галузь, яка не тільки не скоротилася з початком війни, а й зросла на 23% за шість місяців 2022 року (експортна виручка за січень–травень: \$3,1 млрд у 2021 році, \$3,7 млрд у 2022 році) порівняно із відповідним періодом 2021 року. Заданими актуальних опитувань, більше як 85% ІТ-компаній повністю або майже повністю відновили свою ділову активність, а 63% показали позитивний фінансовий результат за I і II квартали 2022 року. Загалом обсяг експорту ІТ-послуг перевищить \$8 млрд у 2022 році та наблизиться до \$12 млрд за підсумками 2024 року. Кількість ІТ-спеціалістів може досягти 500 000 осіб через три роки на фоні активної популяризації галузі та зміни профілю діяльності багатьох українців. Доля ІТ у ВВП України зросте з 5% у 2021 році до 15% у 2030 році та стане вираженою конкурентною перевагою української економіки в Центральноевропейському регіоні.

Ця війна політично та економічно давно вийшла за межі України. Таким самим глобальним буде її вплив на всі без винятку сфери нашого життя. Всі без винятку індустрії. Зокрема і ІТ. Вже завтра іноземні компанії відчують дефіцит ІТ-спеціалістів у світі і ось чому. Світ відреагував на вторгнення росії в Україну санкціями, які вплинули й на російське ІТ.

По-перше, з росією відмовилася співпрацювати велика кількість платіжних мереж. Російські програмісти не зможуть отримувати гроші за свою роботу. Як наслідок – з російськими інженерами перестануть співпрацювати зовсім.

По-друге, росіяни поступово обмежують доступ до інтернету. Звісно, відмова від мережі не відбудеться за один день, проте жителі росії опиняться в обмеженому світі, а тому працювати на міжнародні кампанії не зможуть.

По-третє, міжнародні компанії самостійно відмовляться від роботи з росіянами, щоб економічно не підтримувати країну-агресора.

Вищезгадані фактори спричинять великий дефіцит інженерних кадрів у всьому світі. Впродовж наступних декількох місяців варто очікувати бум на ринку інженерів. І якщо раніше ІТ-ринок вже був перегрітим, то найближчим часом він закипить. А українські спеціалісти, у порівнянні з російськими, однозначно матимуть на ньому перевагу. Для нас, українців, це шанс для ще швидшого розвитку індустрії. Завдяки співпраці з іноземним бізнесом, ми зможемо посилити вітчизняну економіку, яка вже скоро почне відбудовуватися.

Список літературних джерел:

1. <https://science.lpnu.ua/sites/default/files/journal-paper/2021/may/23587/210488verstka-44-57.pdf>
2. <https://mind.ua/openmind/20246322-rinok-talantiv-yakoyu-bude-chastka-it-u-vvp-ukrayini>

ЕКОЛОГІЧНА РЕПУТАЦІЯ ПІДПРИЄМСТВА

І.О. Пригара, І.В. Новикова

Шосткинський інститут Сумського державного університету, Шостка, Україна
Lugina_irina@ukr.net

Україна сьогодні є однією з країн, де необхідні виважені управлінські рішення в економіці. При цьому з точки зору інвестування Україна має багато проблем організаційно-економічного характеру. Зарубіжні фірми можуть залучати нових клієнтів в нашій країні, активізувати роботу з уже працюючими, виводити на ринок нові продукти, створювати партнерські структури, створювати локальні офіси, проводити злиття і поглинання. Але всі ці процеси повинні гармонійно розвиватися не завдаючи шкоди довкіллю України.

Для досягнення цілей екологізації економіки потрібно створити сприятливе інвестиційне середовище, яке, у свою чергу, повинно підтримуватися сприятливим інвестиційним кліматом – сукупністю екологічних, соціальних, економічних, політичних і правових умов, що максимально сприяють інвестиційному процесу.

В умовах українського ринку активізації екологічного аудиту може означати такі аспекти розвитку підприємств:

- посилення конкуренції за рахунок нематеріальних активів;
- створення нових підприємств та партнерств;
- формування нових суб'єктів і власників бізнесу.

У цьому аспекті підприємство потребує підтримки своїх нематеріальних активів, до яких відноситься добра репутація. Вона стає джерелом додаткових вигод при будь-якій ринковій ситуації.

Репутація – технічна, соціальна оцінка фірми (підприємства), важливий фактор в багатьох областях, типу освіти, бізнесу, спільнот онлайн або соціального статусу». З літературних джерел стало відомо, що репутація є безпосереднім і дуже ефективним механізмом соціального контролю в природних суспільствах.

Розглянемо екологічну репутацію з точки зору екологічної безпеки. По-перше, в поєднанні з перевагою знання специфіки екологічного фактора в системі економічної безпеки вона дає можливість зберегти свою нішу на ринку як в умовах активізації діяльності, так і при появі нових конкурентів.

По-друге, екологічна репутація підприємства підвищує шанси на укладення нових вигідних і перспективних інвестиційних угод в умовах нових ринкових відносин і дозволяє підприємствам, що стали учасниками процесу злиття і поглинання, реалізувати свої активи за вищою ціною.

Звісно, що для досягнення значних економічних та екологічних ефектів потрібно вживати заходів з управління екологічною репутацією на основі стратегічного екологічного менеджменту, які повинні носити довгостроковий та системний характер, бути інтегрованими в ключові бізнес-процеси підприємства. Бажання досягти кращого рівня екологічної репутації стає основою для розроблення власної екологічної політики підприємства, яке формулює свої екологічні принципи, наміри та цілі, ставить нові більш екологічні завдання. Така екологічна політика є основою для всіх видів діяльності підприємства, впливає на його поточний та планований розвиток.

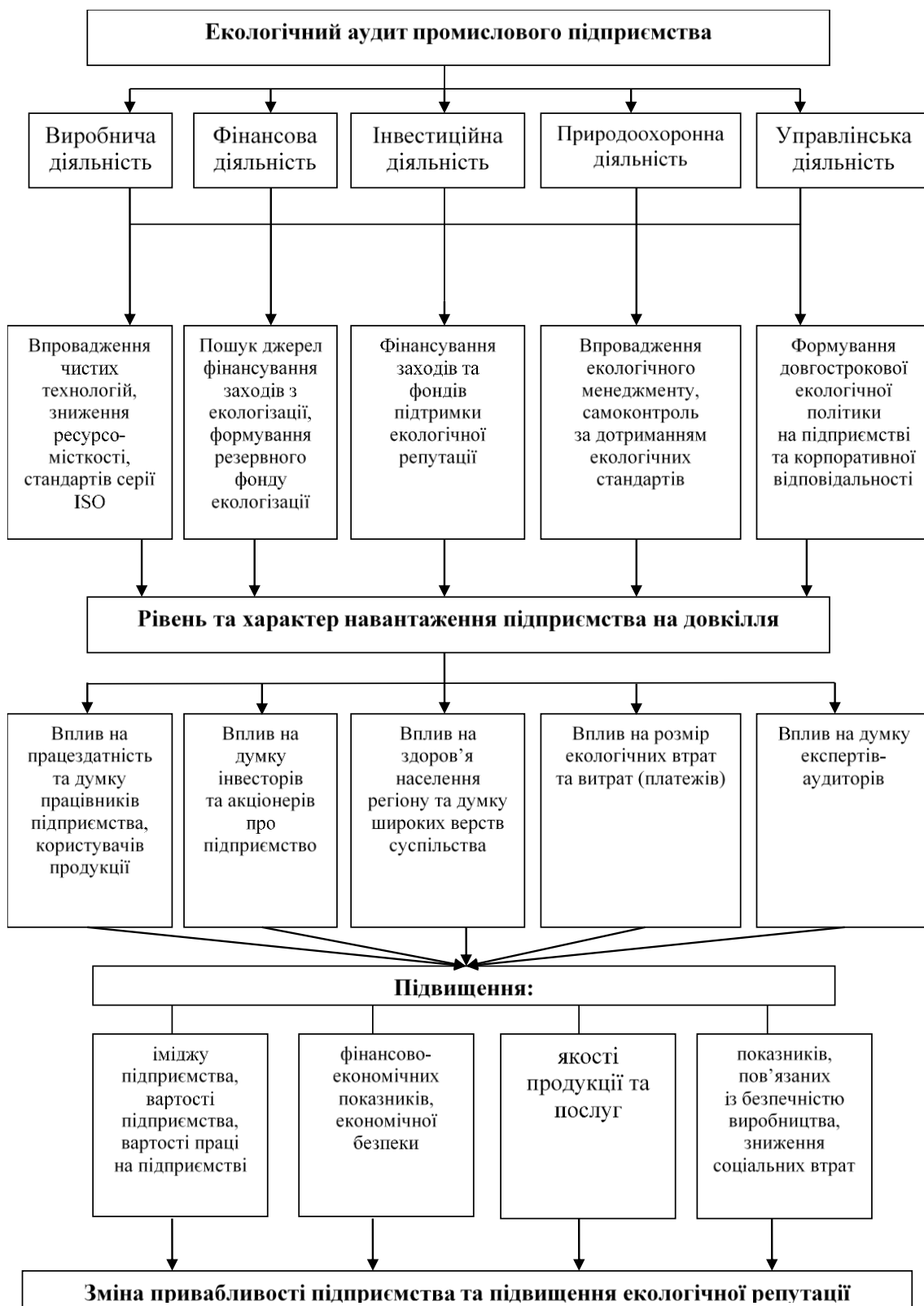


Рис. 1 Вплив екологічного аудиту на рівень привабливості підприємства

При цьому зауважимо, що досягнення екологічних цілей з точки зору формування екологічної репутації повинно бути чітко сформульованим та вимірюватися певним чином для того, щоб їх досягнення можна було згодом аналізувати.

Екологічна репутація має функції нематеріального активу підприємства, який гарантує дотримання стандартів екологічної безпеки та проведення на підприємстві стратегічного планування екологічно орієнтованих управлінських рішень, що в цілому підтримує інвестиційну привабливість, дозволяє таким чином збільшити дохід та соціальну підтримку різних верств населення (рис. 1).

Екологічна репутація може розглядатися як сформований інформаційний образ (або колективна думка) про підприємство, що формується з плином часу у свідомості цільових груп на основі експертної оцінки екологічних аспектів його діяльності та базується на результатах екологічного аудиту.

Таким чином, під **екологічною репутацією підприємства (ЕРП)** ми розуміємо інформаційний образ екологічної відповідальності підприємства, сформований на основі відповідних висновків та оцінки комплексного (внутрішнього та зовнішнього) екологічного аудиту, критеріями якої є дотримання стандартів і нормативів екологічної безпеки, екологічно орієнтовані управлінські рішення та впровадження принципів екологічного менеджменту в практику господарювання.

Вимоги дотримання належного рівня екологічної безпеки стимулюють підприємство дотримуватись екологічних стандартів, а необхідність інвестиційної привабливості підприємств регіону створюють передумови до формування потенціалу функціонування ринку екологічного аудиту. Без сумніву, оцінка діяльності підприємств в рамках активізації екологічного аудиту з подальшим формуванням позитивної екологічної репутації підприємства можлива лише на основі роботи професійних аудиторів.

Список літературних джерел

1 Пізняк Т. І. Організаційно-економічні основи формування системи екологічного аудиту сільськогосподарського землекористування: автореф. дис. на здобуття наукового ступеня канд. екон. наук спец. 08.00.06 / Тетяна Іванівна Пізняк; Сум. держ. ун-т. – Суми, 2008. – 21 с.

2 Бець М. Т., Залуцький В. П. Аналітичні аспекти екологічної оцінки ділової активності торговельного підприємства / М. Т. Бець, В. П. Залуцький // Електронне наукове фахове видання "Ефективна економіка". – [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://www.economy.nayka.com.ua/?op=1&z=3338>.

СЕКЦІЯ 5
Інформаційні технології,
моделювання та автоматизація

SECTION 5
Information technology,
modeling and automation

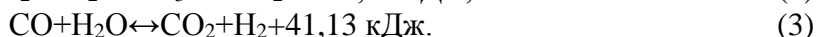
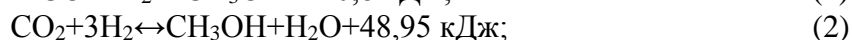
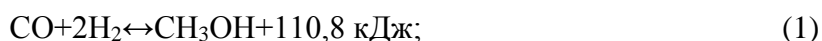
АЛГОРИТМ РОЗРАХУНКУ РІВНОВАГИ СИНТЕЗУ МЕТАНОЛУ ПІД СЕРЕДНІМ ТИСКОМ

С.А. Концевой, А.Л. Концевой, С.І. Линь

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут
ім. Ігоря Сікорського», Київ, Україна
kontsev@xtf.kpi.ua

Промисловий синтез метанолу з оксиду карбону (II) спочатку реалізовано на цинк-хромовому каталізаторі під високим тиском до 30 МПа. Вивченню закономірностей цього процесу присвячено достатньо праць. На сучасному етапі виробництва метанолу працюють з сумішшю CO, CO₂ і H₂ на низькотемпературному каталізаторі, що містить мідь, під тиском до 10 МПа.

Утворення метанолу перебігає по зворотнім екзотермічним реакціям:



Сучасний підхід до механізму синтезу метанолу передбачає утворення метанолу з суміші оксидів карбону і водню одночасним перебігом реакцій (2) та (3). З термодинамічної точки зору реакція (1) є залежною: (2)+(3)=(1). Отже, рівноважний склад визначається значеннями констант рівноваги реакцій (2) і (3) та рівноважними парціальними тисками P_i реагентів:

$$Kp_2 = \frac{P_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}; \quad (4)$$

$$Kp_3 = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (5)$$

Існує декілька рівнянь для розрахунку константи рівноваги Kp_3 і Kp_2 , за умови, що компоненти реакцій (2) і (3) є ідеальними газами, що можливо за низького тиску, зокрема:

$$\lg Kp_2 = 1581,7/T - 8,7639 \cdot \lg T + 0,0021105 \cdot T - 1,9303 \cdot 10^{-07} \cdot T^2 + 15,0921; \quad (6)$$

$$\lg Kp_3 = 2167/T - 0,5194 \cdot \lg T + 0,001037 \cdot T - 2,331 \cdot 10^{-07} \cdot T^2 - 1,2777. \quad (7)$$

У підручнику [1] наведена методика розрахунку рівноважного складу з використанням наступних змінних: x – кількість молей CO, які прореагували за реакцією (3) до стану її рівноваги; y – кількість молей CO₂, які прореагували за реакцією (2) до стану її рівноваги. Таким чином, система рівнянь (4) і (5) трансформується у систему з двома невідомими x і y та відомими початковими концентраціями реагентів, продуктів і тиску. Проведено розрахунок рівноважного складу продуктів реакції засобами MathCAD і встановлено, що результати не збігаються з літературними. Це пояснюється тим, що вирази для констант рівноваги отримані для атмосферного тиску. При цьому встановлено, що значення початкових наближень x і y суттєво впливають на результат: система двох нелінійних рівнянь видає декілька реальних результатів або взагалі не

вирішується з причини поганій збіжності. Підбір початкових наближень і вибір дійсного рішення перетворюється в достатньо складну задачу. Це і є суттєвим недоліком цього методу та спонукає на пошук дієвого і більш простого методу рівноважного розрахунку.

Запропоновано нами [2] змінити напрям розрахунку з метою заміни рівняння (4) на рівняння більш низького порядку. З термодинамічної точки зору реакцію (2) можна розглядати як залежну: (1)–(3)=(2). Отже, рівноважний стан можна визначити значеннями констант рівноваги реакцій (1) і (3):

$$Kp_1 = \frac{P_{CH_3OH}}{P_{CO} \cdot P_{H_2}^2}; \quad (8)$$

$$Kp_3 = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}. \quad (9)$$

Залежність константи рівноваги Kp_1 від температури T :

$$\lg Kp_1 = 3971/T - 7,492 \cdot \lg T + 0,00177 \cdot T - 3,11 \cdot 10^{-08} \cdot T^2 + 9,218. \quad (10)$$

Ступінь рівняння (8) знижується в порівнянні з рівнянням (4) і це обумовлює кращу збіжність при розв'язанні системи двох рівнянь (8) і (9).

Розрахунок будемо проводити на 100 моль початкової суміші. Позначимо:

a – кількість моль CO в початковій суміші; b – водню; c – CO₂;

d – інертів (CH₄+N₂+Ar); m – CH₃OH; n – H₂O;

x , y – кількість моль CO, яка прореагувала за реакціями (3) і (1) до стану її рівноваги;

P – абсолютний тиск рівноважної суміші, атм; T – температура, К.

При рівновазі реакцій (1) і (3) склад та парціальні тиски компонентів рівноважної суміші будуть виражені рівняннями, які наведені в табл. 1.

Таблиця 1 Рівняння розрахунків складу рівноважної суміші

Компонент	Газова суміш, моль		Концентрації та парціальні тиски у рівноважній суміші	
	початкова	рівноважна	$[i]^*$, частка	P_i^*
CO	a	$a-x-y$	$(a-x-y)/\sum p$	$(a-x-y) \cdot P/\sum p$
H ₂	b	$b+x-2y$	$(b+x-2y)/\sum p$	$(b+x-2y) \cdot P/\sum p$
CO ₂	c	$c+x$	$(c+x)/\sum p$	$(c+x) \cdot P/\sum p$
Інерти	d	d	$d/\sum p$	$d \cdot P/\sum p$
CH ₃ OH	m	$m+y$	$(m+y)/\sum p$	$(m+y) \cdot P/\sum p$
H ₂ O	n	$n-x$	$(n-x)/\sum p$	$(n-x) \cdot P/\sum p$
Усього	$\sum n=100$	$\sum p=100-2y$	1,0	P

Підставляючи рівноважні парціальні тиски учасників реакцій (1) і (3) в рівняння констант рівноваги (8) і (9), одержимо систему двох нелінійних (відносно невідомих x та y) рівнянь:

$$Kp_1 = \frac{(m+y) \cdot (100-2y)^2}{(a-x-y) \cdot (b+x-2y)^2 \cdot P^2}; \quad (11)$$

$$Kp_3 = \frac{(c+x) \cdot (b+x-2y)}{(a-x-y) \cdot (n-x)} \quad (12)$$

Константи рівноваги Kp_3 та Kp_1 визначаються за вищенаведеними формулами (7) і (10). Розв'язують систему рівнянь (11) і (12) і визначають значення x і y (моль). Значення x має бути від'ємним – це пояснює наявність води у метанолі-сирцю. Підставляючи x і y в стовпчики 3 та 4 табл. 1, визначають кількість компонентів (на 100 моль початкового газу) та склад рівноважної суміші, %.

Проведені розрахунки системи рівнянь (11) і (12) з використанням значень відповідних констант рівноваги за рівняннями (7) і (10) показали, що отримані результати погано співпадають з довідковими. Це пояснюється тим, що значення константи рівноваги Kp_1 отримано за атмосферного тиску. При цьому реакція парової конверсії CO перебігає без зміни об'єму і, отже, зміна тиску не впливає на зсув її рівноваги і значення константи рівноваги. В монографії [3] надано значення константи рівноваги реакції (1) за атмосферного та високих тисків при різних температурах. Це дозволяє ввести коефіцієнт C , апроксимований нами в температурному інтервалі 200–300 °C, що збільшує Kp_1 , для тиску 100 атм:

$$C=3.584-0.0073 \cdot t \quad (13)$$

Екстраполяцією цього рівняння на тиски менші, ніж 100 атм, отримано непогані розрахункові значення рівноважних концентрацій – строчка розрахунок в табл. 2. Так, відносне максимальне відхилення за метанолом (тиск 50 атм) складає 8,53 %.

Таблиця 2 Вплив тиску на склад рівноважної суміші при 260 °C. Вихідна суміш, моль: CO₂ $c=6$; CO $a=12$; H₂ $b=58$; інертів (CH₄+N₂) $d=24$; H₂O $n=0$; CH₃OH $m=0$

Тиск, атм	Значення	Рівноважна суміш, %					
	x/y	CO ₂	CO	H ₂	інерти	H ₂ O	CH ₃ OH
30, довідник		6.11	8.47	52.98	26.57	0.53	5.34
30, наш розрахунок	-0,48/4,85	6,113	8.45	52,958	26,578	0,531	5,37
50, довідник		6,27	6,38	50,24	28,02	0,73	8,36
50, наш розрахунок	-0,631/7,679	6,343	5,85	49,633	28,355	0,746	9,073
75, довідник		6,29	4,24	47,09	29,06	1,11	11,67
75, наш розрахунок	-0,857/9,723	6,384	3,89	46,797	29,794	1,064	12,07
100, довідник		6,11	2,93	44,66	30,72	1,57	14,01
100, наш розрахунок	-1,1/10,94	6,272	2,77	44,83	30,721	1,409	14,002

Для користувачів з метою полегшення реалізації власних досліджень наводимо алгоритм розрахунків рівноважного стану синтезу метанолу і роздруківку (див. нижче) реалізації розрахунку у MathCAD.

1. Ввести вихідні дані: $P=100$; $t=260$; $T=t+273=533$; $c=6.0$; $a=12.0$; $b=58.0$; $d=24$; $n=0$; $m=0$.

2. Розрахувати константи рівноваги Kp_1 і Kp_3 (спочатку десятинні логарифми за рівняннями (10) і (7), а вже потім константи).

3. Розрахувати коефіцієнт C за рівнянням (13).
4. Корегувати константу рівноваги $Kp_1 = Kp_1 \cdot C$.
5. Задати початкові наближення $x = -0,5$, $y = 7$. Можливе варіювання цими значеннями у разі відмови MathCad вирішувати систему, або видавати результат поза межами реального. Якщо система не вирішується, необхідно змінити початкові наближення.
6. Вирішити систему рівнянь (11), (12) відносно x , y за допомогою операторів Given і Find, між якими вводяться ці рівняння. Для спрощення вводу використовувати прості ідентифікатори: Kp_3 , Kp_1 .

Рівність у рівняннях записують за допомогою оператора « \Rightarrow » (одночасно Ctrl та \Rightarrow). Для обчислення значень x , y присвоїти вектору рішень функцію Find: $Z := \text{Find}(x, y)$. Присвоїти $x := Z_0$; $y := Z_1$ (0, 1 ввести як індекси!) для того, щоб уникнути подальший розрахунок з початковими наближеннями цих значень x і y , що задані у п. 5.

7. Розрахувати рівноважну кількість (моль) за формулами таблиці 1 – третій стовпчик: $a_1 = a - x - y$; $b_1 = b + x - 2y$; $c_1 = c + x$; $d_1 = d$; $m_1 = m + y$; $n_1 = n - x$; $S = a_1 + b_1 + c_1 + d_1 + m_1 + n_1$.

Розрахувати *рівноважний* склад газу (%) за формулами таблиці 1 – четвертий стовпчик з помноженням на 100: $A^* = a_1 \cdot 100/S$; $B^* = b_1 \cdot 100/S$; $C^* = c_1 \cdot 100/S$; $D^* = d_1 \cdot 100/S$; $M^* = m_1 \cdot 100/S$; $N^* = n_1 \cdot 100/S$.

На другому етапі дослідження виконано матеріальні і рівноважні розрахунки за наступними вихідними даними (табл. 3), що відповідають умовам промислової реалізації – синтезу метанолу: тиск в колоні синтезу $P = 50$ атм; температура на виході колони синтезу $T = 553$ К.

Таблиця 3 Вихідні дані (стовпчик 2) і результати розрахунку

Компонент	Концентрація метанолу на вході КС, %	Концентрація метанолу на виході КС, %	Рівноважна концентрація, %
CO ₂	22,17	22,4	24,148
H ₂	45,96	42,7	38,203
CO	21,28	20,7	18,465
Інерти	10,1	10,6	11,39
CH ₃ OH	0,41	2,7	6,849
H ₂ O	0,09	0,9	0,955

Порівняння рівноважного складу газу (стовпчик 4) з реальним на виході колони синтезу (стовпчик 3) показує ступінь досягнення рівноваги за метанолом $2,7/6,849 = 0,394$. Зауважимо, що автори [3] відмічають значення цього параметру в межах (0,275-0,44). Низьке значення ступеня досягнення рівноваги свідчить про наявність резерву виробництва метанолу і можливість збільшення практичного виходу метанолу, що визначається параметрами процесу і активністю каталізатору. Концентраційні параметри вихідного газу для синтезу метанолу, в свою чергу, визначаються умовами проведення паро-вуглекислотної конверсії природного газу та умовами синтезу метанолу, зокрема, величиною продувки системи. Вихід метанолу на існуючому виробництві можна підвищити збільшенням часу контакту (зменшенням об'ємної швидкості) та використанням більш активних каталізаторів.

КОНТРОЛЬ РІВНЯ ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ ТА АМІАКУ В ПТАШНИКУ

О.О. Андрусенко, П.С. Пата

Шосткинський інститут Сумського державного університету, Шостка, Україна
aaausaaa@gmail.com

Аналіз операцій сучасних технологічних процесів вирощування птахів, вивчення результатів досліджень та патентний пошук показує, що продуктивність птахів на 50-60% визначається якістю кормів, на 20% якістю догляду, на 20-30% – параметрами повітряного середовища [1].

У методичних рекомендаціях технологічного проектування птахівницьких підприємств зазначені такі норми: повітрообмін у пташнику - 0,7-1 м³/год на 1 кг живої маси (у холодний період), вміст вуглекислого газу - не вище 0,25%, аміаку - 15 мг/м³, а сірководню - 5 мг/м³.

Мікроклімат у пташниках залежить від хімічного складу повітря, особливо від концентрації таких газів, як вуглекислий (CO₂), аміак (NH₃) та сірководень (H₂S). У закритих приміщеннях за недостатньої вентиляції вміст кисню може знизитися до 16-18%. Найбільш чутлива до його дефіциту чистого повітря – птах: у неї порушується дихання та з'являється задишка [2], [3].

Оскільки аміак легший за повітря, він не накопичується в нижній частині пташника, а циркулює по всьому приміщенню, що призводить до ослаблення стінок капілярів, зниження активності та здатності птиці видаляти кишкову паличку з легких і повітроносних мішків (Trampe D., 1986).

На думку А. Сидорової та інших авторів, велика кількість NH₃ — сприятливе середовище для розвитку стафілокока, а коефіцієнти кореляції вказують на те, що з усіх мікроорганізмів причиною падіння середньодобових приростів живої маси є саме стафілококи.

Результати спостережень свідчать, що при підвищеному вмісті аміаку в повітрі (50-100 ppm) птиці споживають менше корму, отже, падають прирости живої маси (Charles D., 1996; Bendheira U., Berman E., Zadikov I., 1992).

Доведено, що з підвищенням у повітрі пташників рівня NH₃ несучість знижується на 0,65% (Бронфман Л., 1984; Deaton I., 1982). Якщо при концентрації аміаку 16 мг/м³ несучість і величину відмінка прийняти за 100%, то при рівні загазованості 30 мг/м³ продуктивність знижується на 21,8%, а відмінок зростає в 2,2 рази. При вмісті аміаку 40 мг/м³ несучість падає на 37,3%, а відмінок збільшується в 3 рази.

Співробітники ВНИТИП А. Бахарев, І. Салєєва, А. Іванов та інших. визначали продуктивні якості бройлерів, які у пташниках. Зроблено висновок, що CO₂ в концентрації 0,15% (1500 ppm) при вирощуванні курчат у перехідний період сприяє підвищенню індексу ефективності на 41 од. на 0,64% та зменшення витрати корму на 1 кг приросту - на 4,9%.

Таким чином, при розробці нових сучасних технологій вирощування та утримання дорослого птаха слід приділяти пильну увагу оптимізації умов та суворому дотриманню оптимальних параметрів довкілля птиці.

Вибір та обґрунтування технічних засобів автоматизації потребує декомпозиції поставленого завдання:

1. пошук існуючих систем, що вирішують поставлене завдання;
2. вибір датчиків аміаку та вуглекислого газу;
3. вибір керуючого контролера;

4. опис засобів зберігання інформації, візуалізації, аналітика та створення форм звітів.

Згідно з отриманою інформацією, на об'єкті вже існує автоматизована система управління з певним набором датчиків та виконавчих механізмів. Для зв'язку використовується інтерфейс RS-485, який у промисловій автоматизації має на увазі використання протоколу зв'язку, найпоширенішим є Modbus.

Зважаючи на те, що при реалізації протоколу зв'язку Modbus можливі різні топології мережі та в залежності від розподіленості об'єкта різні конфігурації Master-пристрою та озвучена при особистій зустрічі (Андрій Братанич) вимога щодо збереження поточної конфігурації мережі – можна зробити висновок про те, що – найпростішим рішенням буде використання датчиків марки вже встановленого обладнання чи сумісних. Пошук зазначених датчиків (якщо такі є), можливий щодо об'єкта автоматизації.

Проведені дослідження показали завищені вартості готових засобів вимірювання зазначених параметрів до 1000%, що пов'язано зі специфікою виробництва та низькою конкуренцією на ринку.

Наше рішення полягає у використанні чутливих елементів (датчиків), які встановлюються в промислових зразках з нашими модулями узгодження інтерфейсів та протоколів. Даний підхід дозволить суттєво знизити кінцеву вартість рішення, гнучкіше будувати топологію мережі.

Відповідно до вищесказаного приймаємо оптимальним рішення використання чутливих елементів із промислових засобів автоматизації.

Опрацюємо «готові» рішення [4]:

Альтернативним і, можливо, не найгіршим рішенням ми бачимо використання готових датчиків з інтерфейсом RS-485, дане рішення також вимагає розробку модуля узгодження інтерфейсів, проте дозволяє суттєво знизити терміни розробки. Основним недоліком даного підходу ми бачимо низьку якість комплектуючих, що використовуються.

Вартість таких датчиків 50 – 200\$, що відповідає вартості безпосередньо датчика без корпусу та контролера від «перевірених» виробників.

Основні (бажані) критерії:

- точність, надійність, збалансована вартість;
- країна-виробник: Німеччина, Японія, США;
- термін напрацювання на відмову: понад 2 роки.

Проаналізовано найбільш поширені датчики виробників: Honeywell, Winsen, Figaro. Збалансованим рішенням є датчики хімічного складу повітря фірми Figaro (США, заснована 1983 р., частина виробництв у Японії Figaro Engineering). Є представник України.

Датчики мають високу точність, надійність та вибірковість до вимірюваних газів (рис 1).



Рисунок 1 Датчик аміаку TGS 2444 [5]

Напівпровідниковий датчик аміаку TGS-2444 використовується в:

- холодильні системи для виявлення витоку газу;
- системах вентиляції для сільськогосподарської та птахівничої галузі.

Вартість з урахуванням доставки 150 \$.

Рішення/вибір датчиків/датчик вуглекислого газу (рис. 2)

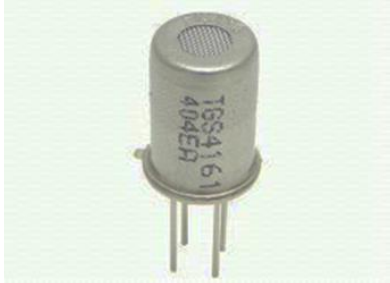


Рисунок 2 Датчик вуглекислого газу TGS 4161 [6]

Figaro була першою компанією, яка успішно впровадила в серійне виробництво датчики вуглекислого газу (CO₂) на основі твердотілого електроліту за запатентованою технологією. Ці датчики характеризуються компактними розмірами, низьким енергоспоживанням, вартістю та великим часом напрацювання на відмову.

Вартість з урахуванням доставки 45 \$.

Для реалізації функції опитування датчиків та інтеграції в існуючу мережу передачі необхідно вибрати мікропроцесорний контролер з необхідними перетворювачами інтерфейсів.

Досвід розробки засобів автоматизації показує, що для даної системи можливе використання двох типів контролерів:

1. STM32F0** або STM32F1** (рис. 3) – мінімальний функціонал, вирішуємо поставлене завдання.

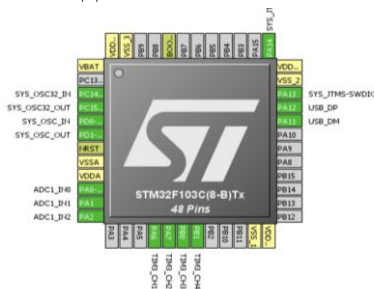


Рисунок 3 Зовнішній вигляд і порти STM32

Вартість з урахуванням доставки 3 \$.

2. ESP32 (2 ядра по 240 MHz, OS) – розширений функціонал, вбудовані BLE та Wi-Fi модулі, для цієї задачі надмірно, буде можливість розширити функціонал пристрою в майбутньому.

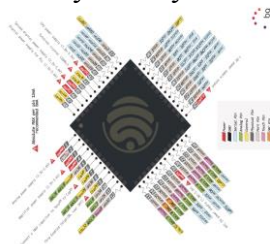


Рисунок 4 Зовнішній вигляд і порти ESP32

Вартість з урахуванням доставки 8 \$.

Додаткові матеріали:

1. Друкована плата: 2 \$.
2. Мікросхеми узгодження інтерфейсів: 5 \$.
3. Пасивні компоненти: 4 \$.
4. Корпус, монтажні матеріали: до 10 \$.

Рішення / обробка даних / висновки Опис засобів зберігання інформації, візуалізації, аналітика та створення форм звітів

Якщо на виробництві вже є SCADA система (диспетчерське управління та збирання даних) можна додати 2 контури та використовувати існуючі інтерфейси.

Якщо системи SCADA немає, ми можемо:

1. Розробити/встановити SCADA систему.
2. Створити самостійну базу даних.
3. Виводити звіти, статистику, графіки у будь-якій формі та форматі.
4. Розробка програмного забезпечення графічної панелі оператора.
5. Розробка мобільних програм.

Висновок. Проведено вивчення питання можливості контролю рівня вуглекислого газу та аміаку на птахофабриках, обрано засоби автоматизації. Це дозволяє вирішити питання моніторингу якості повітря на птахофабриках що буде мати позитивний вплив на виробничий процес.

Список літературних джерел

1. Міжвідомчий науковий тематичний збірник "Птахівництво". Випуск 64.
<http://avianua.com/archiv/ptahivnictvo/64/24.pdf>

2. Склад повітря та продуктивність бройлерів.
<http://www.zzr.ru/sites/default/files/zzrs-2017-03-006.pdf>

3. Основні чинники, що впливають на продуктивність птиці.
<http://ukrengineer.com/ptitsa.pdf>

4. Китайські "готові" рішення. <https://ua.aliexpress.com/item/0-500ppm/32849614879.html>

5. Детектор газу https://ua.aliexpress.com/store/product/Free-ship-high-quality-CO2-sensor-module-485-modbus-CO2-Transmitter-Carbon-dioxide-detector-gas-sensor/1861317_32756015396.html?spm=a2g0v.10010108.1000023.5.1126278c9fz8p
X

6. Детектор RS485-MODBUS <https://ua.aliexpress.com/item/NH3-RS485-MODBUS/32849087275.html>

7. Датчик аміаку TGS 2444. <https://cdn.sos.sk/productdata/ab/f4/d1d4408f/tgs-2444.pdf>

8. Датчик вуглекислого газу TGS 4161 <https://eif-wiki.feit.uts.edu.au/media/technical:sensors:internal:tgs4161.pdf>

БЛОК МОДЕЛЮВАННЯ ПАРАМЕТРІВ СТАНУ ВОЛОГОГО ПОВІТРЯ У СЕРЕДОВИЩІ МАТЕМАТИЧНОГО ПАКЕТУ MATLAB

Г.М. Худолей¹, Н.О. Медведкова¹, О. Єврах²

¹Шосткинський інститут Сумського державного університету, Шостка, Україна

²Сумський державний університет, Суми, Україна

hudoley1951@gmail.com

Важливе місце при дослідженні та проектуванні технологічних процесів, таких як сушіння, конденсація, вентиляція, опалення, тощо займають теплотехнічні розрахунки, пов'язані з визначенням параметрів стану вологого повітря. Важливою особливістю цих розрахунків є те, що стан вологого повітря характеризується безліччю параметрів (відносна вологість, вміст вологи, температура, ентальпія та ін.), які є взаємопов'язаними і взаємозалежними, тобто зміна одного з параметрів призводить до зміни всіх інших.

Спочатку, в історичному плані, для виконання термодинамічних розрахунків стану вологого повітря використовувалася Id-діаграма, запропонована професором М.К. Рамзінім ще в 1918 році [1]. Незважаючи на наявні недоліки, серед яких відносно невисока точність ручного визначення чисельних значень параметрів з діаграми (через неминучі помилки при виконанні інтерполяційних операцій), а також жорстка прив'язка діаграми до одного усередненого барометричного тиску 745 мм.рт.ст., вона і в даний час користується великою популярністю серед теплотехніків.

З появою та розвитком обчислювальної техніки з'явилася можливість реалізувати зазначені вище термодинамічні розрахунки в автоматичному режимі, спираючись на співвідношення закладені в основу розробки Id-діаграми. Зрештою до тепер створено значну кількість спеціалізованих програм і навіть on-line калькуляторів (наприклад [2]), кожний з яких має певні переваги і недоліки.

Разом з тим існує безліч задач, для вирішення яких доцільно використовувати методи імітаційного моделювання, тобто такі, що дозволяють будувати математичні моделі, що описують процеси так, як вони проходили б насправді, реалізовані в різних програмних оболонках, зокрема в середовищі математичного пакету MatLab (додаток Simulink) [5]. Однак спеціалізованої функції чи блоку розрахунку термодинамічних параметрів стану вологого повітря в великій бібліотеці математичного пакета MatLab немає, що може створювати певні труднощі при спробах моделювання технологічних процесів, в яких активно використовуються повітряні потоки. Подібного роду задача виникла у авторів у ході розробки імітаційної моделі процесу термічного сушіння вологого твердого матеріалу в конвективних потоках повітря, що сушить, розгляду і рішенню якої присвячена ця робота.

Завдання полягає у розробці на базі літературних джерел алгоритму розрахунку та спираючись на нього створити імітаційну модель, що дозволила б визначати основні параметри властивостей стану вологого ненасиченого повітря та мала б вигляд автономного блоку, що функціонує у складі математичного пакету MatLab та його застосунку Simulink, і має як самостійне значення, так і можливість використання у складі інших імітаційних моделей вищого рівня.

Як вхідні дані для розрахунку повинні бути використані такі змінні:

- ✓ температура волого повітря T_p , °C;
- ✓ відносна вологість повітря φ , %;
- ✓ барометричний тиск $P_{атм}$, Па.

На першому етапі розв'язання задачі необхідно знайти параметри стану вологого повітря при заданих вхідних даних.

Відомо [3], що ентальпія вологого повітря при температурі $T_{\text{п}}$ визначається з виразу

$$I = T_{\text{п}} + (2501 - 1.93 * T_{\text{п}}) * d, \text{ кДж/кг}, \quad (1)$$

де d – вологовміст вологого повітря при температурі $T_{\text{п}}$, кг/кг с.п.

Вологовміст вологого повітря в свою чергу визначається [3] як

$$d = 0.6221 \frac{\left(\frac{\varphi}{100}\right) * P_{\text{н}}}{P_{\text{атм}} - \left(\frac{\varphi}{100}\right) * P_{\text{н}}}, \text{ кг/кг с.п.}, \quad (2)$$

де $P_{\text{н}}$ – парціальний тиск насиченої водяної пари при температурі вологого повітря $T_{\text{п}}$, який можна визначити за емпіричною формулою [4]

$$P_{\text{н}} = \exp\left(\frac{16.57 * T_{\text{п}} - 115.72}{233.77 + 0.977 * T_{\text{п}}}\right) * 10^3, \text{ Па}, \quad (3)$$

Дуже часто при розрахунках взаємодії між поверхнею води та потоком повітря потрібно знати параметри вологого повітря у стані насичення за температури «мокрого термометра» $T_{\text{мт}}$ і відносної вологості 100%. Температуру «мокрого термометра», яку вологе повітря набуває в стані насичення [3], називають також температурою адиабатного насичення повітря. Процес переходу пароповітряної суміші в цей стан при випарюванні води відбувається адиабатно (тобто без теплообміну з навколишнім середовищем) при незмінній ентальпії. Використовуючи цю обставину, в [3] був отриманий функціональний зв'язок між температурою вологого повітря $T_{\text{п}}$, температурою «мокрого термометра» $T_{\text{мт}}$ і вологовмістом вологого повітря d у вигляді

$$T_{\text{мт}} = T_{\text{п}} - \frac{r_{\text{мт}} * (d_{\text{мт}} - d)}{c_{\text{р_пов}} + c_{\text{р_пар}} * d}, \text{ }^{\circ}\text{C} \quad (4)$$

де $r_{\text{мт}}$ – питома теплота пароутворення при температурі «мокрого термометра», кДж/(кг*°C), яка пов'язана з температурою «мокрого термометра» емпіричним виразом [3]

$$r_{\text{мт}} = 2501 - 2.369 * T_{\text{мт}}, \text{ кДж/(кг*}^{\circ}\text{C)}; \quad (5)$$

$d_{\text{мт}}$ – вологовміст вологого повітря при температурі «мокрого термометра», кг/кг с.п.; $c_{\text{р_пов}}$ і $c_{\text{р_пар}}$ – питомі теплоємності при постійному тиску сухого повітря та пари відповідно, прийняті постійними величинами: $c_{\text{р_пов}} = 1,006 \frac{\text{кДж}}{\text{кг*}^{\circ}\text{C}}$ і $c_{\text{р_пар}} = 1,96 \frac{\text{кДж}}{\text{кг*}^{\circ}\text{C}}$.

Для визначення вологовмісту повітря в точці насичення при температурі «мокрого термометра» $T_{\text{мт}}$ скористаємось рівнянням (2) з урахуванням того, що в цій точці відносна вологість $\varphi=100\%$

$$d_{\text{мт}} = 0.6221 \frac{P_{\text{мт}}}{P_{\text{атм}} - P_{\text{мт}}}, \text{ кг/кг с.п.}; \quad (6)$$

$P_{\text{мт}}$ – парціальний тиск водяної пари при температурі «мокрого термометра» $T_{\text{мт}}$, для визначення якого можна використовувати емпіричне рівняння (3)

$$P_{\text{мт}} = \exp\left(\frac{16.57 * T_{\text{мт}} - 115.72}{233.77 + 0.977 * T_{\text{мт}}}\right) * 10^3, \text{ Па}, \quad (7)$$

Як залежні змінні системи рівнянь (1) – (7), що підлягають визначенню виступають: ентальпія I ; вологовміст вологого та насиченого повітря d і d_{MT} відповідно; парціальний тиск пари у вологому та насиченому повітрі P_H та P_{MT} відповідно; температура насичення або «морого термометра» T_{MT} та прихована теплота пароутворення r_{MT} при температурі «морого термометра». Усього сім змінних. Для їх визначення отримано сім співвідношень (1) – (7). Умова замикання виконується, отже система (1) - (7) має єдине рішення.

На підставі розглянутого вище алгоритму в середовищі математичного пакета MatLab (додаток Simulink) [5] авторами була розроблена імітаційна модель розрахунку параметрів стану вологого повітря, структурна схема якої представлена на рис. 1.

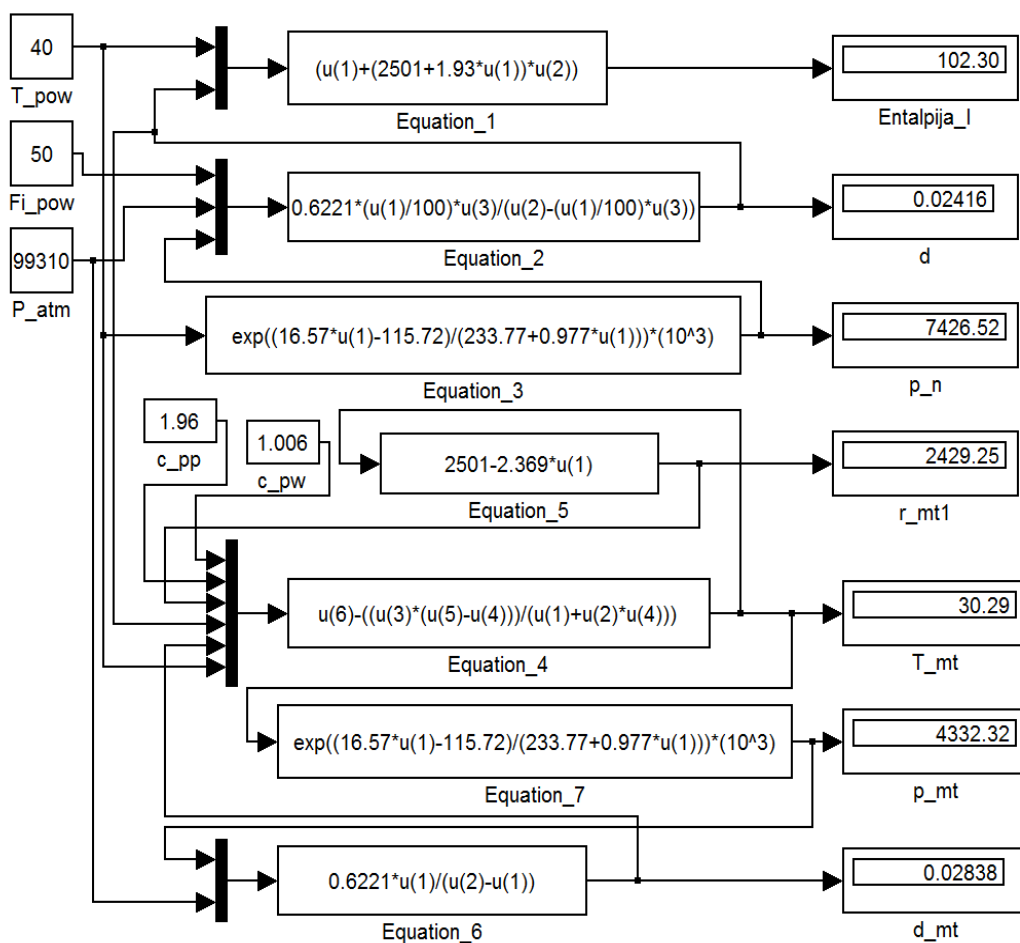


Рис. 1 - Структурна схема імітаційної моделі розрахунку параметрів вологого повітря

На цій структурній схемі вхідні блоки T_{pow} , Fi_{pow} та P_{atm} призначені для завдання вихідних даних: температура та відносна вологість вологого повітря, а також барометричний тиск відповідно. Результати розрахунків фіксуються приладами, що показують: $Entalpija_I$ – значення ентальпії вологого повітря; T_{mt} - температура «морого термометра»; r_{mt1} - прихована теплота пароутворення при температурі «морого термометра»; d , d_{mt} - вологовміст вологого та насиченого повітря; p_n , p_{mt} - парціальний тиск водяної пари вологого

та насиченого повітря.

Перевірка працездатності імітаційної моделі виконана шляхом порівняння обчислених параметрів стану вологого повітря на створеній моделі з параметрами, визначеними «вручну» з використанням Id-діаграми Рамзіна. Результати перевірки представлені в таблиці 1. Перевірка виконувалася при барометричному тиску $P_{atm} = 99310$ Па, який відповідає тиску, для якого була створена Id-діаграма.

Таблиця 1 Результати перевірки працездатності імітаційної моделі

Параметри		Дослід №1		Дослід №2		Дослід №3		Сер. похибка, %
		з діаграми	по моделі	з діаграми	по моделі	з діаграми	по моделі	
Вих.дані	φ , %	40		50		50		-
	T_p , °C	30		30		40		-
	P_{atm} , Па	99310		99310		99310		-
Результати	d , кг/кг с.п.	10,53	10,87	13,3	13,64	23,2	24,16	3,2
	d_{MT} , кг/кг с.п.	14,53	15,05	16,6	17,03	27,3	28,38	3,3
	T_{MT} , °C	20	20,01	21	21,97	30,05	30,29	1,6
	I , кДж/кг	58	57,8	64	64,91	101	102,3	0,97

Висновки.

В результаті виконаних досліджень була отримана імітаційна модель, розроблена в середовищі математичного пакету MatLab (додаток Simulink), яка призначена для визначення теплофізичних властивостей вологого повітря, а також має необхідну інженерну точність та зручність для використання як розрахункового блоку при проектуванні та моделюванні широкого кола технологічних процесів.

Список літературних джерел

1. Буляндра О.Ф. Збірник задач з технічної термодинаміки. Навч. посіб. – К.: НУХТ, 2015.
2. https://relsib.com/onlajn_kalkulyator_otnositelnoj_vlashnosti_vozduha.
3. Константинов С.М. Технічна термодинаміка: навч. посібник / С. М. Константинов. - К.: Політехніка, 2001.
4. https://ozlib.com/858598/tehnika/parametry_vlazhnogo_vozduha.
5. <https://profbook.com.ua/matlab-ua.html>.

СЕКЦІЯ 6
Хімія та фармацевтика

SECTION 6
Chemistry and pharmaceuticals

ВЛАСТИВОСТІ ГІДРОГЕЛЕВИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ БАКТЕРІАЛЬНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ

Д.В. Стаднік, О.В. Іщенко, І.О. Ляшок

Київський національний університет технологій та дизайну, Київ, Україна
e.ishchenko5@gmail.com

Полімери, які використовуються як біоматеріали в медичних цілях, можна розділити на дві широкі категорії: природні та синтетичні. Використання речовин природного походження у медицині є актуальним, що пояснюється їх низькою енергетичною цінністю, дешевизною промислового процесу отримання, сумісністю з організмом людини та придатністю до хімічної модифікації [1-3].

Бактеріальна целюлоза – матеріал, який синтезується мікроорганізмами. Продуцентом використовується симбіотична культура *Medusomyces gisevii*, та складається з дріжджів і різних видів оцтовокислих бактерій [3]. Продуктами життєдіяльності симбіозу є культурна рідина, більш відома як чайний квас (комбуча) та позаклітинний полімер β -1,4-глюкан, який утворюється у вигляді плівки на поверхні рідини.

Рослинна та бактеріальна целюлози хімічно однакові за молекулярною формулою $(C_6H_{12}O_6)_n$, але їх фізичні особливості різні. Бактеріальна целюлоза (БЦ) володіє унікальними властивостями: особлива наноструктура, високий показник водопоглинання, високий ступінь полімеризації, висока механічна міцність та кристалічність [4]. БЦ та її похідні мають великий потенціал і забезпечують перспективне майбутнє в різних галузях, особливо в медицині, як штучна шкіра, для виготовлення перев'язувальних матеріалів, штучних кровоносних судин [5]. Така плівка бактеріальної целюлози застосовується в медицині як високоефективний перев'язувальний матеріал та для одержання трансдермальних терапевтичних систем завдяки високій еластичності, міцності та низькій адгезії до ранової поверхні. На синтез бактеріальної целюлози впливає значення активного субстрату та його склад.

Матеріали на основі БЦ є високочисті, біосумісні та універсальні тому активно використовуються в сучасній регенеративній та діагностичній медицині. Також їх можна поєднувати з біополімерами та нанодобавками, що надає нові структурні матриці та особисті властивості. БЦ широко використовується в якості засобів для відновлення шкіри при опіках, ранах та виразках. Мембрани з БЦ прискорюють процес епітелізації та запобігають зараженню ран [4].

Біосинтез бактеріальної целюлози – складний та дорогий процес. Це пов'язано з обмеженим виходом бактеріальної целюлози та використанням дорогих поживних середовищ із харчової сировини, які збільшують вартість кінцевого продукту. Заміна харчової сировини на нехарчову, масову, відновлювану в промислових масштабах сировину дозволить значно знизити собівартість бактеріальної целюлози. У світовій науці запропоновано різні варіанти вирішення цієї проблеми. Новим напрямом у цій галузі є отримання поживних середовищ з недеревної відновлюваної сировини, що містить целюлозу. Проте дослідження носять пошуковий характер, немає готових методів та технологій з біосинтезу бактеріальної целюлози, спрямованих на зниження собівартості кінцевого продукту за рахунок здешевлення живильного середовища [6].

Для створення технології необхідно проводити дослідження процесу біосинтезу бактеріальної целюлози на ферментативних гідролізатах. Дослідження

спрямовані на розробку технології отримання бактеріальної целюлози, яка у майбутньому може бути впроваджена у виробництво [7].

Для прискорення процесу отримання БЦ використовують перемішування, але такий підхід не збільшив потужностей виробництва. Отримані, таким способом, матеріали змінюють свої властивості та структуру від швидкості обертання, перемішування, часу культивування. Завдяки своїм властивостям БЦ також використовується для фільтрації, адсорбції важких металів та нафти.

Також БЦ використовують, як носій вуглеводних нанотрубок, графенів, що призводить до одержання матеріалів з підвищеними сорбційними властивостями.

Крім того, біокомпозити з БЦ мають потенціал для регулювання адгезії клітин, що є важливою характеристикою для каркасів і трансплантатів; ультратонкі плівки БЦ також можуть бути використані в розробці діагностичних сенсорів завдяки їх здатності іммобілізувати декілька антигенів. Таким чином, зростаючий інтерес до матеріалів, отриманих на основі БЦ, свідчить про те, що вони є перспективними для підвищення якості та функціональності сучасного покоління біомедичних матеріалів [8].

Мета роботи – дослідження властивостей гідрогелевих плівок на основі бактеріальної целюлози.

В роботі було отримано бактеріальну целюлозу з додавання до активного субстрату крохмалю та желатину. Досліджено сорбційні властивості плівок та встановлено вплив складу активного субстрату.

Після мікробіологічного синтезу бактеріальну целюлозу відокремлювали від живильного середовища та проводили обробку – протягом доби плівку витримували у 0,5 % розчині NaOH, промивали в дистильованій воді до нейтральної реакції, та обробляли протягом доби 0,5 % розчином CH_3COOH . Це проводили з метою очищення від домішок та відбілювання фарбувальних компонентів живильного середовища, промивали дистильованою водою та сушили при кімнатній температурі в розправленому стані [2].

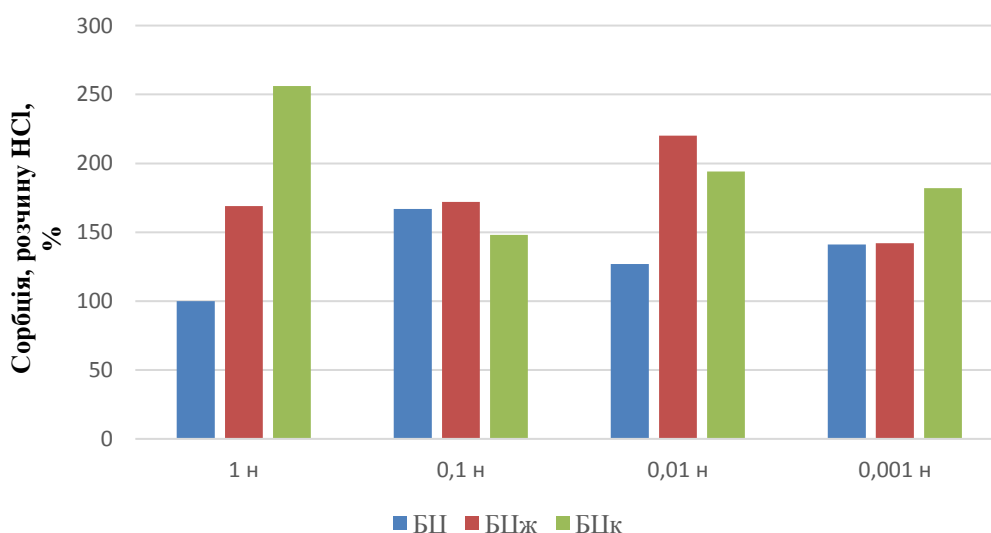


Рис. 1 Показники граничних ступенів набрякання бактеріальних целюлоз в залежності від концентрації соляної кислоти

Досліджували вплив рН середовища (0,001н; 0,01н; 0,1н; 1н HCl) та спиртового розчину з концентраціями (10, 20,30, 40 %) на граничний ступінь набухання плівок БЦ, БЦ на основі крохмалю (БЦк) і желатину (БЦж).

На рис.1 наведено гістограма показників граничних ступенів набрякання бактеріальних целюлоз в залежності від концентрації соляної кислоти.

Встановлено, що додавання до активного субстрату крохмалю та желатину сприяє підвищенню сорбційної здатності гідрогелевих плівок в 1,7-2,5 рази. Максимальне значення спостерігається для БЦк при 1н HCl та становить 250%, а для БЦж – 220% при 0,01н HCl.

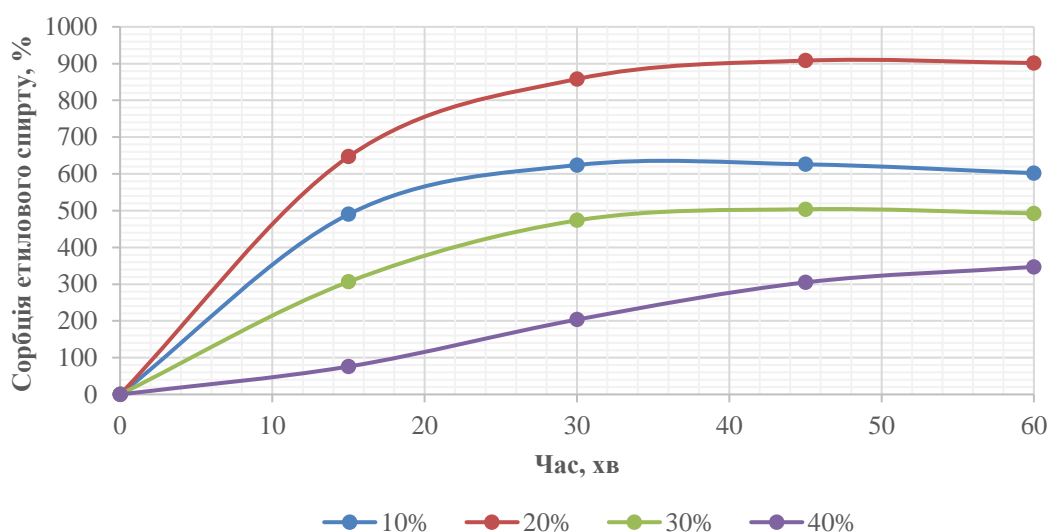


Рис. 2 Кінетика сорбції бактеріальною целюлозою на основі желатину етилового спирту з різними концентраціями

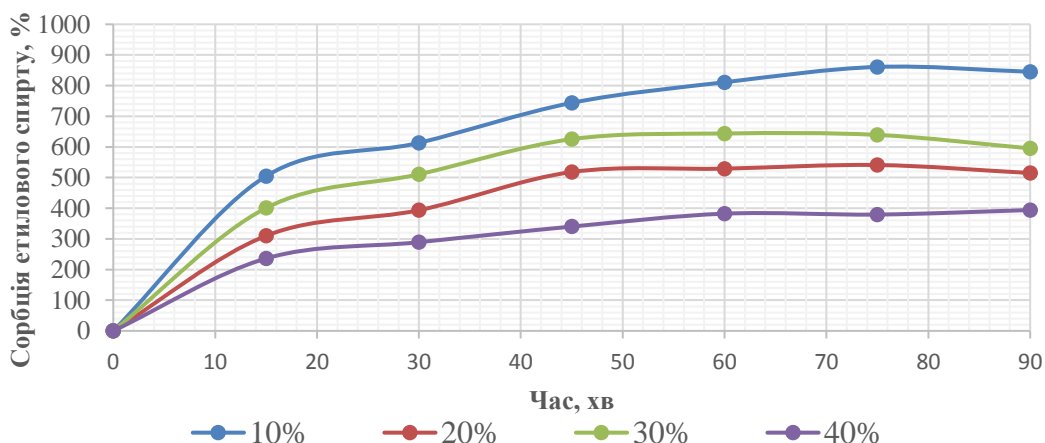


Рис. 3 Кінетика сорбції бактеріальною целюлозою на основі крохмалю етилового спирту з різними концентраціями

Як видно з рис. 2, максимальне значення спостерігається для БЦж при набуханні у 20% розчині етилового спирту та становить 900%, а мінімальне в 40% розчині – 350%.

Для оцінки впливу живильного середовища на характеристики плівкових матеріалів проводили дослідження сорбційних властивостей для зразків БЦк (рис.3).

Встановлено, що збільшення концентрації етилового спирту призводить до зменшення сорбційної здатності у 2,2 рази. Максимальний показник сорбції БЦк у 10% розчині етилового спирту становить 850%, а мінімальний в 40% розчині – 390%.

Отже в роботі отримано плівки у активному субстраті з додаванням крохмалю та желатину, які відрізняються сорбційною здатністю в залежності від рН середовища та концентрацій спиртових розчинів. Встановлено, що зміна умов мікробіологічного синтезу бактеріальної целюлози сприяє підвищенню сорбційної здатності гідрогелевих плівок. Тому отримані результати свідчать, що плівкові матеріали перспективні для застосування в якості носіїв активних фармацевтичних інгредієнтів.

Список літературних джерел.

1. WANG, Jing; TAVAKOLI, Javad; TANG, Youhong. Bacterial cellulose production, properties and applications with different culture methods—A review. *Carbohydrate polymers*, 2019, 219: 63-76.

2. KO, Sung Won, et al. Development of bioactive cellulose nanocrystals derived from dominant cellulose polymorphs I and II from *Capsosiphon Fulvescens* for biomedical applications. *International journal of biological macromolecules*, 2018, 110: 531-539.

3. TROVATTI, Eliane, et al. Sustainable nanocomposite films based on bacterial cellulose and pullulan. *Cellulose*, 2012, 19.3: 729-737.

4. GÜZEL, Melih; AKPINAR, Özlem. Production and characterization of bacterial cellulose from citrus peels. *Waste and Biomass Valorization*, 2019, 10.8: 2165-2175.

5. Picheth, G. F., Pirich, C. L., Sierakowski, M. R., Woehl, M. A., Sakakibara, C. N., de Souza, C. F., de Freitas, R. A. (2017). Bacterial cellulose in biomedical applications: A review. *International journal of biological macromolecules*, 104, 97-106.

6. M. Ul-Islam, M.W. Ullah, S. Khan, N. Shah, J.K. Park, Strategies for cost-effective and enhanced production of bacterial cellulose, *International journal of biological macromolecules*. 93 (2016) 789–804.

7. M. Ul-Islam, S.Khan, M.W. Ullah, J.K.Park, Comparative study of plant and bacterial cellulose pellicles regenerated from dissolved states, *International journal of biological macromolecules*. 137 (2019) 247–252.

8. Abeer, M.-M., Mohd, A.-M., & Martin, C.-A. (2014). Review of bacterial cellulose-based drug delivery systems: Their biochemistry, current approaches and future prospects. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 66(8), 1047–1061.

АКТУАЛЬНІСТЬ ТЕМИ ФОРМУВАННЯ ЄДИНИХ ПРИНЦИПІВ ТА ПІДХОДІВ ДО ТРАНСФЕРУ ТЕХНОЛОГІЙ СИНТЕЗУ АФІ ВІД ЕТАПУ ЛАБОРАТОРНОЇ РОЗРОБКИ ДО ВПРОВАДЖЕННЯ НА ВИРОБНИЧУ ДІЛЬНИЦЮ

О.М. Тарасенко^{1,2}, А.В. Мигаль¹, В.В. Рудюк¹, О.С. Кухтенко²

¹ Акціонерне товариство «Фармак», Шостка, Київ, Україна

² Національний фармацевтичний університет, Харків, Україна

o.tarasenko@farmak.ua

Ключовими вимогами до готових лікарських засобів (ГЛЗ) та його компонентів відповідно до вимог Міжнародної ради з гармонізації технічних вимог до лікарських засобів для застосування людиною (ICH) є якість, безпека та ефективність, які залежать від комплексу факторів. Основним та визначальним з перелічених вимог є якість його компонентів, і в першу чергу – активних фармацевтичних інгредієнтів (АФІ). На відміну від виробництва ГЛЗ, виробництво АФІ основною мірою являє собою хімічне виробництво.

У зв'язку зі зміною світових тенденцій основне хімічне виробництво на початку ХХІ ст. масово було винесене на території країн, що розвиваються. Це призвело до часткового перерозподілу ринку виробництва АФІ. Наразі основними постачальниками АФІ, а в ряді випадків і монополістами у випуску окремих субстанцій, є Індія та Китай [8].

В умовах воєнного стану Україна відчула логістичні труднощі із забезпеченням АФІ, тому налагодження їх власного виробництва є актуальною задачею. На сьогоднішній день в Україні промисловий випуск АФІ зберігся тільки на незначній кількості підприємств. До найбільших можна віднести АТ «Фармак», ТзДВ «ІнтерХім», ТОВ «ФАРМХІМ» тощо. Дані виробничі дільниці спеціалізуються на синтезі субстанцій як оригінальних молекул, так і вже відомих молекул, патентний захист яких закінчився.

Фармацевтична промисловість України в загальному орієнтована на виробництво генеричних ГЛЗ. З точки зору практичного досвіду вітчизняні виробники уже сформували єдині принципи та підходи до розробки нових продуктів відповідно до вимог міжнародних та регіональних регуляторних органів [4-7]. Однак, процес розробки та впровадження нових продуктів АФІ, зважаючи на можливі відмінності у природі вихідних речовинах, процесах, поводженні з відходами тощо, є більш складним. На сьогодні ІСН введено в дію настанову [9], що надає рекомендації та підходи до розробки та виробництва АФІ. ВООЗ у [7] надає рекомендації до трансферу технологій, однак впровадження технологій АФІ у промислове виробництво там згадується лише поверхнево, без зазначення чітких вимог до регламентації процесу. Тому формування єдиних підходів для перенесення схеми отримання субстанції від лабораторних умов синтезу в промислові масштаби є актуальним питанням української фармацевтичної науки та національної фармацевтичної галузі в цілому.

На сьогодні існує єдина Настанова щодо вимог до виробництва АФІ [3]. Як і інші, цей документ є дуже загальним і не містить конкретних заходів щодо забезпечення якості субстанцій з урахуванням способу їх синтезу, безпечного виробництва та можливого впливу на працівників, екологію тощо. Для підприємств, що планують розвивати виробництво АФІ, мають бути проведені наукові дослідження, що дозволять оптимізувати процес виробництва з метою забезпечення якості субстанцій та, як наслідок – готових лікарських форм.

Важливість таких досліджень є вельми актуальним, оскільки саме якість АФІ є ключовим фактором ризику якості у подальшому виробництві лікарських засобів.

Виробництво АФІ, включаючи АФІ, що призначені для експорту, має здійснюватися відповідно до вимог належної виробничої практики (GMP) для суб'єкта господарювання, що виробляє експортовані діючі речовини, або щонайменше норм, еквівалентних стандартам Європейського Союзу [1, 3]. Однак, в залежності від походження субстанції типи виробництва відрізняються рядом вимог до їхнього шляху отримання та етапу, з якого відбувається посилення вимог GMP (Рис.1). Підвищення вимог GMP при виробництві АФІ збільшуються по мірі просування процесу від початкових стадій виробництва до завершальних стадій, очищення та пакування [3]. Слід зазначити, що на процеси одержання вихідної сировини для виробництва АФІ правила GMP не застосовуються.

Тип виробництва	Застосування частини 2 цієї настанови на стадіях (виділено сірим кольором) виробництва даного типу				
	Виробництво вихідної сировини для АФІ	Введення в процес вихідної сировини для виробництва АФІ	Виробництво проміжної продукції	Виділення та очищення	Обробка фізичними методами та пакування
Хімічне виробництво					
АФІ, що одержують із сировини тваринного походження	Збирання органів, біологічної рідини або тканини	Різання, перемішування і/або первинна обробка	Введення в процес вихідної сировини для виробництва АФІ	Виділення та очищення	Обробка фізичними методами та пакування
АФІ, екстраговані із рослинної сировини	Збирання рослин	Різання та первинна екстракція (екстракції)	Введення в процес вихідної сировини для виробництва АФІ	Виділення та очищення	Обробка фізичними методами та пакування
Рослинні екстракти, що використовують як АФІ	Збирання рослин	Різання та первинна екстракція		Подальша екстракція	Обробка фізичними методами та пакування
АФІ, що складаються з потовчених або здрібнених у порошок рослин	Збирання рослин і/або їх вирощування та збирання врожаю	Різання або здрібнення			Обробка фізичними методами та пакування
Біотехнологія: ферментація/культивування клітин	Створення головного та робочого банку клітин	Утримання робочого банку клітин	Культивування клітин і/або ферментація	Виділення та очищення	Обробка фізичними методами та пакування
«Класична» ферментація для виготовлення АФІ	Створення банку клітин	Утримання банку клітин	Введення клітин у ферментацію	Виділення та очищення	Обробка фізичними методами та пакування

Підвищення вимог GMP

Рис. 1 Застосування вимог GMP до виробництва АФІ, на підставі Настанови СТ-Н МОЗУ 42-4.0:2020 Лікарські засоби. Належна виробнича практика [3]

Відповідно до загальнонормативних вимог [5, 6] для АФІ, як і для ГЛЗ, виділяють наступні основні етапи життєвого циклу:

1. Фармацевтична розробка:

- Теоретичний етап (направлений на збір доступної наукової інформації, наявність/відсутність патентного захисту схем синтезу тощо).
- Лабораторний етап (апробація та відпрацювання технології виробництва, дослідження простору проектних рішень технології, визначення стабільності продукту та можливих продуктів деградації).

2. Масштабування процесу та перенос (трансфер) технології (накладення лабораторної методики одержання продукту на промислове обладнання із врахуванням його параметрів та особливостей використання; трансфер технологій у промислове виробництво в рамках напрацювання дослідно-промислових серій зі збільшеними об'ємами завантаження вихідних компонентів та виходу продукту, документальний супровід процесу відповідно до вимог GMP).

3. Промислове виробництво:

– Впровадження у активне виробництво (напрацювання комерційних промислових серій після проведення реєстрації продукту);
– Комерційний випуск;

4. Припинення виробництва (у випадку виведення продукту з ринку).

Однією із важливих ланок в ході життєвого циклу фармацевтичного продукту є впровадження технології з лабораторних умов в промислове виробництво. Цей процес в регуляторних нормах зазначається як трансфер технології. Метою діяльності з переносу (трансферу) технології є передача знань щодо продукції та процесу від розробки до виробництва, а також всередині однієї виробничої ділянки або між різними ділянками для впровадження продукції у виробництво. Такі знання формують основу для виробничого процесу, стратегії контролю, підходу до валідації процесу, а також поточного постійного поліпшення [5, 6].

Загальнорегуляторні [9] Настанови регламентують, що для успішної передачі слід дотримуватися наступних загальних принципів і вимог:

- план проекту повинен охоплювати аспекти якості проекту та ґрунтуватися на принципах управління ризиками якості;
- можливості підрозділу, що передає (sending unit, SU) і підрозділу, що приймає технологію (receiving unit, RU) повинні бути схожими, але необов'язково ідентичні, а засоби та обладнання повинні працювати за подібними принципами роботи;
- за потреби слід провести всебічний аналіз технічних розбіжностей між SU та RU, включаючи оцінку технічного ризику та потенційних нормативних прогалин;
- належним чином навчений персонал повинен бути компетентним або повинен пройти навчання в RU.

Передачу технології можна вважати успішною, якщо є задокументовані докази того, що RU може регулярно відтворювати переданий продукт, процес або метод відповідно до попередньо визначеного набору специфікацій, узгодженого з SU.

У випадку, якщо RU виявляє певні проблеми з процесом під час передачі, RU має повідомити про них SU, щоб забезпечити постійне управління знаннями [9].

На сьогоднішній день спільними зусиллями науковців Національного фармацевтичного університету та АТ «Фармак» розпочата робота зі систематизації практичних та наукових знань до промислового синтезу АФІ [8, 10-12]. Однак, зважаючи на різноплановість технологій одержання АФІ, які можуть варіюватись в залежності від принципової схеми синтезу та використовуваних вихідних матеріалів ця тема не є вичерпаною та потребує значних досліджень.

Заплановані нами майбутні дослідження направлені на те, щоб запропонувати стандартизовані методи масштабування та трансферу технологій з лабораторії у промислове виробництво відповідно до міжнародних та регіональних регуляторних вимог [3] на прикладі двох АФІ, різних за своєю хімічною

структурою та підходами до шляху отримання. Визначити та науково обґрунтувати єдиний алгоритм дій щодо підходів з підбору обладнання, приміщень, поводження з відходами виробництва тощо.

За результатами проведеної роботи значне практичне значення для вітчизняної фармацевтичної промисловості матиме підтвердження застосування запропонованих стандартизованих підходів до масштабування у виробничих умовах.

Список літературних джерел

1. Закон України від 28 липня 2022 року № 2469-IX «Про лікарські засоби»
2. Закон України від 04 квітня 1996 року № 123/96-ВР «Про лікарські засоби» зі змінами.
3. Настанова СТ-Н МОЗУ 42-4.0:2020 Лікарські засоби. Належна виробнича практика. (The Rules Governing Medicinal Products in the European Union. Volume 4. EU Guidelines to Good Manufacturing Practice Medicinal Products for Human and Veterinary Use, MOD).
4. WHO TRS Technical Report series #986, 2014, annex 6. WHO Guidelines on submission of documentation for a multisource (generic) finished pharmaceutical product: quality part.
5. Настанова СТ-Н МОЗУ 42-4.3:2011 Лікарські засоби. Фармацевтична система якості (ICH Q10).
6. Настанова СТ-Н МОЗУ 42-3.0:2011 Лікарські засоби. Фармацевтична розробка (ICH Q8)
7. WHO TRS Technical Report series #961, 2011, annex 7. WHO guidelines on transfer of technology in pharmaceutical manufacturing. Режим доступу: http://whqlibdoc.who.int/trs/WHO_TRS_961_eng.pdf
8. Стандартизація промислового синтезу активних фармацевтичних інгредієнтів на прикладі амізону та дибамку [Текст] : автореф. дис. ... канд. фармацевт. наук : 15.00.03 / Кушнірук Василь Миколайович ; Нац. фармацевт. ун-т. - Харків, 2017. - 24 с.
9. ICH Q11 Development and manufacture of drug substances (chemical entities and biotechnological/biological entities) - Scientific guideline, режим доступу: <https://www.ema.europa.eu/en/ich-q11-development-manufacture-drug-substances-chemical-entities-biotechnological-biological>
10. Кушнірук В. М., Георгіянц В. А., Гарна Н. В. Опрацювання лабораторної технології одержання субстанції амізону для використання в промислових умовах. Фармацевтичний часопис. 2013. № 4. С. 12–15.
11. Концепция Quality by design в производстве активных фармацевтических ингредиентов. 1. Анализ факторов, влияющих на качество при планировании производства (синтеза) субстанции амизона / В. А. Георгиянц, В. Н. Кушнирук, Н. Ю. Бевз, П. А. Безуглый. Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. 2013. № 1/3 (110). С. 81–84.
12. Кушнірук В. М., Георгіянц В. А., Гарна Н. В. Масштабування технології одержання субстанції N,N-добензиламідів малонової кислоти – потенційного антиконвульсанта – у промислових умовах. ScienceRise. Pharmaceutical science. 2016. № 4 (3). С. 30–35.

AZOTAN(V) AMONU W FORMULACJACH STAŁYCH PALIW RAKIETOWYCH

Kinga Łysień, Agnieszka Stolarczyk

Silesian University of Technology, Gliwice, Poland

kinga.lysien@polsl.pl

1. Wprowadzenie

Stałe paliwa raketowe charakteryzują się produkcją dużych ilości gazów i energii, co spowodowane jest wysoką gęstością materiału [1]. Do pożądanych cech stałych paliw raketowych zalicza się: wysoki impuls właściwy, wysoka gęstość, łatwość i niskie koszty produkcji, odporność na procesy starzeniowe materiału oraz przewidywalny i powtarzalny proces spalania [2]. Podstawowym kryterium podziału stałych paliw raketowych jest występowanie różnic w składzie chemicznym w zależności od punktu w przestrzeni, w związku z czym wyróżnia się paliwa homo i heterogeniczne. Do paliw homogenicznych zalicza się paliwa jedno, dwu oraz trójfazowe. Paliwa takie charakteryzują się brakiem występowania odrębnych faz, co spowodowane jest zmieszaniem wszystkich składników. W obrębie paliw heterogenicznych występują paliwa kompozytowe [2-3].

Kompozytowe (heterogeniczne) paliwa raketowe to mieszanina krystalicznych cząsteczek utleniacza, związanych w polimerowej matrycy pełniącej zarówno funkcję lepiszcza jak i substancji palnej.

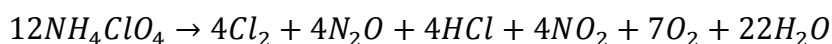
Głównym składnikiem kompozytowych paliw raketowych jest substancja utleniająca – stanowi zazwyczaj 60-80% całej formułacji paliwa raketowego. Podstawową funkcją utleniacza, jest dostarczanie odpowiednich ilości tlenu niezbędnego do właściwego spalania paliwa raketowego [4]. Utleniacze stosowane w formułacjach paliw raketowych powinny charakteryzować się odpowiednią, wysoką stabilnością chemiczną oraz termiczną jak i wysoką temperaturą topnienia, ponieważ reakcje sieciowania paliw raketowych przebiegają w wysokich temperaturach. Dodatkowo substancje utleniające powinny charakteryzować się niską entalpią tworzenia [4-5].

2. Obecnie stosowane substancje utleniające w formułacjach stałych paliw raketowych

2.1 Chloran(V) amonu (AP)

Jednym z najczęściej stosowanych utleniaczy w formułacjach stałych paliw raketowych jest chloran(V) amonu. Wśród jego zalet należy wymienić przede wszystkim produkcję dużych ilości tlenu z jednostkowej masy. Dodatkowo chloran(V) amonu jest kompatybilny z innymi składnikami paliw kompozytowych (przede wszystkim z obecnie stosowanymi polimerowymi lepiszczami). Dodatkowo zapewnia on wysoką wydajność (układ AP/HTPB zapewnia obecnie najwyższe osiągi wśród znanych stałych układów utleniacz/lepiszcze) [2,5].

Spalanie w silnikach paliw raketowych opartych o chloran(V) amonu prowadzi do emisji szkodliwych substancji gazowych (Równanie reakcji 1).



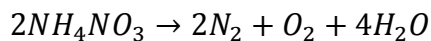
Równanie reakcji 1: Rozkład termiczny chloranu(V) amonu [6]

W związku z naciskiem kładzionym na zmniejszenie oddziaływania środowiskowego materiałów wysokoenergetycznych, obecnie wiele prac skupia się na

poszukiwaniach innego utleniacza, który mógłby zastąpić chloran (V) amonu w formulacjach stałych paliw rakietowych.

2.2 Azotan(V) amonu

Jedną z często wskazywanych alternatyw dla chloranu(V) amonu (AN) jest azotan(V) amonu. W przypadku spalania AN powstaje azot cząsteczkowy (Równanie reakcji 2).



Równanie reakcji 2: Rozkład termiczny azotanu(V) amonu

Tabela 4 Podstawowe właściwości azotanu(V) amonu [7]

Właściwość	Wartość
Masa cząsteczkowa	80,04 g/mol
Gęstość	1,1725 g/cm ³
Temperatura topnienia	169 °C
Temperatura rozkładu termicznego	180-300 °C
Entalpia tworzenia	61,8 ± 5 kcal/mol
Zawartość tlenu	60%
Bilans tlenowy	20%
Rozpuszczalność w wodzie (20 °C)	190 g/100 ml

Zaletą stosowania AN jest niski koszt produkcji i powszechna dostępność. Zastosowanie AN przyczynia się do uzyskiwania stabilnego procesu spalania, a powstające produkty gazowe są bezdymne. Wśród głównych wad AN należy wymienić wysoką higroskopijność, co przyczynia się do obniżenia wydajności paliwa, ale również skutkuje problematycznym przechowywaniem materiału. Istnieje kilka metod, które mają zmniejszać higroskopijność AN [8]:

- Powlekanie fizyczne (wykorzystujące zjawisko adsorpcji fizycznej) [9]
- Powlekanie chemiczne (w następstwie powlekania zachodzi reakcja chemiczna, w wyniku której powstaje warstwa ochronna) [9]
- Enkapsulacja (polega na zdyspergowaniu cząstek AN w roztworze materiału powlekającego) [9]

Tabela 5 Porównanie metod stabilizacji azotanu(V) amonu [8-9].

Metoda	Zalety	Wady
Powlekanie fizyczne	- łatwość metody - bezpieczna metoda - wzmacnia kompatybilność cząstek z innymi materiałami	- potrzebne duże ilości środka powlekającego - utrudniona kontrola procesu (uzyskanej grubości warstwy)
Powlekanie chemiczne	- małe ilości środka powlekającego - silne siły wiązania - powstająca hydrofobowa warstwa, zmniejsza higroskopijność	- surfaktant nie rozpuszczalny w wodzie
Enkapsulacja	- poprawa właściwości fizycznych powlekanych cząsteczek - ochrona przed wilgocią - cienka warstwa powlekająca	- różnice w polarności prowadzą do utrudnionego procesu powlekania - zastosowanie kruchego polimeru może prowadzić do pęknięcia w procesie suszenia

Dodatkowo, AN cechuje występowanie różnych odmian polimorficznych, co ogranicza jego zastosowanie i przyczynia się do pogorszenia właściwości [10]:

- Faza V: tetragonalna, poniżej -16 °C;
- Faza IV: rombową (-16)-32 °C;
- Faza III: rombową, 32-84 °C;
- Faza II: trygonalną, 84-125 °C;
- Faza I: regularną (sześcienną) 125-170 °C

Z kolei występowanie przemian fazowych w różnych temperaturach prowadzi do zmian objętości i struktury kryształów, co skutkuje utrudnieniem w magazynowaniu i stosowaniu AN [10]. Dodatkowo, przyczynia się to do uszkodzeń struktury paliwa raketowego zawierającego AN, w szczególności, jeśli materiał poddawany jest temperaturom odpowiadającym przejściom II i IV [10-11].

Istnieją różne metody, które mają na celu zwiększyć zakres temperatur, w których występuje przejście fazowe IV-III AN. Otrzymywany w ten sposób związek określany jest mianem stabilizowanego fazowo azotanu(V) amonu (z ang. *phase stabilized ammonium nitrate (V)* – PSAN). Do substancji przyczyniających się do stabilizacji fazowej AN zaliczamy m.in. [10]:

- organiczne i nieorganiczne sole potasu [12-13].
- kompleksy miedzi, cynku i niklu [14-15].

3. Podsumowanie

Pomimo występujących wad, azotan(V) amonu wciąż uznawany jest za alternatywę dla chloranu(V) amonu. Stosowany jest w formulacjach stałych paliw raketowych, w szczególności w przypadku paliw, które powinny charakteryzować się niską prędkością spalania.

Bibliografia:

1. Ramakrishna, P. A., P. J. Paul, and H. S. Mukunda. "Sandwich propellant combustion: Modeling and experimental comparison." *Proceedings of the Combustion Institute* 29.2 (2002): 2963-2973
2. Chaturvedi, Shalini, and Pragnesh N. Dave. "Solid propellants: AP/HTPB composite propellants." *Arabian Journal of Chemistry* 12.8 (2019): 2061-2068
3. King, M. "Model for steady-state combustion of unimodal composite solid propellants." *16th Aerospace Sciences Meeting*. 1978
4. Dey, Abhijit, et al. "Towards new directions in oxidizers/energetic fillers for composite propellants: an overview." *Central European Journal of Energetic Materials* 12.2 (2015)
5. Sutton, George P., and Oscar Biblarz. "Rocket Propulsion Elements JOHN WILEY & SONS." *Inc., New York* (2001)
6. Jacobs, Patrick William McCarthy, and H. M. Whitehead. "Decomposition and combustion of ammonium perchlorate." *Chemical Reviews* 69.4 (1969): 551-590
7. Jos, Jisna, and Suresh Mathew. "Ammonium nitrate as an eco-friendly oxidizer for composite solid propellants: promises and challenges." *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 42.6 (2017): 470-498
8. Silva, Gilson da, Simone Carvalho Rufino, and Koshun Iha. "Green propellants: oxidizers." *Journal of Aerospace Technology and Management* 5 (2013): 139-144.
9. D. Trache, T. M. Klapötke, L. Maiz, M. Abd-Elghany, L. T. De Luca; Recent advances in new oxidizers for solid rocket propulsion; *Green Chemistry*; 19; 2017
10. Gańczyk-Specjalska, Katarzyna, et al. "Performance and Sensitivity Properties of Solid Heterogeneous Rocket Propellant Based on a Binary System of Oxidizers (PSAN and AP)." *Processes* 9.12 (2021): 2201
11. Babrauskas, Vytenis, and David Leggett. "Thermal decomposition of ammonium nitrate." *Fire and Materials* 44.2 (2020): 250-268
12. Oommen, C., and S. Jain. "Phase modification of ammonium nitrate by potassium salts." *Journal of thermal analysis and calorimetry* 55.3 (1999): 903-918.
13. Xu, Z-X., X-Q. Fu, and Qian Wang. "Phase stability of ammonium nitrate with organic potassium salts." *Central European Journal of Energetic Materials* 13.3 (2016)
14. Sudhakar, AO Remya, and Suresh Mathew. "Thermal behaviour of CuO doped phase-stabilised ammonium nitrate." *Thermochimica acta* 451.1-2 (2006): 5-9
15. Mathew, Suresh, , K. Krishnan, and K. N. Ninan. "A DSC study on the effect of RDX and HMX on the thermal decomposition of phase stabilized ammonium nitrate." *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 23.3 (1998): 150-154.

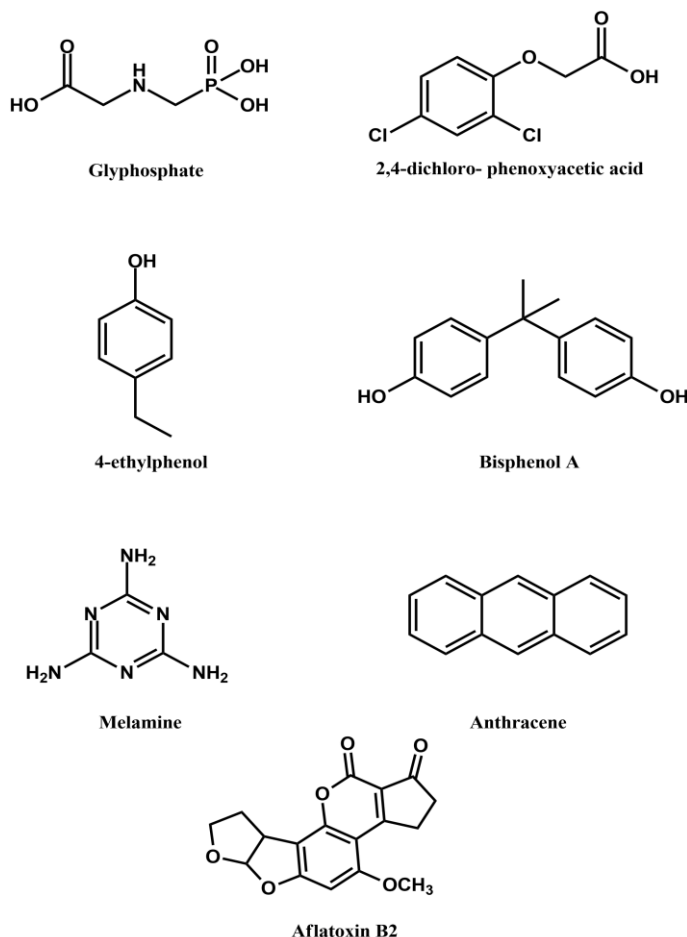
CONJUGATED POLYMERS AS ACTIVE MATERIALS FOR MOLECULARLY IMPRINTED POLYMERS

K. Głoz, T. Jarosz

Silesian University of Technology, Gliwice, Poland
karolina.glosz@polsl.pl, tomasz.jarosz@opayq.com

The timely and accurate detection of analytes, often in complex matrices, is essential to numerous fields, ranging from industrial (e.g. monitoring of explosive atmosphere formation) [1] to more everyday applications (e.g. detection of carbon monoxide in households) [2] and from apparently straightforward approaches (e.g. detecting ammonia) [3] to extremely sophisticated (e.g. detecting drugs and their metabolites in medical samples) [4] procedures, often involving in situ isolation of the analyte from the matrix and its preconcentration [5]. The development of both new sensor designs and active materials (often referred to as receptor materials) is an on-going research subject that attracts significant attention and that is frequently seen in high-impact journals [6-8].

Conjugated polymers (CPs) have been reported many times in literature as promising receptor materials for various types of sensors [9,10]. CPs are reported as able to detect a staggering array of analytes, in both gas and liquid media [11,12].



Scheme 1 Structural formulae of some chemicals which can be detected by molecularly imprinted sensors.

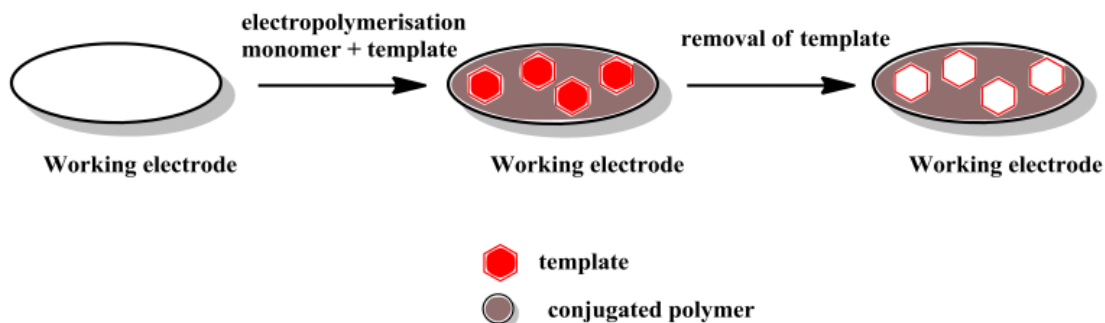
CPs are treated enthusiastically by the scientific community, due to them resulting in sensors with high responses and rapid detection / recovery kinetics. However, the key drawback of CP-based sensors is their lack of selectivity, expressed by them producing a response when

exposed to various analytes. To exemplify, polyaniline/TiO₂ composites have been independently reported as receptor materials for detecting CO, NH₃, H₂ and H₂S [13-15]. Although the lack of selectivity is a severe drawback for any kind of sensing applications, it can be alleviated or entirely avoided.

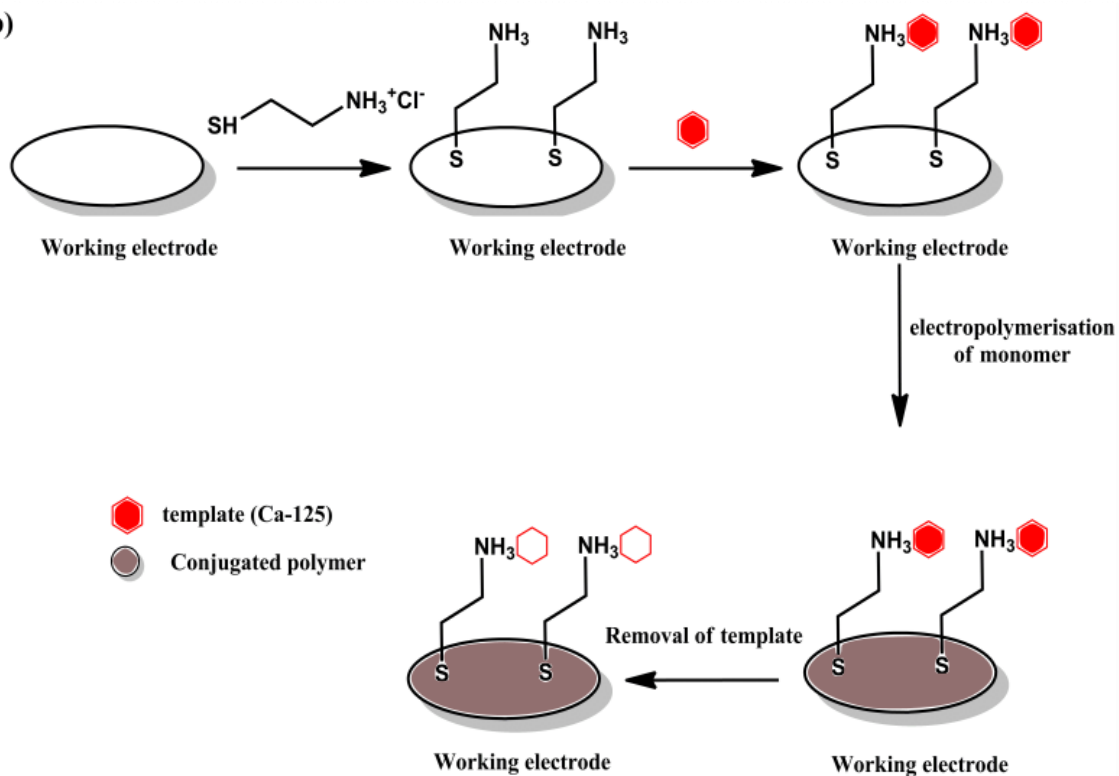
The two key pathways for developing selective and even analyte-specific sensors with the use of conjugated polymers as active materials can be identified as: (1) to employ molecular imprinting methods, producing pores on the surface of the polymer that match the spatial features of the intended analyte [16] and (2) to utilise a polymer that undergoes a reversible chemical reaction specifically, with a single analyte, or selectively, with a group of similar analytes [17]. The first approach is represented by numerous works, but the individual works are largely fragmentary in nature, mostly focusing on a single polymer – analyte pair. The second approach is represented by only a scant few works, likely due to the difficulty in matching a polymer-analyte pair with a sufficiently selective / specific and sufficiently reversible (so as to avoid sensor poisoning) chemical reaction.

Two fundamental methods can be used to obtain molecularly imprinted sensors. The simplest method is based on electrochemical treatment of a monomer solution and a template molecule, in order to deposit a layer on the working electrode. In this technique, the template is removed by washing with chemically active reagents, such as solvents or hydrolysis-inducing agents (Scheme 2a) [18]. The second method, involves applying a layer of conductive polymer to a surface that already contains a deposited template, either by chemical bonding or by physical means. This is followed by the removal of the template from the surface by immersion of the electrode in various solutions such as aqueous HCl solution, NaOH solution or H₂O₂ (Scheme 2b) [19,20,21].

a)



b)



Scheme 2. Schematic representation of the methods of obtaining molecularly imprinted sensors, a) Simultaneous polymerisation and imprinting, b) Polymerisation on template-modified electrodes.

Conjugated polymers are the material used for the various receptor layers in many types of sensors. However, often sensors based on such compounds do not exhibit adequate selectivity, especially for chemoresistive sensors. However molecularly imprinted sensors have great potential for application in various areas of life.

References:

1. Sahoo, T., & Kale, P. (2021). Work Function-Based Metal–Oxide–Semiconductor Hydrogen Sensor and Its Functionality: A Review. *Advanced Materials Interfaces*, 2100649.
2. Mahajan, S., & Jagtap, S. (2020). Metal-oxide semiconductors for carbon monoxide (CO) gas sensing: A review. *Applied materials today*, 18, 100483.
3. Kwak, D., Lei, Y., & Maric, R. (2019). Ammonia gas sensors: A comprehensive review. *Talanta*, 204, 713-730.
4. Ahmad, O. S., Bedwell, T. S., Esen, C., Garcia-Cruz, A., & Piletsky, S. A. (2019). Molecularly imprinted polymers in electrochemical and optical sensors. *Trends in biotechnology*, 37(3), 294-309.
5. Brothers, M. C., DeBrosse, M., Grigsby, C. C., Naik, R. R., Hussain, S. M., Heikenfeld, J., & Kim, S. S. (2019). Achievements and challenges for real-time sensing of analytes in sweat within wearable platforms. *Accounts of chemical research*, 52(2), 297-306.
6. Majhi, S. M., Mirzaei, A., Kim, H. W., Kim, S. S., & Kim, T. W. (2021). Recent advances in energy-saving chemiresistive gas sensors: A review. *Nano Energy*, 79, 105369.
7. Wang, J., Liang, R., & Qin, W. (2020). Molecularly imprinted polymer-based potentiometric sensors. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 115980.
8. Zouaoui, F., Bourouina-Bacha, S., Bourouina, M., Jaffrezic-Renault, N., Zine, N., & Errachid, A. (2020). Electrochemical sensors based on molecularly imprinted chitosan: A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 115982.
9. Anantha-Iyengar, G., Shanmugasundaram, K., Nallal, M., Lee, K. P., Whitcombe, M. J., Lakshmi, D., & Sai-Anand, G. (2019). Functionalized conjugated polymers for sensing and molecular imprinting applications. *Progress in Polymer Science*, 88, 1-129.
10. Zhang, S., Zhao, Y., Du, X., Chu, Y., Zhang, S., & Huang, J. (2019). Gas Sensors Based on Nano/Microstructured Organic Field-Effect Transistors. *Small*, 15(12), 1805196.
11. Gui, R., Guo, H., & Jin, H. (2019). Preparation and applications of electrochemical chemosensors based on carbon-nanomaterial-modified molecularly imprinted polymers. *Nanoscale Advances*, 1(9), 3325-3363.
12. Radi, A. E., Wahdan, T., & El-Basiony, A. (2019). Electrochemical sensors based on molecularly imprinted polymers for pharmaceuticals analysis. *Current Analytical Chemistry*, 15(3), 219-239.
13. Tai, H., Jiang, Y., Xie, G., Yu, J., & Chen, X. (2007). Fabrication and gas sensitivity of polyaniline–titanium dioxide nanocomposite thin film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 125(2), 644-650.
14. Nasirian, S., & Moghaddam, H. M. (2014). Hydrogen gas sensing based on polyaniline/anatase titania nanocomposite. *International journal of hydrogen energy*, 39(1), 630-642.
15. Cui, S., Wang, J., & Wang, X. (2015). Fabrication and design of a toxic gas sensor based on polyaniline/titanium dioxide nanocomposite film by layer-by-layer self-assembly. *RSC Advances*, 5(72), 58211-58219.
16. Glosz, K., Stolarczyk, A., & Jarosz, T. (2021). Electropolymerised Polypyrroles as Active Layers for Molecularly Imprinted Sensors: Fabrication and Applications. *Materials*, 14(6), 1369.

17. Stolarczyk, A., Jarosz, T., & Procek, M. (2019). Room Temperature Hydrogen Gas Sensing via Reversible Hydrogenation of Electrochemically Deposited Polycarbazole on Interdigitated Pt Transducers. *Sensors*, 19(5), 1098.
18. Do, P.T.; Do, P.Q.; Nguyen, H.B.; Le, T.H.; Pham, H.V.; Nguyen, T.L.; Tran, Q.H. A highly sensitive electrode modified with graphene, gold nanoparticles, and molecularly imprinted over-oxidized polypyrrole for electrochemical determination of dopamine. *J. Mol. Liquids* 2014, 198, 307–312.
19. Işık, D.; Şahin, S.; Caglayan, M.O.; Üstündağ, Z. Electrochemical impedimetric detection of kanamycin using molecular imprinting for food safety. *Microchem. J.* 2021, 160, 105713.
20. Shamsipur, M.; Moradi, N.; Pashabadi, A. Coupled electrochemical-chemical procedure used in construction of molecularly imprinted polymer-based electrode: A highly sensitive impedimetric melamine sensor. *J. Solid State Electrochem.* 2018, 22, 169–180.
21. Qader, B.; Baron, M.; Hussain, I.; Gonzalez-Rodriguez, J. Electrochemical determination of 2-isopropoxyphenol in glassy carbon and molecularly imprinted polypyrrole electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 2018, 821, 16–21.

TOXIC EFFECTS OF PERCHLORATES ON LIVING ORGANISMS: A REVIEW

M. K. Fabin, T. Jarosz

Silesian University of Technology, Gliwice, Poland
Magdalena.fabin@polsl.pl, Tomasz.jarosz@opayq.com

Perchlorate contamination is one of the biggest challenges mankind has faced in recent times in terms of environmental pollution. Most perchlorates, are man-made compounds, but it is believed that these compounds can also occur naturally in nature [1 - 3]. Perchlorates are also used as additives in lubricating oils, electroplating, aluminium refining, rubber production, paints and enamels. They are also used as an additive in cattle feed, in batteries and as a component of automotive airbags [4, 5]. Perchlorates, e.g. potassium, ammonium or sodium, are characterized by high solubility in aqueous media [6]. Perchlorate is a very stable ion with low sorption affinity, which causes problems for its purification from water bodies [7, 8]. Perchlorates can affect the production of thyroid hormones in vertebrates and are thus considered potentially hazardous to the health of [9, 10]. As perchlorates are continuously produced by many industries, the main purpose of this article is to discuss the risks associated with perchlorates that enter the environment.

Some of the most important hormones produced by the thyroid gland in all vertebrates are thyroxine (T4) and triiodothyronine (T3). T4 is considered a "prohormone" that must be converted to T3 in order to be biologically active [11]. The synthesis of both of these hormones requires iodine, which is taken up from the blood by the sodium-iodide symporter (NIS) located in the basolateral membrane of thyroid follicular cells [12].

Studies using potassium perchlorate, among others, have shown that this substrate effectively blocks the uptake of iodide ions by an overactive thyroid gland, leading to a decrease in the concentration of hormones in the body [13]. Inhibition of iodide ion uptake by NIS, occurs due to the similar ionic radius of iodide and perchlorate [14, 15]. In addition, studies conducted with various inhibitors showed that among the selected ions, among others NO_3^- , SCN^- and ClO_4^- . The perchlorate ion was found to have the strongest blocking properties on iodine uptake by thyroid cells in rats [16], and in humans, the perchlorate ion has a 30-fold higher affinity for NIS than iodide ions [17]. In addition, perchlorates can lead to the initiation of apoptotic cell death process induced by antiproliferative conditions by increasing the expression of c-fos and fas (tumor necrosis factor receptor superfamily, member 6) proteins [18, 19]. Among other things, these proteins are responsible for normal cellular development. Fas is a type of surface protein that is expressed in thymic cells, activated in lymphocytes or partially in tumor cells. Fas can bind to Fas-L and induce cell apoptosis, which translates directly into cellular functions and can induce various diseases of the body [20, 21]. In the organs of adult vertebrates, c-fos is expressed in some specific hematopoietic cells of the bone marrow, such as macrophages or granulocytes, as well as in germ cells. The effect of perchlorate expression on Fas and c-fos proteins was studied by immunohistochemistry on rat embryonic cells. A correlation between the increase in expression of both proteins and the increase in perchlorate concentration was indicated. Thus, the effect of perchlorate can induce changes in the expression of fas and c-fos proteins [22]. Similar studies were also conducted on a group consisting of several fish species. Of particular interest was the effect on the sexual characteristics of the fish, starting with embryonic development.

In the second half of the twentieth century, interest in the effects of perchlorates on living organisms and the environment increased significantly. When the U.S. Environmental Protection Agency reviewed and evaluated the health effects of perchlorates on patients who were given the compound as part of chemotherapy to reduce hyperthyroidism [23, 24]. After several deaths due to aplastic anemia in patients treated with perchlorate at doses of 400 to 1,000 mg per day [25, 26] for 8 to 33 weeks, the use of perchlorate in the treatment of hyperthyroidism was severely restricted. In addition, high concentrations of perchlorate in the bloodstream cause DNA damage in testicular tissues and reduce testicular spermatogenesis [27].

Due to their good water solubility and stability, perchlorates pose a potential threat to plants as well [28]. The adsorption-desorption properties of perchlorate play an important role in its transport in natural systems. The impact of this chemical depends on the amount of it that plants absorb. These amounts, probably depend, among other things, on the type of soil or sediment, such as sand [29, 30]. Laboratory-scale perchlorate uptake results showed that 50-64%wt. ClO_4^- originally in solution is adsorbed in the sand, replacing the equivalent amount of chloride ions previously bound to the sand.

Perchlorate and its salts are mainly used in solid propellants and in the manufacture of matches, rockets, high-energy materials and fireworks, and also occur naturally. The preponderance of literature shows adverse health effects caused by fairly high concentrations of perchlorate in groundwater in the US, Canada and Chile, among others. Studies have confirmed the negative effects of high perchlorate concentrations on the production of thyroid hormones in vertebrates, which can contribute to the development of neurological disorders, among others. Further information must be obtained in each of these areas in order to develop successful and appropriate strategies for handling perchlorate contamination now and in the future. From the point of view of potential health risks, perchlorate concentrations should be continuously monitored, especially in particularly exposed areas, e.g. towns close to factories. It is important to note that the status of the knowledge of perchlorate exposure and risks continues to evolve and it will be essential to periodically re-evaluate what is known about this chemical.

References

1. Motzer, W. E. (2001). Perchlorate: problems, detection, and solutions. *Environmental Forensics*, 2(4), 301-311.
2. Urbansky, E. T. (2002). Perchlorate as an environmental contaminant. *Environmental Science and Pollution Research*, 9(3), 187-192.
3. Varghese, P. L. (1989). *Investigation of heat transfer in zirconium potassium perchlorate at low temperature: A study of the failure mechanism of the NASA standard initiator* (No. NAS 1.26: 184774).
4. Tarver, C. M., Urtiew, P. A., & Tao, W. C. (1996). Shock initiation of a heated ammonium perchlorate-based propellant. *Combustion and flame*, 105(1-2), 123-131.
5. Renner, R. (1999). EPA draft almost doubles safe dose of perchlorate in water. *Environmental Science & Technology*, 33(5), 110A-111A.
6. Jarabek, A. (2002). External Review Draft NCEA-1-0503, Office of Research and Development. *US Environmental Protection Agency, Washington, DC*.

7. Vega, M., Nerenberg, R., & Vargas, I. T. (2018). Perchlorate contamination in Chile: Legacy, challenges, and potential solutions. *Environmental research*, 164, 316-326.
8. Jackson, W. A., Böhlke, J. K., Andraski, B. J., Fahlquist, L., Bexfield, L., Eckardt, F. D., ... & Harvey, G. J. (2015). Global patterns and environmental controls of perchlorate and nitrate co-occurrence in arid and semi-arid environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 164, 502-522.
9. National Research Council. (2005). *Health implications of perchlorate ingestion*. National Academies Press.
10. Srinivasan, R., & Sorial, G. A. (2009). Treatment of perchlorate in drinking water: a critical review. *Separation and Purification Technology*, 69(1), 7-21.
11. Paragliola, R. M., Corsello, A., Concolino, P., Ianni, F., Papi, G., Pontecorvi, A., & Corsello, S. M. (2020). Iodothyronine deiodinases and reduced sensitivity to thyroid hormones. *Frontiers in Bioscience-Landmark*, 25(2), 201-228.
12. Soldin, O. P., Braverman, L. E., & Lamm, S. H. (2001). Perchlorate clinical pharmacology and human health: a review. *Therapeutic Drug Monitoring*, 23(4), 316.
13. Dollarhide, J. S. (1992). Provisional non-cancer and cancer toxicity values for potassium perchlorate. *Memorandum to Dan Stralka, US Environmental Protection Agency*.
14. Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, 32(5), 751-767.
15. Wolff, J. (1998). Perchlorate and the thyroid gland. *Pharmacological reviews*, 50(1), 89-106.
16. WYNGAARDEN, J. B., STANBURY, J. B., & RAPP, B. (1953). The effects of iodide, perchlorate, thiocyanate, and nitrate administration upon the iodide concentrating mechanism of the rat thyroid. *Endocrinology*, 52(5), 568-574.
17. Tran, N., Valentin-Blasini, L., Blount, B. C., McCuiston, C. G., Fenton, M. S., Gin, E., ... & Hershman, J. M. (2008). Thyroid-stimulating hormone increases active transport of perchlorate into thyroid cells. *American Journal of Physiology-Endocrinology and Metabolism*, 294(4), E802-E806.
18. Colotta, F., Polentarutti, N., Sironi, M., & Mantovani, A. (1992). Expression and involvement of c-fos and c-jun protooncogenes in programmed cell death induced by growth factor deprivation in lymphoid cell lines. *Journal of Biological Chemistry*, 267(26), 18278-18283.
19. Smeyne, R. J., Vendrell, M., Hayward, M., Baker, S. J., Miao, G. G., Schilling, K., ... & Morgan, J. I. (1993). Continuous c-fos expression precedes programmed cell death in vivo. *Nature*, 363(6425), 166-169.
20. Richburg, J. H., Nañez, A., & Gao, H. (1999). Participation of the Fas-signaling system in the initiation of germ cell apoptosis in young rat testes after exposure to mono-(2-ethylhexyl) phthalate. *Toxicology and applied pharmacology*, 160(3), 271-278.
21. Francavilla, S., D'Abrizio, P., Cordeschi, G., Pelliccione, F., Necozone, S., Ulisse, S., ... & Francavilla, F. (2002). Fas expression correlates with human germ cell degeneration in meiotic and post-meiotic arrest of spermatogenesis. *MHR: Basic science of reproductive medicine*, 8(3), 213-220.

22. Yu, J., Dong, H. W., Shi, L. T., Tang, X. Y., Liu, J. R., & Shi, J. H. (2019). Reproductive toxicity of perchlorate in rats. *Food and Chemical Toxicology*, 128, 212-222.
23. JB, S., & JB, W. (1952). Effect of perchlorate on the human thyroid gland. *Metabolism: clinical and experimental*, 1(6), 533-539.
24. Dollarhide, J. S. (1992). Provisional non-cancer and cancer toxicity values for potassium perchlorate. *Memorandum to Dan Stralka, US Environmental Protection Agency*.
25. Hobson, Q. J. (1961). Aplastic anaemia due to treatment with potassium perchlorate. *British Medical Journal*, 1(5236), 1368.
26. Johnson, R. S., & Moore, W. G. (1961). Fatal aplastic anaemia after treatment of thyrotoxicosis with potassium perchlorate. *British Medical Journal*, 1(5236), 1369.
27. Ali, M. M., Khater, S. A., Fayed, A. A., Sabry, D., & Ibrahim, S. F. (2021). Apoptotic endocrinal toxic effects of perchlorate in human placental cells. *Toxicology Reports*, 8, 863-870.
28. Urbansky, E. T. (Ed.). (2000). *Perchlorate in the Environment* (Vol. 440). New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers.
29. Van Aken, B., & Schnoor, J. L. (2002). Evidence of perchlorate (ClO₄⁻) reduction in plant tissues (poplar tree) using radio-labeled ³⁶ClO₄. *Environmental science & technology*, 36(12), 2783-2788.
30. Parker, D. R., Seyfferth, A. L., & Reese, B. K. (2008). Perchlorate in groundwater: a synoptic survey of “pristine” sites in the coterminous United States. *Environmental science & technology*, 42(5), 1465-1471.

**ПІДБІР «ЗЕЛЕНОЇ» РУХОМОЇ ФАЗИ ДЛЯ ЕФЕКТИВНОГО РОЗДІЛЕННЯ
ГЛУТАМІНОВОЇ КИСЛОТИ ТА ГЛІЦИНУ У КОМБІНОВАНОМУ
ЛІКАРСЬКОМУ ЗАСОБІ МЕТОДОМ ТШХ**

**О.В. Рудакова, С.М. Губарь, Н.М. Смєлова, Н.Ю. Бєвз,
А.І. Крюкова, В.А. Георгіяни**

Національний фармацевтичний університет, Харків, Україна
rudakovaolha@gmail.com

Амінокислоти – активні фармацевтичні інгредієнти (АФІ) як моно-, так і комбінованих лікарських засобів (ЛЗ), дієтичних добавок, які застосовуються для профілактики та лікування захворювань нервової, серцево-судинної, травної, імунної та ендокринної систем [1, 2].

Для контролю якості таких препаратів у сучасному фармацевтичному аналізі існує значний арсенал методів, серед яких особливе місце посідають хроматографічні [3]. Так, наприклад, метод тонкошарової хроматографії (ТШХ) є широко застосовуваним фармакопейним експрес-методом, який дозволяє вирішувати питання ідентифікації та визначення чистоти речовин, оскільки дає змогу одночасного розділення як суміші амінокислот, в тому числі стереоізомерів, так і ЛЗ, що представляють собою їх комбінації з іншими АФІ та допоміжними речовинами [4-7].

Однак процедура проведення аналізу методом ТШХ досить часто передбачає використання токсичних органічних розчинників, починаючи з етапу пробопідготовки випробовуваних розчинів та рухомої фази (РФ), закінчуючи стадією виявлення одержаних хроматографічних зон. Щодо аналізу амінокислот, то згідно з літературних даних, їх дослідження проводять із використанням двох-або трикомпонентних сумішей РФ, найбільш поширеними аналітичними розчинниками яких є ацетон, метанол, оцтова і мурашина кислоти, іноді з додаванням аміаку, піридину, хлороформу тощо [8-10].

Враховуючи зростаючу турботу суспільства про навколишнє середовище є актуальним урахування сучасних вимог до цих методик з точки зору «зеленої хімії». Одним із принципів «зеленої хімії» є використання безпечних розчинників та допоміжних речовин. У зв'язку з чим, за останні десятиліття спостерігається зростаюча тенденція щодо використання більш екологічних альтернативних розчинників при проведенні аналітичних досліджень, що дозволяє зменшити негативний вплив на персонал та скоротити забрудненість навколишнього середовища [8-14].

У сучасній науковій літературі є публікації, які пропонують більш «зелені» суміші РФ для аналізу амінокислот, що включають чисту воду, водні розчини поверхнево-активних речовин, спиртові розчини тощо [3, 13].

Однак, враховуючи значне різноманіття ЛЗ із амінокислотами та їх комбінації із іншими АФІ, актуальним є пошук «зелених» РФ, які забезпечували б ефективне розділення та виявлення аналізованих сполук.

Об'єктом дослідження став оригінальний комбінований ЛЗ у формі двох саше-пакетів, одними із діючих компонентів якого є амінокислоти – глютамінова кислота (ГЛУ, саше-пакет № 1) та гліцин (ГЛІ, саше пакет № 2) [15, 16]. Для підбору ефективної та «зеленої» РФ попередньо проводили дослідження на модельній суміші зазначених амінокислот, виготовленої з використанням 25 мг стандартного зразку (СЗ) ГЛУ (с. SLBS0553V, виробник Sigma Aldrich) та 10 мг

СЗ ГЛІ (с. LRAA8813, виробник Sigma Aldrich), що відповідає їх вмісту у досліджуваному ЛЗ [15, 16].

Аналіз проводили відповідно до вимог ЄФ/ДФУ, 2.2.27 «Тонкошарова хроматографія» [17, 18].

Для стандартизації умов проведення дослідження, відстань, що має пройти рухома фаза, становила 10 см, об'єм для нанесення – 5 мкл (5 мкг ГЛУ та 3,25 мкг ГЛІ). Виявлення хроматографічних зон проводили відповідно до вимог ЄФ/ДФУ шляхом обприскування розчином *нінгідрину Р* та нагріванням пластини за температури 100-105 °С протягом 15 хв. Результат оцінювали за денного світла [18, 19].

Відповідно до принципів «зеленої хімії» при проведенні аналітичних операцій слід уникати утворення великого об'єму відходів та надавати перевагу реагентам, що одержані із відтворюваних джерел. На сьогоднішній день у науковій літературі існують численні керівництва з вибору розчинників, в яких наведено рекомендації щодо їх вибору, враховуючи вплив на навколишнє середовище, стабільність, горючість та вибухонебезпечність [8-14]. Одними із рекомендованих аналітичних розчинників (після води) є спирти (етанол, ізопропанол, бутанол тощо) [8, 10, 12]. Враховуючи значення екологічності розчинників, що наведено у науковій літературі, для подальшого дослідження нами було обрано наступні РФ:

- *ізопропанол – вода (10:90)* (РФ № 1);
- *ізопропанол – вода (70:30)* (РФ № 2);
- *етанол (96 %) – вода (70:30)* (РФ № 3) [3, 7].

Для ефективного розділення речовин хроматографічна система має бути селективною, тобто досліджувані сполуки повинні мати різні коефіцієнти утримування (R_f) [3, 4]. За результатами аналізу встановлено, що РФ № 1 є непридатною для розділення суміші ГЛУ та ГЛІ, нерозділені хроматографічні зони сконцентровані біля лінії «фініш». У той час при використанні РФ № 2 та РФ № 3 вдалося одержати розділені хроматографічні зони ГЛУ та ГЛІ (рис. 1).

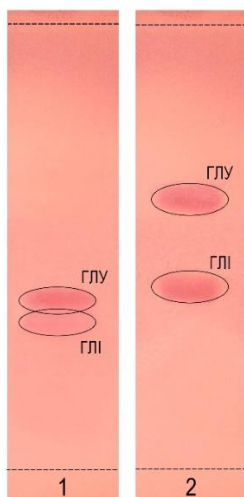


Рис. 1 Хроматограма модельної суміші глутамінової кислоти та гліцину на ТШХ-пластині Supelco з алюмінієвою підкладкою: 1 – при використанні рухомої фази № 2 *ізопропанол – вода (70:30)*; 2 – при використанні рухомої фази № 3 *етанол (96 %) – вода (70:30)*

Після повторення експерименту на інших пластинках того ж типу встановлено, що для РФ № 2 та № 3 $R_f(\text{ГЛУ}) > R_f(\text{ГЛІ})$, тобто розділення речовин є можливим (РФ № 2: ГЛУ $0,40 \pm 0,01$, ГЛІ $0,36 \pm 0,01$; РФ № 3: ГЛУ $0,58 \pm 0,01$, ГЛІ $0,48 \pm 0,01$).

При порівнянні ΔR_f хроматографічних зон, ступеня розділення (R_s) та селективністю розділення (α) встановлено, що оптимальне значення має РФ № 3 (РФ № 2: $\Delta R_f = 0,04$; $R_s = 1$; $\alpha = 1,19$; РФ № 3: $\Delta R_f = 0,10$; $R_s = 2,50$; $\alpha = 1,50$), тобто зазначена РФ характеризується більш повним розділенням хроматографічних зон амінокислот.

При оцінюванні параметрів ефективності розділення встановлено, що за рахунок більшого значення кількості теоретичних тарілок N (РФ № 2: ГЛУ 1024, ГЛІ 829; РФ № 3: ГЛУ 3364, ГЛІ 2304) та меншого значенням їх висоти H (РФ № 2: ГЛУ 0,098, ГЛІ 0,121; РФ № 3: ГЛУ 0,030, ГЛІ 0,043) у РФ № 3 частіше встановлюється рівновага між фазами та ефективніше відбувається розділення компонентів аналізованої суміші.

При відтворенні експерименту на зразку комбінованого ЛЗ із амінокислотами встановлено, що запропонована РФ дозволяє ідентифікувати ГЛУ та ГЛІ (рис. 2).

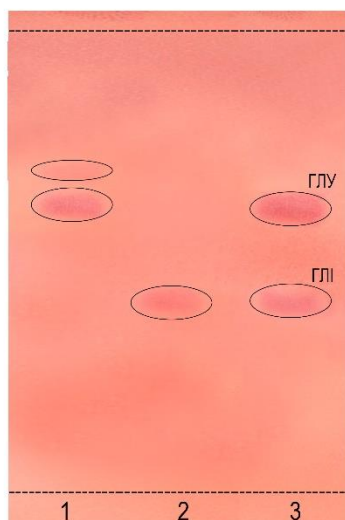


Рис. 2 Хроматограма комбінованого ЛЗ та модельної суміші на ТШХ-пластині Supelco з алюмінієвою підкладкою:

1 – саше-пакет № 1 (нижче: хроматографічна зона глутамінової кислоти; вище: неідентифікована зона); 2 – саше-пакет № 2 (хроматографічна зона гліцину); 3 – модельна суміш

Крім того, на хроматограмі, що відповідає саше-пакету № 1 (рис. 2 – 1) присутня ще одна неідентифікована зона, що свідчить про можливість виявлення у даних умовах інших сполук, що входять до складу ЛЗ.

Дві чітко окреслені та розділені хроматографічні зони ГЛУ та ГЛІ на хроматограмі модельного розчину вказують на придатність хроматографічної системи для аналізу.

Отже, в результаті проведених експериментальних досліджень встановлено, що найбільш оптимальною для розділення суміші ГЛУ та ГЛІ та їх виявлення у комбінованому ЛЗ методом ТШХ, яка відповідає принципам «зеленої хімії», є РФ

етанол (96 %) – вода (70:30). Наведена РФ дозволяє також проводити розділення та ідентифікувати інші сполуки, що присутні у комбінованому ЛЗ.

Список літературних джерел

1. Odia, A., & Esezobor, O. Z. Therapeutic uses of amino acids. In book: *Amino Acid – New Insights and Roles in Plant and Animal* // Publisher: InTechEditors: Toshiki Asao and Md. Asaduzzaman. 2017.
2. Wu, G. Amino acids: metabolism, functions, and nutrition // *Amino Acids*, 2009. – V. 37 (1). – P. 1-17. DOI: 10.1007/s00726-009-0269-0.
3. Bhawani, S. A.; Ibrahim, M. N. M.; Sulaiman, O.; Hashim, R.; Mohammad, A.; Hena, S. Thin-layer chromatography of amino acids: a review // *Journal of liquid chromatography & related technologies*, 2012. – V. 35 (11). – P. 1497-1516.
4. Qiu, T.; Li, H.; Cao, Y. Pre-staining thin layer chromatography method for amino acid detection // *African Journal of Biotechnology*, 2010. – V. 9 (50). – P. 8679-8681. DOI: 10.5897/AJB10.817
5. Хохлова, К. О.; Вишневіська, Л. І.; Гарна, С. В.; Котов, А. Г. Розробка та валідація методики ідентифікації ізофлавоноїдів і тритерпенових сапонінів у настойці «Атерофіт-норма» методом тонкошарової хроматографії // *Фармаком*, 2013. – В. 1. – С. 38-52.
6. Reich, E.; Schibli, A. High-performance thin-layer chromatography for the analysis of medicinal plants // *Thieme*, 2007.
7. Ali, M.; Moheman, A.; El-Desoky, G. E. Amino acid and vitamin determinations by TLC/HPTLC: review of the current state // *Open Chemistry*. – 2012. – V. 10 (3). – P. 731-750. DOI: 10.2478/s11532-012-0019-0
8. Byrne, F. P.; Jin, S.; Paggiola, G.; Petchey, T. H. M.; Clark, J. H.; Farmer, T. J.; Hunt, A. J.; McElroy, C. R.; Sherwood, J. Tools and techniques for solvent selection: green solvent selection guides // *Sustainable Chemical Processes*. – 2016. – V. 4 (1). – P. 1-24. DOI: 10.1186/s40508-016-0051-z
9. Tobiszewski, M.; Namieśnik, J. Greener organic solvents in analytical chemistry // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. – 2017. – V. 5. – P. 1-4. DOI: 10.1016/j.cogsc.2017.03.002
10. Prat, D.; Hayler, J.; Wells, A. A survey of solvent selection guides // *Green Chemistry*. – 2014. – V. 16 (10). – P. 4546-4551. DOI: 10.1039/c4gc01149j
11. Curyło, J.; Wardencki, W.; Namieśnik, J. Green Aspects of Sample Preparation – a Need for Solvent Reduction // *Polish Journal of Environmental Studies*. – 2007. – V. 16 (1). – P. 5-16.
12. Clarke, C. J.; Tu, W.-C.; Levers, O.; Bröhl, A.; Hallett, J. P. Green and sustainable solvents in chemical processes // *Chemical Reviews*. – 2018. – V. 118.2, 747-800. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00571
13. Mohammad, Ali; Asma Siddiq, Mu. Naushad; Gaber E. El-Desoky Green solvents in thin-layer chromatography // *Green Solvents I. Springer, Dordrecht*, 2012. – P. 331-361.
14. Pena-Pereira, F.; Kloskowski, A.; Namieśnik, J. Perspectives on the replacement of harmful organic solvents in analytical methodologies: a framework toward the implementation of a generation of eco-friendly alternatives // *Green Chem.* – 2015. – V. 17 (7). – P. 3687-3705. DOI: 10.1039/C5GC00611B.
15. Рудакова, О. В.; Губарь, С. М.; Безчаснюк, О. М.; Бевз, Н. Ю.; Смелова, Н. М.; Георгіянц, В. А. Розробка складу та технології виробництва комбінованого

засобу для фармакотерапії алкогольної інтоксикації // *Фармацевтичний часопис*. – 2022. – № 1. – С. 39-48.

16. Rudakova, O.; Gubar, S.; Smielova, N.; Lytkin, D.; Briukhanova, T.; Bezchasnyuk, E.; Bevz, N.; Georgiyants, V. Study of compatibility of components of a new combined drug for treatment of alcoholic intoxication and its hepatoprotective effect on a model of alcoholic liver injury // *ScienceRise: Pharmaceutical Science*. – 2021 – V. 6 (34). – P. 91-100. DOI: <https://doi.org/10.15587/2519-4852.2021.249880>

17. *Derzhavna farmakopeia Ukrainy: v 3 tomakh, 2 vydannia* [The State Pharmacopoeia of Ukraine: in 3 volumes, 2nd ed., in Ukrainian]; State Enterprise “Ukrainian Scientific Pharmacopoeial Center for Quality of Medicines”: Kharkiv, 2015; Vol. 1.

18. European Pharmacopoeia (Ph. Eur.) 10th Edition. 2019.

19. *Derzhavna farmakopeia Ukrainy: v 3 tomakh, 2 vydannia* [The State Pharmacopoeia of Ukraine: in 3 volumes, 2nd ed., in Ukrainian]; State Enterprise “Ukrainian Scientific Pharmacopoeial Center for Quality of Medicines”: Kharkiv, 2014; Vol. 2.

ЗАСТОСУВАННЯ ІВІНУ, МЕТІУРУ ТА КАМЕТУРУ ЯК РЕГУЛЯТОРІВ РОСТУ РОСЛИН СОРГО ЦУКРОВОГО (*SORGHUM SACCHARATUM L.*)
В.А. Циганкова, І.В. Волощук, Я.В. Андрусевич, В.М. Копіч, О.І. Штомпель, С.Г. Пільо, С.В. Ключко, В.С. Броварець

Відділ хімії біоактивних азотовмісних гетероциклічних основ Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України, Київ, Україна
vTsygankova@ukr.net

Анотація. У польових умовах досліджено вплив похідних N-оксид-2,6-диметилпіридину (Івіну) та 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину натрієвої та калієвої солей (Метіуру та Каметуру) на ріст і розвиток рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum L.*) різних сортів. Встановлено, що за умов обробки насіння перед їх висадкою у ґрунт водними розчинами Івіну, Метіуру та Каметуру, використаних у концентрації $10^{-7}M$, спостерігалось покращення фізіологічних показників (довжини коренів та біомаси рослин) і біохімічних показників (вмісту фотосинтетичних пігментів) у рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum L.*) різних сортів, вирощених у польових умовах протягом 2-х місяців. Отримані результати підтвердили можливість використання Івіну, Метіуру та Каметуру як ефективних регуляторів росту рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum L.*) різних сортів.

Ключові слова: сорго цукрове (*Sorghum saccharatum L.*), Івін, Метіур, Каметур, регулятори росту.

Вступ. Сорго – одна з важливих зернових продовольчих, кормових і технічних сільськогосподарських культур, що використовується людством у багатьох країнах світу [1-3]. Питання вирощування сільськогосподарської культури сорго є дуже актуальним. Зернове сорго займає п'яте місце після пшениці, рису, кукурудзи та ячменю у світовому виробництві. Наразі сорго вирощують майже на всіх континентах, за останні 50 років посівні площі під ним у світі збільшились на 60%, що складає майже 50 млн. га. [1-4]. Зернове сорго переробляють на крупу, борошно та крохмаль. Із соргового борошна роблять каші, коржі, напої, додають його до перших та других страв. Сорго не містить клейковини, тому для підвищення якості випічки до соргового борошна додають пшеничне [1-4]. Цінується сорго також і за високі кормові якості, адже в середньому 1 кг зерна містить близько 1,18–1,30 кормових одиниць та 12–15% сирого протеїну [2].

Сорго поряд із кукурудзою є основною сільськогосподарською культурою для виробництва біоетанолу, оскільки забезпечує високий вихід спирту [5-7]. З 1 т зерна сорго можна отримати 650-700 кг крохмалю або 300-350 л спирту, що на 35 л більше, ніж з 1 т кукурудзи. Вирощування сорго є досить актуальним, адже зросла зацікавленість до переробки сорго цукрового окрім прямого використання на кормові і харчові цілі для отримання цукровмісних продуктів (цукру, харчового сиропу, меду) так і після видалення соку та після збирання зерна рештки сорго за окремих умов, можуть використовуватись як альтернативне джерело для виробництва твердого біопалива (біобутанолу, біогазу, паливних пелет, біосингазу, біонафти тощо), адже врожайність сорго по біомасі сягає 20-25 т сухої маси на гектар [5 7]. При вологості 15-20 % енергетична цінність під час спалювання залишків сорго становить 10-12 МДж/кг. Поліпшити енергетичні

показники залишків біомаси дозволяє використання технологій гранулювання та брикетування [5-7].

Сама головна перевага цієї універсальної культури - її висока посухостійкість і невибагливість до ґрунтів, що робить її особливо важливою в умовах глобальних кліматичних змін. Проте, існують проблеми вирощування рослин сорго у несприятливих факторах зовнішнього середовища, з цією метою застосовуються регулятори росту для поліпшення росту та підвищення врожайності цієї культури [8].

В Інституті біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України проводиться розробка нових ефективних регуляторів росту рослин на основі синтетичних низькомолекулярних гетероциклічних сполук класів азолів, азинів та їх конденсованих похідних. Серед цих класів сполук найбільш перспективними для практичного застосування є синтетичні похідні N-оксид-2,6-диметилпіридину (Івіну) та 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину натрієвої та калієвої солей (Метіуру та Каметуру). Проведені нами раніше дослідження свідчать про високий регулюючий ріст ефект цих хімічних сполук на зернових культурах - кукурудзі та ячменю [9-11].

Метою цієї роботи є дослідження впливу похідних N-оксид-2,6-диметилпіридину (Івіну) та 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину натрієвої та калієвої солей (Метіуру та Каметуру) на фізіологічні показники (довжину коренів та біомасу рослин) та біохімічні показники (вміст фотосинтетичних пігментів) рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) різних сортів, вирощених у польових умовах.

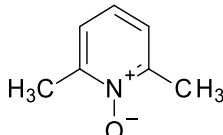
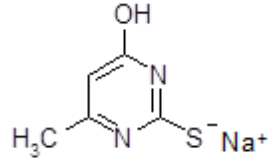
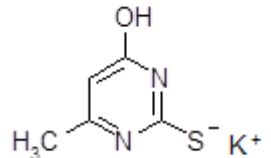
Матеріали та методи.

Вирощування рослин у польових умовах. З метою дослідження регулюючої дії рослин активності похідних N-оксид-2,6-диметилпіридину (Івіну) та 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину натрієвої та калієвої солей (Метіуру та Каметуру) насіння рослин сорго стерилізували послідовно у 1%-ому розчині KMnO_4 протягом 5-10 хв. та у 96%-ому розчині етанолу протягом 1 хв., після стерилізації насіння промивали 3 рази стерильною дистильованою водою.

Перед посадкою у ґрунт насіння рослин сорго замочували протягом 24-х годин дистильованою водою (контроль), або водними розчинами хімічних сполук: Івіном, Метіуром та Каметуrom, застосованих у концентрації 10^{-7}M (Табл. 1).

Польові дослідження проводили згідно керівництву [12]. Порівняльний аналіз фізіологічних показників рослин сорго, вирощених у польових умовах протягом 2-х місяців: довжини коренів (мм) та біомаси рослин (г) проводили згідно методів, представлених у керівництві [13].

Таблиця 1 Структурні формули, назви та молекулярні маси досліджених хімічних сполук Івіну, Метіуру та Каметуру

Сполука №	Структурна формула	Назва та молекулярна маса
1		N-оксид-2,6-диметилпіридину (Івін) ММ=125.17
2		6-метил-2-меркапто-4-гідрокси піримідину натрієва сіль (Метіур) ММ=165.17
3		6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину калієва сіль (Каметур) ММ=181.28

Дослідження вмісту хлорофілів та каротиноїдів у листках рослин сорго.

Екстракцію фотосинтетичних пігментів проводили з листків рослин шляхом розтирання наважки листків (500 г) у фарфоровій ступці в охолодженому 96 %-ому етанолі у співвідношенні 1 : 10 (маса : об'єм) із додаванням 0,1 - 0,2 г CaCO₃ (для нейтралізації середовища).

Отримані гомогенати (об'ємом 1 мл) центрифугували протягом 5 хв при 8000 g та температурі 4°C на рефрижераторній центрифугі K24D (MLW, Engelsdorf, Німеччина). Одержані осадки тричі промивали 1 мл 96 %-го етанолу та центрифугували за вищезазначених умов. На наступному етапі проводили спектрофотометричний аналіз вмісту хлорофілу а, хлорофілу б та каротиноїдів в отриманому екстракті з використанням спектрофотометру Specord M40 (Carl Zeiss, Німеччина).

Кількість хлорофілу а та б, а також каротиноїдів розраховували за формулами [14]:

$$C_{\text{хлор.а}} = 13.36 \times A_{664.2} - 5.19 \times A_{648.6},$$

$$C_{\text{хлор.б}} = 27.43 \times A_{648.6} - 8.12 A_{664.2},$$

$$C_{\text{хлор.(а+б)}} = 5.24 \times A_{664.2} + 22.24 \times A_{648.6},$$

$$C_{\text{кар.}} = (1000 \times A_{470} - 2.13 \times C_{\text{хлор.а}} - 97.64 \times C_{\text{хлор.б}}) / 209,$$

де $C_{\text{хлор.}}$ – концентрація хлорофілів (мкг/мл),

$C_{\text{хлор.а}}$ – концентрація хлорофілу а (мкг/мл),

$C_{\text{хлор.б}}$ – концентрація хлорофілу б (мкг/мл),

$C_{\text{кар.}}$ – концентрація каротиноїдів (мкг/мл),

A – абсорбція хвилі відповідної довжини.

Розрахунок кількості хлорофілу та каротиноїдів в мг/г сирової маси проводили за наступною формулою (окремо для хлорофілу а, хлорофілу б та каротиноїдів):

$$A_1 = (C \times V) / (1000 \times a_1)$$

де A – кількість хлорофілу а та б, та каротиноїдів в мг/г сирової маси;

C – концентрація пігментів (мкг/мл),

V – об'єм витяжки (мл),

A_1 – наважка рослинного матеріалу (г).

Співвідношення вмісту хлорофілів а та б, а також каротиноїдів, визначених в листках експериментальних рослин сорго, вирощених з насіння, обробленого водними розчинами синтетичних сполук: Івіном, Метіуром та Каметуrom, застосованих у концентрації $10^{-7}M$, відносно аналогічних показників контрольних рослин, вирощених з насіння, обробленого дистильованою водою, виражали у %.

Статистичну обробку даних виконували методом дисперсійного аналізу за допомогою стандартного t -критерію Стьюдента [15] та з використанням комп'ютерних програм Statistica 6.0 та Microsoft Excel 2010, відмінності між експериментом і контролем є статистично достовірними при рівні значимості $p \leq 0.05$.

Результати досліджень. Результати польових досліджень свідчать про позитивний вплив похідних N-оксид-2,6-диметилпіридину (Івіну) та 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину натрієвої та калієвої солей (Метіуру та Каметуру) на фізіологічні показники (довжину коренів та біомасу рослин) рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) різних сортів, вирощених у польових умовах протягом 2-х місяців (рис. 1 – рис.6). Встановлено, що хімічні сполуки виявляли диференційовану активність в залежності від сорту рослин сорго.

Зокрема, виявлено позитивний вплив хімічних сполук, застосованих у концентрації $10^{-7}M$, на фізіологічні показники рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) сорту Фаворит, довжина кореневої системи рослин по відношенню до контролю збільшилася для сполук: Івіну - на 25%, Метіуру – на 40%, Каметуру - на 20%; біомаса рослин по відношенню до контролю збільшилася для сполук: Івіну - на 30%, Метіуру – на 57%, Каметуру - на 7% (рис. 1).

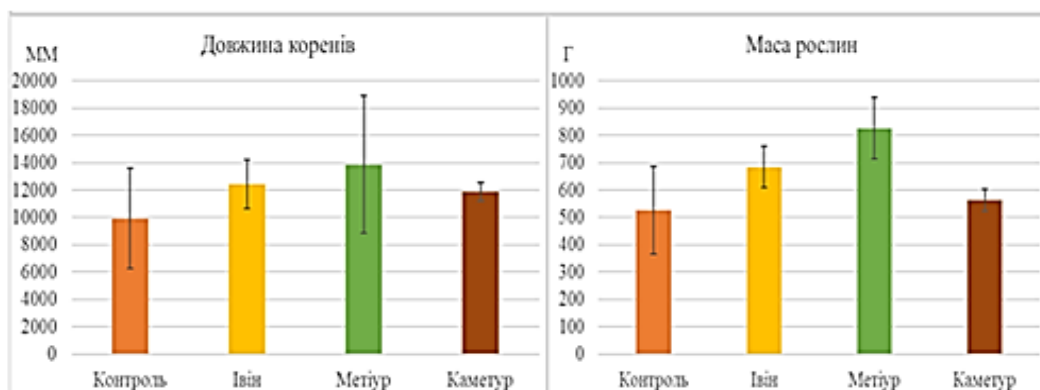


Рис. 1 Вплив похідних N-оксид-2,6-диметилпіридину (Івіну) та 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину натрієвої та калієвої солей (Метіуру та Каметуру) на фізіологічні показники (довжину коренів та біомасу) рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) сорту Фаворит

Виявлено позитивний вплив хімічних сполук, застосованих у концентрації $10^{-7}M$, на фізіологічні показники рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) сорту Верблюд, довжина кореневої системи рослин по відношенню до

контролю збільшилася для сполук: Івіну - на 4%, Метіуру – на 10%, Каметуру - на 11%; біомаса рослин по відношенню до контролю збільшилася для сполук: Івіну - на 32%, Метіуру - на 45%, Каметуру - на 36% (рис. 2).

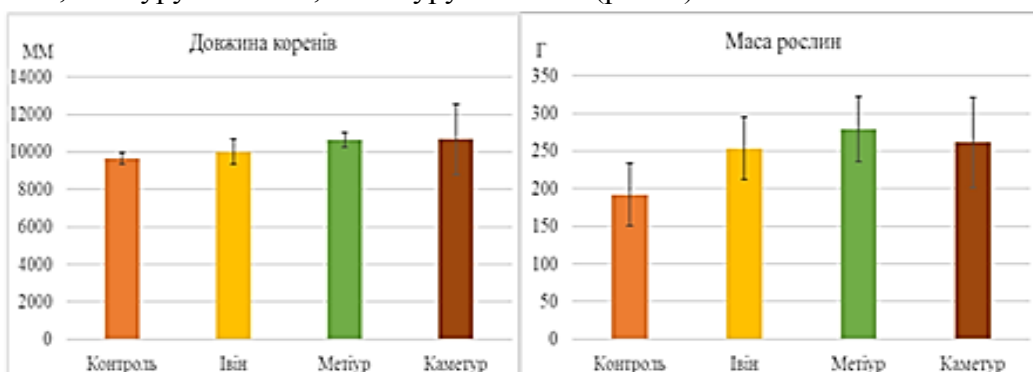


Рис. 2 Вплив похідних N-оксид-2,6-диметилпіридину (Івіну) та 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину натрієвої та калієвої солей (Метіуру та Каметуру) на фізіологічні показники (довжину коренів та біомасу) рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) сорту Верблюд

Встановлено позитивний вплив хімічних сполук, застосованих у концентрації $10^{-7}M$, на фізіологічні показники рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) сорту Афоня, довжина кореневої системи рослин по відношенню до контролю збільшилася для сполук: Івіну - на 45%, Метіуру – на 40%, Каметуру - на 16%; біомаса рослин по відношенню до контролю збільшилася для сполук: Івіну - на 26%, Метіуру - на 37%, Каметуру - на 41% (рис. 3).

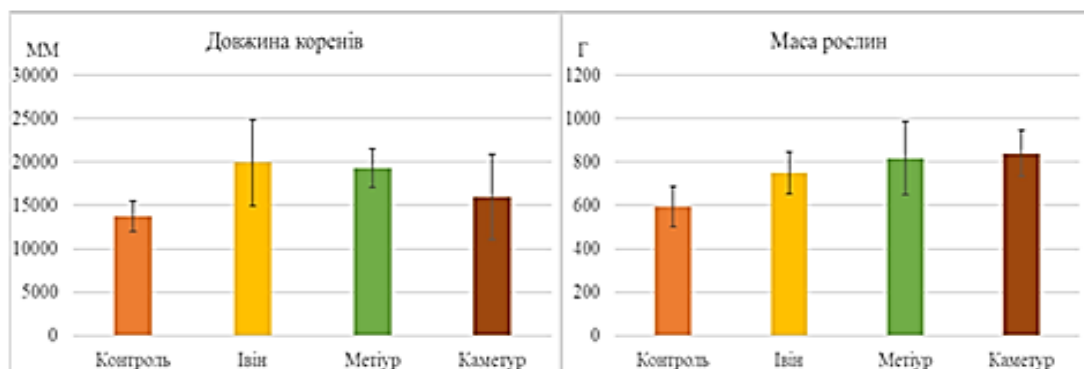


Рис. 3 Вплив похідних N-оксид-2,6-диметилпіридину (Івіну) та 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину натрієвої та калієвої солей (Метіуру та Каметуру) на фізіологічні показники (довжину коренів та біомасу) рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) сорту Афоня

Виявлено позитивний вплив хімічних сполук, застосованих у концентрації $10^{-7}M$, на фізіологічні показники рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) сорту Медстер, довжина кореневої системи рослин по відношенню до контролю збільшилася для сполук: Івіну - на 24%, Метіуру – на 28%, Каметуру - на 12%; біомаса рослин по відношенню до контролю збільшилася для сполук: Івіну - на 46%, Метіуру – на 67%, Каметуру - на 60% (рис. 4).

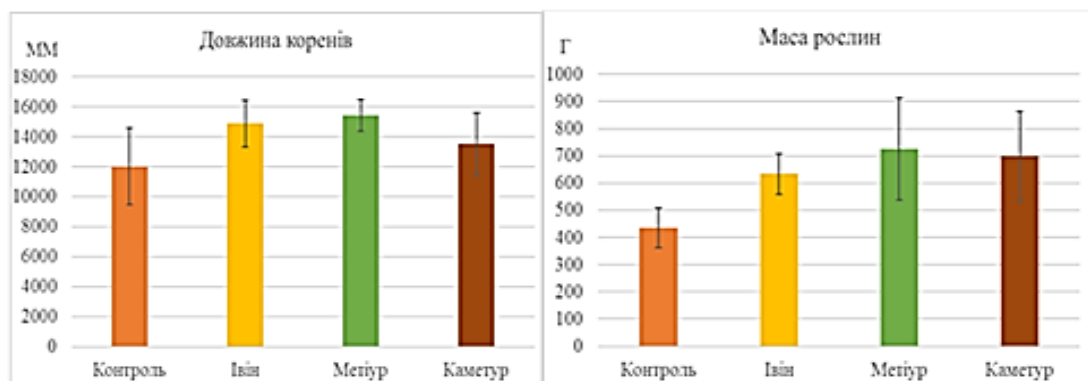


Рис. 4 Вплив похідних N-оксид-2,6-диметилпіридину (Івіну) та 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину натрієвої та калієвої солей (Метіуру та Каметуру) на фізіологічні показники (довжину коренів та біомасу) рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) сорту Медстер

Встановлено позитивний вплив хімічних сполук, застосованих у концентрації 10^{-7} М, на фізіологічні показники рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) сорту Мамонт, довжина кореневої системи рослин по відношенню до контролю збільшилася для сполук: Івіну - на 27%, Метіуру – на 25%, Каметуру - на 20%; біомаса рослин по відношенню до контролю збільшилася для сполук: Івіну - на 86%, Метіуру – на 39%, Каметуру - на 69% (рис. 5).

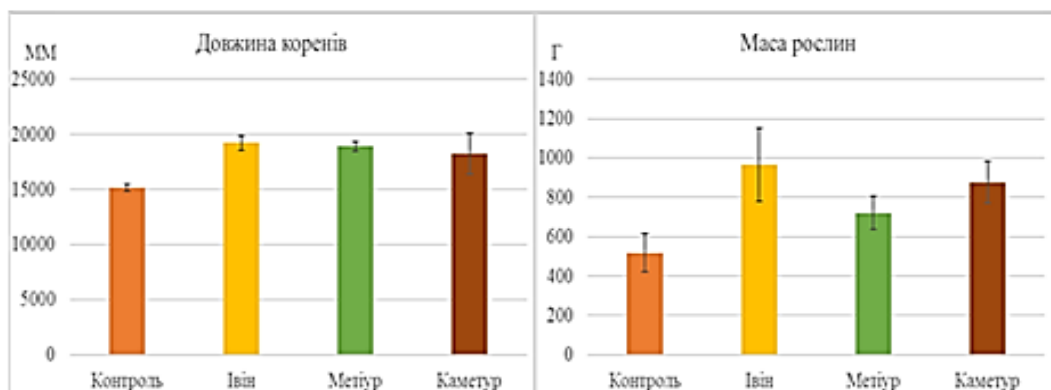


Рис. 5 Вплив похідних N-оксид-2,6-диметилпіридину (Івіну) та 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину натрієвої та калієвої солей (Метіуру та Каметуру) на фізіологічні показники (довжину коренів та біомасу) рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) сорту Мамонт

Виявлено позитивний вплив хімічних сполук: Івіну, Метіуру та Каметуру, застосованих у концентрації 10^{-7} М, на фізіологічні показники рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) сорту Довіста, довжина кореневої системи рослин по відношенню до контролю збільшилася для сполук: Івіну - на 19%, Метіуру – на 14%, Каметуру - на 22%; біомаса рослин по відношенню до контролю збільшилася для сполук: Івіну - на 30%, Метіуру – на 34%, Каметуру - на 30% (рис. 6).

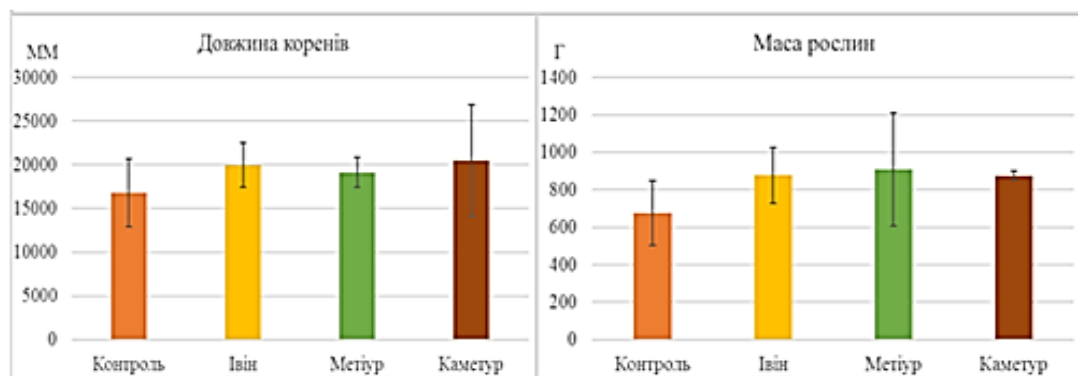


Рис. 6 Вплив похідних N-оксид-2,6-диметилпіридину (Івіну) та 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину натрієвої та калієвої солей (Метіуру та Каметуру) на фізіологічні показники (довжину коренів та біомасу) рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) сорту Довіста

Досліджено вплив хімічних сполук: Івіну, Метіуру та Каметуру, застосованих у концентрації 10-7М, на біохімічні показники (вміст фотосинтетичних пігментів) рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) різних сортів, вирощених у польових умовах протягом 2-х місяців (рис. 7 – рис. 12).

Під впливом хімічних сполук, застосованих у концентрації 10-7М, у листках рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) сорту Фаворит показники вмісту хлорофілу підвищувались: хлорофілу а - на 1,2% під впливом Івіну та на 20,2% під впливом Каметуру; хлорофілу б - на 13,8% під впливом Івіну, на 37,2% під впливом Метіуру та на 16,6% під впливом Каметуру; хлорофілів а+б - на 6,04% під впливом Івіну, на 13,7% під впливом Метіуру та на 18,8% під впливом Каметуру, відповідно, по відношенню до контролю (рис. 7).

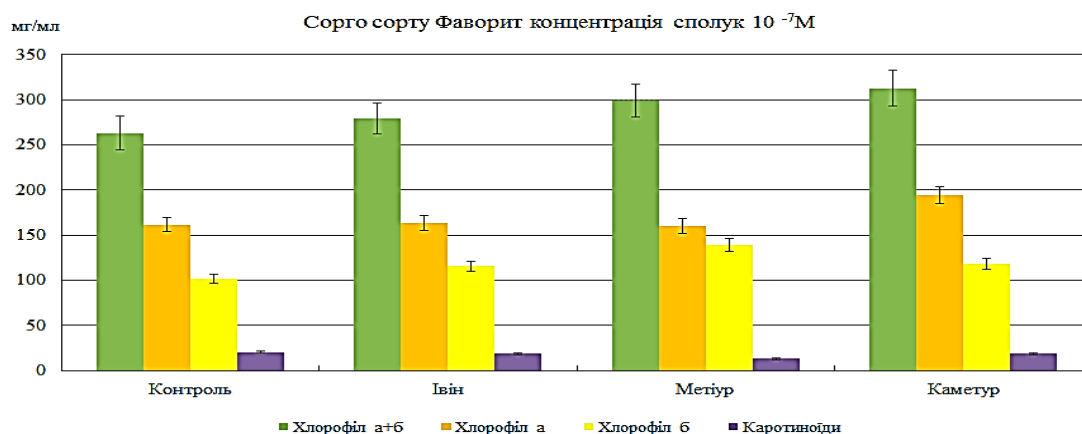


Рис. 7 Вплив похідних N-оксид-2,6-диметилпіридину (Івіну) та 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину натрієвої та калієвої солей (Метіуру та Каметуру) на біохімічні показники (вміст фотосинтетичних пігментів) рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) сорту Фаворит.

Під впливом хімічних сполук, застосованих у концентрації 10-7М, у листках рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) сорту Верблюд показники вмісту хлорофілу та каротиноїдів підвищувались: хлорофілу а - на 4,6 % під впливом Метіуру та на 3,9 % під впливом Каметуру; хлорофілу б - на 21,7% під впливом Івіну, на 30,4% під впливом Метіуру та на 12,9% під впливом Каметуру; хлорофілів а+б - на 7,2% під впливом Івіну, на 13,9% під впливом Метіуру та на

7,3% під впливом Каметуру; каротиноїдів - на 11,5% під впливом Івіну, на 14,5% під впливом Метіуру та на 19,3% під впливом Каметуру, відповідно, по відношенню до контролю (рис. 8).

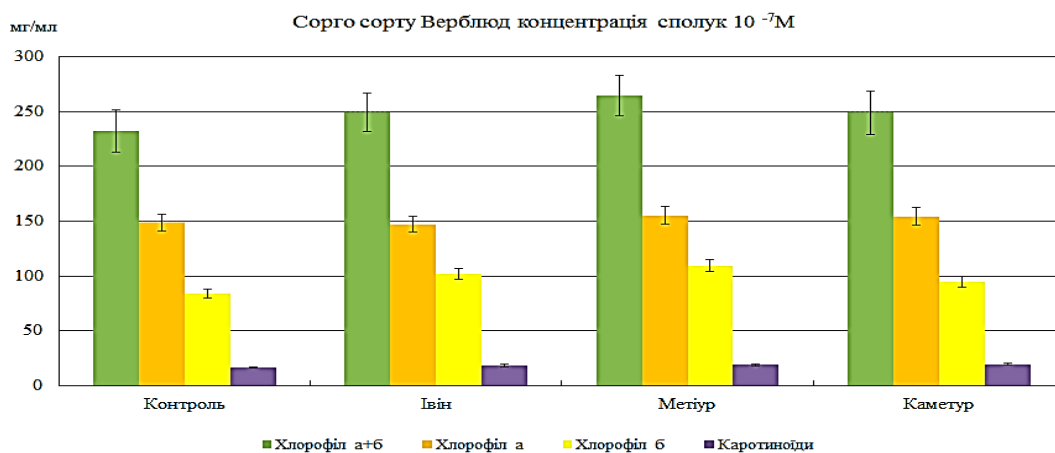


Рис. 8 Вплив похідних N-оксид-2,6-диметилпіридину (Івіну) та 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину натрієвої та калієвої солей (Метіуру та Каметуру) на біохімічні показники (вміст фотосинтетичних пігментів) рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) сорту Верблюд

Під впливом хімічних сполук, застосованих у концентрації $10^{-7}M$, у листках рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) сорту Медстер показники вмісту хлорофілу та каротиноїдів підвищувались: хлорофілу а - на 8,7% під впливом Івіну, на 16,2% під впливом Метіуру та на 8,9% під впливом Каметуру; хлорофілу б - на 9,5% під впливом Івіну, на 22,6% під впливом Метіуру та на 6,6% під впливом Каметуру; хлорофілів а+б - на 8,9% під впливом Івіну, на 18,4% під впливом Метіуру та на 8,1% під впливом Каметуру; каротиноїдів - на 4,4% під впливом Івіну та на 3,04% під впливом Каметуру, відповідно, по відношенню до контролю (рис. 9).

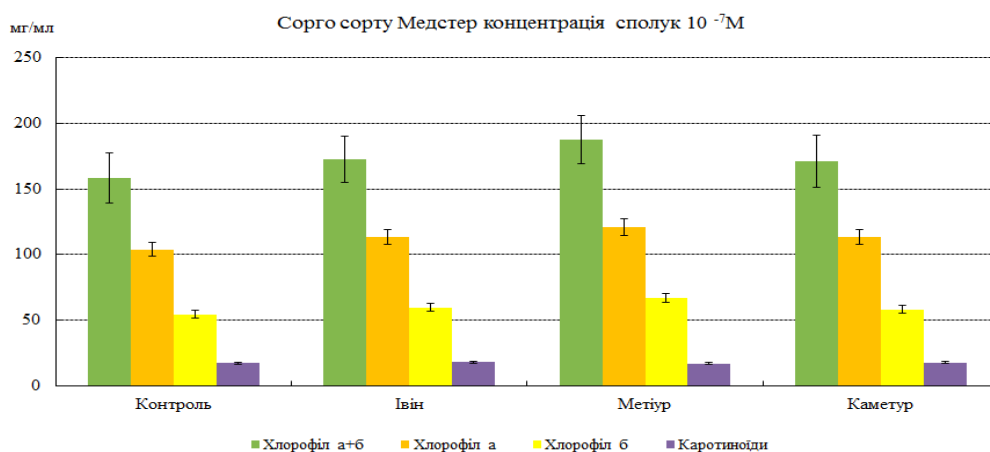


Рис. 9 Вплив похідних N-оксид-2,6-диметилпіридину (Івіну) та 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину натрієвої та калієвої солей (Метіуру та Каметуру) на біохімічні показники (вміст фотосинтетичних пігментів) рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) сорту Медстер.

Під впливом хімічних сполук, застосованих у концентрації $10^{-7}M$, у листках рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) сорту Мамонт показники вмісту

хлорофілу та каротиноїдів підвищувались: хлорофілу а - на 17,08% під впливом Івіну, на 31,9% під впливом Метіуру та на 51,2% під впливом Каметуру; хлорофілу б - на 40,6% під впливом Івіну, на 55,4% під впливом Метіуру та на 102,4% під впливом Каметуру; хлорофілів а+б - на 24,7% під впливом Івіну, на 39,5% під впливом Метіуру та на 67,7% під впливом Каметуру; каротиноїдів - на 46,09% під впливом Івіну, на 67,8% під впливом Метіуру та на 33,5% під впливом Каметуру, відповідно, по відношенню до контролю (рис. 10).

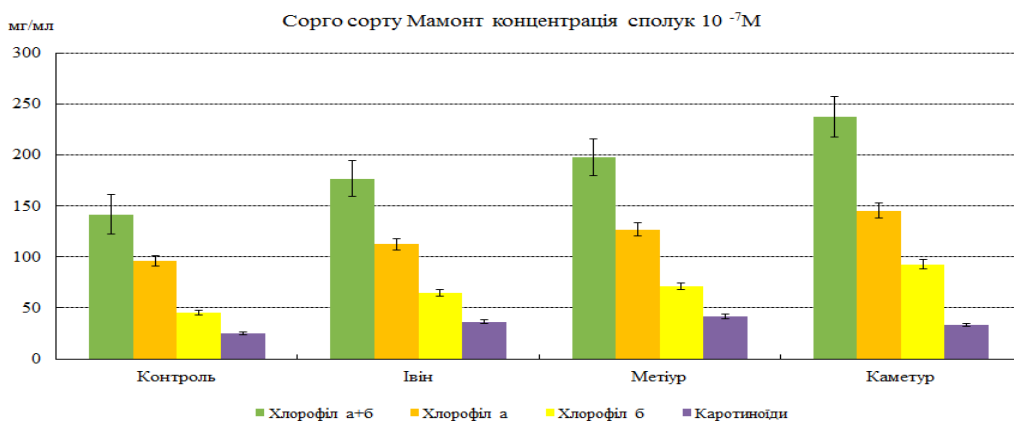


Рис. 10 Вплив похідних N-оксид-2,6-диметилпіридину (Івіну) та 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину натрієвої та калієвої солей (Метіуру та Каметуру) на біохімічні показники (вміст фотосинтетичних пігментів) рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) сорту Мамонт.

Під впливом хімічних сполук, застосованих у концентрації $10^{-7}M$, у листках рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) сорту Довіста показники вмісту хлорофілу та каротиноїдів підвищувались: хлорофілу а - на 12,3% під впливом Івіну, на 4,3% під впливом Метіуру та на 45,9% під впливом Каметуру; хлорофілу б - на 24,9% під впливом Івіну, на 9,8% під впливом Метіуру та на 57,1% під впливом Каметуру; хлорофілів а+б - на 16,5% під впливом Івіну, на 6,1% під впливом Метіуру та на 49,7% під впливом Каметуру; каротиноїдів - на 22,8% під впливом Івіну та на 118,09% під впливом Каметуру, відповідно, по відношенню до контролю (рис. 11).

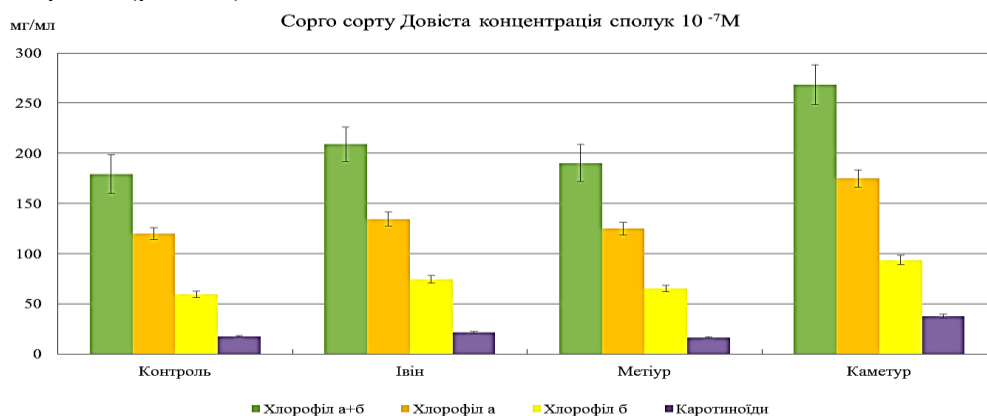


Рис. 11 Вплив похідних N-оксид-2,6-диметилпіридину (Івіну) та 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину натрієвої та калієвої солей (Метіуру та Каметуру) на біохімічні показники (вміст фотосинтетичних пігментів) рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) сорту Довіста.

Під впливом хімічних сполук, застосованих у концентрації $10^{-7}M$, у листках рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) сорту Афоня показники вмісту хлорофілу підвищувались: хлорофілу а - на 20,7% під впливом Івіну, на 5,2% під впливом Метіуру та на 6,6% під впливом Каметуру; хлорофілу б - на 6,6% під впливом Івіну, на 18,01% під впливом Метіуру та на 20,9% під впливом Каметуру; хлорофілів а+б - на 15,9% під впливом Івіну, на 9,7% під впливом Метіуру та на 11,5% під впливом Каметуру, відповідно, по відношенню до контролю (рис. 12).

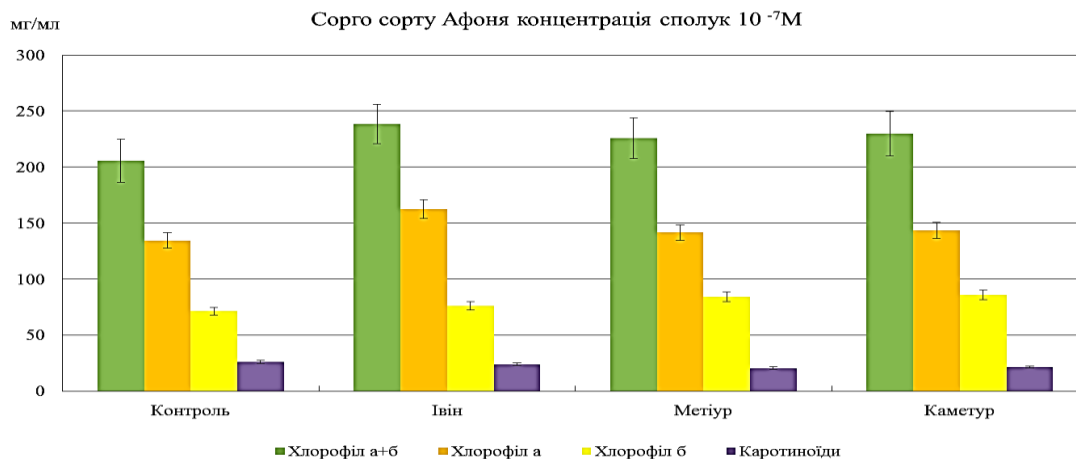


Рис. 12 Вплив похідних N-оксид-2,6-диметилпіридину (Івіну) та 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину натрієвої та калієвої солей (Метіуру та Каметуру) на біохімічні показники (вміст фотосинтетичних пігментів) рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) сорту Афоня

Таким чином, проведені дослідження показали, що за умов обробки насіння рослин сорго перед їх висадкою у ґрунт водними розчинами хімічних сполук, похідних N-оксид-2,6-диметилпіридину (Івіну) та 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину натрієвої та калієвої солей (Метіуру та Каметуру) у низькій нетоксичній для довкілля та здоров'я людини концентрації $10^{-7}M$, значно поліпшуються фізіологічні показники (довжина коренів та біомаса рослин). Виявлено, що рістрегулююча активність синтетичних сполук була диференційованою в залежності від сорту рослин. Показано також позитивний вплив хімічних сполук, похідних N-оксид-2,6-диметилпіридину (Івіну) та 6-метил-2-меркапто-4-гідроксипіримідину натрієвої та калієвої солей (Метіуру та Каметуру) на підвищення вмісту біохімічних показників (фотосинтетичних пігментів) в листках рослин сорго цукрового (*Sorghum saccharatum* L.) різних сортів. Отримані результати підтверджують перспективи практичного застосування Івіну, Метіуру та Каметуру для поліпшення росту та розвитку сільськогосподарської культури сорго.

Список літературних джерел

1. Аверчев А.В., Осінній А.О. Сучасний стан та перспективи вирощування сорго в умовах зміни клімату півдня України. Стратегічні напрями соціально-економічного розвитку аграрного сектору економіки України: Колективна монографія / За заг. редакцією А.В. Руснак. Херсон: ТОВ «ВКФ «СТАР» ЛТД», 2017. С. 341-348.
2. Федорчук М.І., Коковіхін С.В., Каленська С.М., Рахметов Дж.Б., Федорчук В.Г., Філіпова І.М., Пташинська О. В., Коваленко О.А., Дробітько А.В.,

Панфілова А.В. Науково-теоретичні засади та практичні аспекти формування екологічнобезпечних технологій вирощування та переробки сорго в степовій зоні України: Монографія. Херсон, 2017. С. 208.

3. Кернасюк Ю.В. Перспективний світовий ринок сорго. Електронний ресурс. <http://agro-business.com.ua/agro/ekonomichnyi-hektar/item/7957-perspektyvnyi-svitovyi-rynok-sorho.html>.

4. Bazaluk O., Havrysh V., Fedorchuk M., Nitsenko V. Energy Assessment of Sorghum Cultivation in Southern Ukraine. *Agriculture*, 2021: 11: 695.

5. Можарівська І.А. Технологія вирощування малопоширених енергетичних культур для виробництва різних видів біопалива / І.А. Можарівська, Л.Д. Романчук // Збірник наукових праць. Київ.–201.–Випуск, 2013.

6. Rakhmetov D.B., Vergun O.M., Blum Ya.B., Rakhmetova S.O., Fishchenko V.V. Biochemical composition of plant raw material of sweet sorghum (*Sorghum saccharatum* (L.) Moench) genotypes. *Plant Introduction*, 2018: 3: 83-90. DOI: 10.5281/zenodo.2278755.

7. Pryshliak V., Pryshliak N. Technico-economic and environmental aspects of bioethanol production in Ukraine. *Scientific Papers of the Institute of Bioenergy Cultures and Sugar Beets*, 2013: 19: 219-226.

8. Li H., Wang X.L., Guo X.Q., Rao M., Steinberger Y., Cheng X., Xie G.H. Effects of plant growth regulators on growth, yield and lodging of sweet sorghum. *Research on Crops*, 2011: 12: 372-382.

9. Циганкова В.А., Андрусевич Я.В., Штомпель О.І., Копіч В.М., Ключко С.В., Броварець В.С. Застосування похідних піримідину – Метіуру натрієвої солі та Метіуру калієвої солі, для інтенсифікації росту рослин кукурудзи. Патент на корисну модель № 130921. Заєрестровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі 26.12.2018.

10. Циганкова В.А., Волощук І.В., Андрусевич Я.В., Штомпель О.І., Копіч В.М., Ключко С.В., Броварець В.С. Застосування Івіну, Метіуру та Каметуру для регуляції росту рослин кукурудзи (*Zea mays* L.) сорту Діалог ФАО 300. Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів: збірник матеріалів доп. учасн. IV Всеукраїнської наук. конф., 10 квітня 2020 р. Дніпро, 2020. С. 158–161.

11. Циганкова В.А., Волощук І.В., Андрусевич Я.В., Штомпель О.І., Копіч В.М., Ключко С.В., Броварець В.С. Застосування похідних піримідину та піридинудля регуляції росту та розвитку рослин ячменю. Innovative development of science and education: збірник матеріалів доп. учасн. 1st International scientific and practical conference. ISGT Publishing House. Athens, Greece. 2020. С. 52–68. URL: <http://sci-conf.com.ua>

12. Dosepov B.A. Methods of field experience (with the basics of statistical processing of research results). М.: Agropromizdat, 1985: 351.

13. Voytsehovska O.V., Kapustyan A.V., Kosik O.I., Musienko M.M., Olkhovich O.P., Panyuta O.O., Parshikova T.V., Glorious P.S. *Plant Physiology: Praktykum*, Parshikova T.V. (Ed.). Lutsk: Teren, 2010: 420.

14. Lichtenthaler H. Chlorophylls and Carotenoids: Pigments of Photosynthetic Biomembranes *Methods Enzymol.* 1987. Vol. 148, P. 331–382.

15. Bang H., Zhou X.K., van Epps H.L., Mazumdar M. (Eds.) *Statistical Methods in Molecular Biology. Series: Methods in molecular biology.* New York: Humana press, 2010: 13: 620: 636.

ОСОБЛИВОСТІ ФАРМАЦЕВТИЧНОЇ РОЗРОБКИ ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБІВ У ФОРМІ ТАБЛЕТОК

К.В. Тарапон, Н.С. Бегей, О.О. Юр'єва, О.В. Тригубчак

Тернопільський національний медичний університет,
імені І.Я. Горбачевського, Тернопіль, Україна
Акціонерне товариство «Фармак», Київ, Україна
k.tarapon@farmak.ua

Фармацевтична розробка лікарських засобів – це комплексне вивчення складу лікарських засобів і допоміжних речовин, підбір лікарських форм, оптимізація технологічних процесів, упаковки, перевірка показників якості, складання специфікації лікарських засобів. Вона цілеспрямовано визначає найважливіші етапи контролю в процесі виробництва та формує якість препарату. Ідеї та положення фармацевтичної розробки максимально надійно реалізуються шляхом запровадження у виробництво належних практик (GMP, GLP, GCP, GDP) [1].

Метою фармацевтичної розробки є створення препарату відповідної якості та обґрунтування процесу його виробництва, щоб постійно випускати продукцію із заданими функціональними характеристиками.

Розробка лікарських засобів як за обсягом виробництва, так і за соціальною значущістю є однією з найважливіших галузей фармацевтичних і медико-біологічних наук [2, 3].

Сьогодні майже 75 % усіх фармацевтичних продуктів виготовляють у вигляді твердих лікарських форм [4]. До них відносять таблетки, капсули, гранули і порошки. Найбільш поширеною формою лікарських засобів є таблетки. Вони призначені для перорального застосування, розподіляються на таблетки без модифікованого вивільнення (звичайні, шлунковорозчинні) або з модифікованим вивільненням (кишковорозчинні, тобто таблетки, стійкі до дії шлункового соку, що досягається покриттям оболонкою або за рахунок допоміжних компонентів, пролонгованої дії - таблетки, які призначені для регулювання швидкості або місця вивільнення). Тому наявність модифікованого вивільнення досягається:

- покриттям таблетки оболонкою (наприклад, кишковорозчинною);
- за рахунок речовин, здатних змінити поведінку лікарської форми;
- за рахунок спеціальних технологічних операцій;
- за рахунок комбінації вищенаведених способів [5].

Застосування деяких таблеток передбачає попереднє приготування: сиропу, розчину, суспензії, крапель. Тому таблетки також класифікуються:

- таблетки шипучі - таблетки без оболонки, призначені для розчинення або диспергування у воді з виділенням вуглекислого газу;
- таблетки розчинні - таблетки без оболонки або вкриті плівковою оболонкою, призначені для розчинення у воді до утворення розчину;
- таблетки дисперговані - таблетки без оболонки або вкриті плівковою оболонкою, призначені для диспергування у воді до утворення гомогенної суспензії [6].

Метою нашої роботи було створити лікарські засоби у формі таблеток і показати особливості фармацевтичної розробки різних видів таблеток (таблеток без оболонки; таблеток, вкритих плівковою оболонкою; таблеток з пролонгованим вивільненням і шипучих таблеток).

Об'єктами дослідження були таблетки амлодипіну з еналаприлом; таблетки амлодипіну з валсартаном, вкриті плівковою оболонкою; таблетки німесулідіду з

пролонгованим вивільненням та шипучі таблетки ацетилсаліцилової кислоти з парацетамолом і аскорбіновою кислотою.

Приготування таблеток проведено методами прямого пресування, вологої грануляції та компактування. Дослідження фармако-технологічних показників здійснено згідно фармакопейних методик [7, 8]. Для аналізу отриманих продуктів застосовано УФ-спектрофотометрію, високоефективну рідинну хроматографію, титриметрію, ваговий метод. В ході роботи також використано методи наукового аналізу, групування, узагальнення.

На першому етапі досліджень проведено обґрунтовану оцінку можливого практичного застосування лікарського засобу. Створення таблеток вимагає виявлення сучасних підходів до лікування та профілактики процесів різної етіології, аналіз ринку препаратів, що застосовуються для цих цілей. На основі інформаційного пошуку окремих активних фармацевтичних інгредієнтів проводили обґрунтування доцільності поєднання діючих речовин. Обов'язковою складовою фармацевтичної розробки на даному етапі є проведення пошуку літературних і патентних даних, маркетингових досліджень. Доцільність поєднання компонентів підтверджується фармакоекономічними методами.

На другому етапі преформуляції здійснюється вибір цільового профілю продукту та визначено його критичні показники якості. Отримані дані дозволили оцінити стан та перспективи створення таблеток для лікування досліджуваних процесів, вибрати унікальні властивості і стратегію по їх розробці. На цьому етапі досліджень проведено вибір оптимальної лікарської форми, обґрунтовано концентрації діючих компонентів у складі таблеток, визначено стратегії для реєстрації та підраховано економічну вигоду (маржинальність).

В подальшому фармацевтична розробка включає встановлення складу таблеток, що потребує проведення фармако-технологічних та біофармацевтичних досліджень, які є об'єктивними показниками ефективності та якості при виробництві, зберіганні та застосуванні.

При розробці складу таблеток в першу чергу вивчали фізико-хімічні та фармако-технологічні характеристики активних фармацевтичних інгредієнтів. Більшість з них мають дрібний розмір часток агранулометричного складу, що забезпечує погану сипучість і не дають здатності до формування таблеток. Тому до складу розроблюваних лікарських засобів введено допоміжні речовини.

Особливістю фармацевтичної розробки таблеток є науково-обґрунтований підбір великої кількості змінних формуляції. Для дослідження використовували допоміжні речовини різного функціонального призначення: наповнювачі, дезінтегранти, зв'язуючі речовини, ковзні речовини, змащувальні речовини. З метою попередження утворення домішок еналаприлу та ацетилсаліцилової кислоти до складу відповідних таблеток вводили стабілізатори. Для забезпечення пролонгованого вивільнення німесуліді додатково вивчали пролонгатори. При виготовленні шипучих таблеток головними компонентами є газоутворююча суміш кислотної та лужної фракцій, які підбирають індивідуально для кожного препарату. До їх складу входять сухі органічні кислоти з карбонатами і/чи гідрокарбонатами лужних і лужноземельних металів. Експериментальні дослідження підтвердили доцільність застосування кислоти лимонної безводної та натрію гідрокарбонату для шипучих таблеток ацетилсаліцилової кислоти з парацетамолом і аскорбіновою кислотою. З метою маскування неприємного гіркого смаку парацетамолу до складу шипучих таблеток вводили корегенти

смаку, а також ароматизатори, що забезпечують хороші органолептичні властивості. При проведенні технологічних досліджень вивчали вплив природи та кількості допоміжних речовин на критичні показники якості продукту, що дозволило запропонувати оптимальний склад таблеток.

На наступному етапі фармацевтичної розробки вивчали вплив змінних виробничого процесу. При розробці технології препаратів особливістю комбінованих таблеток є визначення методу отримання в залежності від взаємодії активних фармацевтичних компонентів між собою та з допоміжними речовинами. З метою розділення компонентів, які взаємодіють між собою, запропоновано і експериментально підтверджено доцільність використання методу грануляції (волоγοї або сухої). Встановлено послідовність введення компонентів, параметри змішування і компактування. При отриманні таблеток одним з критичних параметрів процесу виробництва є зусилля пресування. Від величини прикладеного тиску в ході таблетування залежать основні фармако-технологічні показники якості таблеток: висота, стійкість до роздавлювання, стираність і розпадання. З метою вибору оптимальних режимів таблетування були проведені дослідження із вивчення впливу питомого тиску пресування на основні фармако-технологічні властивості таблеток. Для покращення органолептичних властивостей готової лікарської форми через гіркий смак валсартану таблетки покривали плівковою оболонкою.

В подальшому проводиться трансфер технології до промислових масштабів.

На етапі сучасної фармацевтичної розробки одним із ключових завдань є дослідження профілів вивільнення діючої речовини. Дані дослідження проводяться з метою порівняння з референтним препаратом в процесі підбору складу, для доказу еквівалентності *in vitro*, а також в подальшому для підтвердження змін у складі або технології продукту. Методика проведення даних досліджень має бути підібрана для кожного конкретного препарату, з урахуванням особливостей діючих речовин, допоміжних речовин або лікарського засобу. При цьому розроблена методика тесту Профілі розчинення та Розчинення (для рутинного контролю) має бути дискримінаційною (мати диференціюючу здатність) та реагувати на будь-які зміни складу або технології препарату [9-12].

В процесі розробки складу були проведені дослідження профілів розчинення діючих речовин. Для кожного препарату методики Профілі розчинення та Розчинення розроблялись індивідуально, зважаючи на особливості діючих речовин та особливості складу препаратів. Так при підборі середовищ та умов розчинення керувались розчинністю та класом Біофармацевтичної системи класифікації (БСК) діючих речовин, що входять до складу препаратів. Наприклад, для таблеток амлодипіну з еналаприлом, які є добре розчинними та відносяться до I або III класу БСК, порівняння профілів вивільнення проводилось в стандартних середовищах розчинення з рН 1,2, рН 4,5 та рН 6,8, за стандартних умов (прилад з лопаттю, 50 об/хв). Тоді як для німесулід, що є малорозчинною речовиною II класу БСК, були підібрані спеціальні середовища розчинення з додаванням ПАР – рН 6,8 з додаванням 1 % твіну 80 та рН 7,5 з додаванням 0,5 % твіну 80, які забезпечували повне вивільнення діючої речовини за необхідний час. Дискримінаційність даної методики розчинення була доведена.

Якість розробленого лікарського засобу має бути підтверджена в процесі досліджень стабільності. Тому одним з основних етапів є розробка аналітичних методик для контролю якості діючих речовин, допоміжних речовин та препарату.

Запровадження відповідних аналітичних методик, що підтверджують якість лікарського засобу, гарантує те, що розроблений препарат буде безпечним та ефективним. Однією з умов відповідності аналітичної методики критеріям якості є обов'язкове проведення валідації аналітичних методик відповідно до вимог керівництва ICH Q2(R2) [13]. Для розроблених таблеток були встановлені показники якості та ліміти специфікації, а також розроблені та валідовані відповідні аналітичні методики. Специфікації та методи контролю якості були розроблені у відповідності до сучасних вимог [7, 8, 14] та включають такі основні показники: Опис, Ідентифікація, Середня маса, Однорідність дозованих одиниць, Розчинення, Супровідні домішки, Кількісне визначення та Мікробіологічна чистота.

При розробці методики «Супровідні домішки» для розроблених препаратів було враховано можливий вплив компонентів плацебо розробленого препарату. Перелік ідентифікованих домішок, що є продуктами деградації лікарського засобу, було визначено за допомогою проведених стресових досліджень. Нормування вмісту ідентифікованих та неідентифікованих домішок керувались вимогами керівництва ICH Q3B [15].

В результаті валідації методики вивчали такі валідаційні характеристики як: специфічність, лінійність, правильність, прецизійність, межа виявлення (LOD), межа кількісного визначення (LOQ), робастність та стабільність розчинів.

В процесі дослідження стабільності препаратів аналіз проводився за критичними показниками якості, що можуть змінюватись в процесі зберігання, а саме: Опис, Розчинення, Супровідні домішки та Кількісне визначення.

Отримані результати довгострокових досліджень при температурі (25 ± 2) °C та відносній вологості (60 ± 5) %, а також прискорених досліджень при температурі (40 ± 2) °C та відносній вологості (75 ± 5) % показали, що не відбувається значних змін критичних показників якості готових продуктів. Зазначені вище показники знаходились в межах специфікацій впродовж всього досліджуваного терміну. Це дозволило встановити умови і термін придатності препаратів.

Додатково під час тестування стабільності лікарських засобів проводився контроль за показником Вода. Результати не показують тенденції до збільшення вмісту води та не впливають на інші характеристики таблеток, такі як розчинення, супровідні домішки, кількісне визначення.

Кінцевою точкою розробки таблеток було фармакологічне вивчення. Воно передбачало проведення фармакологічних та клініко-експериментальних досліджень. У випадку створення лікарських засобів з добре вивченим медичним застосуванням (шипучі таблетки) результати доклінічних досліджень та клінічних випробувань, які містяться у модулях 4 та 5 реєстраційного досьє, замінюють відповідними даними загальнодоступної наукової інформації. При розробці генеричного лікарського засобу біоеквівалентність порівнюють з оригінальним.

Останній блок присвячений розробці нормативної документації та подання її на затвердження. Після реєстрації препарат виходить на ринок.

Отже, проведені дослідження дозволили створити лікарські засоби у формі таблеток: таблетки амлодипіну з еналаприлом; таблетки амлодипіну з валсартаном, вкриті плівковою оболонкою; таблетки німесулідіду з пролонгованим вивільненням та шипучі таблетки ацетилсаліцилової кислоти з парацетамолом і аскорбіновою кислотою. В роботі показано особливості фармацевтичної розробки різних видів таблеток. Створення лікарських засобів у формі таблеток включає

ряд послідовних етапів, а саме: постановка проблеми в медико-соціальному аспекті, визначення напрямку, цілей і завдань досліджень на основі патентного пошуку, аналізу спеціальної літератури, вивчення попиту і пропозицій конкурентних препаратів на фармацевтичному ринку, розробка складів у відповідність до сучасних вимог, оптимізація технологічних процесів, стандартизація та фармакологічне вивчення.

Список літературних джерел

1. МОЗ України. (2011). СТ-Н 42-3.0:2011. Настанова. Лікарські засоби. Фармацевтична розробка (ICH Q8). Київ, 42 с.
2. N. Politis, S., Colombo, P., Colombo, G., & M. Rekkas, D. (2017). Design of experiments (DoE) in pharmaceutical development. *Drug development and industrial pharmacy*, 43(6), 889-901.
3. Holm, P., Alleso, M., Bryder, M. C., & Holm, R. (2017). Q8 (R2) Pharmaceutical Development. ICH quality guidelines: an implementation guide, 535-577.
4. Friedrich, A. (2016). Dry Agglomeration Technology using BEPEX Roller Compaction Technology. New Jersey: Hosokawa Micron Powder Systems, 6 p.
5. Ubhe, T. S., & Gedam, P. (2020). A Brief Overview on Tablet and It's Types. *Journal of Advancement in Pharmacology*, 1(1).
6. Gujral, G., Kapoor, D., & Jaimini, M. (2018). An updated review on modified release tablets. *Journal of Drug Delivery and Therapeutics*, 8(4), 5-9.
7. Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». (2016). Державна Фармакопея України у 3 т., 2-е вид. Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів»: Харків.
8. European Directorate for the Quality of Medicines & HealthCare. (2016). *European pharmacopoeia 9th ed.* Strasbourg, 4034 p.
9. МОЗ України. (2020). СТ-н МОЗУ 42-7.3:2020. Настанова лікарські засоби дослідження біоеквівалентності. Київ, 86 с.
10. Quality Working Party (QWP). (2017). Reflection paper on the dissolution specification for generic solid oral immediate release products with systemic action: EMA/CHMP/CVMP/QWP/336031/2017. Committee for Medicinal Products for Human use (CHMP) Committee for Medicinal Products for Veterinary use (CVMP), 10 p.
11. Gray, V. A. (2020). Power of the Dissolution Test in Distinguishing a Change in Dosage Form Critical Quality Attributes. *Dissolution Technologies*, 27(3), 34-39.
12. Flanagan, T., & Mann, J. (2019). Dissolution universal strategy tool (DUST): a tool to guide dissolution method development strategy. *Dissolution Technologies*, 26(3), 6-17.
13. Expert Working Group (Quality) of the International Conference on Harmonisation of Technical Requirements. (1997). Guideline for Industry. ICH Q2B Validation of Analytical Procedure: Methodology. Federal Register, 13 p.
14. European Medicines Agency. (2020). ICH Topic Q6A Specifications: Test Procedures and Acceptance Criteria for New Drug Substances and New Drug Products: Chemical Substances - Step 5 (CPMP/ICH/367/96). European Medicines Agency: European Union, 32 p.
15. European Medicines Agency. (2006). ICH Topic Q3B (R2) Impurities in New Drug Products - Step 5 (CPMP/ICH/2738/99). European Medicines Agency: European Union.

ІНДУСТРІАЛЬНІ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ТВЕРДИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ АКТИВНИХ ФАРМАЦЕВТИЧНИХ ІНГРЕДІЄНТІВ

В.В. Яременко^{1,2}, О.В. Іщенко²

¹Акціонерне товариство «Фармак», Київ, Україна

²Київський національний університет технологій та дизайну, Київ, Україна
v.yaremenko@farmak.ua

Одним із найбільш перспективних напрямів модифікації та оптимізації біофармацевтичних та фізико-хімічних властивостей активних фармацевтичних інгредієнтів (АФІ) є отримання твердих дисперсних систем (ТДС).

ТДС можна визначити як дисперсію одного (або кількох) активних фармацевтичних інгредієнтів в полімерному носії або матриці в твердому стані [1]. АФІ у ТДС може бути диспергован в аморфному, кристалічному, або в молекулярному вигляді, так само і носій ТДС може знаходитись в кристалічному чи аморфному стані, що в значній мірі обумовлює властивості та термодинамічну стабільність ТДС.

Роль носія, як правило, виконують фармацевтично прийнятні водорозчинні або гідрофільні полімери (поліетиленгліколь, полівінілпіролідон, похідні целюлози та інші). Опційно в такі системи можуть бути включені поверхнево-активні речовини [2, 3].

Важливою характеристикою АФІ є розчинність, оскільки саме розчинність обумовлює системне всмоктування лікарського засобу, який вводиться перорально. На жаль, великий відсоток препаратів на ринку (~40%) і тих, що знаходяться на стадії досліджень і розробок (~90%), є низькорозчинними [1,3].

Розчинність АФІ у водному середовищі визначає можливість ефективного введення лікарського засобу в організм людини, а його розчинність у неполярних розчинниках – здатність проходження через ліпідний бар'єр біологічних мембран. Таким чином, фактор розчинності в полярних та неполярних середовищах впливає на процеси введення, подальшого трансмембранного перенесення АФІ та його загальну терапевтичну ефективність.

Загальна схема утворення ТДС для покращення розчинення низькорозчинних АФІ представлена на рисунку 1.

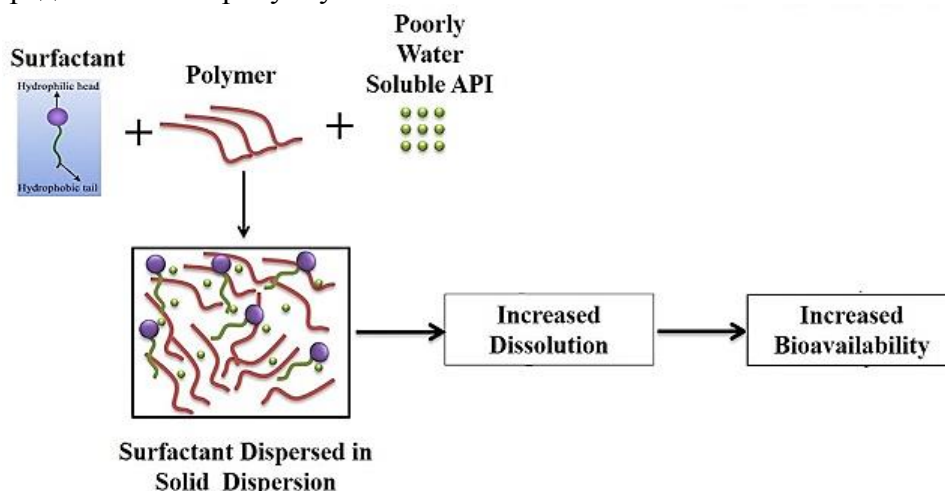


Рисунок 1 Загальна схема утворення твердих дисперсних систем для покращення розчинення низькорозчинних активних фармацевтичних інгредієнтів [4]

Підвищення пероральної біодоступності важко розчинних у воді АФІ є актуальним завданням при розробці як нових, так і генеричних лікарських засобів і саме ТДС на основі полімерів вважаються одним з головних досягнень в даній області.

Окрім підвищення розчинення АФІ, ТДС дозволяє вирішити ряд інших прикладних завдань при створенні лікарських засобів, а саме:

- підвищення хімічної та фізичної стабільності;
- надання необхідних фармако-технологічних властивостей;
- модифікація вивільнення;
- усунення небажаних властивостей (побічні реакції, неприємні органолептичні властивості);
- можливість обходу патентних обмежень щодо формуляції, розміру часток чи поліморфних модифікацій для створення генеричних лікарських засобів.

Метою даного огляду є аналіз сучасних індустріальних технологій твердих дисперсних систем та оцінка їх в ракурсі перспектив для вітчизняної фармацевтичної промисловості.

Існує більше десятка методів отримання ТДС (рисунок 2). До технологій що можуть бути реалізованими тільки в лабораторних умовах можна віднести наступні: плавлення (melting), випаровування розчинника (solvent evaporation), плавлення розчинника (solvent melting).

Технології, що підлягають масштабуванню та є потенційно цікавими з точки зору індустріалізації:

- подрібнення (milling, co-grinding);
- розпилювальне сушіння (spray drying);
- екструзія гарячої розплаву (hot melt extrusion);
- обробка надкритичної рідини (supercritical fluid processing);
- високоенергетичне змішування (KinetiSol®);
- грануляція в псевдозрідженому шарі (fluid bed granulation);
- грануляції високого зсуву (high shear granulation) [5].

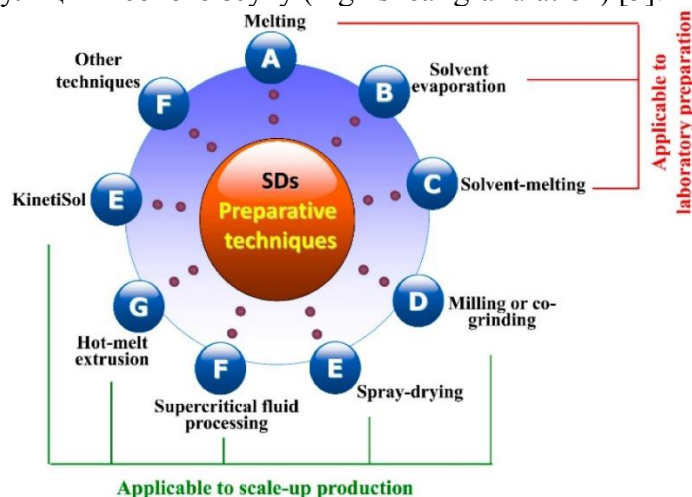


Рисунок 2 Основні лабораторні та промислові технології виробництва твердих дисперсних систем [6]

Попри таку різноманітність, тільки декілька з перелічених технологій були успішно втілені в комерційне виробництво ТДС і саме вони представляють найбільший інтерес для більш детального розгляду.

Розпилювальне сушіння (spray drying). Технологія полягає у приготуванні ТДС шляхом розчинення або суспендування АФІ та полімерного носія у розчиннику або суміші розчинників та подальшому висушування в потоці гарячого повітря для видалення розчинника.

Видалення розчинника відбувається за рахунок розпилення у вигляді дрібних крапель, які протягом кількох секунд утворюють площу поверхні, достатню для його випаровування. Процес проходить у камері з контрольованою температурою, вологістю та потоком повітря. Розмір часток такої ТДС можна змінювати за рахунок зміни розміру крапель, що розпилюються у відповідності до цільового профілю якості.

Розпилювальне сушіння є швидким, економічним і одним із найбільш часто використовуваних методів видалення розчинника, що призводить до швидкого перетворення розчину АФІ та полімерного носія на частинки твердої дисперсії.

Іншими перевагами цього методу є високий рівень контролю розміру часток, сипучості, стабільності ТДС та можливість безперервного виробництва.

Технологія розпилювального сушіння досить проста для масштабування та широко використовується, в тому числі, в комбінації розпилювальних сушарок з технологією псевдозрідженого шару (fluid bed) [6, 7].

Екструзія гарячого розплаву (hot melt extrusion). Технологія представляє собою метод отримання ТДС в якій суміш АФІ та полімерного носія одночасно розплавляють, гомогенізують та екструдують за допомогою шнекового екструдера.

Одними з найголовніших переваг такого методу є відсутність необхідності використання розчинника та відносно короткий по тривалості вплив високої температури на АФІ. Фармако-технологічні характеристики продукту можна контролювати та змінювати в залежності від цільового профілю якості шляхом зміни грейду подрібнення екструдату.

Екструзія гарячого плавлення підходить для масового виробництва особливо для безперервних процесів та є досить прогнозованою з точки зору масштабування [8, 9].

Високоенергетичне змішування (Kinetisol®). Запатентована, нова технологія, яка була успадкована з полімерної індустрії до фармацевтичної галузі саме з метою створення ТДС.

Процес засновано на використанні енергії тертя та енергії високого зсуву, що забезпечує швидкий перехід суміші АФІ та полімерного носія у розплавлений стан.

Одночасно з переходом до розплавленого стану відбувається швидке та ретельне змішування АФІ з носієм на молекулярному рівні.

Порошкоподібна суміш звантажується в камеру, яка герметично закривається, параметри обробки попередньо встановлюються за допомогою програмного забезпечення, далі спеціальні лопаті обертаються протягом встановленого проміжку часу, протягом якого виділяється теплова енергія завдяки високій силі зсуву та тертя за рахунок чого порошкоподібна суміш між лопатями, що обертаються, і стінками камери перетворюється на розплавлену масу. В результаті утворюються плоскі агломерати (кейки) які в подальшому подрібнюються до необхідного фракційного складу.

Загальний час обробки в камері може становити менше 20 секунд, а підвищення температури зазвичай становить не більше ніж 5 секунд.

Оскільки ця технологія не передбачає використання примусового нагріву вона є особливо актуальною для термочувливих препаратів, до того ж значні переваги надає відсутність розчинників.

Kinetisol[®] представляє собою універсальну технологію, яка дозволяє обробляти АФІ які мають різноманітні фізико-хімічні властивості (широкий діапазон температур плавлення та розчинності) [10].

Основними комерціалізованими технологіями виробництва ТДС є екструзія гарячого розплаву та метод розпилювальної сушки. Кількість зареєстрованих АФІ, які отримують за даними технологіями, є практично однаковою, а інші технології наразі мало представлені. Судячи по кількості патентів та публікацій, нові технології, такі як Kinetisol[®], будуть також впроваджуватись і їх кількість буде зростати враховуючи додаткові можливості та переваги [11].

На цей час відомо більше 30 лікарських засобів з використанням ТДС на основі фармацевтично прийнятних полімерів, які доступні на ринку і є схваленими Управлінням з продовольства і медикаментів США (FDA) (рисунок 3). Хоча перші лікарські засоби з використанням ТДС були комерціалізовані ще в 70-х роках минулого сторіччя, до 2010 року було відомо всього біля 10 таких препаратів, а в останні роки спостерігається значне збільшення їх кількості. З огляду на значну наукоємність та складність з точки зору технологічних, фізико-хімічних та, особливо, регуляторних аспектів впровадження, лівова частка комерціалізованих ТДС представлена компаніями-флагманами фармацевтичного ринку (Pfizer, Merck, Janssen, Bayer, Novartis), що безумовно підтверджує перспективи розвитку даного напрямку [12].

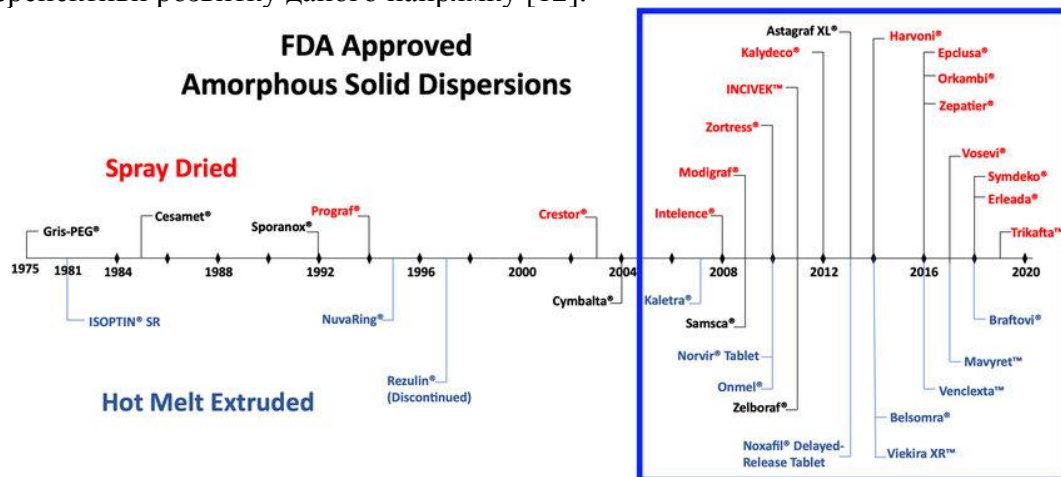


Рисунок 3 Хронологія схвалення FDA лікарських засобів з аморфними твердими дисперсними системами [13]

Якщо проаналізувати динаміку світового інтересу до створення ТДС, то видно що за останні роки спостерігається експоненційне зростання кількості публікацій та патентів за даною тематикою, що підтверджує науковий та комерційний інтерес до створення ТДС [14].

Індустріалізація ТДС, як метод модифікації та оптимізації АФІ, є безперечно актуальним напрямком в фармацевтичній науці та практиці. Розвиток такого підходу дає можливості для покращення фізико-хімічних та біофармацевтичних властивостей АФІ, посилює конкурентоздатність вітчизняної фармацевтичної промисловості в світі.

Список літературних джерел

1. Liu R, Ed. (2008). Water-insoluble drug formulation, 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 688 p. <https://doi.org/10.1201/9781420009552>
2. Hancock B.C., Parks M. (2000). What is the true solubility advantage for amorphous pharmaceuticals. *Pharm. Res.*, 17 (4), 397 – 404 p. <https://doi.org/10.1023/a:1007516718048>
3. Huang L-F, Tong W-Q. (2004). Impact of solid state properties on developability assessment of drug candidates. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 56, 321-34 p. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2003.10.007>
4. Smruti P. C., Rohit P. D. (2017) Application of surfactants in solid dispersion technology for improving solubility of poorly water soluble drugs. Vol. 41. 68-77 p. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2017.06.010>
5. Vasconcelos T., Marques S., das Neves J., Sarmiento B. (2016). Amorphous solid dispersions: Rational selection of a manufacturing process. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 100, 85 – 101 p. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.01.012>
6. Xingwang Z., Huijie X., Yue Z., Zhiguo M. (2018). Pharmaceutical Dispersion Techniques for Dissolution and Bioavailability Enhancement of Poorly Water-Soluble. *Pharmaceutics* 2018, 10(3), 74 p. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics10030074>
7. Paudel A, Worku ZA, Meeus J, Guns S, Van den Mooter G. (2013) Manufacturing of solid dispersions of poorly water soluble drugs by spray drying: Formulation and process considerations. *Int. J. Pharm.* 453: 253 – 84 p. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2012.07.015>
8. Srinarong P, Waard H de, Frijlink HW, Hinrichs WL. (2011). Improved dissolution behavior of lipophilic drugs by solid dispersions: the production process as starting point for formulation considerations. *Expert Opin. Drug Deliv.* 8: 1121 – 40 p. <https://doi.org/10.1517/17425247.2011.598147>
9. Williams M, Tian Y, Jones D, Andrews GP. (2010). Hot-melt extrusion technology: Optimizing drug delivery. *Eur. J. Parent. Pharm. Sci.* 15: 7-10 p. https://www.researchgate.net/publication/265004302_Hot-melt_extrusion_technology_Optimizing_drug_delivery
10. Breitenbach J. (2002). Melt extrusion: from process to drug delivery technology. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 54: 107-17 p. [https://doi.org/10.1016/S0939-6411\(02\)00061-9](https://doi.org/10.1016/S0939-6411(02)00061-9)
11. Ellenberger D.J., Miller D.A., Williams R.O. (2018). Expanding the Application and Formulation Space of Amorphous Solid Dispersions with KinetiSol®. A Review. *AAPS PharmSciTech.* 19: 1933–1956 p. <https://doi.org/10.1208/s12249-018-1007-2>
12. Jermain SV, Brough C, Williams RO. Amorphous solid dispersions and nanocrystal technologies for poorly watersoluble drug delivery—an update. *Int J Pharm.* 2018;535(1–2):379–92. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.10.051>
13. Deck K. T., Daniel A. D. Jr., 2 Dave A. M. (2020). Innovations in Thermal Processing: Hot-Melt Extrusion and KinetiSol® Dispersing. *AAPS PharmSciTech.* 2020 Nov; 21(8): 312 p. <https://doi.org/10.1208/s12249-020-01854-2>
14. Zhan J., Han R., Chen W., Zhang W. (2018). Analysis of the Literature and Patents on Solid Dispersions from 1980 to 2015. *12; 23 (7): 1697 p.* <https://doi.org/10.3390/molecules23071697>

СЕКЦІЯ 7

Філософсько-методологічні та
соціальні аспекти виробництва
виробництва в умовах війни

SECTION 7

Philosophical and methodological
and sociological aspects
of production in the war conditions

ПРО ПРІОРИТЕТИ В ПРИКЛАДНИХ НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕННЯХ

Ю.І. Войтенко

Інститут гідромеханіки НАН України, Київ, Україна
voytenkoui@gmail.com

Події 2022 р. на прикладі України показали, що можна створити квітучу розвинуту країну, насичену інноваційними рішеннями як в області відновлювальних джерел енергії, так і в областях промислового і сільськогосподарського виробництва, але можна втратити левову частину цих та інших досягнень в результаті ударів високоточних літальних апаратів та інших систем ураження. На жаль у разі відсутності потужної системи оборони майже всі досягнення країни можна помножити на нуль. І це стосується не лише України. Автор не збирається аналізувати політико-економічні причини, які призвели до такого сценарію розвитку країни, бо не вважає себе фахівцем в цій галузі науки. Основна мета даної статті – аналіз структури і динаміки фінансування прикладних наукових досліджень АН УРСР і НАН України, які мають значення для оборони країни.

Метод досліджень - аналіз відповідних публікацій у відкритих журналах і порівняння їх кількості і об'ємів з відповідними показниками передових технологічних країн світу у галузях, які найбільш відповідають науковим інтересам автора.

У 80-х роках минулого сторіччя, коли автор працював у Відділенні геодинаміки вибуху (ВГВ) і СКТБ ІГФ ім С.І. Субботіна АН УРСР кількість оборонної тематики з наближеними оцінками займала від 20 % до 40 % від загального об'єму робіт. Ці проекти вважалися пріоритетними. Найбільш щедро фінансувалися проекти, пов'язані із вивченням дії вибуху на середовища і конструкції. В межах цих проектів розроблялися системи реєстрації швидкоплинних процесів в ґрунтах і гірських породах, в корпусах літаючих конструкцій і проводилися дослідження цих процесів на замовлення різноманітних, переважно галузевих установ [1].

На початку 90-х років президентом НАН України для ВГВ і СКТБ ІГФ ім С.І. Субботіна було затверджено біля 10 тем, як продовження попередніх досліджень. Об'єм фінансування був символічний. На протязі 2 – 3 –х років ця програма досліджень була згорнута і поступово про неї забули. Фахівці інститутів НАН України переключилися на розробку і дослідження цивільних конструкцій і технологій. Деякі приклади успішних розробок описано в роботах [2, 3]. Фактично розробки цивільних технологій, особливо в нафтогазовидобувній та енергетичній галузях, стали пріоритетом для фахівців в Україні, які раніше працювали на оборонно-промисловий комплекс (ОПК) СРСР. Це напевно характерно для всіх республік колишнього СРСР за винятком РФ, де збереглися майже всі наукові центри, які працювали на ОПК, включаючи академічну, університетську і галузеву науку. Про це свідчить динаміка випуску публікацій у відкритих джерелах, зокрема в таких напрямках наукових досліджень, як фізика кумуляції, фізика проникання в конденсовані середовища при гіперзвукових швидкостях удару, матеріалознавчі аспекти виготовлення високошвидкісних ударників і кумулятивних зарядів, фізика детонації і горіння нових перспективних високоенергетичних матеріалів тощо.

Аналогічний процес спостерігається в країнах заходу, південно-східної і південної Азії. Про це свідчить динаміка випуску публікацій і кількість патентів в

цих галузях науки і техніки авторів з КНР, США, Німеччини, Великобританії, Ізраїлю, Індії, Польщі, Сербії, Єгипту, Пакистану, Малайзії, Тайваню. Так кількість статей китайських і російських авторів в області дослідження кумуляції енергії вибуху і дії кумулятивних зарядів на конденсоване середовище і конструкцію, починаючи з 1990 року складає в середньому 4...6 статей на рік в журналах з високим індексом цитування («Физика горения и взрыва», «Журнал технической физики», «Письма в журнал технической физики», «Физика твердого тела», «Прикладная механика и техническая физика», «Химическая физика», «Инженерный журнал: наука и инновации», «Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы», «Propellants, explosives, pyrotechnics», «Defence technology», «Cent. Eur. J. Energ. Mater.», «Materials», «Phys. Fluids», «J. Appl. Phys.» та ін.). В тому числі в журналах України - статті китайських авторів («Проблеми міцності») [4]. В Україні – одна стаття за два – три роки [5-9]. З них лише одна робота [9] присвячена дослідженню виробів військового призначення. Інші [5-8] отримані в межах проектів по вдосконаленню технологій і виробів цивільного призначення. Наведений вище перелік можна доповнити матеріалами численних конференцій (наприклад, «International Symposium on Ballistics», Міжнар. конф. «Забабахинские научные чтения», та ін.).

Наведемо деякі приклади в областях прикладної науки, які мають відношення до ОПК. В Україні до 1991 р. працювало декілька академічних і університетських лабораторій, які розробляли матеріали для кінетичних ударників і облицювань кумулятивних зарядів (Інститут проблем матеріалознавства НАН України). Вони випробовувались в інституті проблем міцності НАН України. Поступово ці дослідження також були згорнуті, про що свідчить динаміка публікацій в журналах «Порошкова металургія» і «Проблеми міцності». Натомість такі дослідження проводилися і проводяться в США, КНР, РФ, в тому числі з новими матеріалами моделей кінетичних ударників, що підтверджується кількістю публікацій наприклад в журналах і наукових збірниках РФ. Навіть в 90-х роках ще були замовлення науково-технічної продукції і послуг з України підприємствами РФ, наприклад НВО «Енергія» (хімічні джерела струму), підприємства ВМФ РФ (м. Полярний, послуги з вимірювання і контролю). В Україні такі замовлення припинилися в зв'язку з зупинкою відповідних програм.

Ці приклади демонструють загальну тенденцію до зменшення об'ємів фінансування прикладних наукових досліджень оборонного спрямування.

Серед інших пріоритетних задач для найближчих досліджень на думку автора необхідно відзначити наступні: розробка і дослідження з їх використанням методів комп'ютерного моделювання функціонування кумулятивних, осколково-фугасних, та інших спеціальних зарядів та їхньої дії на перепони і конструкції із різних матеріалів, комп'ютерне моделювання задач високошвидкісної взаємодії кінетичних ударників і гіперзвукових пристроїв з перепонами, розробка і дослідження нових високоенергетичних матеріалів, дослідження високотемпературної міцності нових конструкційних матеріалів перспективних для гіперзвукових літальних апаратів, вивчення динамічних властивостей шаруватих гомогенних і композитних, в тому числі пористих матеріалів, фазові переходи в композитних матеріалах при дії ударних хвиль, використання можливостей нанотехнологій для створення нових конструкційних і високоенергетичних матеріалів, застосування штучного інтелекту для вирішення практичних задач, таких як точна доставка боезаряду в місце ураження, точне

визначення координат пострілу, використання досягнень фундаментальних досліджень для створення нових матеріалів і пристроїв.

Насамкінець звертаємо увагу на відсутність в Україні аналога технічного вузу рівного російському МГТУ ім. Н. Баумана, який готує інженерів-проектувальників і наукові кадри в таких галузях науки і техніки, як високоточні літальні апарати, фізика кумуляції, фізика високошвидкісного удару, озброєння і боєприпаси тощо.

Висновок. Побіжний огляд журналів та інших відкритих джерел показує наявність кореляційної залежності між кількістю публікацій і кількістю програм прикладних досліджень оборонного спрямування в різних країнах і потребує збільшення кількості таких програм в Україні.

Список літературних джерел

1. Поведение грунтов под действием импульсных нагрузок / А.А.Вовк и др. – Киев: Наук. Думка, 1984. – 288 с.
2. Михалюк А.В. Торпедирование и импульсный гидроразрыв пород. - Киев: Наук. Думка, 1986. – 207 с.
3. Кравченко, О. В. Водородная активация в процессах повышения проницаемости нефтегазоносных пород // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – Т. 1, № 6 (61). – С. 21–25.
4. КСУ Й.Д., ВАНГ З.Д., ВУ Г.Д., ЙИН Д.П., ДОНГ Ф.Д., Джин Й.Кс. Влияние плотности ПТФЭ-медной облицовки, полученной методом порошковой металлургии, на пробивную способность струи кумулятивного заряда (на англ. яз.). – 2019. - N4. - С.132-140.
5. Войтенко Ю.И., Гошовский С.В., Драчук А.Г., Бугаець В.П. Механическое действие кумулятивных зарядов с пористыми облицовками // Физика горения и взрыва. – 2013. - № 1. - С. 125 – 131.
6. Voitenko, Y.I.; Zakusylo, R.V.; Wojewodka, A.T.; Gontar, P.A.; Gerlich, M.M.; Drachuk, O.G. New Functional Materials in Mechanical Engineering and Geology. //Cent. Eur. J. Energ. Mater -. 2019. - 16(1). – P. 135-149.
7. Voitenko Y.I. Zakusylo, R.V., Zaytchenko S. Influence of the Striker Material on the Results of High-Speed Impact at a Barrier. Cent. Eur. J. Energ. Mater. – 2021. – 18(3). – P. 405-423.
8. Войтенко Ю.И., Бугаець В.П. Влияние алюминия на ударные свойства композитных кумулятивных струй// Вісник НТУУ «КПІ». Серія «Гірництво». – 2016. – Вип. 30. – С. 36-48.
9. Тимошенко А.Б., Чепков И.Б. Моделирование функционирования боевых частей, содержащих снарядоформирующиеся элементы// Військово-технічний збірник. - 2011. – №2 (5). – С. 73-81.

ЗМІСТ

ОРГАНІЗАТОРИ КОНФЕРЕНЦІЇ	3
СЕКЦІЯ 1 Спеціальна хімічна технологія, виробництво боєприпасів та вибухові роботи в промисловості	10
EXPLOSIVE FORMULATIONS CONTAINING CONCENTRATED HYDROGEN PEROXIDE – POTENTIAL SOLUTIONS TO KEY DRAWBACKS OF CURRENTLY USED EXPLOSIVES? T. Jarosz, A. Stolarczyk	11
ВСТАНОВЛЕННЯ ВПЛИВУ ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСОВИХ УМОВ ДИСПЕРГУВАННЯ ЛАКУ НА ФОРМУВАННЯ НІТРАТЦЕЛЮЛОЗНИХ ГРАНУЛ Т.М. Шевцова, В.І. Середа.....	17
BUILDING A GLOBAL THERMOPHYSICAL DATA NETWORK: TRC (NIST) SERVICES FOR THE COMMUNITY Vladimir Diky, Ala Bazyleva.....	23
СПЕЦИФІЧНІ ДЕФОРМАЦІЙНІ ЯВИЩА В ПРИКЛАДНІЙ ГЕОДИНАМІЦІ ВИБУХУ В.Г.Кравець ¹ , Р.В.Закусило ² , В.В.Вапнічна ¹ , Л.В.Шайдецька ¹	28
ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ КОВЗАННЯ ПОРОХОВИХ ПІРОКСИЛНОВИХ МАС В.В. Банишевський, В.І. Середа.....	36
АНАЛІЗ ТРЕНДІВ ДОСЛІДЖЕНЬ У ГАЛУЗІ ЗЕЛЕНОЇ ПИРОТЕХНІКИ ANALYSIS OF RESEARCH TRENDS IN GREEN PYROTECHNICS Д. Р. Закусило	40
ТРУДНОЦІ ВИЗНАЧЕННЯ КЛАСУ НЕБЕЗПЕКИ РЕЧОВИН У ПРОЦЕСАХ ПОВОДЖЕННЯ З НИМИ В СУЧАСНІЙ УКРАЇНІ А.З.Маргарян	47
ПОРІВНЯННЯ ХІМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ НІТРАТУ КРОХМАЛЮ ОДЕРЖАНОГО НІТРУВАННЯМ НІТРАТНОЮ КИСЛОТОЮ ТА НІТРАТНО-СУЛЬФАТОКИСЛОТНОЮ СУМІШШЮ С.Д. Тищенко, В.К. Лукашов.....	52
МАТЕРІАЛОЗНАВЧІ АСПЕКТИ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИБУХОВОЇ КУМУЛЯЦІЇ Ю.І. Войтенко ¹ , С.В. Гошовський ² , Р.В. Закусило ³	56
ПРО ОСНОВНІ ЧИННИКИ ВПЛИВУ НА ГЛИБИНУ ПРОБИТТЯ І ЕНЕРГІЮ УДАРУ КУМУЛЯТИВНИХ СТРУМЕНІВ І УДАРНИХ ЯДЕР Ю.І. Войтенко ¹ , С.В. Гошовський ² , Р.В. Закусило ³	60
АНАЛІЗ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ В В РОСІЙСЬКИХ ЗРАЗКАХ РАКЕТНО-АРТИЛЕРІЙСЬКОГО ОЗБРОЄННЯ М.С. Мошковський ¹ , А.О. Гаврилюк ¹ , О.В. Князький ¹ О.В. Лінючева ² , М.Ф. Бик ²	64
АКТУАЛЬНІСТЬ АЕРОЗОЛЬНОГО МАСКУВАННЯ В УМОВАХ СУЧАСНИХ БОЙОВИХ ДІЙ Е.С. Остапчук, А.Н. Абрамсон, А.І. Заплішна	75
СЕКЦІЯ 2 Загальна хімічна технологія, екологія та проблеми утилізації	80
REVIEW OF METHODS FOR TESTING THE SENSITIVITY OF HIGH-ENERGY MATERIALS TO ELECTRIC SPARKS K. Pawlus, T. Jarosz.....	81
ОПТИМІЗАЦІЯ РОЗДІЛЮЮЧОГО ОБЛАДНАННЯ УСТАНОВКИ АТМОСФЕРНОЇ ПЕРЕРОБКИ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ СИРОВИНИ О.О. Ляпощенко, В.Ф. Моїсєєв, О.Є. Старинський, Сейф Хуссейн.....	85
PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF AZO DYES BY ZnO/ZEOLITE COMPOSITE UNDER STATIC CONDITIONS Khrystyna Hutsul ¹ , Iryna Ivanenko ¹ , Lyubov Patrylak ^{1,2}	89
ОПТИМІЗАЦІЯ ТА ЧИСЛОВЕ МОДЕЛЮВАННЯ РОЗДІЛЮЮЧОГО ОБЛАДНАННЯ УСТАНОВОК ПІДГОТОВКИ ГАЗУ О.О. Ляпощенко, В.Ф. Моїсєєв, О.О. Мандрика, Сейф Хуссейн.....	93
ECOLOGICAL PROPERTIES OF PHOSPHOGYPSUM AND ITS PRODUCTS: BIOGEOSYSTEM TECHNIQUE FOR MANAGEMENT Y.Y. Chernysh ¹ , V.S. Chubur ¹ , N. Haneklaus ^{3,4} , H. Roubik ²	97

РОЗРАХУНОК ТЕМПЕРАТУРИ В ЗОНІ ЗМІШУВАННЯ КОНВЕРТОРА МЕТАНУ ДРУГОГО СТУПЕНЯ ВИРОБНИЦТВА СИНТЕЗ-ГАЗУ В.І. Супрунчук, О.В. Іванюк.....	103
ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ГІДРОКОЛОЇДІВ У ТЕХНОЛОГІЇ МОЛЕКУЛЯРНОЇ КУХНІ М. В. Бужанська	106
НАНОКОМПОЗИТИ КОБАЛЬТУ НА ОСНОВІ СИНТЕТИЧНИХ ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН З ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ МАГНІТНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ В.А. Литвин, К.Ю. Посипайко, Т.В. Петрова, М.В. Чернюк	109
SORPTION CHARACTERISTICS OF CARBON SORBENTS DIFFERENT BRANDS V.O. Samoylenko, Yu.M. Fedenko	113
THE MAIN FOUNDATIONS OF MONOMOLECULAR ADSORPTION THEORY N.S. Cobryn, Yu.M. Fedenko	115
НАНОСПЛУКИ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ВОГНЕЗАХИСНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ЕПОКСИДНИХ ІНТУМЕСЦЕНТНИХ СИСТЕМ В.І. Шологон ¹ , Р.А. Вахітов ² , К.В. Калафат ¹ , В.І. Бессарабов ^{1,2} , Л.М. Вахітова ¹	117
SYNTHESIS AND DETERMINATION OF PROPERTIES OF HIGH-ENERGY COMPLEX COMPOUNDS CONTAINING 1,3-DIAMINOPROPANE W. Kołodziej, K. Pawlus	122
ZAGADNIENIE UTYLIZACJI AMUNICJI. STUDIUM NAD ZAGROŻENIAMI DLA ŚRODOWISKA NA BAZIE HEKSOGENU K. Szydło ¹ , M. Polis ¹ , T. Jarosz ²	126
TECHNOLOGY OF CLEANING HIGHLY CONCENTRATED WASTEWATER OF PHARMACEUTICAL INDUSTRIES K. A. Zinchenko, G. V. Krymets	132
СУСПЕНЗІЙНА ОЛІГОМЕРИЗАЦІЯ ВУГЛЕВОДНЕВОЇ ФРАКЦІЇ C ₉ ІНІЦІЙОВАНА ТРЕТ-БУТИЛ ПІПЕРИДИНОМЕТИЛ ПЕРОКСИДОМ Є.В. Журавський, Р.О. Субтельний, Б.О. Дзіняк.....	135
COMPOSITE PHOTOCATALYST FOR WASTEWATER TREATMENT O. Klimenkov, I. Ivanenko	139
WASTEWATER TREATMENT SCHEME OF THE PHARMACEUTICAL PLANT R.O. Savchenko, I. Ivanenko.....	142
КАТАЛІТИЧНЕ ЗНЕШКОДЖЕННЯ СО У ПОВІТРЯНОМУ СЕРЕДОВИЩІ ДО CO ₂ З НАСТУПНИМ БІОЛОГІЧНИМ ПОГЛИНАННЯМ Г.В. Кримець, Є.К. Малькевич.....	145
СИНТЕЗ ТА ПЕРЕВІРКА ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМІЧНИХ МАТРИЦЬ І.М. Бриченко ¹ , А.О. Федченко ¹ , І.В. Косогіна ¹ , З.В. Малецький ² , Т.А. Донцова ¹	148
STUDY OF THE PROCESS OF OBTAINING CELLULOSE FROM THE SEA GRASS ZOSTERA MARINA BY THE METHOD OF CATALYTIC DELIGNIFICATION O.V. Pavlenko ¹ , E.M. Gubin ¹ , O.C. Bereznyak ¹ , D.S. Lobunets ²	152
ШЛЯХИ ЕНЕРГОЕФЕКТИВНОЇ ПЕРЕРОБКИ ВТОРИННОЇ ПОЛІМЕРНОЇ СИРОВИНИ А.В. Луцко, Р.Д. Громенко, Г. В. Кримець, О. І. Янушевська	158
СЕКЦІЯ 3 Енергозбереження та альтернативні палива, запобігання енергетичній кризі.....	161
ЕФЕКТИВНІСТЬ СТИМУЛЮВАННЯ НАВЧАЛЬНО-ВИРОБНИЧОГО ПРОЦЕСУ ДПТНЗ «ШОСТКИНСЬКЕ ВПУ» ЧЕРЕЗ ЗАПРОВАДЖЕННЯ ІННОВАЦІЙНИХ АЛЬТЕРНАТИВНИХ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ДЖЕРЕЛ Н.Ю. Баланюк С.В. Ковтун	162
АНАЛІЗ ВИКИДІВ ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ ТА ШЛЯХИ ЇХ ЗМЕНШЕННЯ Ю.М. Мар'їнських, А.Л. Баланюк	166

СЕКЦІЯ 4 Економіка виробництва та управління	170
ECONOMIC DEVELOPMENT OF UKRAINE DURING THE WAR: CHALLENGES, RISKS AND TODAY'S REALITIES T.S. Lukianenko ¹ , I.V. Klindukh ¹ , R.V. Zakusylo ² , L.S. Petrushova ¹	171
ОСОБЛИВОСТІ РОЗВИТКУ ІНФОРМАЦІЙНОГО СУСПІЛЬСТВА В ЄС НА ПРИКЛАДІ ДАНІЇ ТА НІМЕЧЧИНИ О. М. Тур, І. О. Пригара, І. В. Новикова	175
ЗАСТОСУВАННЯ ЦИФРОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ ДЛЯ ПРОСУВАННЯ ПРОДУКЦІЇ НА ЗОВНІШНІЙ РИНОК Ю.М. Мануйлович	183
ОСОБЛИВОСТІ МАКРОЕКОНОМІЧНОГО ОБЛІКУ В СИСТЕМІ ГОСПОДАРСЬКОГО МЕХАНІЗМУ КРАЇНИ І.В. Вареник, Н.М. Осадча.....	188
РОЗВИТОК ІТ-СФЕРИ УКРАЇНИ І.В. Новикова, І.О. Пригара	192
ЕКОЛОГІЧНА РЕПУТАЦІЯ ПІДПРИЄМСТВА І.О. Пригара, І.В. Новикова	196
СЕКЦІЯ 5 Інформаційні технології, моделювання та автоматизація	199
АЛГОРИТМ РОЗРАХУНКУ РІВНОВАГИ СИНТЕЗУ МЕТАНОЛУ ПІД СЕРЕДНІМ ТИСКОМ С.А. Концевой, А.Л. Концевой, С.І. Линь	200
КОНТРОЛЬ РІВНЯ ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ ТА АМІАКУ В ПТАШНИКУ О.О. Андрусенко, П.С. Пата.....	205
БЛОК МОДЕЛЮВАННЯ ПАРАМЕТРІВ СТАНУ ВОЛОГОГО ПОВІТРЯ У СЕРЕДОВИЩІ МАТЕМАТИЧНОГО ПАКЕТУ MATLAB Г.М. Худолей ¹ , Н.О. Медведкова ¹ , О. Єврах ²	209
СЕКЦІЯ 6 Хімія та фармацевтика	213
ВЛАСТИВОСТІ ГІДРОГЕЛЕВИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ БАКТЕРІАЛЬНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ Д.В. Стаднік, О.В. Іщенко, І.О. Ляшок	214
АКТУАЛЬНІСТЬ ТЕМИ ФОРМУВАННЯ ЄДИНИХ ПРИНЦИПІВ ТА ПІДХОДІВ ДО ТРАНСФЕРУ ТЕХНОЛОГІЙ СИНТЕЗУ АФІ ВІД ЕТАПУ ЛАБОРАТОРНОЇ РОЗРОБКИ ДО ВПРОВАДЖЕННЯ НА ВИРОБНИЧУ ДІЛЬНИЦЮ О.М. Тарасенко ^{1,2} , А.В. Мигаль ¹ , В.В. Рудюк ¹ , О.С. Кухтенко ²	218
AZOTAN(V) AMONU W FORMULACJACH STAŁYCH PALIW RAKIETOWYCH Kinga Łysień, Agnieszka Stolarczyk.....	222
CONJUGATED POLYMERS AS ACTIVE MATERIALS FOR MOLECULARLY IMPRINTED POLYMERS K. Głosz, T. Jarosz	226
TOXIC EFFECTS OF PERCHLORATES ON LIVING ORGANISMS: A REVIEW M. K. Fabin, T. Jarosz	231
ПІДБІР «ЗЕЛЕНОЇ» РУХОМОЇ ФАЗИ ДЛЯ ЕФЕКТИВНОГО РОЗДІЛЕННЯ ГЛУТАМІНОВОЇ КИСЛОТИ ТА ГЛІЦИНУ У КОМБІНОВАНОМУ ЛІКАРСЬКОМУ ЗАСОБІ МЕТОДОМ ТШХ О.В. Рудакова, С.М. Губарь, Н.М. Смєлова, Н.Ю. Бєвз, А.І. Крюкова, В.А. Георгіянц.....	235
ОСОБЛИВОСТІ ФАРМАЦЕВТИЧНОЇ РОЗРОБКИ ЛІКАРСЬКИХ ЗАСОБІВ У ФОРМІ ТАБЛЕТОК К.В. Тарапон, Н.С. Бегей, О.О. Юр'єва, О.В. Тригубчак	251
ІНДУСТРІАЛЬНІ ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ТВЕРДИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ АКТИВНИХ ФАРМАЦЕВТИЧНИХ ІНГРЕДІЄНТІВ В.В. Яременко ^{1,2} , О.В. Іщенко ²	256
СЕКЦІЯ 7 Філософсько-методологічні та соціальні аспекти виробництва виробництва в умовах війни	261
ПРО ПРІОРИТЕТИ В ПРИКЛАДНИХ НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕННЯХ Ю.І. Войтенко	262

Наукове видання

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ
VI Міжнародної науково-практичної конференції
ХІМІЧНА ТЕХНОЛОГІЯ:
НАУКА, ЕКОНОМІКА ТА ВИРОБНИЦТВО

(м. Шостка, 23-25 листопада 2022 року)

Формат 60×84/16. Ум. друк. арк. 13,49. Обл.-вид. арк. 23,13. Тираж 100 пр. Зам.

Видавець і виготовлювач
Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.