

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

ХІІІ МІЖНАРОДНА НАУКОВО-ТЕХНІЧНА КОНФЕРЕНЦІЯ

«Поступ
в нафтогазопереробній
та нафтохімічній промисловості»

МАТЕРІАЛИ КОНФЕРЕНЦІЇ

Львів, 18–22 травня 2026 р.

XIII INTERNATIONAL SCIENTIFIC-TECHNICAL CONFERENCE

«Advance
in Petroleum and Gas Industry
and Petrochemistry»

PROCEEDINGS

Lviv, May 18–22, 2026

APGIP-13

Львів
Видавництво Львівської політехніки
2026

УДК 665+665.761/765 (043.2)

П 42

Редакційна колегія:

О. Гринишин (відповідальний редактор), Б. Дзіняк, Ю. Гапонюк, С. Бойченко, С. Пиш'єв, В. Скорохода, Я. Датта, Д. Мірошніченко, Т. Татрішвілі, Ю. Демчук, О. Астахова.

Editorial Board:

O. Grynishyn (editor), B. Dzinyak, J. Haponiuk, S. Boichenko, S. Pyshyev, V. Skorokhoda, J. Datta, D. Miroshnichenko, T. Tatrishvili, Y. Demchuk, O. Astahova.

П 42 **XIII Міжнародна науково-технічна конференція** «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»: матеріали конференції. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2026. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2026. – Режим доступу: . – Заголовок з екрана. – Мова укр., анг.

ISBN 978-966-994-186-2

До збірника увійшли тези доповідей XIII науково-технічної конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (APGIP-13). В них відображено сучасний стан та перспективи розвитку в галузі перероблення нафти та газу, мастильних матеріалів, вугле- та нафтохімії України й інших країн світу. У матеріалах доповідей, опублікованих у цьому збірнику, збережено оригінальний авторський стиль подання матеріалу, написанні формул хімічних сполук, рівнянь реакцій та пояснень до них.

УДК 665+665.761/765 (043.2)

This collection deals with the proceedings presented at the XIII International Scientific-Technical Conference “Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry” (APGIP-13). The present state and developing prospects in the sphere of oil and gas processing and petrochemistry, lubrication materials and coal chemistry of Ukraine as well as other countries are represented in the proceedings. Original authors’ style including interpretation, formulae of chemical compounds, reaction schemes and explanations are preserved.

Відповідальний за випуск – Ю.Я. Демчук

ISBN 978-966-994-186-2

© Національний університет
«Львівська політехніка», 2026

ПРОГРАМНИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

Голова

Шаховська Наталія

ректор Національного університету «Львівська політехніка», Україна

Співголова:

Дзіняк Богдан

проф., Національний університет «Львівська політехніка»

Члени комітету:

Абаді Марк

проф., Університет Монпельє 2, Франція

Атаманюк Володимир

проф., НУ «Львівська політехніка», Україна

Белінські Даріуш

проф., Політехніка Лодзька, Польща

Бойченко Сергій

проф., Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Україна

Бростов Вітольд

проф., Північно-Техаський університет, США

Гапонюк Йозеф

проф., Гданський технічний університет, Польща

Датта Януш

проф., Гданський технічний університет, Польща

Джумадилов Талкибек

проф., Інститут хімічних наук, Казахстан

Дургарян Наріне

проф., Єреванський Державний університет, Вірменія

Зейналов Ельдар

проф., Інститут каталізу та неорганічної хімії, Азербайджан

Єзьорська Регіна

проф., Інститут промислової хімії, Польща

Кастано Віктор

проф., Національний Автономний університет, Мексика

Куявські Войцех

проф., Технологічний університет Торуня, Польща

Лукас Елізабет

проф., Федеральний університет Ріо-де-Жанейро, Бразилія

Мірошніченко Денис

проф., Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна

Плонська-Бжезинська
Марта

проф., Університет Бялостоку, Польща

Савченко Ірина

проф., Національний університет ім. Т. Г. Шевченка, Україна

Скорохода Володимир

проф., Національний університет «Львівська політехніка»

Старовойт Анатолій

проф., генеральний директор «Укркокс», Україна

Стержинські Томаш

проф., Політехніка Познанська, Польща

Сухий Костянтин

проф., Український державний університет науки і технологій, Україна

Томашевська Йоланта

проф., Університет технологій і наук у Бидгощі, Польща

Ясінські Радомир

проф., Краківський технологічний університет, Польща

SCIENTIFIC COMMITTEE

Chairman

Prof. N. Shakhovska

Lviv Polytechnic National University, Ukraine

Co-Chairmen:

Prof. B. Dziniak

Lviv Polytechnic National University, Ukraine

Members:

Prof. M.J.M. Abadie

University Montpellier 2, France

Prof. V. Atamanyuk

Lviv Polytechnic National University, Ukraine

Prof. D. Bielinski

Lodz University of Technology, Poland

Prof. S. Boichenko

National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, Ukraine

Prof. W. Brostow

University of North Texas, USA

Prof. J. Haponiuk

Gdansk University of Technology, Poland

Prof. J. Datta

Gdansk University of Technology, Poland

Prof. T. Dzumadilov

Institute of Chemical Sciences, Kazakhstan

Prof. N. Durgaryan

Yerevan State University, Armenia

Prof. E. Zeynalov

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan

Prof. R. Jeziorska

Institute of Industrial Chemistry, Poland

Prof. V. Castano

National Autonomous University of Mexico, Mexico

Prof. W. Kujawski

Nicolaus Copernicus University, Poland

Prof. E. Lucas

Federal University of Rio de Janeiro, Brazil

Prof. D. Miroshnichenko

National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Ukraine

Prof. M. Plonska-Brzezinska

Medical University of Bialystok, Poland

Prof. I. Savchenko

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ukraine

Prof. V. Skorokhoda

Lviv Polytechnic National University, Ukraine

Prof. A. Starovoit

JSC “Ukrkoks”, Ukraine

Prof. T. Sterzynski

Poznan University of Technology, Poland

Prof. K. Sukhyi

Ukrainian State University of Science and Technologies, Ukraine

Prof. J. Tomaszewska

Bydgoszcz University of Science and Technology, Poland

Prof. R. Jasinski

Cracow University of Technology Tadeusza Kościuszko, Poland

ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ КОМІТЕТ КОНФЕРЕНЦІЇ

Голова

Гринишин О.

проф., Національний університет «Львівська політехніка», Україна

Заступник голови організаційного комітету:

Пиш'єв С.

проф., Національний університет «Львівська політехніка», Україна

Члени комітету:

Александров Д.

голова правління АТ «Укрнафтохімпроект», Україна;

Астахова О.

пров. інженер, Національний університет «Львівська політехніка», Україна;

Бжезинські К.

професор, Університет Бялостоку, Польща (за згодою);

Бровко О.

директор, Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Україна (за згодою);

Голич Ю.

к.т.н., головний інженер ПАТ «Укртатнафта», Україна (за згодою);

Гунька В.

професор, Національний університет «Львівська політехніка», Україна;

Демчук Ю.

доцент, Національний університет «Львівська політехніка», Україна;

Донченко М.

асистент, Національний університет «Львівська політехніка», Україна;

Дутчак В.

к.т.н., перший заступник голови правління, Головний інженер ПАТ «Нафтохімік Прикарпаття»;

Іващук О.

професор, Національний університет «Львівська політехніка», Україна

Копач А.

директор Львівської філії АТ «Укрнафтохімпроект», Україна

Кулажинський М.

професор, Вроцлавський університет науки і техніки, Польща

Куцінська-Ліпка Ю.

професор, проректор розвитку, Політехніка Гданська, Польща

Липко Ю.

м.н.с., Національний університет «Львівська політехніка», Україна

Поляк О.

асистент, Національний університет «Львівська політехніка», Україна

Присяжний Ю.

доцент, Національний університет «Львівська політехніка», Україна

Пушак А.

керівник «Палтех», Україна

Романчук В.

інженер I категорії, Національний університет «Львівська політехніка», Україна

Топільницький П.

доцент, Національний університет «Львівська політехніка», Україна

Червінський Т.

доцент, Національний університет «Львівська політехніка», Україна

Ярмола Т.

пров. інженер, Національний університет «Львівська політехніка», Україна

ORGANIZING COMMITTEE

Chairman

Prof. O. Grynysyn Lviv Polytechnic National University, Ukraine

Co-Chairmen:

Prof. S. Pyshyev Lviv Polytechnic National University, Ukraine

Members:

D. Aleksandrov Chairman of the Board of JSC "Ukrnaftokhimproekt",
Ukraine

O. Astakhova Lviv Polytechnic National University, Ukraine

Prof. K. Brzezinski University at Bialystok, Poland

O. Brovko Director, Institute of Macromolecular Chemistry,
Ukraine

Y. Holych Chief Engineer of PJSC Ukratnafta, Ukraine

Prof. V. Gunka Lviv Polytechnic National University, Ukraine

Y. Demchuk Lviv Polytechnic National University, Ukraine

M. Donchenko Lviv Polytechnic National University, Ukraine

V. Dutchak Deputy Chairman of the Board, OJSC "Petrochemical of
Prykarpattia", Ukraine

Prof. O. Ivashchuk Lviv Polytechnic National University, Ukraine

A. Kopach Director of the Lviv branch of JSC
"Ukrnaftokhimproekt", Ukraine

Prof. M. Kulazynski Wroclaw University of Science and Technology, Poland

Prof. J. Kucinska-Lipka Gdansk University of Technology, Poland

Y. Lypko Lviv Polytechnic National University, Ukraine

O. Poliak Lviv Polytechnic National University, Ukraine

Y. Prysiaznyi Lviv Polytechnic National University, Ukraine

A. Pushak Head of "Palteh", Ukraine

V. Romanchuk Lviv Polytechnic National University, Ukraine

P. Topilnitskiy Lviv Polytechnic National University, Ukraine

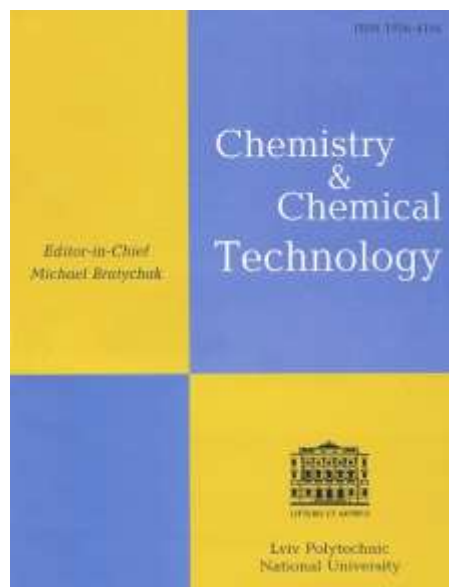
T. Chervinsky Lviv Polytechnic National University, Ukraine

T. Yarmola Lviv Polytechnic National University, Ukraine

ІНФОРМАЦІЙНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ

INFORMATION SUPPORT

Науково-технічний журнал Chemistry & Chemical Technology



Науково-технічний журнал Chemistry, Technology and Application of Substance



ПЕРЕРОБЛЕННЯ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН. НАФТОХІМІЯ ТА ВУГЛЕХІМІЯ. OIL AND GAS PROCESSING. PETROCHEMISTRY AND COAL CHEMISTRY

КОМБІНОВАНЕ ОКИСНЕННЯ ГУДРОНУ ЯК МЕТОД ФОРМУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ БІТУМІВ

*Olena Tertyshna¹, Vasyl Bohun¹, Dmytro Sheremeta¹, Oleh Tertyshnyi²,
Ksenia Hrynyshyn³, Volodymyr Ivasiv³*

¹ *Ukrainian State University of Science and Technology (ESI «Ukrainian State University of
Chemical Technology»)*

(8, Avenue of Science, 49005 Dnipro, Ukraine)

² *Dnipro State Agrarian and Economic University (25, Serhii Efremov St., 49009 Dnipro,
Ukraine)*

³ *Lviv Polytechnic National University (12, Bandery St., 79013 Lviv, Ukraine))*

З метою забезпечення сталого розвитку дорожньої інфраструктури, критично важливим є розвиток українських виробничих потужностей з виготовлення сучасних модифікованих бітумів. Одним із перспективних рішень є модифікація бітуму синтетичними або вторинними полімерними добавками. У дорожньому будівництві широко застосовуються різні типи модифікаторів, зокрема стирол-бутадієнові полімери, етиленвінілацетат, а також продукти вторинної переробки, серед яких особливе місце посідає гумова крихта (ГК).

Ефективність модифікації бітуму гумовою крихтою залежить від низки чинників, зокрема: складу вихідного в'язучого, концентрації гумової крихти у системі, розміру частинок, характеристик поверхні та умов введення – а саме температури, тривалості та інтенсивності змішування. Не менш важливим є характер міжфазних взаємодій, що визначають структурну організацію системи. Через складність полімерно-бітумних систем часто спостерігаються різноспрямовані ефекти, які проявляються в широкому температурному діапазоні.

У рамках проведеного дослідження вивчено вплив гумової крихти на процес окиснення вакуумного залишку, з особливим акцентом на трансформацію його хімічного складу та зміну реологічних властивостей. Особливу увагу приділено впливу модифікатора – комової сірки на формування мікроструктури бітумного в'язучого.

Для всебічного розуміння молекулярних трансформацій, що відбуваються в бітумних системах під впливом атмосферних чинників (окиснення, термічної деградації,

випаровування летких компонентів, структурної реорганізації), досліджували молекулярну гетерогенність компонентного складу, що охоплює широкий діапазон – від насичених лінійних алканів до конденсованих поліароматичних структур. З цією метою у даному дослідженні здійснено поглиблений аналіз структурно-хімічної організації гудрону, нафтового бітуму та його модифікованих форм із залученням комплексу аналітичних методів, зокрема інфрачервоної спектроскопії (FTIR) та елементного аналізу.

Для лабораторного синтезу бітуму методом окиснення в якості сировини використовували гудрон (Г), сірку комову, отримані з ПАТ «Укртатнафта». Модифікацію здійснювали із застосуванням гумової крихти (ГК), одержаної шляхом механічного подрібнення зношених шин легкових, вантажних автомобілів, а також промислової та сільськогосподарської техніки.

У системі, що розглядається, гума крихта виконує подвійну функцію: вона виступає як структурний модифікатор та як каталізатор, що прискорює реакції окиснення завдяки наявності ненасичених зв'язків та активної поверхні. Комбінований процес окиснення інтегрує послідовні етапи – попереднє змішування залишку бітуму з гумовою крихтою та сіркою в контрольованих термічних умовах, подальше повітряне окиснення та фінальну модифікацію – в єдину енергетичну систему з використанням високотемпературного теплоносія, що забезпечує одночасне окиснення бітуму та структурну модифікацію.

Процес комбінованого окиснення реалізовували за такою послідовністю:

1. Підготовчий етап: До гудрону додавали першу порцію гумової крихти у кількості 2 % мас.+2% комової сірки, суміш перемішували за температури 180 °С упродовж 30 хв. За цих умов забезпечувалося рівномірне розподілення частинок крихти в об'ємі, а також їх набухання внаслідок поглинання рідких компонентів бітумної системи. Введення елементарної сірки у гудрон із подальшою енергетичною обробкою системи сприяє пом'якшенню умов процесу окиснення, що проявляється у скороченні його тривалості. Крім того, така технологічна операція дозволяє ефективно утилізувати до 2 % мас. сірки, що розглядається як додатковий екологічний та ресурсозберігаючий аспект процесу. Реалізація цього підходу дала змогу не лише оптимізувати параметри окиснення, а й покращити експлуатаційні властивості кінцевого продукту за рахунок формування стабільнішої структурної сітки в бітумному в'язучому.

2. Окиснення: Отриману композицію піддавали окисненню повітрям упродовж 2 годин за температури 260 °С, з витратою повітря 4 л/хв. Такий температурний режим сприяв інтенсифікації розчинення частинок гумової крихти під впливом асфальтогенних кислот та молекулярного кисню, що каталізував окисні перетворення компонентів.

3. Фінальна модифікація: До продукту спільного окиснення гудрону з 2 % гумової крихти і 2% сірки комової додавали другу порцію крихти в кількості 8 % мас. і проводили перемішування за температури 180 °С протягом 30 хв. На цьому етапі активізується взаємодія між компонентами системи, що завершує процес модифікації бітуму.

Застосований підхід дозволив поєднати два зазвичай незалежні технологічні етапи – окиснення гудрону та модифікацію бітуму – в єдиний інтегрований процес, який у даній роботі класифіковано як «комбіноване окиснення».

На основі результатів ІЧ спектру гудрону та проведеної інтерпретації, надано якісно-кількісну оцінку вмісту атомів Гідрогену (H) та типів атомів Карбону (C) у структурі гудрону та гумової крихти на основі аналізу функціональних груп. Оцінка є відносною (%) та відображає структурну типізацію, а не абсолютний елементний склад. Порівняльний аналіз зведено до табл. 1.

Таблиця 1. Порівняння типів атома Н та С за функціональними групами в гудроні та гумовій крихті

Тип атома Н			
Функціональна група	Гудрон	Гумова крихта	Пояснення
Алкільний (CH ₃ , CH ₂)	~70–75%	~60–65%	В обох переважає – характерно для насичених вуглеводнів
Ароматичний (Ar–H)	~10–12%	~5–7%	У гудроні більше ароматики (бензенові фрагменти асфальтенів)
Ненасичений (=CH, алкени)	~5–7%	~10–12%	У гумі вище через залишки бутану/ізопрену/стиролу
Гідроксильний (–OH)	~2–3%	<1%	Гудрон має продукти окиснення (гідроксильні фрагменти)
Інше (NH ₂ , технічні домішки)	≤2%	~1–2%	Можливі стабілізатори, антиоксиданти
Тип атома С			
Алкільний (CH ₃ , CH ₂)	~50–60%	~40–50%	В обох домінує, основа довгих ланцюгів
Ароматичний (C=C Ar)	~20–25%	~15–20%	У гудроні більше – через асфальтени
Ненасичений (C=C)	~3–5%	~10–12%	Гума містить залишки ізопрену, стиролу
Карбонільний (C=O)	~8–10%	<1%	Присутні тільки в гудроні — наслідок окиснення
Сірковмісний (C–S)	~2–3%	~3–5%	В обох – результат вулканізації або окиснення

Інтерпретація ІЧ спектрів гудрону свідчить про наявність суміші ароматичних (sp²) компонентів і значної аліфатичної фракції, де присутні кон'юговані карбонільні групи та окисеновані функціонали в незначній кількості. Аліфатичний гідроген (табл. 1) переважає над ароматичним (орієнтовно 55 –70 % проти 25 – 40 %), а карбонний фонд здебільшого складається з ароматичних sp²– C (≈45 – 65 %) і аліфатичних sp³– C (≈35 – 55 %). Гудрон є поліциклічним (по C-групам), частково окисненим важким вуглеводневим залишком, із перевагою ароматичних та окисеновмісних структур. Гумова крихта має більше ненасичених, реакційно здатних залишків і сіркових зшивань, характерних для вулканізованого полімеру.

За аналізом синергії у модифікації бітуму (табл.2) виявилось, що гудрон і гумова крихта є хімічно комплементарними компонентами: гудрон забезпечує структуру, термостійкість і полярність, гумова крихта – реакційно активну армуючу фазу завдяки

ненасиченим зв'язкам та сірковим фрагментам. Це обґрунтовує ефективність комбінованого окиснення як методу створення стабільного, армованого бітумного композиту з покращеними властивостями.

Таблиця 2. Синергія гудрону і гумової крихти у модифікації бітуму

Параметр	Гудрон	Гумова крихта	Роль у композиті
Хімічна інертність	Помірна	Висока	Стабілізація фази
Реакційна здатність (C=C, S)	Помірна	Висока	Ініціація вулканізації / зшивання
Наявність полярних груп (C=O, OH)	Висока	Мінімальна	Адгезія, утворення водневих зв'язків
Ароматичність	Висока	Середня	Термостабільність

Отримані значення спектральних індексів [1] дозволили додатково проаналізувати окиснення та трансформацію вуглеводневої структури за різних умов процесу (рис.1).

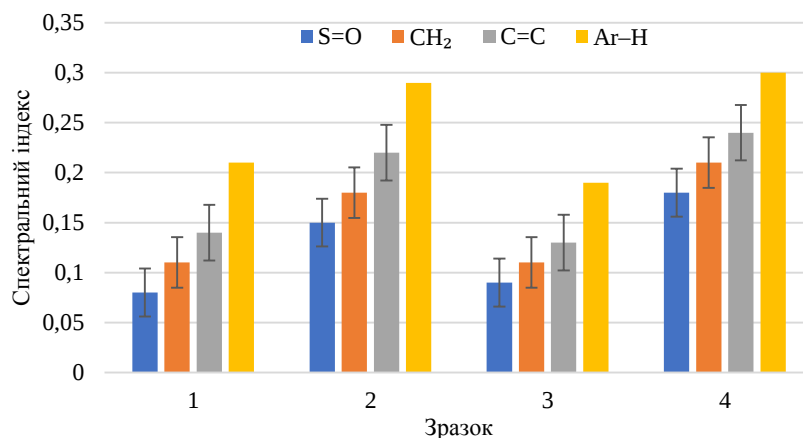


Рис. 1. Діаграма спектральних індексів: 1 – Г з додаванням 2% ГК + 2% сірки комової протягом 30 за 180° С, 2 – після 60 та 3 – 120 хвилин окиснення за 260° С, 4 – після окиснення протягом 0,5 години за 180 °С з 8% ГК

Простежуючи еволюцію сульфоксидних структур (індекс S=O) індекс групи зростає від 0,08 (зразок 1) до 0,14 (зразок 3) зі збільшенням тривалості окиснення за температури 260 °С. Така залежність свідчить про поступове окиснення сірковмісних сполук із утворенням сульфоксидів. Найбільш суттєве зростання спостерігається для зразка 4 (0,21), що відповідає введенню 8% гумової крихти. Це свідчить про інтенсифікацію процесів окиснення, що може бути зумовлено утворенням активних радикальних центрів при термодеструкції гуми, покращенням дифузії кисню в систему, наявністю ненасичених зв'язків у полімерній матриці. Стосовно перетворення аліфатичних структур, індекс CH₂ зростає від 0.15 до 0.22 (зразки 1–3), що свідчить про перебудову аліфатичних фрагментів у процесі окиснення. Це може бути пов'язано з частковим розщепленням високомолекулярних компонентів одночасними процесами конденсації. Для системи з 8% гумової крихти (зразок 4) індекс досягає 0,29, що пояснюється внесенням поліізопренових структур термічною деструкцією гуми з утворенням аліфатичних фрагментів. Під час

формування ароматичних структур індекс $C=C$ збільшується від 0.09 до 0.13 (зразки 1–3), що свідчить про розвиток процесів дегідрування, циклізації, ароматизації. Різке зростання до 0.19 (зразок 4) вказує на значний вплив гумової крихти, яка є джерелом ненасичених фрагментів і сприяє утворенню ароматичних структур. Індекс ароматичних $C-H$ зв'язків зростає від 0.18 до 0.24 (зразки 1–3) і досягає 0.30 для зразка 4. Це підтверджує зростання частки ароматичних кілець, підвищення ступеня їх заміщення.

З технологічної точки зору – контрольоване окиснення забезпечує прогнозовані зміни структури гудрону, введення гумової крихти істотно змінює напрямок процесу, сприяючи зростанню структурної складності, підвищенню ароматичності, формуванню нових вуглеводневих фрагментів. Це підтверджує ефективність використання гумової крихти як модифікатора і каталізатора під час отримання бітумних матеріалів із покращеними експлуатаційними властивостями.

Результати випробувань на penetрацію та зміну температури розм'якшення бітуму, отриманого шляхом окиснення гудрону за традиційною технологією та модифікованого бітуму з додаванням сірки і ГК, розрахункові значення індексу penetрації, представлені в таблиці 2.

Таблиця 2. Фізичні і механічні характеристики бітуму та модифікованого бітуму

Показник	Од. вимірювання	Бітум	Бітум модифікований
Пенетрація за 25 °C	мм	78	54.6
Температура розм'якшення	°C	48	52.8
Дуктильність за 25 °C	см	74	88.1
Індекс penetрації	-	мінус 0.63	мінус 0.32

Зменшення значень penetрації бітуму (до 54.6 mm), отриманого в умовах комбінованого окиснення гудрону, обумовлене комплексом взаємопов'язаних фізико-хімічних процесів, що призводять до суттєвого ускладнення його структурної організації. У першу чергу це може бути пов'язано зі зростанням середньої молекулярної маси дисперсної фази внаслідок інтенсифікації реакцій окиснювальної конденсації, полімеризації та часткового дегідрування вуглеводневих компонентів. Додатковим фактором є участь сірки у формуванні поперечних зв'язків типу $S-S$, що реалізуються за механізмом часткової вулканізації та зшивання як вуглеводневих компонентів бітуму, так і фрагментів термодеструктованої гумової крихти. У результаті формується більш жорстка, структурована система з обмеженою рухливістю молекулярних сегментів, що безпосередньо проявляється у зниженні penetрації.

Підвищення температури розм'якшення модифікованого бітуму до 52.8°C також можна вважати закономірним наслідком зазначених структурних перетворень. Формування просторово зшитого каркасу, що включає асфальтенові агрегати, сірковмісні містки та фрагменти гумової крихти, забезпечує стабілізацію структури за підвищених температур.

Зростання індексу penetрації у модифікованій системі свідчить про зниження температурної чутливості бітуму, що є важливим експлуатаційним показником. Це можна пояснити тим, що сформована внаслідок комбінованого окиснення структура має більш

рівномірний розподіл внутрішніх зв'язків і характеризується підвищеною стабільністю в широкому температурному інтервалі. У сукупності це забезпечить формування бітуму з покращеними реологічними та експлуатаційними характеристиками, що відображається у підвищенні значення індексу пенетрації.

ШИННА ПІРОЛІЗНА ОЛИВА ЯК АЛЬТЕРНАТИВНИЙ КОМПОНЕНТ СИРОВИНИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ТЕХНІЧНОГО ВУГЛЕЦЮ МАРКИ N660

Olena Tertyshna¹, Dmytro Sheremeta¹, Vasyl Bohun¹, Oleh Tertyshnyi²

¹*Ukrainian State University of Science and Technology (ESI «Ukrainian State University of Chemical Technology»)*

(8, Avenue of Science, 49005 Dnipro, Ukraine)

²*Dnipro State Agrarian and Economic University (25, Serhii Efremov St., 49009 Dnipro, Ukraine)*

Виробництво технічного вуглецю належить до ключових напрямів нафтохімічної промисловості та традиційно базується на використанні важких фракцій нафтопереробки і побічних продуктів коксохімії. Сировинна база цього виробництва формується переважно за рахунок ароматичних і високомолекулярних вуглеводнів, здатних до ефективного термічного розкладання з утворенням дисперсного вуглецю з заданими структурно-морфологічними характеристиками.

У сучасних умовах функціонування промисловості України, зумовлених порушенням логістичних ланцюгів та скороченням доступності традиційних видів сировини внаслідок військової агресії Російської Федерації, особливої актуальності набуває диверсифікація сировинної бази виробництва технічного вуглецю. Зокрема, дефіцит або повна відсутність окремих нафтових компонентів стимулює пошук альтернативних джерел вуглецевмісної сировини з відповідними фізико-хімічними характеристиками.

Одним із перспективних напрямів є використання продуктів термічної деструкції полімерних відходів, зокрема зношених автомобільних шин. Проблема накопичення шинних відходів має глобальний характер через їхню стійкість до біодеградації, значні обсяги утворення та потенційну екологічну небезпеку. У цьому контексті піроліз шин виступає ефективною технологією утилізації, що дозволяє отримувати рідкі, газоподібні та тверді продукти, серед яких особливий інтерес становить шинна піролізна олива (ШПО).

ШПО характеризується складним вуглеводневим складом із високою часткою ароматичних, поліциклічних та ненасичених сполук, що зумовлює її потенційну придатність як компонента сировинних сумішей для синтезу технічного вуглецю та впливати на процеси утворення його частинок, їх дисперсність, структуру та поверхневі властивості. Інтеграція ШПО у технологію виробництва технічного вуглецю потребує додаткових досліджень для оптимізації складу сировинних композицій. Водночас очікується зниження собівартості продукції та зменшення залежності від традиційних викопних ресурсів.

На виробничих потужностях Кременчуцького заводу технічного вуглецю проведено серію промислових випробувань, спрямованих на оцінювання можливості часткової заміни традиційної вуглеводневої сировини альтернативними компонентами вторинного походження. У межах дослідження сформовано дослідну сировинну композицію, до складу якої введено шинну піролізну оливу у кількості 5 і 10 мас. %.

Вибір зазначеного співвідношення обумовлений необхідністю збереження стабільності технологічного процесу термоокиснювального розкладання вуглеводнів, а також мінімізації ризиків відхилення від регламентних параметрів роботи реакторного обладнання. Шинна піролізна олива розглядалася як потенційно ефективний компонент завдяки високому вмісту ароматичних і конденсованих вуглеводневих структур, що є сприятливими прекурсорами утворення технічного вуглецю.

Промислові випробування здійснювалися в умовах, максимально наближених до штатного технологічного режиму, із контролем основних параметрів процесу, зокрема температури реакційної зони, витрати сировини, співвідношення «паливо–повітря», а також характеристик утворюваного продукту. Отримані дослідні зразки технічного вуглецю підлягали подальшому аналізу з метою визначення їх фізико-хімічних показників, включаючи дисперсність, структурність, питому поверхню та вміст летких речовин.

Таблиця 1. Результати експериментального дослідження додавання ШПО у сировинну суміш під час виробництва технічного вуглецю марки N660

Найменування продукту	Густина за температури 20° С, г/см ³	Динамічна в'язкість			Кінематична в'язкість, сСт		
		80° С	60° С	50° С	80° С	60° С	50° С
Сировина традиційна	1,163	42	76	130	37	67	113
Сировина +5% ШПО	1,156	43	77	128	38	68	113
Сировина +10% ШПО	1,152	38	66	100	34	59	88

Результати, наведені в таблиці 1, свідчать про закономірний вплив введення ШПО на реологічні та фізичні властивості сировинної суміші для виробництва технічного вуглецю марки N660. Передусім встановлено незначне зниження густини сировини зі збільшенням частки ШПО: від 1,163 г/см³ для традиційної сировини до 1,156 г/см³ під час введення 5 % ШПО та до 1,152 г/см³ при 10 % ШПО. Така тенденція може бути пояснена меншою середньою молекулярною масою та більшою часткою легких фракцій у складі піролізної оливи порівняно з традиційною нафтовою сировиною.

Більш суттєві зміни спостерігаються у показниках в'язкості. При введенні 5 % ШПО динамічна та кінематична в'язкість практично не змінюються відносно базової сировини: при температурах 80, 60 і 50 °С відхилення знаходяться в межах експериментальної похибки ($\pm 1-2$ од.), що свідчить про збереження реологічної поведінки системи та стабільність умов розпилення сировини у реакторі. Це важливо з технологічної точки зору, оскільки в'язкість визначає диспергування струменя та, відповідно, кінетику утворення частинок технічного вуглецю.

Натомість зі збільшенням вмісту ШПО до 10 % спостерігається істотне зниження як динамічної, так і кінематичної в'язкості по всьому температурному діапазону. Зокрема, динамічна в'язкість зменшується приблизно на 10 – 25 % (з 42 до 38 при 80 °С, з 76 до 66

при 60 °С, з 130 до 100 при 50 °С), а кінематична – на 10 – 22 % (з 37 до 34; з 67 до 59; з 113 до 88 сСт, відповідно). Це вказує на суттєве розрідження сировинної системи, що може бути зумовлено підвищеним вмістом низькокиплячих та менш асоційованих ароматичних компонентів у ШПО.

З технологічної точки зору зниження в'язкості у випадку 10 % введення ШПО може мати подвійний ефект. З одного боку, покращується розпилення сировини, що сприяє формуванню більш дисперсного аерозолі та інтенсифікації процесів термічного розкладання. З іншого боку, надмірне зниження в'язкості може призводити до зміни гідродинаміки факела, скорочення часу перебування частинок у високотемпературній зоні та, як наслідок, впливати на структурні характеристики технічного вуглецю.

З метою встановлення впливу введення ШПО до сировинної суміші для виробництва технічного вуглецю марки N660 на технологічні параметри роботи реакторного блоку, а також оцінки можливостей подальшого промислового масштабування процесу, було проведено промислові випробування із додаванням 5 мас. % ШПО. Отримані результати зведено до табл. 2.

Результати промислових випробувань свідчать, що введення 5 мас. % ШПО до складу сировинної суміші не спричинило суттєвих порушень технологічного режиму роботи реакторного блоку та може розглядатися як технологічно допустиме.

Таблиця 2. Вплив введення 5 мас. % шинної піролізної оливи на технологічні параметри процесу виробництва технічного вуглецю марки N660

Параметри	Випробування				Обробка результатів	
	без ШПО	з 5% мас. ШПО				
Температура:		1	2	3	середнє	відхилення
зона горіння	1545	1540	1560	1533	1544	1
зона реакції	1400	1540	1560	1533	1374	26
зона гартування	500	510	520	525	518	-18
Витрата, кг/год:						
газу на горіння	50	50	50	50	50	0
сировини на аксіальний вхід	350	340	330	350	340	10
сировини на радіальний вхід	3550	3550	3550	3550	3550	0
повітря високого тиску на розпил	327	330	330	329	330	-3
повітря середнього тиску	5400	5330	5330	5329	5450	-50
Тиск у реакторі	2800	2730	2800	2930	2820	-20
Підкачка КОН	8	7,5	10,5	10,5	9,5	-2

Аналіз температурних параметрів показав збереження стабільності процесу в основних функціональних зонах реактора. У зоні горіння середня температура практично не відрізнялася від базового режиму без використання ШПО, що свідчить про відсутність негативного впливу альтернативної сировини на процеси горіння та тепловиділення. У реакційній зоні спостерігалось певне зниження температури на 26 °С, що може бути

пов'язано зі зміною теплофізичних характеристик сировинної композиції, зокрема внаслідок присутності більш легких та ароматичних компонентів піролізної оливи. Проте така зміна не є критичною для процесу утворення технічного вуглецю та не виходить за межі допустимих технологічних коливань. У зоні гартування температурний режим залишався стабільним, що підтверджує відсутність негативного впливу ШПО на завершальну стадію формування продукту та його охолодження.

Дослідження витратних показників також підтвердило стабільність роботи установки. Витрата природного газу на горіння залишалася незмінною, що свідчить про відсутність додаткової потреби в енергетичних ресурсах при використанні ШПО. Подача сировини на радіальний вхід також не зазнала змін, що підтверджує збереження основного технологічного навантаження на реактор. Водночас для аксіальної подачі сировини відзначалося незначне зниження витрати, що може свідчити про покращення умов розпилення та більш ефективне диспергування сировинної суміші за рахунок зміни її реологічних властивостей. Показники витрати повітря високого та середнього тиску залишалися в межах нормативних значень, що підтверджує адаптивність технологічної системи до введення нового компонента без необхідності суттєвого коригування режимів роботи.

Тиск у реакторі також характеризувався стабільністю та не демонстрував критичних відхилень порівняно з традиційним режимом виробництва. Незначні коливання цього показника перебували в межах технологічно допустимих значень і не впливали на безпечність та ефективність процесу. Аналогічно, зміни у витраті лужного реагенту КОН мали незначний характер і можуть розглядатися як нормальні виробничі коливання.

Отримані результати підтверджують, що використання 5 мас. % шинної піролізної оливи у складі сировини для виробництва технічного вуглецю марки N660 є технологічно обґрунтованим і не потребує суттєвого перегляду регламентних параметрів роботи реакторного блоку. Збереження стабільності температурного режиму, тиску та основних витратних характеристик свідчить про можливість подальшого масштабування такого підходу та розширення сировинної бази виробництва за рахунок вторинних ресурсів.

Результати аналізу показників якості технічного вуглецю марки N660, отриманого із використанням сировинної суміші з додаванням шинної піролізної оливи, що характеризують його структурність, дисперсність та поверхневу активність, наведено в табл. 3.

Таблиця 3. Результати фізико-хімічних показників технічного вуглецю марки N660 на сировинній суміші з додаванням ШПО

Параметри	норм а	факт
Число адсорбції йоду, г/кг	31 – 41	38,8
число абсорбції оливи, см ³ /100 г	85 – 95	91,8
число абсорбції оливи стислого зразка, см ³ /100 г	69 – 79	72,8
статистична товщина питомої поверхні, м ² /г	28 – 40	35,3
питома поверхня за адсорбцією азоту, м ² /г	29 – 41	35,9
площа мікропор на поверхні частинок, м ² /г	-	0,6

Аналіз результатів, наведених у табл. 3, свідчить, що використання ШПО у складі сировинної суміші для виробництва технічного вуглецю марки N660 не призводить до погіршення його основних фізико-хімічних показників, а отриманий продукт повністю відповідає нормативним вимогам для даної марки.

Показник числа адсорбції йоду становить 38,8 г/кг свідчить про достатньо розвинену активну поверхню частинок технічного вуглецю. Це підтверджує належний рівень дисперсності продукту та його здатність забезпечувати ефективну взаємодію з полімерною матрицею під час використання у гумових сумішах.

Число абсорбції оливи (поглинання оливи), яке характеризує структурність агрегатів технічного вуглецю, становить 91,8 см³/100 г і також знаходиться в межах встановленої норми. Отримане значення свідчить про добре розвинену агрегатну структуру та достатню здатність частинок утворювати просторову сітку в еластомерних композиціях, що є важливим для забезпечення механічної міцності гумових виробів.

Показник числа абсорбції оливи стислого зразку підтверджує збереження структурності після механічного навантаження та характеризує стабільність первинної агрегатної будови технічного вуглецю.

Значення статистичної товщини питомої поверхні на рівні 35,3 м²/г та питомої поверхні за адсорбцією азоту – 35,9 м²/г також відповідають нормативним вимогам і свідчать про стабільний рівень дисперсності та однорідності частинок. Близькі значення показників та невелика площа мікропор вказують на рівномірність поверхневої структури та відсутність суттєвих дефектів у формуванні частинок під час процесу термоокиснювального розкладання сировини.

Отримані результати підтверджують, що часткове заміщення традиційної вуглеводневої сировини ШПО не лише не погіршує якісні характеристики технічного вуглецю марки N660, але й забезпечує збереження необхідного рівня структурності, дисперсності та поверхневої активності продукту. Це свідчить про технологічну доцільність використання ШПО як альтернативного компонента сировинної суміші та підтверджує перспективність подальшого масштабування такого підходу в промислових умовах.

INTEGRATED PHYTOREMEDIATION OF HEAVY METAL–CONTAMINATED SOILS USING LIGNITE-DERIVED HUMATES

**Maryna Zhylina^{1,2}, Livija Zarina^{1,3}, Denis Miroshnichenko^{4,5}, Liudmyla Lysenko^{4,5},
Pavlo P. Karnozhytskyi⁴**

¹*Institute of Agricultural Resources and Economics, Priekuli, Latvia, E-mail:
maryna.zhylina@arei.lv;*

²*Riga Technical University, Faculty of Natural Sciences and Technology, Institute of
Biomaterials and Bioengineering, Riga, Latvia; maryna.zhylina@arei.lv;*

³*Latvia University of Life Sciences and Technologies, Faculty of Agriculture, Jelgava,
Latvia*

⁴*Department of Oil, Gas & Solid Fuel Processing Technology, National Technical
University Kharkiv Polytechnic Institute, Kharkiv, Ukraine, E-mail: dvmir79@gmail.com;
liudmylalyenko73@gmail.com;*

⁵*Coal Department, State Enterprise Ukrainian State Research Institute for Carbochemistry
(UKHIN), Kharkov, Ukraine, E-mail: dvmir79@gmail.com; liudmylalyenko73@gmail.com*

Introduction

Large-scale military activities in Ukraine have contaminated agricultural soils with toxic heavy metals (Pb, Cd, Cu, Ni, Zn) from explosives and munitions, threatening food safety and ecosystem resilience [1]. War-disturbed soils suffer from degraded physicochemical properties and increased metal mobility, which necessitates targeted remediation [2].

Phytoremediation using oats (*Avena sativa* L.) offers a sustainable solution due to the species' high adaptive capacity and contaminant accumulation potential [3, 4]. However, the high mobility of metals in conflict zones can inhibit plant development. To enhance efficiency, incorporating humic-acid-based sorbents from Ukrainian lignite is proposed. These sorbents possess strong chelating capacities due to their aromatic and oxygen-rich functional groups [5].

Cavitation-assisted extraction further increases humic reactivity, promoting contaminant stabilization and stimulating root growth and microbial activity [6, 7]. Building on earlier evidence of their biological activity [8], this research integrates lignite-derived humates with oat phytoremediation. Conducted via a Latvian–Ukrainian collaboration, this study develops a scalable protocol using soil modeling and sensor monitoring. The results confirm that this integrated approach reduces phytotoxicity and bioavailability, offering an economically viable "green" technology for rehabilitating conflict-affected landscapes.

Results and discussion

Ukraine has more than 2.5 billion tons of brown coal reserves located in 80 deposits. More than 50% of Ukrainian brown coal can be mined in the most cost-effective way – open pit – due to its shallow depth (usually 40–80 m) [9]. In this case, labor productivity is 2.5 times higher than in underground mining [10]. This determines the low cost of coal on the market, which is \$70. A distinctive feature of local brown coal is its high humic acid content. This indicator ranges from 60 to 80% [11]. Humic acids have unique sorption properties that allow them to interact effectively with heavy metal ions. This activity is due to the presence of oxygen- and nitrogen-

containing functional groups in humic acids, such as carboxyl, hydroxyl, methoxyl groups, and others. The interaction with metals occurs through several mechanisms: complexation, ion exchange, and physical sorption [12]. The extraction of humic acids from coals is performed by extraction in a weak alkaline solution, specifically a 1% NaOH solution in our case. To intensify the extraction, we applied hydrocavitation treatment of the coal slurry [13]. This method ensures deep extraction (up to 30-90%) of the available humic acids in the form of humates, with minimal energy consumption and processing time.

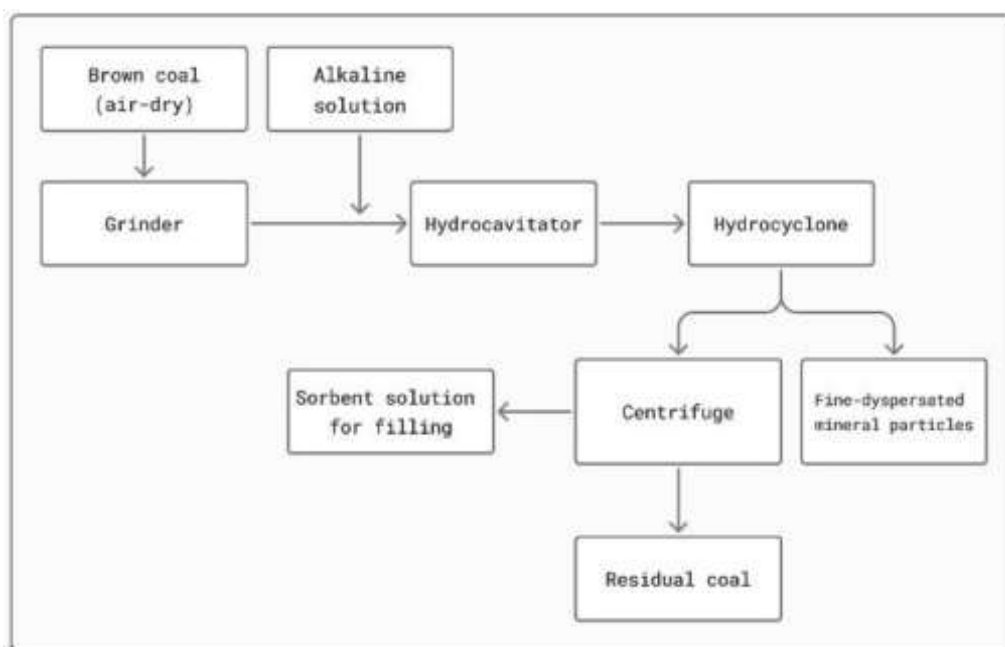


Fig. 1. Schematic view of the working chamber of the hydrocavitation reactor

The advantages of the chosen treatment method also include the ability to isolate fine mineral particles (<0.05 mm) that are formed during the breakdown of coal-rock aggregates. In addition, spectral analysis using the Shimadzu IR Affinity-IS spectrometer has demonstrated the absence of structural changes in the extracted humates compared to the structure of humates obtained without hydrocavitation treatment.

An artificial contamination experiment was carried out to simulate heavy-metal-polluted agricultural soil and evaluate the efficiency of humic-acid-based sorbents in immobilizing toxic elements. A peat substrate was used as the soil medium. The experimental container had dimensions of $110 \times 70 \times 30$ cm (length $\times$ width $\times$ height), corresponding to a total volume of 231 L and a total peat mass of 115.5 kg, based on a bulk density of $0.5 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$. For treatment uniformity, the container was divided into two identical sections, and each section contained 57.75 kg of peat. The contamination level was set at twice the maximum allowable concentration (MAC) for agricultural soils.

The following salts were used: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CdCl_2 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Salts were dissolved in 10 L of distilled water, applied to the peat, and manually homogenized, followed by a 4-week stabilization period for metal fixation. Humic

sorbents were then applied at mass ratios of 1:5 (Sample II) and 1:10 (Sample III), with an untreated contaminated sample serving as the control (Sample I). After an additional two-week stabilization, oats were sown at a rate of 20 g per section at a depth of 1–1.5 cm.

The six-week experiment was monitored via in-situ SOIL SCOUT wireless sensors to ensure stable moisture, temperature, and salinity. Visually, sorbent-amended sections produced denser, taller vegetation than the control (Fig. 2). Upon completion, above-ground biomass and excavated root systems were harvested and weighed. Soil samples were then collected from each section to determine residual heavy metal concentrations and evaluate sorbent immobilization efficiency.

Concentrated HNO_3 -extractable trace metal concentrations (CEM MARS 6 iWave) were determined using an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES; Thermo Fisher Scientific iCAP 7200 Duo) in accordance with ISO 11885:2009.

The application of lignite-derived humic acids in combination with oat cultivation resulted in a pronounced reduction of heavy metal concentrations in contaminated soil. The concentration of Zn decreased by 42.8%, Cd by 43.9%, Ni by 47.3%, Cu by 33.1%, and Pb by 41.3% in the substrate treated with a 1:5 humate solution (Sample II) compared to the untreated soil (Sample I). A further decrease in metal concentrations was observed in the substrate treated with a higher humate dosage (1:10, Sample III), confirming that increasing the concentration of humic substances enhanced the immobilization of metals and reduced their uptake by plants. These findings demonstrate the synergistic interaction between humic amendments and phytoremediation, where humic substances stabilize metals in the soil matrix, while oat roots contribute to their accumulation.



Fig. 2. Oat (*Avena sativa* L.) biomass after six weeks of growth in artificially contaminated peat under different humic sorbent treatments, prior to harvest

A clear differentiation in heavy metal distribution between biomass and roots was observed across all experimental groups. The majority of accumulated metals were sequestered within the root system (68–90%), while only a minor fraction (10–32%) was translocated to the aboveground biomass.

The highest root retention was recorded for Nickel (Ni), indicating exceptionally strong binding and limited mobility, which is critical for minimizing toxic transfer into the food chain. In

contrast, Zinc (Zn) and Copper (Cu) exhibited relatively higher transport to the aerial parts of the crop. This reflects their higher physiological mobility and essential roles in enzymatic and redox processes within the plant tissue. However, even for these micronutrients, root retention remained the predominant mechanism, suggesting that the exogenous humic substances successfully regulated ionic availability and mitigated stress-induced translocation patterns.

Biomass production was significantly higher in humate-treated plots compared to the contaminated control, indicating reduced phytotoxicity and enhanced physiological performance. This alignment with previous findings confirms that humic substances facilitate nutrient uptake and support microbial activity, thereby bolstering plant tolerance to heavy metal stress [7].

Beyond immobilization, humic substances exert a multifaceted influence on plant physiology under stress. Humic acids enhance root system architecture by promoting cell elongation and increasing lateral root formation, which collectively improves the plant's capacity to acquire water and nutrients. These biological effects are complemented by improvements in soil physical structure, such as increased porosity and water-holding capacity, creating a stable environment for root functioning. Furthermore, humic amendments activate beneficial soil microbial communities that participate in organic matter transformation, thereby restoring the biological fertility of the disturbed substrate [14].

Heavy-metal concentrations were consistently higher in roots than in biomass across all treatments (Fig.3), while the higher humate concentration (1:10) resulted in a marked decrease of metal accumulation in both roots and biomass, indicating enhanced stabilization in the soil

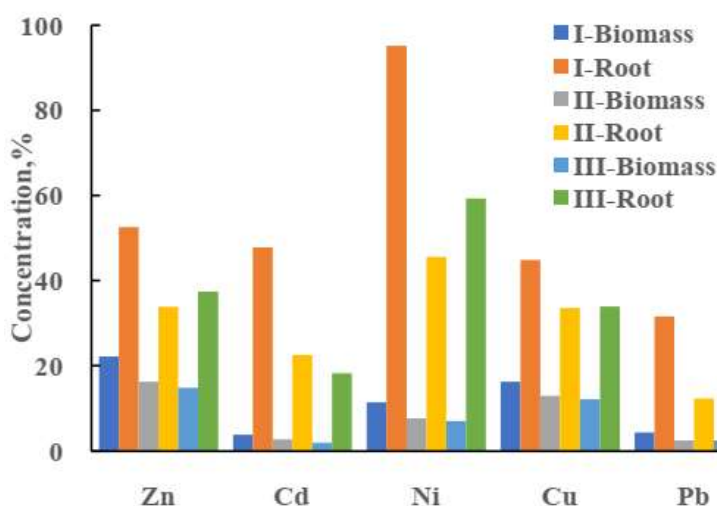


Fig. 3. Distribution of heavy-metal concentrations in oat (*Avena sativa* L.) biomass and roots after six weeks of phytoremediation

Heavy-metal reduction increased from approximately 25% in untreated soil (Sample I) to nearly 47% in the soil treated with the highest humate concentration (Sample III), confirming the strong positive impact of humate dosage on the remediation process. The soil amended with the moderate humate concentration (1:5, Sample II) also exhibited a notable decrease in total metal content (around 37%), demonstrating that even a relatively low dose of lignite derived humates substantially enhances metal immobilization. The gradual improvement across the treatments

suggests that humic substances play a critical role in binding and stabilizing heavy-metal ions within the soil matrix, thereby reducing their mobility and bioavailability. These results indicate that the application of humates in higher concentrations strengthens the sorption and complexation processes, improving overall soil quality and promoting a more efficient phytoremediation response.

Conclusions

Lignite-derived humic acids obtained through energy-efficient cavitation extraction represent a cost-effective and sustainable material for soil remediation. This technology provides a rational approach to the valorization of low-value brown coal into a high-performance amendment. The integrated approach (humates + oats) resulted in a decrease in heavy metal bioavailability by up to 47% and effectively minimized metal uptake by biomass. Given the abundance of Ukrainian lignite, this scalable strategy offers a practical, low-cost solution for the rehabilitation of agricultural soils affected by military conflict or industrial pollution, contributing to long-term soil restoration and sustainable land management.

References

- [1] P. Pereira, F. Bašić, I. Bogunovic, and D. Barcelo: Science of The Total Environment, 2022, 837,155865.
- [2] O. Bonchkovskiy, P. Ostapenko, A. Bonchkovskiy, and V. Shvaiko: Science of The Total Environment, 2025, 964, 178594.
- [3] J. K. Sharma, N. Kumar, N. P. Singh, and A. R. Santal: Frontiers Media S.A., 2023
- [4] M. Jaskulak, A. Grobelak, and F. Vandenbulcke: Chemosphere, 2020, 249,126196,
- [5] A. Piccolo, A. De Martino, F. Scognamiglio, R. Ricci, and R. Spaccini, “Efficient simultaneous removal of heavy metals and polychlorobiphenyls from a polluted industrial site by washing the soil with natural humic surfactants”, doi: 10.1007/s11356-021-12484-x/Published.
- [6] Y. Zhang et al.: Geoderma, 2022, 425,116071.
- [7] M. Olaetxea *et al.*: Plant Direct, 2019, 3(10),175.
- [8] M. Zhylina, P. P. Karnozhytskyi, D. Miroshnichenko, V. Konohrai, V. Sterna, and J. Ozolins: Agronomy Research, 2025, 23 (1), 571–584.
- [9] Sobko, B.E., Shustov, A.A. and Belov, A.P. Potentsialnaya rol' burogo uglya v energeticheskom balansye strany. Dnipro: National Mining University, Intechproekt, 2018
- [10] Kulish, V.A.: Ugol Ukrainy, 2015, 6,17–22.
- [11] Pyshyev, S., Miroshnichenko, D., Shved, M., Korchak, B., and Lebediev, V. Reiestr rodovyshch buroho vuhillia Ukrainy, yaki rekomendovano vykorystovuvaty v “zelenykh” tekhnolohiiakh. Lviv: Spolom, 2024.
- [12] Tipping, E. Cation Binding by Humic Substances. Cambridge Environmental Chemistry Series, No. 11. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [13] Kravchenko, O., Miroshnichenko, D., Karnozhytskyi, P.P., Homan, V., et al.: I. J. Energy for a Clean Environment, 2025, 26(4), 61–75.
- [14] D. De Hita, M. Fuentes, V. Fernández, A. M. Zamarreño, M. Olaetxea, and J. M. García-Mina: Front Plant Sci, 2020, 11, 493.

РОЛЬ СТАБІЛЬНОСТІ МІКРОМОРФОЛОГІЇ БІТУМУ, МОДИФІКОВАНОГО ПОЛІМЕРОМ, У ВИЗНАЧЕННІ СТАНДАРТНИХ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ

Андрій Галкін, Ян Пиріг

*Харківський Національний автомобільно-дорожній університет,
м. Харків, вул. Ярослава Мудрого, 25
a.galkin0906@gmail.com*

Бітуми, модифіковані полімерами (БМП), є комплексними системами, в поведінку яких втручається додатковий фактор – морфологія фаз, які виникають за модифікації бітуму полімером. Створена в процесі модифікації бітуму полімерна дисперсія не є стабільною в часі, і дестабілізація в процесі визначення властивостей БМП може призводити до хибного висновку щодо його якості [1, 2]. У наведеному дослідженні було проаналізовано БМП на основі двох різних бітумів однакової пенетрації – бітуму окисленого Б1 та дистиляційного Б2. Ці бітуми відрізнялись здатністю підтримувати стабільну структуру морфології БМП, яка оцінювалась за результатами випробування отриманих БМП на стабільність за ДСТУ EN 13399:2018. Також для аналізу морфології зразків було застосовано метод люмінесцентної мікроскопії, неведений в ДСТУ EN 13632:2023. Для модифікації було використано широкоживаний триблоккополімер типу стирол-бутадієн-стирол лінійної будови у концентрації 3 та 5 %, що дозволило отримати чотири БМП: Б1 3, Б1 5 та Б2 3 і Б2 5 відповідно. Дисперсність отриманих зразків після приготування представлено на рис. 1.



Рис. 1. Мікроморфологія зразків БМП, використаних у дослідженні

Можна одразу відмітити що мікроморфологія зразків БМП вказує на меншу здатність бітуму Б1 підтримувати стабільність полімерної фази. Зменшення дисперсності полімерної фази із збільшенням вмісту полімеру також може бути фактором дестабілізації системи, проте, для зразка Б2 5, навіть за формування більш грубої дисперсії полімерної фази, розшарування мінімальне (табл. 1, рис. 2).

Таблиця 1. Стабільність під час зберігання зразків БМП

Маркування		Б1 3	Б1 5	Б2 3	Б2 5
Верх	Пенетрація за 25 °C (P_{25}), 0,1 мм	110	105	54	45
	Температура розм'якшеності (T_p), °C	98,5	110,5	52,9	96,0
	Еластичність за 25 °C (E_{25}), %	99,8	100,0	75,9	99,0
Низ	Пенетрація за 25 °C (P_{25}), 0,1 мм	48	26	54	45
	Температура розм'якшеності (T_p), °C	61,2	76,5	53,0	89,0
	Еластичність за 25 °C (E_{25}), %	32,8	43,3	73,0	98,8

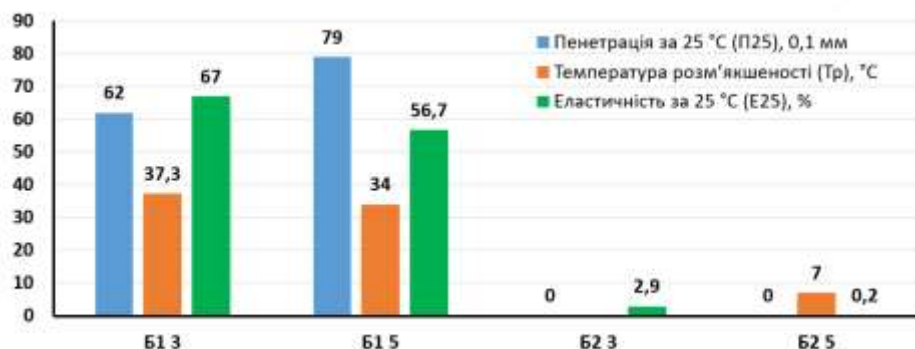


Рис. 2. Різниця в показниках верхньої і нижньої частин зразків БМП

За отриманим блоком даних (табл. 2) було проведено пошук властивостей, які для БМП можуть бути невиправдано завищеними, і для них було визначено альтернативний показник якості. Це стосувалось насамперед температури розм'якшеності, яка є суперечливою характеристикою для БМП, та адгезії на склі, яка для зразка Б1 5 на всіх п'яти скляних пластинах, використаних у випробуванні за ДСТУ 9169:2021 [3], була виключно високою. В якості альтернативного показника температури розм'якшеності було визначено температуру, при якій пенетрація дорівнює $800 \times 0,1$ мм, за температурною залежністю пенетрації, отриманої для 5 °C, 15 °C, 25 °C та 35 °C. В якості альтернативи адгезії на склі було визначено адгезію методом пляшки що обертається (RBT) за ДСТУ EN 12697-11:2022 [4].

Таблиця 2. Якісні показники вихідних бітумів та БМП на їх основі

Маркування	Б1	Б1 3	Б1 5	Б2	Б2 3	Б2 5
Концентрація полімеру, %	0	3	5	0	3	5
Пенетрація за 25 °C (П ₂₅), 0,1 мм	81	64	52	80	57	49
Температура розм'якшеності (T _p), °C	50,5	64,7	87	47	51,4	92,8
Температура крижкості (T _{кр}), °C	-22	-27	-19	-10	-11	-12
Розтяжність за 25 °C (D ₂₅), см	45,8	45	47,6	>146	124,8	>146
Індекс пенетрації, визначений за Tr (П _{Tr})	0,16	2,60	5,33	-0,84	-0,55	5,84
Еластичність за 25 °C (E ₂₅), %	23,0	90,5	94,3	18,0	69,0	100,0
Температура при якій пенетрація дорівнює $800 \times 0,1$ мм, °C	47,5	60	68	43	50,5	55
$\Delta T = T_p - T_{800}$, °C	3	4,7	19	4	0,9	37,8
Зчеплення зі склом за T = 85 °C, %	36,3	38,1	78,3	28,8	36,9	45,9
Зчеплення із кам'яним матеріалом за RBT, %	38,5	36,8	43,2	44,5	41,9	41,6

Для зразків БМП спостерігається відома тенденція перевищення температури розм'якшеності, визначеної методом Кільця та Кулі, над температурою при якій пенетрація дорівнює $800 \times 0,1$ мм (рис. 3). Остання залишається лінійною із збільшенням вмісту полімеру, хоча температура розм'якшеності різко підіймається за збільшення концентрації полімеру від 3 до 5 %, що може вказувати на залежність цього показника від морфології БМП. За отриманими даними, було б логічно припустити що температури розм'якшеності, які перевищують температуру проведення випробування (85 °C), будуть призводити до

того, що обидва зразки Б1 5 та Б2 5 продемонструють невиправдано високу адгезію на склі, проте реальні дані вказують на протікання більш складного процесу. Адгезія всіх зразків, визначена методом RBT, мало змінюється за наявності полімерного модифікатору в БМП. Проте, для адгезії на склі, значення завищується там, де система більш схильна до розшарування. Це отримує додаткове підтвердження за аналізу адгезії БМП після старіння методами RTFOT за ДСТУ Б EN 12607-1 [5] та TFOT за ДСТУ Б EN 12607-2 [6] (табл. 3) Там де нестабільна система БМП (Б1 3 та Б1 5) піддається тривалому прогріванню в методі TFOT, і вірогідність розшарування системи є високою, адгезія на склі досягає 84-87 %. Це свідчить про чутливість результатів цього випробування до стабільності БМП.

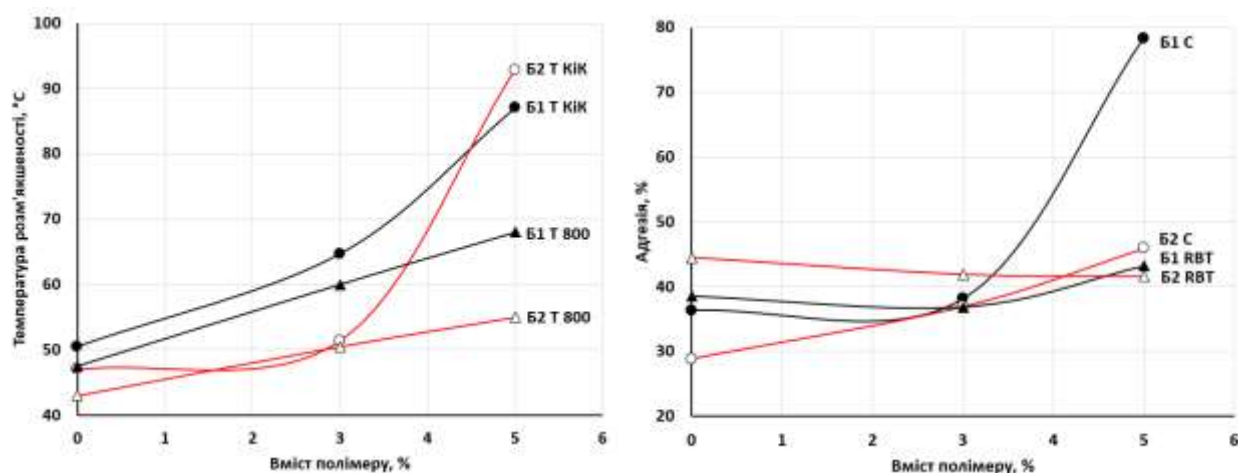


Рис. 3. Вплив модифікації полімером на теплостійкість та адгезію БМП

Таблиця 3. Вплив старіння на показники вихідних бітумів та БМП на їх основі

Маркування	Б1	Б1 3	Б1 5	Б2	Б2 3	Б2 5
Метод RTFOT						
Пенетрація за 25 °C (P_{25}), 0,1 мм	63	55	49	52	39	37
Остаточна пенетрація, %	77,8	85,9	94,2	65,0	68,4	75,5
Температура розм'якшеності (T_p), °C	55,7	63,1	84,1	50,2	54	77,6
Зміна температури розм'якшеності, °C	5,2	-1,6	-2,9	3,2	2,6	-15,2
Температура крижкості ($T_{кр}$), °C	-21	-19	-18	-11	-10	-12
Індекс пенетрації, визначений за T_p (PI_{Tp})	0,72	1,88	4,81	-1,07	-0,81	3,22
Еластичність за 25 °C (E_{25}), %		64,1	92,25		57	94,5
Температура при якій пенетрація дорівнює 800×0,1 мм, °C	53,5	63,5	71	49,5	55	57
Зчеплення зі склом за $T = 85$ °C, %	32,4	39,9	38,4	25,9	27,8	32,2
Зчеплення із кам'яним матеріалом за RBT, %	37	37,1	41,7	33,1	39,5	46
Метод TFOT						
Пенетрація за 25 °C (P_{25}), 0,1 мм	58	52	47	46	43	37
Остаточна пенетрація, %	71,6	81,3	90,4	57,5	75,4	75,5
Температура розм'якшеності (T_p), °C	57	60,9	78,5	50,1	53,3	59
Зміна температури розм'якшеності, °C	6,5	-3,8	-8,5	3,1	1,9	-33,8
Температура крижкості ($T_{кр}$), °C	-21	-22	-19	-12	-9	-13

Маркування	Б1	Б1 3	Б1 5	Б2	Б2 3	Б2 5
Індекс пенетрації, визначений за T_p (PI_{Tp})	0,78	1,30	3,95	-1,36	-0,76	0,12
Еластичність за 25 °C (E_{25}), %	28,8	58,2	89,6	12	60	73,5
Температура при якій пенетрація дорівнює 800×0,1 мм, °C	57	62	69,5	49	55	58,5
Зчеплення зі склом за $T = 85$ °C, %	33,30	84,40	86,9	22,60	35,30	59,4
Зчеплення із кам'яним матеріалом за RVT, %	24,8	43,6	38,7	40,7	41,5	45

Аналіз результатів зміни теплостійкості БМП в результаті старіння показує зниження температури розм'якшеності, визначеної методом Кільця та Кулі за відсутності зниження температури при якій пенетрація дорівнює 800×0,1 мм (рис. 4). Тобто, за основним показником, прийнятим для оцінювання теплостійкості БМП, його якість втрачається, проте альтернативний показник цього не фіксує.

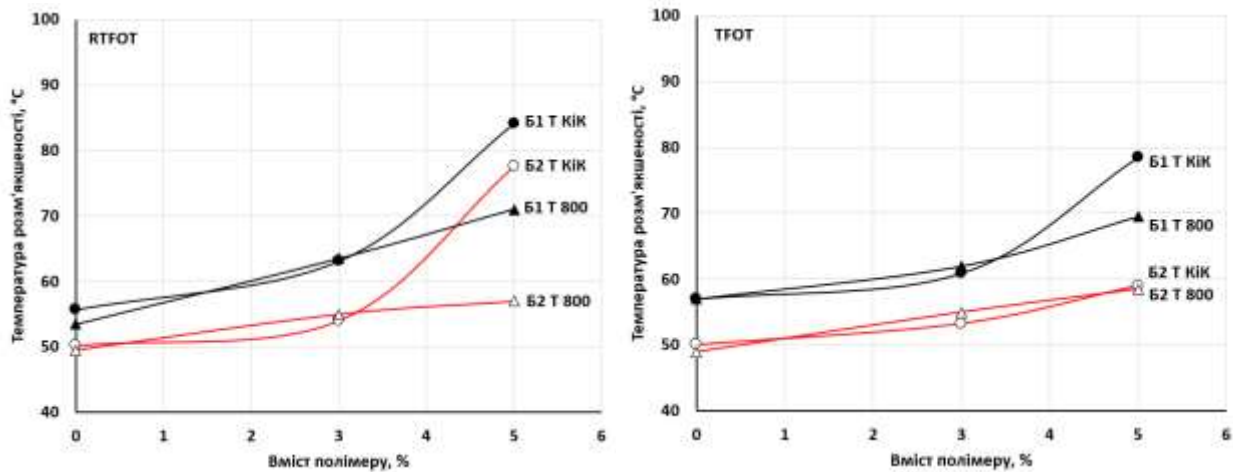


Рис. 4. Зміни температури розм'якшеності БМП, обумовлені старінням

Температурний режим старіння в обох методах (163 °C) набагато нижче температури, за якої починається деструкція полімеру (210 °C). Зміна температури розм'якшеності БМП в цьому випадку обумовлюється зміною морфології – тобто зниженням ступеню дисперсності полімерної фази, яка є більш вираженою у старінні TFOT, в якому статичний зразок піддається більш тривалій дії високої температури.

Таким чином за виконаним аналізом було виділено два показники, що в діапазоні вмісту полімеру типу СБС до 5 %, чутливі до змін морфологічних особливостей зразків – температура розм'якшеності і адгезія на склі. В цьому випадку здатність БМП до зміни морфології на мікрорівні, яку можна оцінити за втратою стабільності під час зберігання, або методом візуалізації полімерної фази, може впливати на теплостійкість асфальтобетону більше ніж температура розм'якшеності БМП, що виводить показник стабільності під час зберігання з переліку суто технологічних показників якості БМП.

Література

- [1] Hanyu, A., Ueno, S., Kasahara, A., & Saito, K. Effect of the morphology of SBS modified asphalt on mechanical properties of binder and mixture. *Journal of the Eastern Asia Society for Transportation Studies*, 6. 2005. 1153-1167.
- [2] Emtiaz, M., Imtiyaz, M. N., Majumder, M., Idris, I. I., Mazumder, R., & Rahaman, M. M. A Comprehensive Literature Review on Polymer-Modified Asphalt Binder. *CivilEng*, 4(3). 2023. 901-932. <https://doi.org/10.3390/civileng4030049>.
- [3] ДСТУ 9169:2021. Бітум та бітумні в'язучі. Визначення зчеплюваності з мінеральним матеріалом. [Чинний з 2022-08-01]. Вид. офіц. Київ, ДП «УкрНДНЦ». 2022. 19 с.
- [4] ДСТУ EN 12697-11:2018 (EN 12697-11:2012, IDT). Бітумомінеральні суміші. Методи випробування гарячих асфальтобетонних сумішей. Частина 11. Визначення зчеплюваності між заповнювачем і бітумом. [Чинний з 2020-01-01]. Вид. офіц. Київ: УкрНДНЦ. 2018. 41 с.
- [5] ДСТУ Б EN 12607-1:2015 (EN 12607-1:2014, IDT). Бітум та бітумні в'язучі. Визначення опору до твердіння під впливом теплоти та повітря. Частина 1. Метод RTFOT. [Чинний з 2016-07-01]. Вид. офіц. Київ: Мінрегіон України. 2016. 23 с.
- [6] ДСТУ EN 12607-2:2019 (EN 12607-2:2014, IDT). Бітум та бітумні в'язучі. Визначення опору до твердіння під впливом тепла та повітря. Частина 2. Метод TFOT. [Чинний з 2020-01-01]. Вид. офіц. Київ: УкрНДНЦ. 2019. 20 с.

МОДИФІКОВАНИЙ ПРОЦЕС ТЕРМІЧНОГО КРЕКІНГУ ЗАЛИШКУ ПАРАФІНИСТОЇ НАФТИ

Василь Коник, Юрій Хлібишин

*Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, 79013,
вул. Ст. Бандери, 12,
e-mail: vasyk.m.konyk@lpnu.ua*

Сучасна нафтопереробна галузь переживає значний перехідний період, що характеризується виснаженням запасів легких малосірчистих нафт та неухильним зростанням частки важкої вуглеводневої сировини. Переробка важких сортів нафти супроводжується утворенням значної кількості вакуумних залишків (близько 40 % від загального обсягу сировини), частка яких у майбутньому лише зростатиме. У цих умовах конкурентну перевагу матимуть ті підприємства, які здатні ефективно переробляти низькоякісну залишкову сировину у високоякісні комерційні продукти.

Впровадження поширених каталітичних технологій (каталітичний крекінг, гідрокрекінг) для поглиблення переробки важких нафтових залишків ускладнюється їхньою високою вартістю, значною капіталомісткістю та енергоємністю. Натомість термічні процеси, зокрема вісбрекінг, відзначаються технологічною простотою, низькими експлуатаційними витратами та легкістю інтеграції в існуючі схеми НПЗ. Проте їхнім головним недоліком є відносно низький вихід легких вуглеводневих фракцій (бензину та дизельного палива), який зазвичай не перевищує 20–40 %.

Вирішення цієї проблеми вимагає розробки нових методів активації термічної конверсії. Перспективним напрямком є інтенсифікація процесу термічного крекінгу за допомогою атмосферного кисню, що дозволяє підвищити вихід паливних фракцій зі збереженням оптимальних властивостей важкого залишку як товарного котельного палива.

Для оцінки ефективності цього підходу було досліджено процес термічного крекінгу вакуумного залишку (гудрону), отриманого із західноукраїнської парафінистої нафти. Сировина мала температуру розм'якшення 42 °С та містила близько 19,6 % асфальтенів і 24,4 % смол. Експерименти проводилися за атмосферного тиску в температурному інтервалі 420–440 °С у двох режимах: класичному (безкисневому) та з подачею нагрітого повітря (від 2,0 до 4,0 л/(кг·хв)).

Результати кінетичного аналізу засвідчили, що введення кисню в реакційну суміш кардинально змінює динаміку процесу. За температури 420 °С швидкість утворення легкої фракції (до 360 °С) зростає на 10–15 % порівняно з неактивованим крекінгом. З підвищенням температури до 440 °С цей ефект стає ще виразнішим: швидкість реакції збільшується на 50–60 % (у 1,5–1,6 раза). Константа швидкості процесу за присутності кисню різко зростає, досягаючи пікових значень значно швидше за рахунок ініціювання киснем радикальних механізмів деструкції високомолекулярних сполук.

Важливим наслідком кисневої активації є суттєве скорочення тривалості активної фази крекінгу. Якщо традиційний процес за 440 °C вимагає понад 30 хвилин для досягнення значної конверсії, то активований процес дозволяє отримати понад 31–35 % мас. легких фракцій всього за 10 хвилин. При цьому залишковий продукт зберігає відносно низьку в'язкість і відповідає вимогам до котельних палив.

Дослідження структурно-групового складу засвідчило, що легкі продукти активованого крекінгу характеризуються підвищеним вмістом парафінів (понад 67 % мас., зокрема лінійних та ізопарафінів), тоді як у залишку спостерігається зниження частки асфальтенів з 31,0 % до 25,0 %. Це підтверджує зменшення схильності системи до коксоутворення.

Практична цінність запропонованого підходу полягає у можливості значного підвищення продуктивності установок вісбрекінгу та глибини переробки нафти без використання дорогих каталізаторів чи високого тиску. Такий метод легко масштабується та може бути ефективно впроваджений на малих і середніх нафтопереробних підприємствах.

Література:

- [1] Prospects of refinery switching from conventional to integrated: An opportunity for sustainable investment in the petrochemical industry / M. Al-Samhan et al. *Fuel*. 2022. Vol. 310. P. 122-161.
- [2] Grynysyn O., Khlibyshyn Y., Nagursky A., Nagursky O. Methods of Obtaining Bitumen from Heavy Oil Processing Residues. *Techn. Audit i Rezervy Proizvod.* 2015, 5/4, 45-48.
- [3] A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residuals / M. S. Rana et al. *Fuel*. 2007. Vol. 86, no. 9. P. 1216–1231.
- [4] Speight J. G. *Handbook of petroleum product analysis*. John Wiley & Sons, 2015.
- [5] Nedelchev A., Stratiev D., Stoilov G. et al. Visbreaker Performance Improvement by Optimisation of Process Conditions and Application of Chemical Additive Treatment Program. *Oil Gas European Magazine*. 2013, 39, 147-153.

ВПЛИВ ГУМАТІВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ДОРОЖНЬОГО БІТУМУ

*Сергій Пиш'єв¹, Анатолій Гордієнко¹, Юрій Липко¹, Марія Швед¹,
Денис Мірошніченко², Павло В. Карножицький², Павло П. Карножицький²*

¹Національний університет «Львівська політехніка», 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, Україна, Anatolii.hordiienko.asp.2025@lpnu.ua

²Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна

Як відомо, гумати є продуктами лужної екстракції органічної частини низькометаморфізованих горючих копалин, в т.ч. бурого вугілля, і характеризуються складною поліфункціональною структурою. Вони містять значну кількість кисневмісних груп, що зумовлює їх потенційну активність як модифікаторів бітумних в'язучих [1, 2].

Метою роботи було дослідження впливу гуматів бурого вугілля на фізико-механічні властивості дорожнього бітуму залежно від умов модифікування.

Характеристика вихідного вугілля наведена у табл. 1.

Таблиця 1. Характеристики вугілля з Морозівського родовища, Україна

W _a , % мас.	A _d , % мас.	V _{daf} , % мас.	Елементарний склад, % мас.				
			C _{daf}	H _{daf}	N _{daf}	S _{daf}	O _{daf}
26.40	13.00	61.80	69.55	4.65	0.70	3.37	21.73

Проби бурого вугілля в кількості 100 г крупністю < 200 мкр. замочувалися в 1 л 1-% розчину NaOH на 24 години. Після цього проводилися декантація розчину гуматів, центрифугування та просушування. Характеристики гуматів: вологість (на аналітичну масу) – 8,45 % мас., зольність на суху масу – 33,93 % мас., вихід летких на суху масу – 43,35 % мас.

Модифікування бітуму здійснювали за температури 120 °С протягом 60 хв. при інтенсивності перемішування, що відповідала модифікованому числу Рейнольдса 103,5. Результати модифікування наведені у табл. 1, 2.

Встановлено, що при температурі 120 °С додавання гуматів у кількості 0,5–3 % мас. практично не впливає на твердість бітуму та penetрацію, однак спричиняє зниження дуктильності з 66 до 24,1 см. При цьому спостерігається покращення адгезійних властивостей бітуму – від 59 до 75 відсотків.

Після старіння за методом RTFOT модифіковані зразки демонструють меншу термічну стабільність (зміна маси за рахунок наявності термічно нестабільних речовин у гуматах), проте покращуються залишкова penetрації та зміна температури розм'якшеності порівняно з вихідним бітумом, що свідчить про підвищення термоокиснювальної стійкості.

Таблиця 2. Зміна реологічних та адгезійних характеристик бітумів, одержаних в результаті їх модифікування гуматами

Зразок	Температура розм'якшеності за кільцем і кулею, °С	Глибина проникності голки (пенетрація) за т-ри 25 °С, 0,1 мм	Розтяжність (дуктильність) за т-ри 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	Зчеплюваність із поверхнею скла, %
Вихідний бітум	49,4	76	66	59
Вихідний бітум з гуматами 0,5 % мас.	49,6	65	38	52
1 % мас.	49,8	65	31	68
2 % мас.	50,0	64	26	74
3 % мас.	50,8	64	24	75

Таблиця 3. Зміна властивостей бітумів одержаних в результаті їх модифікування гуматами після прогрівання

Показник	Вихідний бітум	0,5 % мас.	1 % мас.	2 % мас.	3 % мас.
Зміна властивостей після прогріття методом RTFOT:					
- зміна маси (Δm), %	0,11	0,18	0,21	0,24	0,27
- залишкова пенетрація за температури 25 °С, %	53,9	69,2	69,2	67,1	67,1
- зміна температури розм'якшеності, °С	8,6	7,2	7,0	7,2	6,4

Отримані результати свідчать, що гумати бурого вугілля можуть використовуватись як адгезійні добавки до дорожнього бітуму та, можливо, інгібітори старіння. Зважаючи на найбільш імовірну хімічну природу взаємодії гумінових речовин та бітуму [1], наступним етапом досліджень буде модифікування бітумів гуматами при 190 °С.

Література

- [1] Prysiazhnyi, Y.; Lypko, Y.; Chipko, T.; Miroshnichenko, D.; Zhylina, M.; Miroshnychenko, M.; Omelianchuk, H.; Pyshyev, S. Non-fuel carbon-neutral use of lignite: mechanism of bitumen and humic acid interaction. *Clean Technologies* 2025, 7, 81. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol7030081>
- [2] Чіпко Т. А., Присяжний Ю. В., Мірошниченко М. Д. (2024). Модифікування дорожнього бітуму гуміновими кислотами. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 7(1), 95-102. <https://doi.org/10.23939/ctas2024.01.095>

ВИЗНАЧЕННЯ МІЖФАЗНОГО НАТЯГУ ДЛЯ СИСТЕМИ ОРХОВИЦЬКА НАФТА-ГАЗОВИЙ КОНДЕНСАТ-НОВІ КОМПОЗИЦІЇ ДЕЕМУЛЬГАТОРІВ

Максим Шищак, Петро Топільницький

*Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, Львів 79013, Україна, petro.i.topilnyskyi@lpnu.ua*

В результаті проведених експериментів визначено міжфазний натяг для системи Орховицька нафта-газовий конденсат без і з додаванням розроблених композицій деемульгаторів на основі нейоногенних ПАР. Встановлено, що міжфазний натяг знижується при додаванні деемульгаторів, але головний механізм руйнування емульсії не лише мінімізація натягу, але й витіснення жорсткої асфальтенової плівки. Тому при використанні композиції з вищим міжфазовим натягом ступінь зневоднення нафти вищий.

Ключові слова: емульсія, деемульгатор, композиція, міжфазний натяг.

Міжфазний натяг на межі розділу нафта-вода безпосередньо характеризує силу взаємодії між фазами нафти та води у водонафтовій емульсії. Оскільки поверхнево-активні речовини (ПАР), якими є деемульгатори, адсорбуються на межі розділу, вимірювання міжфазного натягу (МФН) дозволяє визначити не тільки стабільність емульсії, але й ефективність деемульгатора [1].

Визначення МФН проводили для суміші Орховицької нафти з 30% важкого газового конденсату без додавання і з додаванням розроблених авторами композицій деемульгаторів на основі нейоногенних ПАР. Фізико-хімічна характеристика нафти і композицій 11, 7 і 5 приведені в роботі [2]. Визначення проводили за методом дю Нуї з використанням тензіометра Krüss K6 з платино-іридієвим кільцем.

Для системи Орховицької нафти і композиції деемульгаторів МФН визначається балансом природних ПАР (смола і асфальтени), ароматичністю середовища (газовий конденсат + ксилоли), полярністю деемульгатора і його здатності витіснити природні стабілізатори з межі розділу фаз нафта-вода.

Результати досліджень представлені в таблиці 1. Як видно з даних таблиці, нафта без деемульгатора має МФН на рівні 24 мН/м. Всі три досліджувані композиції деемульгаторів значно знижують МФН, до ~10-14 мН/м. Зниження МФН знижує енергетичний бар'єр для коалесценції крапель, сприяє їх агрегації і поступовому зменшенню загальної площі, що веде до розділу фаз і руйнування емульсії [3].

Таблиця 1. Значення МФН

Система	МФН, мН/м	Зменшення відносно нафти без деемульгатора, %	Ступінь зневоднення, %
нафта без деемульгатора	24,1	-	
нафта з комп. 11	12,3	49	93,1
нафта з комп. 7	9,9	61	89,6
нафта з комп. 5	14,2	42	90,8

Оскільки всі деемульгатори містять у своєму складі і гідрофільні, і гідрофобні групи, їх молекули швидко адсорбуються на межі і витісняють смоли і асфальтени з межі розділу. Така адсорбція руйнує сформовану асфальтенову плівку і замінює її на плівку з покращеними властивостями. Орховицька нафта містить багато смол і асфальтенів (сумарно 29% мас.), тому утворена плівка жорстка. Хоча механічна міцність плівки не визначали, її жорсткість очевидна з високої стабільності емульсій.

Найбільше зниження у величині МФН спостерігається для композиції 7, майже в 2,5 рази. Найменше, в 1,7 разів, для композиції 5. Це очевидно пов'язане з тим, що композиція 7 містить оксиетильовану смолу у своєму складі, а смола має кращу спорідненість до асфальтенів і ефективніше руйнує міжфазну плівку. Розчинником композиції 7 є суміш ксилолів та ізопропиловий спирт. Активною основою композиції 5 є суміш зшитих оксиетильованих і оксипропілованих блок-кополімерів, яку розчиняли у водно-спиртовій суміші, на відміну від ароматичного розчинника, застосованого для композиції 7. Присутність води у складі композиції 5 спричиняє часткове розбавлення та зниження активності.

З іншої сторони, як видно з результатів таблиці 1, ступінь зневоднення композиції 7 найнижча порівняно з іншими двома композиціями (89,6 % порівняно з 90,8% для композиції 5). Це означає, що головний механізм руйнування емульсії не лише мінімізація МФН, але й витіснення жорсткої асфальтенової плівки. Тому не завжди нижчий МФН означає кращу деемульгацію. З одержаних даних можна зробити висновок, що розроблені композиції деемульгаторів руйнують плівку за змішаним механізмом: знижують МФН, руйнують асфальтову мікроструктуру і прискорюють коалесценцію.

Література

- [1] Freitas I.G., Perles C.E., Guersoni V.C.B., Pessanha T.M., Bannwart A.C. ACS Omega, 2025, 10, 31, 34142–34150. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c06425>
- [2] Shyshchak M., Topilnytskyi P., Romanchuk V., Yarmola T., Dudok G. Chem.Chem. Technol., 2025, 19, 2, 378-384. <https://doi.org/10.23939/chcht19.02.378>
- [3] Sun Y., Xing X., Lin L., Gao P., Wang Z., Jiang Q., Shi K., Xue J. Processes, 2026, 14(1), 91. <https://doi.org/10.3390/pr14010091>

ВПЛИВ РЕЖИМУ ОХОЛОДЖЕННЯ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ДЕПРЕСОРІВ

Олег Шищак, Петро Топільницький

*Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, Львів 79013, Україна, petro.i.topilnyskyi@lpnu.ua*

Проведені дослідження впливу повільного і швидкого охолодження високопарафінистої Долинської нафти на ефективність депресорів Dissolvan 5236 і Dissolvan 5773. Встановлено, що при швидкому охолодженні ефективність депресора знижується на 50-60%. Зроблено висновок, що для достовірної оцінки ефективності депресорних додатків необхідний правильний вибір та контроль режиму охолодження.

Ключові слова: високопарафіниста нафта, депресор, швидкість охолодження.

Високопарафінисті нафти Західного регіону України (Львівська, Івано-Франківська обл.) характеризуються високою температурою застигання та утворенням парафінистих відкладів у трубопроводах. Це спричиняє затори, зменшує пропускну здатність і вимагає постійного підігріву, реагентної обробки або механічного очищення [1]. n-Алкани, які становлять значну частину вуглеводнів в таких нафтах, при зниженні температури переходять із розчиненого стану у твердий і формують кристали, які збільшують в'язкість нафти і утруднюють її текучість. Без депресора парафіни утворюють великі пластинчасті або голчасті кристали, які агрегують і утворюють тривимірну структуру. За наявності депресора утворюються дрібні модифіковані кристали, які не формують щільну ґратку, в результаті чого відбувається зниження температури застигання, зменшення в'язкості та покращення текучості нафти за низьких температур.

Режим охолодження відіграє вирішальну роль у дослідженні депресорних додатків, тому що саме в цей період відбувається процес кристалізації парафінів, і саме режим охолодження визначає форму цих кристалів. Важливо правильно задати режим охолодження, інакше ефективність депресора може бути занижена [2].

В реальних умовах, при перекачуванні нафти трубопроводами, охолодження відбувається повільно, тому повільна швидкість охолодження при проведенні лабораторних дослідів відтворює саме такий режим. Швидке охолодження (3°C/хв) відповідає реальній картині застигання нафти в умовах різкого перепаду температур (наприклад, при аварійній зупинці прокачування).

Дослідження проводили для нафти Долинського родовища з температурою застигання +19°C і вмістом парафінів 9,5 %мас. Депресорними додатками для досліджень були комерційні деемульгатори серії Dissolvan 5236 і Dissolvan 5773, які є розгалуженими полімерами і кополімером вінілацетату та етилену, відповідно, у суміші з солвентом нафтовим. Концентрація деемульгаторів становила 300 ppm.

Щоб правильно оцінити ефективність депресора, зразок нафти попередньо нагрівали до 55-60°C, щоб повністю розчинити парафіни і рівномірно розподілити депресор. Додавали визначену кількість депресора і систему перемішували протягом 10-15 хв. Це забезпечувало рівномірне розчинення полімеру. Після цього проводили контрольоване охолодження.

Визначення температури застигання проводили з використанням установки УТЗ-60 у відповідності до ASTM D97. Швидкість охолодження змінювали в межах 1°C/хв.–3°C/хв. Оскільки стандартна комплектація базової установки не передбачає автоматичного контролю швидкості охолодження, швидкість охолодження імітували, змінюючи установку на контролері вручну: кожні 5 хвилин задана температура змінювалась на 5°C (для швидкості 1°C/хв) або на 15°C (для швидкості 3°C/хв).

За допомогою цифрового портативного мікроскопу x1000 USB HD Digital спостерігали за процесом кристалізації парафінів у досліджуваних зразках, які були попередньо нагріті і потім охолодженні з різною швидкістю.

Результати експериментальних досліджень приведені в таблиці 1.

Таблиця 1. Вплив режиму охолодження на ефективність депресорів для Долинської нафти

Депресор	Температура застигання, °C		
	Нафта без депресора	Швидкість охолодження 1°C/хв.	Швидкість охолодження 3°C/хв.
Dissolvan 5236	+19	+10	+13
Dissolvan 5773		+9	+15

Як видно з даних таблиці, при повільному охолодженні (швидкість 1°C/хв.) ефект депресора виявляється в значно більшій степені. Під час повільного охолодження депресор встигає адсорбуватись на кристалах парафіну і змінити їх форму. Голчасті кристали, присутні у нафті без депресора, перетворюються на дрібні, компактні, ізометричні кристали зі сферичною формою. Депресор блокує активні центри росту, запобігаючи витягуванню кристалів і їх агрегації один з одним. Оскільки кристалам важко зближуватись, вони не утворюють щільну тривимірну структуру; через це температура застигання знижується на 9-10°C.

При швидкому охолодженні (швидкість 3°C/хв., табл. 1) кристали ростуть швидше і з'являється велика кількість зародків (центрів кристалізації). Через високу швидкість кристали парафінів залишаються дрібними і полімер не встигає адсорбуватись на їх поверхні. Хоча кристали мають невеликий розмір, вони здатні формувати «пухку» структуру, що призводить до підвищення температури застигання. При швидкому охолодженні температура застигання знижується значно менше, на 3-4°C. Тобто ефективність депресора знижується на 50-60%.

Отже, правильний вибір та контроль режиму охолодження є важливою умовою достовірної оцінки ефективності депресорних додатків і дозволяє отримати більш повне уявлення про їх здатність знижувати температуру застигання високопарафіністих нафт.

Література

- [1] Білецький В. С., Галецький Л. С. Нафтогазоносні регіони України. Велика українська енциклопедія. URL: [https://vue.gov.ua/Нафтогазоносні регіони України](https://vue.gov.ua/Нафтогазоносні_регіони_України) (дата звернення: 15.03.2026)
- [2] Huang H., Wang W., Peng Z., Li K., Gan D., Zhang S., Ding Y., Wu H., Gong J. J. Petrol. Sci. Eng., 2019, 175, 828-837. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.12.084>

ДОСЛІДЖЕННЯ ВИКОРИСТАННЯ КИСЛИХ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА ЖИРНИХ КИСЛОТ У ДОРОЖНЬОМУ БУДІВНИЦТВІ

Юрій Демчук

Національний університет «Львівська політехніка», м.Львів, 79013,

вул. Ст.Бандери, 12,

e-mail: yurii.y.demchuk@lpnu.ua

При застосуванні дорожніх бітумів виникає ряд проблем, проте найбільш гострою є недостатньо високі твердість та адгезійні властивості товарних бітумів (навіть, якщо вони відповідають вимогам нормативних документів).

Одним з найперспективніших напрямків в підвищенні якості в'язучих для одержання дорожніх покриттів з хорошими експлуатаційними характеристиками є їх модифікування полімерними матеріалами, найчастіше застосовують термоеластоласти (першочергово, блок-кополімери стиролу типу SBS), що зумовлено їх здатністю не тільки підвищувати міцність бітуму, але і надавати полімерно-бітумній композиції еластичності, в т.ч. за низьких температур, та збільшувати також зчеплення бітуму з мінеральним матеріалом. Вміст таких полімерів в модифікованих бітумах може досягати 3-10 % за масою.

Однак введення полімерних добавок в склад бітуму призводить до погіршення пластичних властивостей бітумного в'язучого. Для вирішення цієї проблеми в склад бітуму вводять різноманітні пластифікатори. В зв'язку з цим, метою даної роботи було встановити доцільність застосування кислих відходів виробництва жирних кислот як пластифікатора для модифікованих бітумних в'язучих.

Також була вивчена можливість застосування цих відходів як активатора мінеральних порошків, які в свою чергу, є одними з основних компонентів асфальтобетону.

Як сировину експериментальних досліджень використовували бітум нафтовий дорожній окиснений марки БНД 70/100, відібраний у 2021 р. на ПАТ «Укртатнафта» (м. Кременчук, Україна). Основні характеристики наведено в табл. 1.1.

Таблиця 1.1 – Фізико-хімічні характеристики бітуму марки БНД 70/100

Показник	Значення	Методика визначення
Глибина проникнення голки (пенетрація) за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	82	ДСТУ EN 1426:2018 (EN 1426:2015, IDT)
Температура розм'якшеності за кільцем і кулею, °С	47,2	ДСТУ EN 1427:2018 (EN 1427:2015, IDT)
Розтяжність (дуктильність) за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	>150	ДСТУ 8825:2019
Динамічна в'язкість за 60 °С, Па·с	96	ДСТУ EN 12596:2018
Кінематична в'язкість за 135 °С, $\text{мм}^2/\text{с}$	283	ДСТУ EN 12595:2018
Температура спалаху у відкритому тиглі, °С	309	ДСТУ EN ISO 2592:2017
Розчинність, %	99,95	ДСТУ EN 12592:2017
Температура крихкості по Фраасу, °С	-12	ДСТУ EN 12593:2018

Таблиця 1.2 – Властивості кислих відходів виробництва жирних кислот

Назва показника	Характеристика
Фізична форма	Рідина коричневого кольору
Кислотне число, мг КОН/г	120,56
pH	1,77
Вміст води, % мас.	36,6
Вміст сірки, % мас.	0,8

Таблиця 1.3 – Фізичні властивості полімерної добавки типу СБС (Calprene 501 М)

Назва показника	Характеристика
Фізична форма	Порошок білого кольору
В'язкість в толуені 5,23 %, сСт	13
В'язкість в толуені 25 %, Па·с, по Брукфільду	5
Колір по Хантерлабу	2
Сумарний вміст стирену (в полімері), %	31
Стиреновий блок (в полімері), %	29
Твердість по Шору А°	76

1.2 Активація мінерального порошку

Активованний мінеральний порошок отримали за допомогою суміщення в кульовому млині вапнякового мінерального порошку марки МП І та КВВЖК в кількості 2 % мас. від маси мінерального порошку. Після активації проводили визначення гідрофобності активованого мінерального порошку двома методами згідно з ДСТУ 8772:2018 Порошок мінеральний для асфальтобетонних сумішей. Методи випробування:

1. Визначення гідрофобності активованого мінерального порошку. Суть методу полягає у визначенні здатності активованого мінерального порошку не змочуватися водою за кімнатної температури.

2. Визначення гідрофобності активованого мінерального порошку методом ХНАДУ (прискорений спосіб). Суть методу полягає у визначенні здатності активованого мінерального порошку не змочуватися водою при нанесенні проби активованого мінерального порошку на поверхню киплячої дистильованої води.

1.3 Підбір складу щебенево-мастикової асфальтобетонної суміші (ЩМАС)

За допомогою кам'яних матеріалів гранітного щебеню вузьких фракцій 5-10 мм, 10-15 мм та гранітного відсіву вузької фракції 0-5 мм (фракція 5-0,071 мм) та вапнякового неактивованого мінерального порошку марки МП І (фракція менше 0,071 мм) та активованого мінерального порошку марки МПАІ (мінеральний порошок активований 2% КВВЖК) було підібрано зерновий склад щебенево-мастикової суміші (ЩМАС-15) та із включенням стабілізуюча добавка для щебенево-мастикового асфальтобетону (целюлозне волокно оброблене бітумом) і різних варіантів в'язучого: бітум окислений БНД70/100 (ПАТ «Укртатнафта»), БНД 70/100 + 3% СБС, БНД70/100 + 3% СБС + 3% КВВЖК було

запроектовано і випробувано щебенево-мастикову суміш (ЩМАС-15) та щебенево-мастиковий асфальтобетон (ЩМА-15) на її основі.

Підібраний склад ЩМАС-15 наведений в табл. 1.4.

Таблиця 1.4 – Підібраний склад ЩМАС-15

Назва матеріалу	Вміст матеріалу ЩМАС-15, % мас
Щебінь фр. 10-15 мм	50
Щебінь фр. 5-10 мм	20
Щебєневий відсів фр. 5-0 мм	15
Мінеральний порошок (активований та неактивований)	15
Сумарна кількість, %	100,0
Стабілізуюча добавка % мас. понад масу мінеральної частини суміші	0,4
В'язуче % мас, понад масу мінеральної частини суміші: із неактивованим мінеральним порошком із активованим мінеральним порошком	6,5 6,5 або 6,2

Склад ЩМАС-15, що наведений в табл. 2.2 є базовим, змінним в ньому є лише варіант використаного в'язучого: бітум окислений БНД 70/100 (ПАТ «Укртатнафта»), БНД 70/100 + 3% СБС, БНД 70/100 + 3% СБС + 3% КВВЖК та вид використаного мінерального порошку: неактивований та активований. При чому вміст мінерального порошку та в'язучого в ЩМАС-15 були сталими. Температурні режими виготовлення та ущільнення ЩМАС-15 відповідали таблиці 5 ДСТУ Б В.2.7-127:2015 та таблиці 2 ДСТУ Б В.2.7-319:2016.

1.4 Методи випробувань щебенево-мастикових асфальтобетонів

1.4.1 Аналіз фізико-технологічних показників

Визначення середньої густини проводили згідно ДСТУ Б В.2.7-319:2016 Суміші асфальтобетонні і асфальтобетон дорожній та аеродромний. Методи випробувань. Суть методу полягає у визначенні гідростатичним зважуванням середньої густини зразків, що виготовлені в лабораторії або відібрані із конструктивних шарів дорожніх одягів з урахуванням пор, які вони мають.

Визначення водонасичення за об'ємом проводили згідно ДСТУ Б В.2.7-319:2016 Суміші асфальтобетонні і асфальтобетон дорожній та аеродромний. Методи випробувань. Суть методу полягає у визначенні кількості води, яку поглинає зразок при заданому режимі насичення.

Визначення границі міцності при стиску за різних температур проводили згідно ДСТУ Б В.2.7-319:2016 Суміші асфальтобетонні і асфальтобетон дорожній та аеродромний. Методи випробувань. Суть методу полягає у визначенні граничного напруження, що призводить до руйнування зразка при заданих умовах випробування.

Фізико-механічний аналіз зразків бітумів модифікованих кислими відходами виробництва жирних кислот

Одержання модифікованих бітумів проводили за температури 180 °С та тривалості 180 хв. Результати модифікування наведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Результати модифікування бітуму кислими відходами виробництва жирних кислот

Показник	Нормативний документ	БНД 70/100 ПАТ «Укртатнафта»	БНД 70/100 + 3% СБС	БНД 70/100 + 3% СБС + 3% КВВЖК
Пенетрація при 25 °С, 0,1·мм	ДСТУ EN 1426:2018	82	60	81
Температура розм'якшеності за кільцем і кулею, °С	ДСТУ EN 1427:2018	47,2	53,2	50,8
Розтяжність при 25 °С, см	ДСТУ 8825:2019	>150	52,3	88,9
Еластичність при 25 °С, %	ДСТУ Б В.2.7-135:2014	-	70,8	77,0

На основі даних, наведених в табл. 2.1, видно, що введення термоеластопласта (СБС) в склад бітуму приводить до збільшення температури розм'якшеності, а особливо надає бітуму еластичність. Однак, введення в склад бітуму СБС призводить до значного зменшення пенетрації модифікованого бітуму, тобто такий бітум не відповідає вимогам нормативних документів (Бітуми дорожні, модифіковані полімерами. Технічні умови : ДСТУ Б В.2.7-135:2014).

Для покращення пластичних властивостей бітуму вводили кислі відходи виробництва жирних кислот (КВВЖК). Введення КВВЖК призводить до незначного зменшення температури розм'якшеності. Однак, варто відзначити, що бітум у складі якого є КВВЖК володіє кращою пенетрацією (пластичністю), дуктильністю, а також еластичністю. Можна зробити припущення, що збільшення еластичності зумовлене взаємодією промислової добавки СБС та компонентів КВВЖК.

Враховуючи вищенаведене можна стверджувати, що КВВЖК можна використовувати як пластифікатор для дорожніх нафтових бітумів.

2.2 Активация мінерального порошку кислими відходами виробництва жирних кислот

Активацію мінерального порошку проводили згідно ДСТУ-8772:2018-Порошок мінеральний для асфальтобетонних сумішей. Результати активації мінерального порошку марки МП І КВВЖК наведено в табл. 2.2.

Таблиця 2.2 – Результати активації мінерального порошку марки МП І кислими відходами виробництва жирних кислот

Назва показника	Мінеральний порошок (МП)		Вимоги для неактивованого МП згідно ДСТУ Б В.2.7-121:2014	Вимоги для активованого МП згідно ДСТУ Б В.2.7-121:2014
	МПІ (неактивований)	МП АІІ (активований КВВЖК)		
Ступінь гідрофобності, с (за кімнатної температури)	-	Гідрофобний	Не нормується	Не нормується
Ступінь гідрофобності, с (прискорений спосіб)	-	> 3600	-	≥ 1300
Структуруюча здатність ΔT_c за категорією ΔK_{iK}	9,6	8,8	Від 10 до 20 включ.	Від 10 до 20 включ.

Обидва методи визначення гідрофобності мінеральних порошоків показали, що отриманий суміщенням в кульовому млині мінеральний порошок марки МП І з використанням як активатора КВВЖК в кількості 2 % мас. є гідрофобним у порівнянні з неактивованим мінеральним порошком. Використання даного активованого мінерального порошку у приготуванні асфальтобетонів дозволить одержати дорожні покриття, які будуть більш стійкі до руйнівної дії води в процесі їх експлуатації.

2.3 Формування і аналіз зразків гарячих асфальтобетонів із використання мінерального порошку активованого кислими відходами виробництва жирних кислот

Фізико-механічні властивості заформованих зразків ЩМА-15 з використанням різних складів ЩМАС-15 наведено в табл. 2.3-2.4. Показник стікання в'язучого з ЩМАС-15 для всіх складів був не більший ніж 0,20 % за масою згідно з вимогою ДСТУ Б В.2.7-127:2015. Вимоги до фізико-технічних показників ЩМА-15 регламентувались відповідно до ДСТУ Б

В.2.7-127:2015. Зміна 1 для кліматичного району А-2 (що включає в себе Львівську область).

Таблиця 2.3 – Фізико-механічні властивості ЩМА-15 із неактивованим мінеральним порошком

№ п/п	Назва показника	ЩМА-15 на БНД70/100	ЩМА-15 на БНД70/100 + 3% СБС	ЩМА-15 на БНД70/100 + 3% СБС + 3% КВВЖК	Вимоги ДСТУ Б В.2.7-127:2015. Зміна 1 для ЩМА-15, кл. район А-2
		неактивований МП + 6,5 % в'язучого			
1	Середня густина, г/см ³	2,39	2,39	2,39	-
2	Водонасичення лабораторних зразків, % за об'ємом	2,0	1,8	1,8	1,0- 3,0
3	Границя міцності при стиску, МПа, за температури: • 20°С • 50°С	2,7	3,3	3,7	Не менше 2,1 Не менше 0,6
		1,1	2,2	1,0	

Аналізуючи дані табл. 2.3 видно, що ЩМА-15 на БНД 70/100 + 3% СБС + 3% КВВЖК показує найвищі показники границі міцності при стиску за температури 20°C, але і найнижчі за температури 50°C. Внаслідок цього ЩМА-15 на БНД 70/100 + 3% СБС + 3% КВВЖК за критерієм міцності за високих літніх температур експлуатації поступається іншим дослідженим варіантам ЩМА-15 наведеним в табл. 2.3.

Таблиця 2.4 – Фізико-механічні властивості ЩМА-15 із активованим мінеральним порошком

№ п/п	Назва показника	ЩМА-15 на БНД70/100	ЩМА-15 на БНД70/100	ЩМА-15 на БНД70/100 + 3% СБС + 3% КВВЖК	Вимоги ДСТУ Б В.2.7-127:2015. Зміна 1 для ЩМА-15, кл. район А-2
		активований МП+6,2 % в'язучого	активований МП+6,5 % в'язучого		
1	Середня густина, г/см ³	2,40	2,38	2,37	-
2	Водонасичення лабораторних зразків, % за об'ємом	1,4	1,6	1,6	1,0-3,0
3	Границя міцності при стиску, МПа, за температури:				

	• 20°C	2,9	3,5	3,3	Не менше 2,1
	• 50°C	1,1	0,9	1,7	Не менше 0,6

Аналізуючи дані табл. 2.4 видно, що використання активованого мінерального порошку за допомогою КВВЖК в кількості 2 % мас дає змогу зменшити кількість необхідного в'язучого в суміші на 0,3 % мас. без погіршення фізико-механічних властивостей ЦМАС порівняно з ЦМА-15 на БНД 70/100 (табл. 2.3). Більше того показник границі міцності при стиску за температури 20°C є вищим, а показник водонасичення є меншим.

ВИСНОВКИ

Кислі відходи виробництва жирних кислот (КВВЖК) за введення в бітуму надають йому пластичності. Даний продукт можна використовувати за необхідності збільшення penetрації (зменшення твердості) бітуму та бітумополімеру (бітуму модифікованого полімерними добавками).

Також КВВЖК може використовуватись, як активатор мінерального порошку для асфальтобетонних сумішей. Мінеральний порошок активований 2 % мас є гідрофобним та його структуруюча здатність є вищою, ніж в не активованого мінерального порошку.

За допомогою випробування щебенево-мастикового асфальтобетону (популярного матеріалу для влаштування верхніх шарів покриття автомобільних доріг та вулиць) було встановлено, що активація КВВЖК дає можливість зменшити вміст в'язучого в суміші і покращити фізико-механічні асфальтобетону.

COKING OF PETROLEUM SLUDGE IN SMALL-SCALE INDUSTRIAL REACTORS

**Vladyslav Sokil¹, Nataliia Khimach¹, Dmytro Kamenskykh^{1,2}, Tetiana Tkachenko¹,
Vitalii Yevdokymenko¹**

¹*V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 1 Akademika Kukharya St., Kyiv, 02094, Ukraine, vay.77@ukr.net*

²*V. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2 Avtozavodska St., Kyiv, 04074, Ukraine
vay.77@ukr.net*

Projections indicate that petroleum maintains its lead in the primary energy landscape (40 %), surpassing both gas and coal [5, 12]. While domestic refining strategies focus on advancing deep processing capabilities, the adoption of zero-waste cycles—specifically the conversion of atmospheric and vacuum distillation residues—remains a distant milestone. Consequently, the accumulation of waste continues to escalate, aggravating environmental degradation. The transition to circular production is primarily hindered by technical complexity and prohibitive energy requirements; current deep refining already demands roughly 11 % of total energy output. Escalating these processes will inherently drive up internal energy consumption while diminishing marginal returns on energy products. Meanwhile, the management of massive volumes of oil sludge and polymer waste remains unresolved, with small-scale enterprises currently leading recovery efforts through pyrolysis for fuel production [2, 11].

The selection of a temperature regime for pyrolysis is a critical factor determined primarily by the composition of the waste feedstocks. Industry standards indicate that the effective thermal decomposition of rubber tires and various polymer materials occurs within the 430°C–450°C range. Conversely, processing more complex hydrocarbons, such as waste oils and oil sludges, requires higher intensities, reaching up to 550 °C [1, 12]. However, elevating the operating temperature directly impacts capital expenditure (CAPEX); operating at these levels necessitates a transition to high-cost, heat-resistant alloy steels, which significantly inflates the initial cost of the reactor equipment.

Energy efficiency remains a pivotal concern for the viability of such operations. As pyrolysis temperatures rise, the thermal energy of the exhaust gases increases proportionally. In many small-scale commercial units, heat recovery systems are either absent or underutilized [11]. Consequently, energy losses can exceed 50 % of the total energy value of the resulting end-products (synthetic oil and gas). These inefficiencies negatively affect the project's financial metrics, extending the payback period and diminishing the overall investment attractiveness of the waste-to-energy business.

From a technical standpoint, pyrolysis reactors designed for small-scale enterprises typically operate as atmospheric vessels. They function under minimal overpressure—not exceeding 3 kPa (300 mm H₂O)—which simplifies construction but dictates specific conditions for hydrocarbon conversion. The efficiency of this conversion is governed by a complex interplay of temperature,

the rate of temperature rise, pressure, and the residence time of the feedstock within the high-heat zone [3, 10].

In accordance with the Arrhenius law, the rate constant of decomposition reactions exhibits an exponential dependence on temperature [3]. This implies that even a marginal increase in temperature triggers a rapid acceleration in the breakdown of high-molecular-weight compounds. The depth of this decomposition is directly correlated with the residence time in the reaction zone [10]: higher temperatures facilitate faster conversion cycles. This relationship is a fundamental consideration in reactor design, as it allows for increased throughput but requires a precise balance between production speed and the energy costs required to maintain such high-intensity regimes

For the calculation of energy requirements, we assume an initial temperature of the diluted flue gases at 900 °C, derived from a burner flame temperature of 1500 °C (utilizing heating oil at an air-fuel equivalence ratio, α , of 1.2). Based on these parameters, we determine the required volume of flue gases and the total energy consumption for processing 1 ton of the specified feedstock. The calculated enthalpy of the flue gases immediately following the burner is $i = 2384 \text{ kJ/nm}^3$ (where nm^3 denotes cubic meters at standard conditions) [7]. Upon dilution with air (~50 % by volume) to reach a process temperature of 900 °C, the enthalpy of the mixture becomes $i = 1262 \text{ kJ/nm}^3$, which closely aligns with the enthalpy of humid air at equivalent temperatures. The enthalpy of the exhaust gas mixture at various exit temperatures is defined as follows: 963 kJ/nm^3 at 700 °C; 744 kJ/nm^3 at 550 °C; and 397 kJ/nm^3 at 300 °C.

It is evident that in configurations lacking heat recovery systems, reactor designs remain relatively simple—typically consisting of a stationary retort, a rotary drum, or a single-body screw reactor, heated externally by the convective and radiative flow of flue gases [4]. However, reducing energy consumption and enhancing overall energy efficiency necessitates the integration of additional heat transfer surfaces.

When processing liquid or paste-like petroleum sludges, the optimal structural solution is a continuous screw reactor. For highly viscous media, a ribbon flight screw is recommended, as it allows for effective sealing via liquid seals (hydro-locks) at both the feedstock charging and residue discharge points [1, 4]. To ensure operational stability, the reactor's liquid fill level should be maintained at no more than 15% of the housing's cross-sectional area (aligned with the height of the screw ribbon). The residence time of the feedstock within the high-temperature zone is estimated at 5 to 7 minutes, subject to refinement during operational commissioning. Furthermore, this reactor type allows for the co-processing of shredded polymer waste by incorporating it into the pre-treated petroleum sludge mixture.

According to practical data, the thermal decomposition and cooking time for fuel oil (mazut) residues in a screw reactor at a temperature of 550 °C was found to be within the range of 5 to 7 minutes (conducted in Oleksandriya by V.A. Bortyshevsky, PhD in Chemistry, Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine) [1, 13]. This residence time may be adopted as a baseline for the preliminary design and calculation of screw reactors intended for cracking and coking processes.

Furthermore, laboratory and field studies were conducted using gravel and crushed stone (fractions of 3–8 mm) as a substrate for coke deposition within the screw reactor (utilizing an operational unit in Oleksandriya, 2004–2005) [2, 13]. These studies confirmed the feasibility of

using such materials as a packing medium for effective coke removal from the reactor. According to the final expert conclusion, the discharged material was suitable for reuse as a filler in asphalt production [8, 9].

To determine the reactor's physical dimensions, the capacity of the screw as a transport mechanism ($D - t/h$) must be synchronized with the thermal energy requirements ($Q -$ thousand kJ). Based on the selected screw diameter ($D - m$), pitch ($S = 0.6-0.7 D$), and the cross-sectional filling factor ($\psi -$ up to 0.15), the rotational speed is calculated as follows [4, 7]:

$$n = \frac{4D}{60\pi D^2 S \psi \rho} \approx \frac{D}{47 D^2 S \psi \rho} \text{ (rpm)}$$

From this value, considering the pitch and the required residence time, the length of the screw and the surface area of the reactor housing are calculated. This allows for the verification of the heat transfer capacity—specifically, the ability to deliver the necessary energy through the reactor walls to the feedstock.

Figure 1 illustrates a potential energy-saving schematic for a complex designed to process petroleum sludge and waste oils, based on the methodology described above.

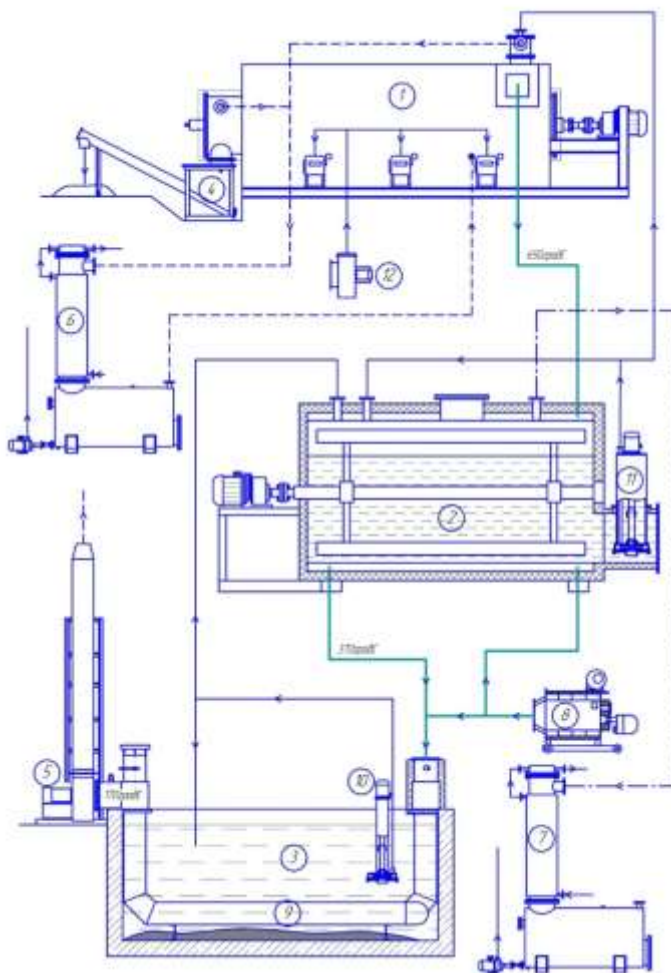


Fig. 1. Potential energy-saving process flow diagram for thermal cracking and semi-coking of petroleum sludges.

1. High-temperature reactor zone. 2. Low-temperature reactor zone. 3. Feed hopper / Receiving pit. 4. Residue discharge liquid seal (hydro-lock). 5. Flue gas induced draft (ID) fan. 6. Light oil condenser with integrated separator. 7. Vapor condenser and gasoline fraction recovery unit with separator. 8. Mobile heat generator for pre-heating sludge in the receiving pit and the low-temperature reactor zone (utilized for system startup). 9. Gas-to-gas heat exchanger. 10. Submersible sludge feed pump (11. including recirculation pipeline). 12. Dilution fan (for tempering flue gases from down 1500°C to 900°C).

References

- [1] Bortyshevsky, V. A. (2005). Thermal Transformation and Coking of Heavy Oil Residues in Screw-Type Reactors. Kyiv: Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine (IBOPC NASU).
- [2] Bortyshevsky, V. A., & Petrov, O. V. (2004). Experimental Study of Heat and Mass Transfer in Continuous Pyrolysis of Petroleum Sludge. Oleksandriya Field Report, Technical Science Division.
- [3] Kashirsky, V. G. (2002). The Kinetics of Hydrocarbon Pyrolysis: Application of the Arrhenius Equation in Thermal Engineering. Journal of Applied Chemistry.
- [4] Basu, P. (2010). Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Design and Theory. Academic Press. (Standard source for screw reactor calculations and filling factors).
- [5] Chernozhukov, N. I. (2012). Technology of Petroleum and Gas Processing: Cracking and Coking Processes. Oil and Gas Publishing.
- [6] State Standard of Ukraine (DSTU). Safety and Environmental Requirements for the Thermal Utilization of Industrial Waste.
- [7] Perry, R. H., & Green, D. W. (2018). Perry's Chemical Engineers' Handbook. McGraw-Hill Education. (Used for flue gas enthalpy and heat transfer surface calculations). Hunter, R. N., Self, A., Read, J., & Hobson, E. (2015). The shell bitumen handbook. London, UK:: Ice Publishing.
- [8] Solodkyy, S. Y., & Sidun, Y. V. (2021). Innovative materials and technologies in road construction. Part 1. Materials and technologies based on organic binders. Lviv Polytechnic Publishing House. [In Ukrainian].
- [9] State Standard of Ukraine (DSTU 9116:2021). (2021). Bitumen and bituminous binders. Polymer-modified road bitumens. Specifications [Standard effective from March 1, 2022]. Kyiv: Ministry of Economy of Ukraine. [In Ukrainian].
- [10] Jitumoni, B., Dixit, S. A., Pradeep, P. R., et al. (2023). Study of thermal cracking kinetics and co-processing of biocrude in thermal residual upgradation unit for converting 'waste to energy'. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 148, 3439–3456. <https://doi.org/10.1007/s10973-023-11941-8>
- [11] "Baltija Publishing". (2022). Resource- and energy-saving technologies in the chemical industry: Scientific monograph. Riga, Latvia. 264 p.
- [12] Meyers, R. A. (Ed.). (2003). Handbook of Petroleum Refining Processes (3rd ed.). McGraw-Hill. (Sections on thermal cracking, coking, and energy balances).
- [13] Bortyshevsky, V. A. (2004–2005). Experimental research on thermal decomposition and coking of heavy residues in screw reactors. Field studies data, Oleksandriya, Ukraine. Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine (IBOPC NASU).

МІНЕРАЛЬНА СКЛАДОВА ВУГІЛЛЯ РІЗНИХ ФРАКЦІЙ КРУПНОСТІ, ЗА РЕЗУЛЬТАТАМИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛІЗУ

Олександр Борисенко, Наталія Зеленська, Леонід Банніков

Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)», 61023, м. Харків, вул. Весніна, 7, Україна, zd@ukhin.org.ua

Питання сегрегації мінеральних та слідових компонентів між відмінними гранулометричними фракціями, що утворюються безпосередньо в процесі відбору та первинної підготовки коксівного вугілля, залишається недостатньо висвітленим. Відсутність системних даних про перерозподіл елементів між грубими класами та пилоподібною фракцією обмежує можливості прогнозування технологічних показників коксування та ефективності подальшої очистки стічних вод і газових викидів. Суттєвою прогалиною залишається відсутність загальноприйнятих даних щодо форм знаходження та концентрації важких металів у вугіллі; неоднорідність і складність вугільної матриці не дозволяють дослідникам дійти єдиної думки стосовно механізмів їхнього розподілу та міжфазної взаємодії.

Задачею дослідження було експериментально визначити вміст основних неорганічних та мікроелементів у пробах вугілля класів 13–25 мм та < 0,5 мм, порівняти отримані спектри розподілу та встановити схильність окремих груп елементів до накопичення у дрібнодисперсних продуктах відсіву.

Для проведення технічного та елементного аналізів досліджуваного вугілля здійснювали відбір і підготовку проб із різних гранулометричних фракцій. Для всіх зразків відсівали фракцію 13–25 мм, а також відбирали фракцію з розміром частинок менше 0,5 мм.

З метою проведення технічного аналізу відібрані фракції додатково подрібнювали до розміру частинок менше 0,2 мм на валковій дробарці. Для петрографічного аналізу фракцію 13–25 мм подрібнювали до розміру менше 1 мм на валковій дробарці. Петрографічні дослідження фракції менше 0,5 мм проводили без додаткового подрібнення.

Отриману дрібнодисперсну фракцію використовували для елементного аналізу рентгенофлуоресцентним методом з використанням рентгенофлуоресцентного спектрометра ElvaX ProSpector 2 від вітчизняного виробника ТОВ «Елватех». Технічні можливості апарата, оснащеного вольфрамовим анодом та PIN-діодним детектором (енергетична роздільна здатність <180 еВ), дозволяють ідентифікувати елементи в широкому діапазоні — від магнію до урану. Результати визначення вмісту золи у зразках за фракціями наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Розподіл зольності вугілля за альтернативними класами крупності

Показники	Oliva Downs (Au)	Ramsey (US)	Lake Vermont (Au)	Virginia Crews (US)	Borynia (Pl)	Marfork (US)	Welmor e (US)
A ^d (13-25мм), %	8,51	13,43	7,28	12,83	5,24	6,13	12,14
A ^d (<0,5мм), %	8,98	8,65	8,09	8,27	4,6	12,15	16,86

$\Delta A^d, \%$	0,47	-4,78	0,81	-4,56	-0,64	6,02	4,72
------------------	------	-------	------	-------	-------	------	------

Як свідчать наведені дані, розподіл зольності за класами крупності є складним і не підпорядковується однозначній закономірності. У літературі наведено взаємовиключні тенденції: для частини зразків спостерігається зростання зольності зі зменшенням розміру частинок (наприклад, до 36 % у класі <0,5 мм) [1], тоді як для незбагачених, засмічених породою високозольного вугілля характерне підвищення зольності у крупних класах (+50 мм – до 85 %) порівняно з дрібними (<0,5 мм – близько 48 %) [2]. Відповідно, для окремих фракцій (зокрема 25–50 мм) фіксується не лише підвищений середній вміст золи (13,1 % мас.), але й значна варіабельність показника (6,8–32,1 % мас.) [3].

Мінеральні домішки можуть бути як тонкодисперсними, так і у вигляді крупних включень, що при дробленні призводить до їх концентрації або в дрібних, або в крупних класах залежно від характеру зрощень «вугілля–порода». Таким чином, встановлення універсальної залежності між зольністю та крупністю є ускладненим.

За результатами визначення концентрацій елементів методом рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА) обчислено різницю між їх вмістом у класі менше 0,5 мм та у класі 13–25 мм.

У табл. 2 наведено результати для елементів, які, згідно з джерелами [4], переважно пов'язані з мінеральною складовою вугілля.

Таблиця 2. Різниця концентрацій (%) між дрібним і крупним класами для елементів, що мають переважну спорідненість до мінеральної частини досліджуваних зразків вугілля

Елемент	Oliva Downs (Au)	Ram- sey (US)	Lake Ver- mont (Au)	Virgi- nia Crews (US)	Bory-nia (Pl)	Marfork (US)	Welmores (US)	GLV Hail Greek (Au)
Si	0,34	0,65	0,68	0,06	-0,62	1,02	1,20	-0,25
Al	0,06	0,09	0,16	-0,02	-0,18	0,21	0,20	-0,03
Fe	0,78	0,61	0,80	0,32	0,02	0,05	3,55	0,13
Ca	0,05	0,07	0,32	0,10	-0,30	0,01	0,07	0,11
K	0,05	0,09	0,02	0,03	-0,03	0,11	0,17	-0,01
S	0,08	0,20	0,10	0,07	-0,04	0,09	0,04	0,04
Ti	0,01	0,01	0,03	-0,05	0,01	0,04	0,03	0,05
Mg	0,03	0,01	0,08	-0,07	0,03	0,02	0,19	-0,04
Mn	0,01	0,013	0,016	0,009	0,003	1×10^{-4}	0,0324	0,001

Для більшості елементів (Si, Al, Fe, Ca, K, S, Ti, Mg, Mn) спостерігаються переважно додатні значення різниці, що свідчить про їх збагачення у дрібному класі. Це узгоджується з

уявленням про те, що мінеральна речовина вугілля (глинисті мінерали, кварц, карбонати, сульфід) концентрується у тонких фракціях внаслідок більш інтенсивного руйнування та селективного подрібнення.

Найбільш виражений ефект спостерігається для Fe (середнє значення 0,78) та для Si (0,38), що може свідчити про перерозподіл кварцу та алюмосилікатів.

Для Al, K та Ti значення різниці є відносно невеликими, але стабільно додатними, що добре корелює з їх входженням до складу глинистих мінералів (каолінит, іліт), які, як відомо, схильні до накопичення у тонкодисперсних фракціях.

Водночас у ряді зразків (особливо Borynia та частково GLV Nail Greek) фіксуються від'ємні значення для окремих елементів (Si, Al, Ca), що свідчить про іншу морфологію мінеральної речовини – більш грубодисперсні включення або слабший зв'язок мінералів з органічною матрицею, внаслідок чого вони концентруються у крупному класі.

Елементи Ca та Mg демонструють значну варіабельність, що може бути пов'язано з різною формою їх присутності (карбонати, іонообмінні форми), а також частковою асоціацією з органічною речовиною.

Сірка (S) у більшості випадків також збагачується у дрібному класі (середнє 0,07), що підтверджує її часткову асоціацію з мінеральною фазою (пірит), хоча не виключає присутності органічно зв'язаної сірки. Таким чином, отримані дані підтверджують, що дрібні класи вугілля є більш збагаченими мінеральною складовою, проте ступінь цього збагачення та характер розподілу елементів суттєво залежать від генетичних особливостей вугілля та морфології мінеральних включень.

У табл. 3 наведено результати різниці вмісту елементів, які мають переважну спорідненість до органічної фази вугілля

Таблиця 3. Різниця концентрацій (%) між дрібним і крупним класами для елементів, що характеризуються переважною спорідненістю з органічною частиною досліджуваних зразків вугілля

Елемент	Oliva Downs (Au)	Ramsey (US)	Lake Vermont (Au)	Virginia Crews (US)	Borynia (Pl)	Marfork (US)	Welmor (US)	GLV Nail Greek (Au)
Ni	-5×10^{-4}	5×10^{-4}	2×10^{-4}	-6×10^{-3}	1×10^{-4}	-1×10^{-4}	5×10^{-4}	2×10^{-4}
Cr	4×10^{-4}	0,0	1×10^{-3}	-9×10^{-4}	4×10^{-4}	8×10^{-4}	2×10^{-3}	-3×10^{-4}
Zr	2×10^{-4}	-2×10^{-4}	2×10^{-3}	0,0	0,0	0,0	1×10^{-4}	1×10^{-3}
Sr	-3×10^{-3}	1×10^{-3}	-6×10^{-4}	1×10^{-3}	-3×10^{-2}	2×10^{-4}	4×10^{-3}	-3×10^{-3}

Для цирконію простежується залежність між різницею концентрацій у дрібному та крупному класах і вмістом вітриніту у вугіллі, що дає підстави припустити наявність структурно-текстурної або генетичної асоціації з вітринітовою складовою.

Загалом величини різниць є на порядок меншими, ніж для елементів мінеральної фази, і коливаються переважно в межах 10^{-4} - 10^{-3} , що свідчить про значно слабше фракціонування цих елементів під час подрібнення. Це узгоджується з їх більш рівномірним розподілом у вуглецевій матриці або з тонкодисперсними мінеральними носіями.

Таким чином, на відміну від елементів мінеральної фази, для розглянутих елементів не спостерігається чітко вираженої закономірності розподілу між класами крупності. Це підтверджує їх або часткову асоціацію з органічною речовиною, або локалізацію у специфічних мінеральних формах, що не демонструють селективного подрібнення.

У цілому результати підтверджують, що характер розподілу елементів між класами крупності визначається як їх геохімічною природою, так і формою знаходження у вугіллі (мінеральною чи органічною), а також особливостями мікроструктури та подрібнюваності конкретних зразків.

Література

- [1] Yang Z., Liu M., Chang G., Xia Y., Li M., Xing Y., Gui X. Understanding the difficult selective separation characteristics of high-ash fine coal. *Physicochem. Probl. Miner. Process* 2020, 56, 874-883. <https://doi.org/10.37190/ppmp/126427>
- [2] Nhu D. K. T. Recovery of clean coal from the contaminated waste of Coc Sau coal mine. *Journal of Mining and Earth Sciences* 2017, 58, No. 6, 1–6.
- [3] Коваль В. В., Мірошніченко Д. В., Авдеюк І. М., Космінський О. В. Вплив сегрегації вугілля на фізико-хімічні властивості шихти у процесі завантаження коксових батарей. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 2025, 8, No. 1, 74–89. <https://doi.org/10.23939/ctas2025.01.074>
- [4] Dai S. Modes of occurrence of elements in coal: A critical evaluation. *Earth-Science Reviews* 2021, 222, 103815. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103815>

ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМУ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ АЛКАНІВ І ЦИКЛОАЛКАНІВ: ГОМОЛІЗ ЧИ ВІДРИВ ЕЛЕКТРОНА

Лариса Волкова, Любов Опейда

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України,
Харківське шосе, 50, м. Київ, 02155, Україна, volkovalk@gmail.com, opeida_l@yahoo.com

Функціоналізація алканів, що є продуктами нафтохімії, відкриває шлях до синтезу широкого спектра промислово важливих сполук, а тому дослідження механізмів цих процесів залежно від будови алкану має ключове значення для вибору технології. Досліджено механізми відриву від вуглеводнів (RH) електрона (e^-) або атома Н від зв'язків С–Н у трьох системах: за 25 °С з радикалом ОН у газовій фазі (1) [1] й у водному розчині (2) [2] та у сірчаноокислому розчині паладію(II) за 90 °С (3) [3] шляхом аналізу залежностей констант швидкості (k) від характеристик (X_{RH}), потенціалу іонізації RH (I_{RH}) [4] та величин енергії дисоціації найслабкішого зв'язку С–Н (D_{C-H}), методом кореляційного аналізу [5].

Мета роботи – порівняння механізмів реакцій алканів (AlkH) і циклоалканів (c -AlkH) у системах (1), (2), (3) при зіставленні кінетичних даних з їх характеристиками X_{AlkH} і X_{c-AlkH} . Для спрощення співставлення констант k репером обрано n -пентан (n -C₅H₁₂) Це дозволило обчислити відносні (relative, rel) до n -пентану константи швидкості (k_{rel}) у кожній із трьох систем (1), (2), (3) за формулами:

$$k_{rel}=k_{n-AlkH}/k_{n-C_5H_{12}} \text{ за } k_{n-AlkH}=k_{n-C_5H_{12}} \text{ } k_{rel}=1 \text{ (1); } k_{rel}=k_{i-AlkH}/k_{n-C_5H_{12}}, k_{rel}=k_{c-AlkH}/k_{n-C_5H_{12}}. \text{ (1)}$$

У таблиці 1 наведено величини k_{rel} (субстратної селективності) для реакцій алканів і циклоалканів у трьох системах (1), (2), (3); енергії дисоціації найслабкішого зв'язку C_i–H (D_{C-H} у ккал/моль) і потенціалу іонізації для алканів та c -алканів (I_{AlkH} , I_{c-AlkH} у еВ).

Таблиця 1. Характеристики алканів, їх субстратна селективність (k_{rel}) у реакціях за 25 °С з ОН у газовій фазі (1) й у воді (2) та в розчині (Pd²⁺–94,9 % H₂SO₄) за 90 °С (3)

Нормальні алкани ряду C ₂ –C ₁₀											
RH ¹		C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₇ H ₁₆	C ₈ H ₁₈	C ₉ H ₂₀	C ₁₀ H ₂₂	
1, <i>k</i> _{rel} , OH		0,065	0,29	0,62	1,0	1,37	1,78	2,13	2,55	2,9	
2, <i>k</i> _{rel} , OH+H ₂ O		0,31	0,65	0,83	1,0	1,17	1,33	1,58	–	–	
3, <i>k</i> _{rel} , Pd ²⁺		0,04	0,44	0,68	1,0	1,04	1,36	1,28	1,40	1,56	
<i>D</i> _{C–H}		100,5	98,1	98,3	99,2	98,0	98,0	99,1	–	–	
<i>D</i> _{(C–H)+}		26,3	18,9	26,1	32,8	35,0	33,9	–	–	–	
<i>I</i> _{n-AlkH}		11,52	10,94	10,53	10,28	10,13	9,93	9,8	9,71	9,65	
<i>I</i> _{Alk•}		8,3	7,5	7,4	7,4	7,4	7,15	–	–	–	
Ізоалкани ряду C ₄ –C ₈						Циклоалкани ряду C ₃ –C ₈					
RH ¹	<i>i</i> -C ₄	<i>i</i> -C ₅	<i>i</i> -C ₆	<i>i</i> -C ₇	<i>i</i> -C ₈	<i>c</i> -C ₃	<i>c</i> -C ₄	<i>c</i> -C ₅	<i>c</i> -C ₆	<i>c</i> -C ₇	<i>c</i> -C ₈
1	0,56	0,95	1,37	–	0,88	0,02	0,53	1,31	1,83	3,26	3,5
2	0,79	0,92	–	1,17	1,33	–	–	1,0	1,08	1,33	–
3	4	8,8	12	17,2	0,84	–	–	3,0	8,4	–	–
<i>D</i> _{C–H}	95,7	95,8	95	95,4	95,6	106,3	97,8	95,6	99,5	94	95,7

$D_{(C-H)^+}$	6,2	14,6	21,2	23,2	—	—	—	30,4	48,3	—	—
I_{AlkH}	10,68	10,32	10	9,93 ²⁾	9,89	9,9	9,8	10,33	9,88	9,9	9,75
$I_{Alk\cdot}$	6,8	6,8	6,8	6,8 ²⁾	—	—	—	7,5	7,7	—	—

¹⁾ Величини D_{C-H} для $C_{prim}-H$ у етані, $C_{sec}-H$ у решті n -алканів, $C_{tert}-H$ у i -алканів, $C_{(sec)cyc}-H$ у c -алканів, та $(C-H)^+$ у $(n-AlkH)^+$, $(i-AlkH)^+$, $(c-AlkH)^+$ – у ккал/моль; I_{AlkH} для $n-AlkH$, $i-AlkH$, $c-AlkH$ та їх радикалів $n-Alk\cdot$, $i-Alk\cdot$, $c-Alk\cdot$ – у еВ; ²⁾ Для n -гептану та 1,1-диметилпентильного радикала.

Характеристики вуглеводнів та їх використання у кореляційному аналізі.

Розглянуто два основні механізми переносу: H атома від C_i-H , НАТ (H-atom transfer) та електрона (e^-) від RH , ЕТ (electron transfer). У випадку механізму **НАТ**, основним фактором, що впливає на швидкість реакцій, є такі характеристики RH (X_{RH}) як енергія зв'язку C_i-H (D_{C_i-H}) та кількість цих зв'язків (n_i). За відриву електрона, механізму **ЕТ**, швидкість пов'язана з іншою характеристикою RH , а саме з потенціалом іонізації (I_{RH}). Отже, для вибору між НАТ і ЕТ співставлено характеристики кореляційних залежностей між константами швидкості реакції, k_{rel} або lgk_{rel} , та D_{C_i-H} , n_i і I_{RH} .

Реакції n -алканів у ряді C_1-C_{10} . За даними табл. 1 швидкість НАТ для CH_4 ($D_{C-H}=105$ ккал/моль) і C_2H_6 з найбільшими величинами D_{C_i-H} буде значно нижчою, ніж для C_3H_8 і решті n -алканів. Отже, у ряді $C_3H_8-C_{10}H_{22}$ внеском первинних зв'язків $C_{prim}-H$ у НАТ можна нехтувати і за варіації енергії вторинного зв'язку $C_{sec}-H$ від 98 до 99 ккал/моль швидкість реакції переважно визначатиметься кількістю $C_{sec}-H$ (n_{sec}), яка була вибрана за характеристику і яка змінюється від 2 у C_3H_8 до 16 у $C_{10}H_{22}$, тоді як для CH_4 і C_2H_6 $n_{sec}=0$.

На рис.1 наведено 2 кореляції між характеристиками n -алканів n_{sec} та I_{n-AlkH} , що у ряді C_3-C_{10} виявилися логарифмічними з високою величиною коефіцієнта детермінації (R^2). У розширеному ряді з етаном, для якого $n_{sec}=0$, лінійна залежність $I_{n-AlkH} - n_{sec}$ виконується з низькою точністю, $I_{n-AlkH} = -0,108 \cdot n_{sec} + 11,14$, $R^2 = 0,896$.

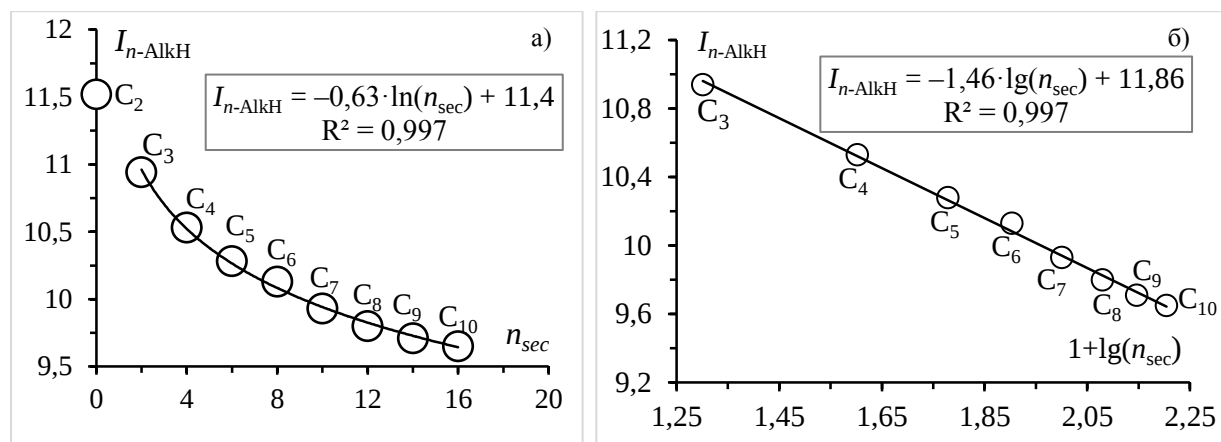
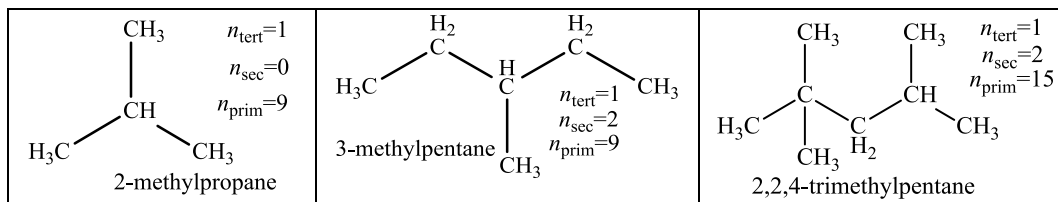


Рис. 1. Залежність між характеристиками n -алканів у координатах I_{n-AlkH} від n_{sec} (а) і I_{n-AlkH} від $1+lg(n_{sec})$ (б)

Реакції i -алканів у ряді C_4-C_8 та c -алканів у ряді C_3-C_8 . Вивчення механізмів i -алканів потребує додаткових характеристик, як от стеричних, або пов'язаних з природою груп, метильні, етильні, пропильні або *трет*-бутильні, що виникають через розгалуження вуглецевого ланцюга; при тому, що кількість відомих даних X_{RH} значно обмежена. Із 9-и ізомерів гептану C_7H_{16} величина I_{AlkH} є лише для n -гептану [4].

Обрано *i*-алкани ряду *i*-C₄–*i*-C₈, що мають один третинний C_{tert}–H зв’язок з однаковою енергією, $D_{(C_{tert}-H)}=95,5\pm0,3$ табл. 1, але відрізняються будовою:



На рис. 2 для 2-метилпропану (*i*-C₄), 2-метилбутану (*i*-C₅), 3-метилпентану (*i*-C₆), 3-етилпентану (*i*-C₇), 2,2,4-триметилпентану (*i*-C₈) представлена кореляція $I_{i\text{-AlkH}} - n_{\text{sec}}$. У ряді *i*-C₄, *i*-C₅, *i*-C₆ кореляція виконується з найвищою точністю $R^2=0,9997$, рис. 2, лінія 1.

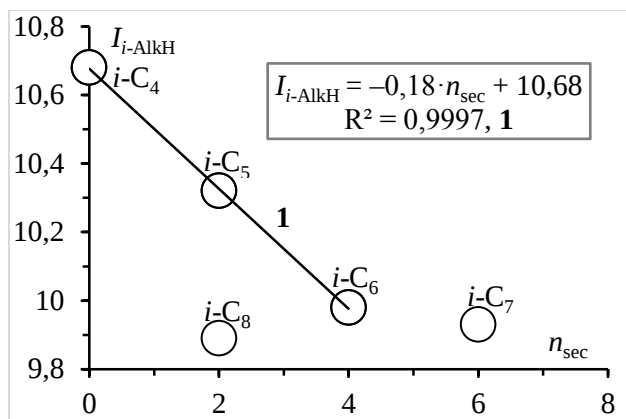


Рис. 2. Кореляція $I_{i\text{-AlkH}} - n_{\text{sec}}$ у ряді *i*-C₄–*i*-C₈

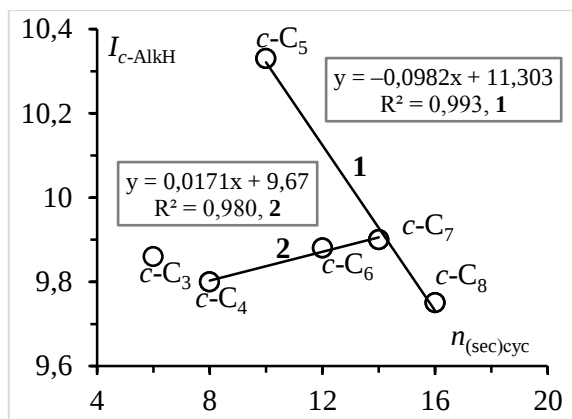


Рис. 3. Кореляція $I_{c\text{-AlkH}} - n_{\text{sec}}$ у ряді *c*-C₃–*c*-C₈

Величина n_{sec} збільшується у напрямку 0, 2, 4 через додавання до вуглецевого ланцюга групи CH₂, при цьому ідентичність будови зберігається, ланцюг розпочинається і закінчується метильними групами і має одну бокову групу CH₃. Отже, у ряді *i*-C₄–*i*-C₆ не достатньо кореляцій ($k_{\text{rel}} - n_{\text{sec}}$) та ($\lg k_{\text{rel}} - I_{i\text{-AlkH}}$) для визначення НАТ або ЕТ. У 2,2,4-триметилпентані ланцюг має три бокові групи CH₃, низьке значення $n_{\text{sec}}=2$, що не сприяє НАТ, тоді як низька величина $I_{i\text{-AlkH}}$ свідчить про можливість ЕТ механізму.

Дані щодо характеристик циклоалканів відомі у ряді від *c*-пропану C₃H₆ до *c*-октану C₈H₁₆ (табл. 1). Енергія дисоціації зв’язку C_{(sec)cyc}–H у *c*-алканах змінюється від дуже високої $D_{(C-H)}=106$ у *c*-C₃H₈ до низької $D_{(C-H)}=94$ ккал/моль у *c*-C₇H₁₄, кількість зв’язків C_{(sec)cyc}–H зростає від $n_{(\text{sec})\text{cyc}}=6$ у *c*-C₃H₈ до $n_{(\text{sec})\text{cyc}}=16$ у *c*-C₈H₁₆. Рисунок 3 демонструє відсутність лінійної кореляції $I_{c\text{-AlkH}} - n_{\text{sec}}$ у повному ряді *c*-C₃–*c*-C₈, але наявність двох кореляцій з високою точністю у ряді *c*-C₅, *c*-C₇, *c*-C₈ (лінія 1) та з меншою – у ряді *c*-C₄, *c*-C₆, *c*-C₇ (лінія 2). На рис. 4 представлена залежність між характеристиками *c*-алканів $I_{c\text{-AlkH}}$ та $D_{(C-H)}$. У ряді *c*-C₇, *c*-C₆, *c*-C₃ за малим інтервалом $I_{c\text{-AlkH}}= (9,75\text{--}9,88)$ енергія зв’язку C_{(sec)cyc}–H збільшується від *c*-C₇ до *c*-C₃ на 12 ккал/моль. Рисунок 5 демонструє відсутність лінійної кореляції між логарифмом k_{rel} і потенціалом іонізації *c*-алканів у повному ряді *c*-C₃–*c*-C₈, що може свідчити про відсутність помітного внеску відриву електрона у першій

повільній реакції з ОН у газовій фазі (система 1).

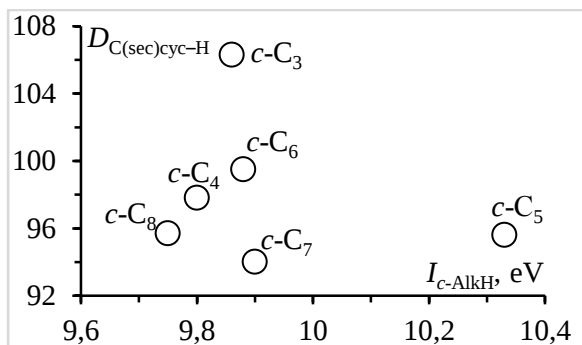


Рис. 4. Залежність між характеристиками I_{c-AlkH} та $D_{C(sec)cyc-H}$ у ряді $c-C_3-c-C_8$

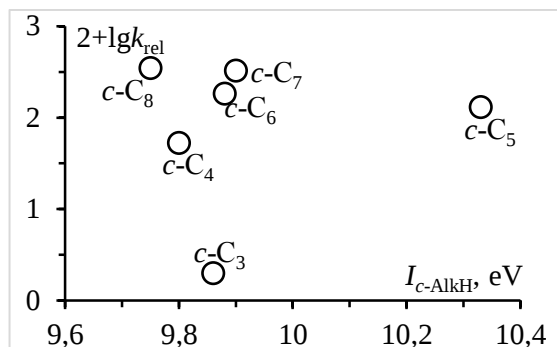


Рис. 5. Залежність між lgk_{rel} та I_{c-AlkH} у реакціях c -алканів C_3-C_8 з ОН у газі (1)

Найкращою лінійною кореляцією, що описує кінетичні дані реакції c -алканів з радикалом ОН у газі, а також з ОН у воді, виявилася залежність k_{rel} від кількості вторинних циклічних зв'язків $C_{(sec)cyc-H}$ ($n_{(sec)cyc}$) (рис. 6 за даними табл.1), що узгоджується з більшим внеском механізму НАТ ніж ЕТ.

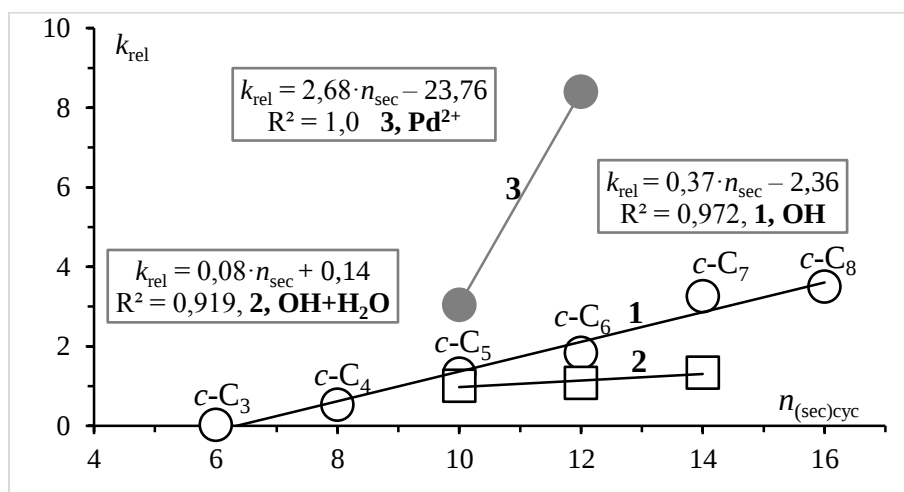


Рис. 6. Залежність величини константи k_{rel} від $n_{(sec)cyc}$ у реакціях циклоалканів у системах з радикалом ОН (лінія 1, світлі кола), з ОН у воді (лінія 2, світлі квадрати) і у розчині ($Pd^{2+} - H_2SO_4$) (лінія 3, темні кола)

У таблиці 2 наведено важливі для визначення природи першої повільної реакції процесу функціоналізації алканів результати кореляційного аналізу для залежностей між кінетичними даними і характеристиками X_{RH} для n -, i -, c -алканів у трьох системах за даними попередніх і цієї робіт.

Таблиця 2. Визначення природи першої повільної реакції алканів і циклоалканів у системах (1), (2) і (3) через кореляційний аналіз констант швидкості з X_{RH}

Система	Нормальні алкани		Ізоалкани		Циклоалкани	
ОН газ (1)	$k_{\text{rel}} - n_{\text{sec}}$	$R^2=0,997$	$k_{\text{rel}} - n_{\text{sec}}$	$R^2=0,9995$	$k_{\text{rel}} - n_{\text{sec}}$	$R^2=0,972$
	$\lg k_{\text{rel}} - I_{n\text{-AlkH}}$	$R^2=0,976$	$\lg k_{\text{rel}} - I_{n\text{-AlkH}}$	$R^2=0,992$	$\lg k_{\text{rel}} - I_{n\text{-AlkH}}$	відсутня
	Відрив атома Н (НАТ)		Відрив атома Н (НАТ)		Відрив Н (НАТ)	
ОН + H ₂ O (2)	$k_{\text{rel}} - n_{\text{sec}}$	$R^2=0,986$	$k_{\text{rel}} - n_{\text{sec}}$	$R^2=0,9999$	$k_{\text{rel}} - n_{\text{sec}}$	$R^2=0,919$
	$\lg k_{\text{rel}} - I_{n\text{-AlkH}}$	$R^2=0,994$	$\lg k_{\text{rel}} - I_{n\text{-AlkH}}$	$R^2=0,989$	$\lg k_{\text{rel}} - I_{n\text{-AlkH}}$	$R^2=0,463$
	Конкуренція ЕТ і НАТ		Відрив Н (НАТ)		Відрив Н (НАТ)	
Pd ²⁺ (3)	$k_{\text{rel}} - n_{\text{sec}}$	$R^2=0,915$	$k_{\text{rel}} - n_{\text{sec}}$	$R^2=0,992$	$k_{\text{rel}} - n_{\text{sec}}$	виміряно для
	$\lg k_{\text{rel}} - I_{n\text{-AlkH}}$	$R^2=0,965$	$\lg k_{\text{rel}} - I_{n\text{-AlkH}}$	$R^2=0,948$	$\lg k_{\text{rel}} - I_{n\text{-AlkH}}$	<i>c</i> -C ₅ і <i>c</i> -C ₆
	Відрив e ⁻ (ЕТ)		Відрив Н (НАТ)		?	

Для визначення природи конкуруючих повільних реакцій окрім залежності $k_{rel} - n_{sec}$ і $\lg k_{rel} - I_{n-AlkH}$ залучаються кореляції кінетичних даних з іншими характеристиками, наведеними у таблиці 1, як от енергія відриву атома Н від катіонів (AlkH)⁺ або потенціал іонізації радикалів Alk[•].

Література

- [1] Atkinson R.: Atmospheric Chemistry and Physics, 2003, 3, 2233.
- [2] Рудаков Е. С., Волкова Л. К.: Хим. физика, 1986, 5(1), 45.
- [3] Goncharuk V., Kamalov G., Kovtun G., Rudakov E., Yatsimsrsky V.: Catalysis. Mechanisms of Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. Kyiv: Naukova Dumka, 2002.
- [4] NIST Chemistry WEbBook. [Electronic resource]. URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [5] Yu-Ran Luo. (Ed.): Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies. Taylor and Francis Group, LLC., 2007. <https://doi.org/10.1201/9781420007282>

НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИЙ ПІРОЛІЗ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ОЛИВ

Олег Гринишин, Андрій Копач, Сергій Дутчин

Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, вул. Ст. Бандери, 12.

oleh.b.hrynyshyn@lpnu.ua

Нафтові оливи є невід'ємним компонентом сучасної технічної інфраструктури. Вони широко використовуються для змащення, охолодження та захисту механічних вузлів і агрегатів у транспортних засобах, промисловому обладнанні та енергетичних системах. Проте, в процесі експлуатації оливи піддаються термічному, механічному та хімічному впливу, що призводить до деградації їхніх властивостей і утворення відпрацьованих олив. Застосування традиційних методів утилізації відпрацьованих олив, таких як спалювання або захоронення, супроводжується великими витратами ресурсів, високими викидами шкідливих речовин та втратами цінних компонентів. Регенерація відпрацьованих олив не завжди можлива з огляду на недосконалість процедур їхнього збору та сортування.

Розвиток нових технологій привів до появи сучасних альтернативних методів утилізації вуглецевмісних відходів, серед яких особливе місце займає процес низькотемпературного піролізу. Основне призначення такого процесу полягає у термічному розкладі вуглецевмісних відходів у безкисневому середовищі для отримання газоподібних, рідких і твердих продуктів (палива, вуглецевих матеріалів). На відміну від спалювання, піроліз не передбачає горіння, а забезпечує розкладання складних молекул на простіші продукти. Перевагами цього методу є екологічність (мінімальні викиди в атмосферу за рахунок відсутності прямого горіння), енергетична ефективність (піролізний газ можна використовувати для підтримання температури процесу), відновлення ресурсів (замість спалювання або захоронення вуглецевмісні відходи перетворюються у корисні продукти), гнучкість (метод підходить для переробки різних типів відходів). На практиці низькотемпературний піроліз широко застосовується у переробці зношених автомобільних шин, відходів полімерів тощо. Ця технологія поєднує економічну вигоду, енергетичну ефективність та екологічну безпеку.

Нами запропоновано переробку відпрацьованих олив методом піролізу з метою одержання додаткової кількості світлих нафтопродуктів.

Для проведення досліджень як вихідний матеріал були використані три типи відпрацьованих мінеральних олив: моторна олива марки М-10ДМ; компресорна олива МГД-20С; трансформаторна олива Т-1500.

На основі проведеного комплексного термічного аналізу встановлено оптимальні температури для кожного типу відпрацьованої оливи, а саме: для оливи М-10ДМ – 420°C; для оливи МГД-20С – 420°C; для оливи Т-1500 – 390°C. Матеріальний баланс процесу піролізу відпрацьованих олив різних марок наведений в табл.1.

Таблиця 1. Матеріальний баланс процесу піролізу відпрацьованих олив

Сировина та продукти процесу	Марка відпрацьованої оливи		
	М-10ДМ	МГД-20С	Т-1500
Взято:			
Відпрацьована олива	100,0	100,0	100,0
Отримано:			
Піроконденсат	92,50	89,44	98,2
Залишок	2,26	2,68	0,2
Газ і втрати	5,24	7,88	1,6
Всього	100,0	100,0	100,0

Піроконденсат, отриманий у процесі піролізу відпрацьованих олив, має низьку температуру спалаху, що ускладнює його застосування як складової котельного або пічного палива, а також характеризується низькою температурою застигання. З точки зору групового вуглеводневого складу у піроконденсаті домінують ароматичні вуглеводні, що підтверджується значенням показника заломлення. Високе йодне число свідчить про присутність у ньому великої кількості ненасичених вуглеводнів. Початкова температура кипіння піроконденсату трохи вища за аналогічний показник середньостатистичних нафтових продуктів і становить 65 °С (табл.2).

Таблиця 2. Характеристика піроконденсату піролізу відпрацьованих олив

Показник	Значення показника для піроконденсату піролізу відпрацьованої оливи		
	М-10ДМ	МГД-20С	Т-1500
Густина, кг/м ³	835	833	870
Показник заломлення	1,4728	1,4672	1,4815
Вміст сірки, % мас.	0,204	0,179	0,155
Йодне число, г I ₂ /100 г	53,4	54,1	54,6
Температура застигання, °С	<-18	<-20	<-20
Температура спалаху			
у відкритому тиглі, °С	53	54	60
у закритому тиглі, °С	31	37	38
Вміст фракцій до 200°С, % мас.	13,6	17,6	1,7
Вміст фракцій до 350°С, % мас.	38,7	61,0	42,6

Для подальших досліджень піроконденсат розділяли методом перегонки при атмосферному тиску на бензинову фракцію, дизельну фракцію та залишок. Після цього

визначали основні експлуатаційні характеристики кожної фракції, щоб оцінити можливість їх використання у виробництві моторних палив.

Встановлено, що світлі фракції, виділені з піроконденсату, можуть слугувати сировиною для виробництва товарних моторних палив, однак для цього необхідно провести додаткову гідропереробку з метою зниження вмісту ненасичених вуглеводнів і сірки, а також підвищення октанового числа бензинової фракції.

Залишок, що утворюється після розділення піроконденсату, може бути використаний як компонент мазуту або як добавка до пластичних мастил. Твердий залишок, який утворюється в процесі низькотемпературного піролізу нафтошламів, рекомендується застосовувати у будівництві доріг для формування нижніх шарів дорожнього покриття.

Розроблено основи технології перероблення відпрацьованих нафтових олив методом низькотемпературного піролізу. Запропоновано принципову технологічну схему установки піролізу, складено технологічну карту, розраховано матеріальний баланс процесу піролізу відпрацьованих олив.

Література

- [1] Grynysyn O. [Processing of oily waste. 2. Low-temperature pyrolysis of used M-10DM oil](#) / Oleg Grynysyn, Andrii Kopach, Taras Chervinsky // Chemistry & Chemical Technology.– 2025.– Vol.19.– №4.– P.657-663.
- [2] Червінський Т.І. Одержання компонентів моторних палив низькотемпературним піролізом відпрацьованих олив / Т.І. Червінський, А.М. Копач, О.Б. Гринишин // Chemistry Technology and Application of Substances.– 2025.– V.8.– №2.– P.17-22.

ВПЛИВ ТРИВАЛОСТІ ЗМІШУВАННЯ КОМПОНЕНТІВ ПРИ РОЗРОБЛЕННІ СКЛАДУ ЛІГНІН-БІТУМНИХ МАСТИК ДОРОЖНЬОГО ЗАСТОСУВАННЯ

Мирослава Донченко

*Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, вул. С. Бандери, 12,
myroslava.i.donchenko@lpnu.ua*

У процесі експлуатації дорожнього покриття внаслідок впливу чинників навколишнього середовища, а також навантажень від коліс транспортних засобів неминуче з'являються дефекти, що свідчать про поступове погіршення його технічного стану. Одним із найпоширеніших і найперших проявів такого погіршення є утворення тріщин, які сприяють проникненню вологи в нижні шари дорожньої конструкції, прискорюють розвиток більш серйозних дефектів і знижують довговічність покриття.

З метою запобігання розвитку вказаних дефектів проводять їх герметизацію із застосуванням спеціальних дорожніх мастик. Такі матеріали використовують для заповнення та ізоляції утворених порожнин з метою обмеження проникнення вологи та зменшення впливу температурних деформацій. За своєчасного застосування, мастики дають змогу зупинити процес руйнування дорожнього полотна ще на початкових етапах і сприяють збільшенню тривалості його експлуатації.

З огляду на вимоги до дорожніх мастик слід зазначити, що якісний герметизуючий матеріал повинен не лише володіти комплексом властивостей, які забезпечують ефективну герметизацію та довговічність ремонту тріщин, але й поєднувати їх із доступною собівартістю, технологічною простотою виробництва та зручністю практичного застосування. З цією метою як компонент дорожніх мастик було запропоновано використовувати біополімер лігнін, що є побічним продуктом багатьох промислових процесів. Його застосування, ймовірно, дасть змогу одержати товарні мастики з необхідними характеристиками за відносно невисокої вартості кінцевого продукту.

У процесі розроблення складу мастик із використанням лігніну попередньо вже було встановлено низку оптимальних параметрів технологічного режиму поєднання бітуму та лігніну, за яких взаємодія цих компонентів досягала максимально можливого рівня. Зокрема, визначено як оптимальні, температуру змішування компонентів, що становить 160 °С та вміст біополімеру, що знаходиться в межах 50-60 % мас. на бітум. Наступним завданням досліджень було встановлення оптимальної тривалості процесу поєднання бітуму з лігніном.

Як і на попередніх етапах, для досліджень використовували окиснений нафтовий бітум марки БНД 70/100 ПАТ «Укртатнафта» (м. Кременчук) та лігнін гідролізного типу, одержаний шляхом переробки рослинної сировини на спиртовому заводі (Запорізька обл.).

Змішування компонентів суміші проводили за допомогою пристрою Daihan Scientific HT-50 DX згідно наступної методики: зразки бітуму попередньо нагрівали за постійного

перемішування зі швидкістю 800 об/хв до температури 160 °С, після цього до них додавали 50 % мас. лігніну в розрахунку на 100 % мас. бітуму. Далі, кожен зразок змішували за визначеного для нього часу (10, 30, 60 чи 120 хв). Після завершення процесу, відповідно до стандартизованих методик, визначали основні фізико-механічні показники всіх зразків та проводили їх порівняльний аналіз із вимогами стандарту. Отримані результати, а також значення для вихідного зразка бітуму наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Фізико-механічні характеристики бітумних сумішей

Показник	БНД 70/100 (вихідний бітум)	Тривалість змішування зразків, хв				Вимоги до мастик згідно ДСТУ Б В.2.7- 136:2016
		10	30	60	120	
Пенетрація за 25°C, ·0,1 мм	77	59	55	53	44	40-90
Температура розм'якшення, °C	48,5	65,6	65,2	65,5	67,5	≥ 95
Адгезія до щебеню, бал	3,5	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Еластичність, %	15	9,1	8,2	10,3	10,4	≥ 65
Дуктильність, см	86	9	9,5	8,5	10,6	≥ 20

Здійснюючи аналіз наведених результатів щодо впливу тривалості на властивості отриманих сумішей, можна стверджувати наступне:

- збільшення часу змішування несуттєво впливає на показники температури розм'якшення, оскільки у досліджуваному інтервалі цей показник зростає лише на 1,9 °C, аналогічно, зміна тривалості контакту компонентів лише незначною мірою відображається на їх еластичності;

- зі збільшенням часу контакту компонентів стрімко погіршується пенетрація зразків, яка у вказаному інтервалі знижується з 59 ·0,1 мм до 44 ·0,1 мм та свідчить про підвищення жорсткості композицій;

- зростання тривалості практично не впливає на адгезію до щебеню та несуттєво підвищує дуктильність сумішей, яка зростає лише на 1,6 см при збільшенні тривалості змішування до 120 хв.

Таким чином, узагальнення отриманих результатів дозволяє зробити висновок, що оптимальна тривалість змішування бітуму та лігніну становить 10-30 хв. За меншої тривалості процесу (< 10 хв) існує висока ймовірність недостатньо рівномірного розподілу компонентів у системі, що обмежує ефективність введення лігніну до бітуму. Натомість збільшення тривалості змішування понад 30 хв супроводжується погіршенням окремих

характеристик суміші, насамперед зниженням її пенетрації. Крім того, за тривалішого термічного впливу спостерігаються ознаки технологічного старіння матеріалу.

Водночас результати проведених досліджень свідчать, що введення виключно лігніну до бітуму не дозволяє забезпечити формування складу дорожньої мастики товарної якості, здатної повною мірою відповідати вимогам чинного нормативного документу. У зв'язку з цим, доцільним є введення до суміші бітум-лігнін додаткових компонентів, що дозволять покращити її експлуатаційні характеристики.

Подяка

Дана робота виконана в рамках реалізації Проєкту «Одержання лігнін-бітумних мастик різнотипного застосування для герметизації тріщин в асфальтобетонному покритті» (грант № 2025.05/0017) від Національного фонду досліджень України (Конкурс на одержання грантів Президента України для підтримки наукових досліджень і розробок молодих вчених-докторів філософії/кандидатів наук (до 35 років включно)).

ОЦІНКА СТАБІЛЬНОСТІ ПІД ЧАС ЗБЕРІГАННЯ ДОРОЖНЬОГО БІТУМУ, МОДИФІКОВАНОГО ЛІГНІНОМ

Андрій Думич, Мирослава Донченко, Юрій Присяжний

Національний Університет «Львівська політехніка» м. Львів 79013,

вул. С. Бандери 12, andrii.dumych.asp.2025@lpnu.ua

Зростання вартості нафтових ресурсів, розширення асортименту нафтопродуктів та напрямків їх використання, а також необхідність переходу до принципів циркулярної економіки зумовлюють пошук альтернативних і відновлюваних компонентів для дорожньої галузі. У цьому контексті особливу увагу привертає лігнін – один із найпоширеніших природних полімерів, який утворюється як побічний продукт целюлозно-паперової, деревопереробної та сільськогосподарської галузей промисловості. Його ароматична структура і наявність функційних груп зумовлюють можливість використання лігніну як модифікатора дорожнього бітуму або навіть як часткового замітника нафтових в'язучих [1-4]. Це дозволить одночасно знизити залежність від викопної сировини й утилізувати значні обсяги вторинної органічної сировини (лігніну).

Водночас широке впровадження лігніну в дорожню галузь стримується низкою технологічних проблем. Однією з ключових є складність забезпечення однорідності бітум-лігнінових систем, що зумовлено відмінностями в хімічній природі бітуму і лігніну, їх полярності та молекулярній структурі. Також слід зважати на те, що ці два матеріали у вихідному стані характеризуються різним агрегатним станом: бітум є високов'язкою рідиною (або в'язкопластичною системою), тоді як лігнін – це, зазвичай, твердий дисперсний порошок. При цьому лігнін характеризується обмеженою (мінімальною) розчинністю в бітумі, що зумовлює формування гетерогенних систем. Як наслідок, змішування бітуму і лігніну може супроводжуватись фазовим розшаруванням, агрегацією та коагуляцією частинок лігніну, що призводить до нестабільності отриманої композиції як у процесі її приготування, так і під час транспортування, зберігання й використання.

Особливої актуальності набуває проблема стабільності таких систем при зберіганні. Умови підвищених температур, характерні для бітумних матеріалів, сприяють і посилюють процеси розшарування, що негативно впливає на відтворюваність властивостей і якість дорожніх покриттів. Таким чином, дослідження сумісності бітуму з лігніном, розроблення ефективних способів їх поєднання та підвищення стабільності при зберіганні є важливими науково-практичними завданнями, вирішення якого сприятиме створенню більш технологічно надійних дорожніх матеріалів.

Для досліджень використовували:

- дорожній нафтовий бітум марки БНД 70/100 (виробник - ПАТ «Укртатнафта», м. Кременчук, Україна), його характеристики наведені в табл. 1;
- лігнін гідролізного типу довготривалого зберігання з підвищеним вмістом неорганічних домішок (Запорізька обл., Україна), його характеристики наведені в табл. 2.

Бітум з лігніном змішували за допомогою лабораторного змішувача Daihan Scientific HT-50 DX. Умови змішування були наступні: температура – 160 °С; тривалість – 60 хв.; інтенсивність перемішування середовища – 800 об/хв; кількість лігніну – 1, 3, 5, 10 і 20 % мас. на бітум. В результаті було отримано п'ять зразків бітуму, модифікованого лігніном (БМЛ). Значення їх показників температури розм'якшення і пенетрації наведені в табл. 3.

Таблиця 1. Характеристики дорожнього бітуму марки БНД 70/100

№ з/п	Показник	Значення
1	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	49,6
2	Пенетрація за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	75
3	Дуктильність за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	86
4	Еластичність за температури 25 °С, %	14,7

Таблиця 2. Характеристики лігніну

№ з/п	Показник	Значення
1	Вміст води (w^d), % мас.	2,48
2	Зольність (A^d), % мас.	26,90
3	Вихід летких речовин (V^d), % мас.	50,55
4	Вміст загальної сірки (S_t^d), % мас.	0,55
5	Вміст вуглецю (C^d), % мас.	42,11
6	Вміст водню (H^d), % мас.	3,86
7	Вміст азоту (N^d), % мас.	0,82
8	Вміст кисню (O_d^d), % мас.	25,32

Таблиця 3. Характеристики бітуму, модифікованого лігніном

№ з/п	Зразок	Вміст лігніну, % мас. на бітум	Показник	
			Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	Пенетрація за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)
1	Вихідний бітум БНД 70/100	–	49,6	75
2	БМЛ-1	1,0	50,8	70
3	БМЛ-2	3,0	51,9	65
4	БМЛ-3	5,0	52,0	61
5	БМЛ-4	10,0	53,8	53
6	БМЛ-5	20,0	58,2	44

Як видно з отриманих даних (табл. 3), додавання лігніну до бітуму призводить до підвищення температури розм'якшення бітуму і зменшення його пенетрації, що свідчить про термопластичний характер впливу цього додатку на в'язучий.

Стабільність бітуму, модифікованого лігніном під час зберігання визначали згідно методики, наведеної в [5]. Отримані результати наведені в табл. 4, 5.

Таблиця 4. Результати аналізу стабільності бітуму, модифікованого лігніном під час зберігання.
Температура розм'якшення

№ з/п	Зразок	Вміст лігніну, % мас. на бітум	Значення температури розм'якшення за кільцем і кулею, °С		Різниця між верхнім і нижнім шаром, °С	Вимога згідно [6] для БМПА 70/100-55
			Верхній шари туби	Нижній шари туби		
1	БМЛ-1	1,0	49,8	51,4	1,6	Різниця між температурою розм'якшення верхнього і нижнього шару не більше 6,0 °С
2	БМЛ-2	3,0	49,8	53,5	3,7	
3	БМЛ-3	5,0	49,9	55,3	5,4	
4	БМЛ-4	10,0	50,0	60,4	10,4	
5	БМЛ-5	20,0	49,9	73,9	24,0	

Таблиця 4. Результати аналізу стабільності бітуму, модифікованого лігніном під час зберігання.
Пенетрація

№ з/п	Зразок	Вміст лігніну, % мас. на бітум	Значення пенетрації за температури 25 °С, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)		Різниця між верхнім і нижнім шаром, м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)	Вимога згідно [6] для БМПА 70/100-55
			Верхній шари туби	Нижній шари туби		
1	БМЛ-1	1,0	74	65	9	Різниця між пенетрацією верхнього і нижнього шару не більше 25 м·10 ⁻⁴ (0,1 мм)
2	БМЛ-2	3,0	73	58	15	
3	БМЛ-3	5,0	72	54	18	
4	БМЛ-4	10,0	73	45	28	
5	БМЛ-5	20,0	72	32	40	

Як видно з отриманих даних (табл. 4, 5), три з досліджених зразків (БМЛ-1, БМЛ-2, БМЛ-3) відповідають вимогам [6] щодо стабільності (розшарування) під час зберігання. Для них різниця значень температури розм'якшення і пенетрації між верхнім і нижнім

шарами туби знаходиться в допустимих межах. Розшарування зразків БМЛ-4 і БМЛ-5 (вміст лігніну в суміші 10,0 і 20,0 % мас. на бітум відповідно) виходить за допустимі межі, про що свідчить розрахована різниця між відповідними експлуатаційними характеристиками в'язучого (табл. 4, 5).

За результатами аналізу отриманих даних встановлено, що для модифікування дорожнього бітуму лігніном його кількість понад 5,0 % мас. на бітум є недопустимою з огляду на нестабільність отриманої суміші під час зберігання.

Література

- [1] Gaudenzi, E., Cardone, F., Lu, X., & Canestrari, F. (2023). The use of lignin for sustainable asphalt pavements: A literature review. *Construction and Building Materials*, 362, 129773.
- [2] Li, Y., Wang, H., Chen, X., Huang, K., Cheng, P., & Zhou, M. (2025). Lignin and lignin-derived resin in sustainable asphalt pavements: A literature review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 147067.
- [3] Gaudenzi, E., Cardone, F., Lu, X., & Canestrari, F. (2022). Performance assessment of asphalt mixtures produced with a bio-binder containing 30% of lignin. *Materials and Structures*, 55(8), 221.
- [4] Zhang, Y., Liu, X., Apostolidis, P., Gard, W., van de Ven, M., Erkens, S., & Jing, R. (2019). Chemical and rheological evaluation of aged lignin-modified bitumen. *Materials*, 12(24), 4176.
- [5] ДСТУ EN 13399:2018 (2018). Бітум та бітумні в'язучі. Визначення стабільності під час зберігання модифікованих бітумів (ДСТУ EN 13399:2018; EN 13399:2017, IDT).
- [6] ДСТУ 9116:2021. (2021). Бітум та бітумні в'язучі. Бітуми дорожні, модифіковані полімерами. Технічні умови (ДСТУ 9116:2021).

ПЕРЕРОБКА ТВЕРДИХ НАФТОВИХ ВІДКЛАДІВ З МЕТОЮ ОДЕРЖАННЯ КОМПОНЕНТІВ МОТОРНИХ ПАЛИВ

Павло Німець, Олег Гринишин

*Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, вул. Ст. Бандери, 12.
oleh.b.hrynyshyn@lpnu.ua*

Тверді нафтові відклади (ТНВ) – це складні багатокомпонентні суміші, що випадають із нафти у тверду фазу та осідають на внутрішніх поверхнях свердловин, трубопроводів і резервуарів під час її видобутку, транспортування та зберігання. Основними компонентами таких відкладів є парафінові вуглеводні (алкани), які кристалізуються при зниженні температури; асфальтени – найважчі компоненти нафти, що злипаються при зміні тиску чи хімічного складу середовища та смоли, що виконують роль «цементу», який скріплює кристали парафіну та частинки асфальтенів. Крім цих вуглеводнів до складу ТНВ входять механічні домішки – пісок, глина, частинки породи та продукти корозії металу.

Причиною виникнення ТНВ є те, що нафта в пласті перебуває в стабільному стані під високим тиском і температурою. Як тільки починається видобуток, рівновага порушується. Нафта охолоджується, проходячи крізь верхні шари земної кори, що призводить до кристалізації парафінів. Відбувається розгазування (виділення легких газів), що знижує розчинну здатність нафти. Зменшення тиску в свою чергу провокує випадання асфальтенів. Наслідки утворення ТНВ можуть бути катастрофічними. Вони звужують прохідний переріз труб, що призводить до різкого падіння дебіту (продуктивності) свердловин, зростання навантаження на насосне обладнання та його передчасного зносу, або навіть до повної зупинки руху рідини в трубопроводах. Крім нафтовидобутку, ТНВ утворюються в нафтових резервуарах як донні осади. Надалі вони вилучаються з резервуарів під час їхнього обслуговування. Вихід нафтових відходів на НПЗ становить близько 7 кг/т нафти, що переробляється.

Боротьба з утворенням ТНВ ведеться двома шляхами: попередження утворення ТНВ шляхом застосування гладких захисних покриттів, підтримки високої температури потоку або введення спеціальних хімічних реагентів (інгібіторів); видалення вже утворених ТНВ – механічне очищення скребками, тепловий вплив (промивання гарячою нафтою чи паром) або використання розчинників. Видалені ТНВ не завжди знаходять раціональне застосування.

Нами встановлено принципову можливість переробки ТНВ, утворених під час видобутку нафти, методом низькотемпературного піролізу з одержанням рідких та твердих продуктів, які можна використовувати у виробництві зокрема моторних палив.

Низькотемпературний піроліз твердих нафтових відкладів проводили в інтервалі температур 450-490 °С, в результаті якого одержано 82,5-87,7 % мас. піроконденсату, 3,0-3,9 % мас. твердого залишку, 6,2-7,9 та 4,6-5,8 % мас. газу піролізу. Встановлено, що світлі фракції, одержані при розділенні піроконденсату можуть бути використані як сировина для одержання товарних моторних палив. З цією метою необхідно додатково провести їх гідропереробку для зниження вмісту ненасичених вуглеводнів та сірки, а також підвищити октанове число бензинової фракції. Залишок після розділення піроконденсату можна використовувати як компонент мазуту або додаток до пластичних мастил. Твердий залишок піролізу ТНВ рекомендовано використовувати у будівництві доріг для облаштування нижніх шарів дорожнього покриття.

ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ УНІВЕРСАЛЬНОЇ ГІДРОІЗОЛЯЦІЙНОЇ СИСТЕМИ COMB-IS НА ОРТОТРОПНІЙ ПЛИТІ ВАНТОВОГО МОСТОВОГО ПЕРЕХОДУ

Артур Онищенко

*Завідувач кафедри «Мостів, тунелів та гідротехнічних споруд» Національного
транспортного університету, д.т.н., професор*

onyshchenko.a.m.ntu@gmail.com

Ключові слова: вантовий мостовий перехід, гідроізоляційні системи мостового полотна, металева ортотропна плита, гідроізоляція ортотропної плити

Вступ

Залізобетонні та металеві мостові плити автодорожніх мостів піддаються впливу таких негативних чинників, як агресивність середовища, витік і просочування води чи протиожеледного розчину солі, що негативно впливають на стан мостового полотна та адгезію дорожнього одягу до нього. Зайва волога може призвести до корозії металу сталеві ортотропної плити мостів та привести усю конструкцію мостового полотна до непридатного стану. Крім того, внаслідок більшої гнучкості ортотропної плити проїжджої частини порівняно із залізобетонною плитою конструкція дорожнього одягу на металевих автодорожніх мостах має витримувати великі переміщення, щоб не допустити передчасного розтріскування. Те ж саме ще в більшій мірі стосується таких вантових мостових переходів з ортотропною металевою плитою, як, наприклад, Південний міст через річку Дніпро в місті Києві, мостове полотно якого додатково піддається досить суттєвим коливанням внаслідок проїздів потягів метрополітену та значної інтенсивності руху великовантажних транспортних засобів по крайній правій смузі, яка розташована на консольній частині мостового полотна.

Дослідженнями довговічності асфальтобетонного покриття на транспортних спорудах займалися багато видатних вчених в нашій країні та закордоном: А.Г. Батракова, О.І. Безбабичева, В.К. Жданюк, В.Г. Кваша, П.М. Коваль, М.М. Корнєєв, Й.Й. Лучко, В.В. Мозговий, В.Б. Назаренко, Г.Б. Фукс, та інші.

Проблему захисту поверхні мостового полотна від впливу негативних чинників значною мірою можна вирішити застосуванням захисного шару – надійної довговічної системи гідроізоляції.

У світовій практиці експлуатації металевих мостів, у тому числі і в Україні, на жаль, існує досить великий досвід передчасного пошкодження дорожнього полотна, металеві ортотропні плити, опорних конструкцій внаслідок неправильного вибору гідроізоляційної системи, недотримання технології застосування гідроізоляції, а також використання неякісних матеріалів. Крім того, до корозії металу ортотропної плити проїжджої частини може призвести порушення зчеплення між конструкцією мостового полотна та асфальтобетонним покриттям, внаслідок якого починається руйнування дорожнього одягу [1, 2]. Внаслідок більшої гнучкості ортотропної плити проїжджої частини порівняно із

залізобетонною плитою система гідроізоляції та верхній шар покриття повинні допускати великі переміщення без розтріскування.

Таким чином, в Україні, як і в усьому світі, є дуже актуальною проблема вибору якісної та ефективної гідроізоляційної системи металевих автодорожніх мостів, від використання якої залежить термін служби конструкції без застосування дорогих ремонтних робіт.

Мета роботи

На Південному мостовому переході через річку Дніпро в місті Києві перевірено багато різних гідроізоляційних систем. Практичний досвід свідчить, що термін служби більшості з них становить 2-3 роки, а то й менше, що в рази менше за передбачуваний термін служби (до 15 років).

В якості альтернативи на дослідній ділянці, що вибрана на найбільш небезпечній правій крайній смузі Південного мостового переходу, застосовано універсальну гідроізоляційну систему Comb-Is мостового полотна автодорожніх мостів. Універсальна гідроізоляційна система Comb-Is та технологія її застосування розроблені фахівцями компанії «Капонір-Групп» (м.Київ) спільно з вченими кафедри мостів, тунелів та гідротехнічних споруд Національного транспортного університету (НТУ).

Метою роботи є порівняння цієї гідроізоляційної системи з іншими.

Виклад основного матеріалу дослідження

Для надійного та довговічного захисту поверхні металевої ортотропної плити має застосовуватись гідроізоляційний матеріал, а точніше сказати – гідроізоляційна система, що повинна відповідати таким основним технічним умовам та функціональним вимогам [2, 3]:

- водо- та повітронепроникність у будь-яких умовах;
- морозостійкість та еластичність;
- надійна адгезія до металевої плити мостового полотна та до верхніх асфальтобетонних шарів дорожнього одягу;
- механічна міцність (транспортне навантаження, теплове розширення);
- сумісна робота з покриттям без розтріскування;
- сумісність із асфальтобетонною сумішшю;
- стійкість до високих температур під час укладання гарячої асфальтобетонної суміші;
- стійкість до ультрафіолетового випромінювання, біологічних та хімічних впливів;
- екологічна безпечність та нетоксичність;
- економічна ефективність.

Крім основних фізико-механічних характеристик гідроізоляційної системи та функціональних вимог не менш важливими факторами є технологічні та техніко-економічні показники:

- можливість використання механізованого способу виконання робіт для скорочення трудовитрат та людських ресурсів;
- надійність та довговічність;
- незалежність від кліматичних умов;

- відсутність виділення токсичних речовин, відповідність усім вимогам з охорони праці та охорони навколишнього середовища.

Фірмою «Капонір-Групп» (м. Київ) розроблено універсальну гідроізоляційну систему мостового полотна Comb-Is для гідроізоляції мостового полотна автодорожніх мостів. Універсальність гідроізоляційної системи Comb-Is полягає в тому, що вона розроблена для застосовування як на залізобетонному мостовому полотні, так і на мостовому полотні з ортотропної металевої плити. Система Comb-Is складається з полімерного праймера, спеціально розробленої бітумно-модифікованої мастики та гідроізоляційного композитного армуючого матеріалу, прикріпленого до водонепроникної підложки [4]. Технічні параметри системи Comb-Is відповідають вимогам ДСТУ 8904, ДСТУ Б В.2.7-136, ДСТУ Б В.2.7-116, ДСТУ Б В.2.7-108, ДСТУ EN 15381.

Система Comb-Is застосовується для:

- гідроізоляції бетонного і залізобетонного мостового полотна автодорожніх мостів та шляхопроводів;
- гідроізоляції мостового полотна автодорожніх мостів та шляхопроводів з ортотропної металевої плити;
- герметизації деформаційних швів бетонних та асфальтобетонних покриттів аеродромів та автомобільних доріг;
- санації тріщин бетонних та асфальтобетонних покриттів.

Компонентами системи Comb-Is є:

- полімерний праймер;
- бітумно-модифікована мастика;
- гідроізоляційний композитний армуючий матеріал ComproGrid.

Полімерний праймер представляє собою бітумомісткий ґрунтувальний шар, який забезпечує надійну довговічну адгезію до поверхні мостового полотна. Характеризується високим просоченням пилу, низькою в'язкістю, завдяки чому легко застосовується в роботі і має малу витрату по поверхні мостового полотна, швидким висиханням. Має високу стійкість до водних розчинів, солей, розведених кислот та інших речовин, що можуть бути на мостовому полотні. Завдяки своїм характеристикам полімерний праймер гарантує відмінне склеювання бітумно-модифікованої мастики з мостовим полотном. Марка праймера та його витрати на одиницю площини призначаються в залежності від типу поверхні (залізобетон чи ортотропна металева плита).

Бітумно-модифікована мастика представляє собою гідроізоляційну бітумно-полімерну однорідну однокомпонентну пружньо-пластичну мастику гарячого застосування, що спеціально розроблена для застосування по залізобетонному мостовому полотні та мостовому полотні з ортотропної металевої плити. Мастика складається з нафтового бітуму, модифікованого полімерами, мінеральних наповнювачів та технологічних добавок. Характеризується широким діапазоном робочих температур від -50 °С до +90 °С, високою еластичністю, відсутністю усадки, стійкістю до ультрафіолетового випромінювання. Бітумно-модифікована мастика забезпечує надійну довговічну адгезію як до поверхні залізобетонного мостового полотна, так і до поверхні мостового полотна з ортотропної металевої плити, в усьому діапазоні експлуатаційних температур.

Гідроізоляційний композитний армуючий матеріал ComproGrid представляє собою міцну ґратку, покриту запатентованим еластомерним полімером і прикріплену до гідроізоляційної підложки. Характеризується високою міцністю $115 \times 115 \pm 15$ кН/м, низьким відносним подовженням $2,5 \pm 0,5$ %, стійкістю до ультрафіолетового випромінювання і хімікатів, що містяться в природному середовищі і на мостовому полотні. Забезпечує надійну довговічну адгезію до верхнього шару асфальтобетону.

Кафедра мостів, тунелів та гідротехнічних споруд НТУ здійснила експериментальні дослідження та випробування універсальної гідроізоляційної системи Comb-Is мостового полотна автодорожніх мостів [5]. Досліджувались механічні властивості компонентів універсальної гідроізоляційної системи Comb-Is, якість адгезії системи до мостового полотна та до верхнього шару асфальтобетону, особливості та ефективність її застосування для гідроізоляційного захисту залізобетонного мостового полотна та мостового полотна з ортотропної металевої плити.

Результати досліджень показали, що завдяки технічним характеристикам своїх компонентів універсальна гідроізоляційна система мостового полотна Comb-Is має такі властивості:

- Підвищена гідроізоляція мостового полотна – забезпечується завдяки гідроізоляції бітумно-модифікованої мастики та додаткової гідроізоляції, що надає водонепроникна підложка гідроізоляційного композитного армуючого матеріалу

CompoGrid;

- Надійна адгезія до мостового полотна – забезпечується завдяки належній підготовці поверхні мостового полотна та властивостям полімерного праймера та бітумно-модифікованої мастики;

- Надійна адгезія до асфальтобетонного шару – забезпечується завдяки властивостям еластомерного полімеру, яким покрита ґратка гідроізоляційного композитного армуючого матеріалу CompoGrid;

- Стійкість до старіння, довговічність – забезпечується завдяки стійкості до впливу хімічних речовин, водонепроникності, міцності, стійкості до старіння та довговічності компонентів системи;

- Підвищена тріщиностійкість асфальтобетонного покриття – забезпечується завдяки властивостям гідроізоляційного композитного армуючого матеріалу CompoGrid.

Результати досліджень довели та підтвердили можливість та доцільність застосування універсальної гідроізоляційної системи мостового полотна Comb-Is на автодорожніх мостах з мостовим полотном з металеві ортотропної плити, у т.ч. на вантових мостах.

На підставі отриманих результатів кафедрою мостів, тунелів та гідротехнічних споруд НТУ спільно з фахівцями фірм «Капонір-Групп» та ТОВ «Чех-2019» розроблено з Технологічну Карту ТК 43051184-001:2022 застосування універсальної гідроізоляційної системи Comb-Is мостового полотна автодорожніх мостів [6].

Згідно з цією Технологічною Картєю ТОВ «Чех-2019» з технічним супровідом ТОВ «Капонір-Групп» виконано укладання універсальної гідроізоляційної системи Comb-Is на правій крайній смузі Південного мостового переходу (Рис.1).



а) підготовка поверхні
мостового полотна



б) нанесення полімерного
праймеру



в) нанесення бітумно-
модифікованої мастики



г) укладання гідроізоляційного композитного армуючого матеріалу CompoGrid



д) укладання та укочення верхнього шару асфальтобетону

Рис.1. Влаштування універсальної гідроізоляційної системи Comb-Is на металевій ортотропній плиті Південного мостового переходу через річку Дніпро в місті Києві

Висновки

Результатами досліджень встановлено високу ефективність та істотні переваги застосування універсальної гідроізоляційної системи Comb-Is для гідроізоляції мостового полотна автодорожніх мостів.

Універсальна гідроізоляційна система Comb-Is має такі переваги:

- універсальне застосування на будь-яку поверхню мостового полотна;
- швидке та ефективне укладання;
- забезпечення ефективної, надійної, довговічної гідроізоляції мостового полотна;
- довговічність, стійкість до старіння, збереження експлуатаційних властивостей протягом довгого часу;
- надійне зчеплення з поверхнею мостового полотна;
- надійне зчеплення з верхнім шаром асфальтобетону;
- можливість проїзду по укладеній системі (будівельна техніка, спеціальний транспорт);
- сумісна робота з асфальтобетонним покриттям без розтріскування при коливаннях ортотропної плити;
- низька вартість.

Застосування універсальної гідроізоляційної системи Comb-Is для гідроізоляції мостового полотна автодорожніх мостів гарантує підвищену гідроізоляцію мостового полотна, підвищену тріщиностійкість асфальтобетонного покриття, високу довговічність гідроізоляційного захисту та стійкість до старіння.

В цілому можна зробити висновок, що універсальну гідроізоляційну систему Comb-Is можливо і доцільно застосовувати для забезпечення надійної гідроізоляції автодорожніх мостів та шляхопроводів з залізобетонним мостовим полотном та мостовим полотном з ортотропної металеві плити, у т.ч. на вантових мостах.

Література

- [1] Попченко С.Н. Гидроизоляция сооружений и зданий. Л.: Стройиздат, 1981г. – 304 с.
- [2] Овчинников И.И., Овчинников И.Г. Дорожная одежда на мостовых сооружениях: отечественный и зарубежный опыт. Интернет-журнал «Науковедение» 2014, №5 (24), 1-25.
- [3] John Erik Haga. Bridge Decks Waterproofing and Wearing Course. Norwegian Public Roads Administration, January 1997.
- [4] Універсальна гідроізоляційна система мостового полотна Comb-Is. Технічний лист – 2022. – 2 с.
- [5] Заключення про результати досліджень універсальної гідроізоляційної системи Comb-Is мостового полотна автодорожніх мостів. НТУ: Київ, 2022. – 6 с.
- [6] Технологічна Карта застосування універсальної гідроізоляційної системи Comb-Is мостового полотна автодорожніх мостів ТК 43051184-001:2022 – НТУ – Київ – 2022. – 30 с.

ВПЛИВ БІОДОБАВОК НА АДГЕЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ДОРОЖНІХ БІТУМНИХ В'ЯЖУЧИХ

Ольга Поляк

*Національний університет «Львівська політехніка», Україна, м. Львів,
вул. С. Бандери, 12, 79013, olha.y.poliak@lpnu.ua*

Сучасний розвиток дорожнього будівництва супроводжується зростанням вимог до надійності та довговічності асфальтобетонних покриттів. Це пов'язано зі збільшенням транспортних навантажень, інтенсивністю руху та впливом агресивних кліматичних факторів. Однією з основних причин передчасного руйнування асфальтобетону є недостатня адгезія бітумного в'язучого до мінеральних матеріалів, особливо в умовах дії вологи, що призводить до зниження водостійкості, відшарування та утворення колій.

Біодобавки до бітумів є перспективним напрямом модифікування дорожніх в'язучих, що базується на використанні відновлюваної сировини рослинного або біогенного походження. Їх застосування спрямоване на покращення експлуатаційних характеристик асфальтобетонів, зокрема підвищення адгезії бітуму до мінеральних матеріалів, водостійкості, тріщиностійкості та стійкості до старіння. На відміну від традиційних добавок нафтохімічного походження, біодобавки характеризуються нижчим екологічним впливом, біорозкладністю та потенційно меншою вартістю за рахунок використання доступної сировини, такої як рослинні олії, жирні кислоти та їх похідні. Завдяки наявності полярних функціональних груп у їхній структурі, вони здатні ефективно взаємодіяти як з бітумною структурою, так і з поверхнею мінерального заповнювача, формуючи стійкі міжфазні зв'язки. Це зумовлює зростаючий інтерес до біодобавок як екологічно безпечної та економічно доцільної альтернативи традиційним модифікаторам у дорожньому будівництві.

Перспективним напрямом є одержання амідоамінних сполук на основі доступної рослинної сировини, зокрема ріпакової олії, із використанням поліетиленполіаміну (ПЕПА) як багатофункціонального амінного реагенту. Використання ріпакової олії як вихідної сировини дозволяє забезпечити відновлюваність ресурсної бази та знизити собівартість синтезу порівняно з більш дорогими біополімерами або спеціалізованими реагентами [1-3].

Для проведення досліджень використовували окиснений дорожній нафтовий бітум марки БНД 70/100 (ПАТ «Укртатнафта», м. Кременчук), та добавки, одержані шляхом амідкування сирової ріпакової олії (РО) поліетиленполіаміном (ПЕПА). Вміст ПЕПА варіювався в межах 10, 20, 30 і 40 % мас (АРО-1, АРО-2, АРО-3 та АРО-4 відповідно). Синтез проводили за температури 140 °С протягом 4 годин із забезпеченням безперервного перемішування реакційної суміші. Вибір умов проведення амідкування зумовлений підбором вмісту активного компоненту (ПЕПА), оскільки його вартість є

найвищою із всіх компонентів суміші, для одержання ефективних і конкурентноспроможних біоадгезивів.

Надалі здійснювали модифікування бітуму (БО) синтезованими добавками (АРО) у кількості 0,2; 0,4; 0,6 % мас. від маси бітуму з метою визначення їх оптимального вмісту. Процес проводили за температури 150 °С протягом 30 хвилин при швидкості перемішування 1000 об./хв. Після цього визначали основні фізико-механічні властивості модифікованого бітуму, наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Фізико-механічні властивості бітуму модифікованого біодобавками

№ з/п	Показник	Значення													Вимоги до бітуму 70/100 згідно ДСТУ EN 12591:2017 [4] та СОУ 45.2-00018112-067:2011 [5]	
		БО	БО+													
			АРО-1			АРО-2			АРО-3			АРО-4				
		Вміст у бітумі, % мас.														
		–	0,2	0,4	0,6	0,2	0,4	0,6	0,2	0,4	0,6	0,2	0,4	0,6		
1.	Пенетрація за 25 °С, дмм	78	97	89	96	90	92	92	92	90	93	95	93	96	70–100	
2.	Температура розм'якшення, °С	47,8	47,0	46,6	46,0	48,0	46,4	45,8	48,2	47,8	47,2	48,6	44,0	47,4	43–51	
3.	Зчеплюваність з поверхнею щебеню, балів	3	4	4,5	5	4,5	5	5	4,5	5	5	4,5	5	5	≥5	
4.	Зчеплюваність з поверхнею скла, %	26,1	47,3	61,0	71,2	65,8	85,1	94,2	68,4	86,2	94,8	74,3	94,8	96,9	≥ 75	

Результати досліджень показують, що температура розм'якшеності модифікованих бітумів змінюється незначною мірою і залишається близькою до значень вихідного матеріалу. Водночас спостерігається зростання показника пенетрації за температури 25 °С порівняно з немодифікованим бітумом. Це свідчить про певне зменшення жорсткості в'язучого та збереження або помірне підвищення його пластичних властивостей.

Водночас спостерігається суттєве покращення адгезійних властивостей бітуму, зокрема його зчеплюваність з поверхнями щебеню та скла, навіть при введенні незначної кількості добавки. Так, при додаванні добавки АРО1 у кількості 0,2 % мас. зчеплюваність з поверхнею скла зростає практично вдвічі порівняно з немодифікованим в'язучим. Це свідчить про високу поверхнево-активну здатність добавки та її ефективність навіть за мінімального вмісту.

На основі аналізу ступеня зчеплюваності бітуму з мінеральними матеріалами визначено оптимальний вміст добавки, який забезпечує максимальний адгезійний ефект. Показано, що найбільш інтенсивне зростання адгезії відбувається вже при введенні 0,4 % мас. амідованої РО, подальше збільшення вмісту добавки не дає пропорційного приросту адгезії, але підвищує витрати. Згідно експериментальних даних, при дозуванні 0,4% мас. спостерігається зростання зчеплюваності з поверхнею щебеню (для бітуму модифікованого АРО-2, АРО-3, АРО-4) до 5 балів, що відповідає нормативним вимогам. Аналогічно, адгезія до скла зростає з 26,1 % до 96 % залежно від вмісту добавки. Відповідно до вимог СОУ 45.2-00018112-067:2011, адгезійні добавки повинні забезпечувати не менше 75 % зчеплюваності з поверхнею скла, що є критерієм їхньої ефективності та придатності для використання у складі бітумних в'язучих.

Також, було проведено порівняння ступеня зчеплюваності з поверхнею скла до та після старіння за методом RTFOT для вихідного бітуму та бітумів модифікованих оптимальною кількістю АРО – 0,4 % мас. (рис. 1).

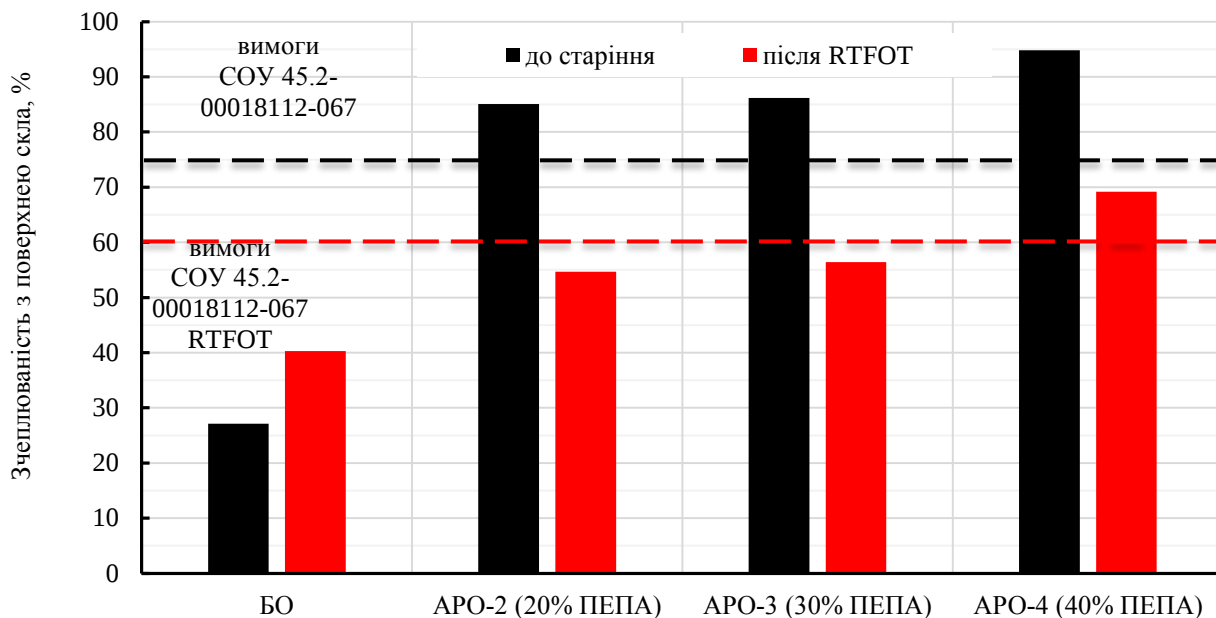


Рис. 1. Зміна зчеплюваності з поверхнею скла до та після старіння за методом RTFOT

Після короткотривалого старіння за методом RTFOT встановлено, що бітуми, модифіковані біодобавками, загалом зберігають вищі значення зчеплюваності зі склом порівняно з вихідним бітумом БО. Водночас не всі зразки повністю відповідають нормативним вимогам, згідно з якими після старіння показник адгезії має становити не менше 60 %. Зокрема, в'язуче модифіковане АРО-4, демонструє значення адгезії після старіння на рівні 69,2 %, що відповідає встановленим вимогам. Високі показники адгезії після старіння може бути пов'язаний з підвищеним вмістом ПЕПА (40 %), що сприяє формуванню більш стійкої адгезійної взаємодії.

Натомість результати для бітумів, модифікованих АРО-2 та АРО-3, після короткотривалого старіння становлять 54,7 % та 56,4 % відповідно. Це свідчить про недостатній рівень зчеплюваності даних складів після RTFOT та, відповідно, про їхню обмежену стійкість до впливу експлуатаційних факторів. Такі результати можуть пояснюватися зниженням вмісту активного компонента в складі добавок, унаслідок чого зменшується інтенсивність адгезійної взаємодії між бітумом і мінеральною поверхнею.

В загальному отримані результати свідчать про достатньо високу поверхневу активність досліджуваних добавок, які забезпечують суттєве підвищення адгезійної взаємодії між бітумом і мінеральними матеріалами навіть за незначного їх вмісту у в'язучому. З огляду на досягнення вираженого ефекту при малих дозуваннях, використання таких добавок є не лише технологічно доцільним, але й економічно вигідним рішенням для застосування у дорожньому будівництві.

Література

- [1] Gunka, V., Poliak, O., Hrynychuk, Y., Stadnik, V., Demchuk, Y., Besaha, K., Galkin, A. & Pyrig, Y. (2025). Sustainable Bitumen Modification Using Bio-Based Adhesion Promoters. *Sustainability*, 17(16), 7187.
- [2] Kishchynskiy, S., Pyrig, Y., Galkin, A., Oksak, S., Poliak, O., Sidun, I., & Gunka, V. (2025). Study of the impact of adhesion promoters on the properties of road bitumens. *Civil Engineering & Architecture/Budownictwo i Architektura*, 24(4).
- [3] Nadirov, R., Ketegenov, T., Batkal, A., Kalugin, S., Teltayev, B., Caputo, P., ... & Osseerov, T. (2025). Sustainable adhesion additive improving road bitumen properties with rapeseed oil waste. *Sustainability*, 17(4), 1472.
- [4] СОУ 45.2-00018112-067:2011 (2011). Будівельні матеріали. Бітуми дорожні в'язкі, модифіковані добавками адгезійними. Технічні умови. Зміна № 1.
- [5] ДСТУ EN 12591:2017. (2017). Бітум та бітумні в'язучі. Технічні вимоги до дорожніх бітумів (EN 12591:2009, IDT).

ВУЛКАНІЗАЦІЯ КАУЧУКУ В СЕРЕДОВИЩІ НАФТОВОГО ГУДРОНУ

Юрій Присяжний, Святослав Максимів

Національний Університет «Львівська політехніка» м. Львів 79013,

вул. С. Бандери 12, yurii.v.prysiashnyi@lpnu.ua

Еластичні властивості дорожніх бітумів є одним із ключових чинників, що визначають довговічність асфальтобетонних покриттів, особливо в умовах значних температурних коливань і зростаючих транспортних навантажень. Традиційні дорожні окиснені бітуми характеризуються обмеженою здатністю до пружно-в'язкої деформації: за низьких температур вони стають крихкими та схильними до тріщиноутворення, а за високих – надмірно розм'якшуються, що призводить до колійності [1]. Такі недоліки зумовлюють необхідність модифікування бітумів із метою підвищення їх експлуатаційних характеристик, зокрема, еластичності [2].

Автори вивчають можливість одержання еластичних бітумних матеріалів методом вулканізації каучуку в середовищі нафтової сировини. Проведені дослідження з використанням окисненого дорожнього нафтового бітуму показали, що цей метод є дієвим і забезпечує суттєве підвищення еластичності в'язучого матеріалу, зокрема дає змогу досягти вимог нормативного документу [3].

Однак можна припустити, що використання окисненого бітуму як середовища, яке характеризується високою впорядкованістю дисперсної системи (асфальтени-смоли-оливи) та обмеженою здатністю до структурних змін, не забезпечує повноцінної структурної взаємодії між полімерною (каучуковою) та бітумною фазами, що, своєю чергою, обмежує ефективність формування стабільної системи (просторової сітки).

Тому логічним і науково обґрунтованим є дослідження альтернативного підходу – проведення вулканізації каучуку не в середовищі вже сформованого окисненого бітуму, а в середовищі нафтового гудрону як продукту, що в процесі переробки нафти не зазнав суттєвих змін хімічного складу та структури. Використання такого типу сировини може сприяти більш рівномірному диспергуванню каучуку, інтенсифікації міжмолекулярної взаємодії з компонентами гудрону в процесі вулканізації та формуванню структурних елементів, що зберігатимуть свою стабільність під час подальшого зберігання та експлуатації отриманого продукту, а також, за потреби, його подальшого окиснення.

Для досліджень використовували:

- нафтовий гудрон (виробник - ПАТ «Укртатнафта», м. Кременчук, Україна, 2025 р.), його характеристики наведені в табл. 1;
- SGR-SKIM каучук (виробник – «Grupo Agroindustrial Occidente», Гватемала, 2024 р.), його характеристики наведені в табл. 2;
- осаджену сірку з масовою часткою основної речовини 99,9 % мас. (вулканізуючий агент);
- оксид цинку з масовою часткою основної речовини >99,7 % мас. (активатор вулканізації);

- ксилол (розчинник/розріджувач каучуку).

Таблиця 1. Характеристики нафтового гудрону

№ з/п	Показник	Значення
1	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °С	39,8
2	Пенетрація за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	258
3	Дуктильність за температури 25 °С, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	52
4	Еластичність за температури 25 °С, %	24

Таблиця 2. Характеристики каучуку

№ з/п	Показник	Значення
1	Вміст механічних домішок (залишок після просіювання на ситі 45 мкм), % мас.	0,02
2	Зольність, % мас.	0,94
3	Вміст летких речовини, % мас.	0,70
4	Початкова пластичність	27
5	Індекс збереження пластичності	57
6	В'язкість Муněя при 100 °С	65

Вулканізацію каучуку в середовищі нафтового гудрону здійснювали за такою методикою. В ємність поміщали задану кількість каучуку, попередньо подрібненого (фр. 1-3 мм). До нього додавали розчинник (кількість – достатня для приготування гомогенної суміші). Компоненти інтенсивно перемішували за незначного нагрівання (до 50 70 °С) до утворення однорідної суміші. Паралельно з розчиненням каучуку в окремій ємності нагрівали необхідну кількість гудрону до температури, яка забезпечувала його рухомий стан (120-130 °С). До нагрітого гудрону додавали розчин каучуку. Отриману суміш перемішуючи гомогенізували і доводили до температури вулканізації. Далі до суміші додавали задану кількість вулканізуючого агента і активатора вулканізації (сірка і оксиду цинку відповідно). Фіксували час початку вулканізації, яку здійснювали протягом заданої тривалості при інтенсивному перемішуванні. За температури процесу спостерігалось википання розчинника. Вилучення його залишків з отриманого продукту здійснювали у вакуумній шафі (температура – 120 °С, тиск – ≤ 20 мм.рт.ст., тривалість – 5 год).

Умови вулканізації наведені в табл. 3.

Таблиця 3. Умови вулканізації

№ з/п	Показник	Значення
1	Температура, °C	150
2	Тривалість, хв.	60
3	Тиск, МПа	Атм
4	Кількість каучуку, % мас. на гудрон	2,0
5	Кількість вулканізуючого агента (сірки), % мас. на гудрон	1,0
6	Кількість активатора вулканізації (оксиду цинку), % мас. на гудрон	1,0

Для гудрону після вулканізації визначали якісні характеристики, які дозволили зробити висновок про зміну його властивостей, зокрема, еластичності. Отримані результати наведені в табл. 4.

Таблиця 4. Характеристики каучук-модифікованого гудрону (КМГ)

№ з/п	Показник	Значення
1	Температура розм'якшення за кільцем і кулею, °C	40,8
2	Пенетрація за температури 25 °C, $\text{м} \cdot 10^{-4}$ (0,1 мм)	269
3	Дуктильність за температури 25 °C, $\text{м} \cdot 10^{-2}$ (см)	38
4	Еластичність за температури 25 °C, %	40

З отриманих даних (табл. 4) видно, що в результаті вулканізації каучуку в середовищі нафтового гудрону еластичність отриманого продукту, порівняно з вихідним гудроном, збільшилась на 16 %, що становить 66,7 % від початкової еластичності сировини (24 %). Можна припустити, що після вулканізації структура каучук-модифікованого гудрону характеризується підвищеною впорядкованістю з більш вираженою еластично-пружною сіткою. Закономірно, що зі збільшенням еластичності дещо підвищилось значення показника температури розм'якшення і зменшилось значення показника дуктильності (розтяжності). Такі зміни пов'язані, імовірно, з тим, що внаслідок структурних перетворень нафтової сировини, які відбулися під час вулканізації каучуку в її середовищі, утворена система «каучук–гудрон» характеризується підвищеною жорсткістю при збільшенні температури, вона набуває більш стабільної просторово-зшитої структури.

При цьому, можна припустити, що зростання пенетрації КМГ пов'язане з неповним вилучення розчинника після процесу вулканізації, що призвело до деякого розрідження каучук-модифікованого гудрону.

Література

- [1] Hunter, R. N., Self, A., Read, J., & Hobson, E. (2015). The shell bitumen handbook. London, UK.: Ice Publishing.
- [2] Солодкий, С. Й., Сідун, Ю.В. (2021). Інноваційні матеріали та технології в дорожньому будівництві. Частина 1. Матеріали та технології на основі органічних в'язучих. Видавництво Львівської політехніки.
- [3] ДСТУ 9116:2021. (2021). Бітум та бітумні в'язучі. Бітуми дорожні, модифіковані полімерами. Технічні умови [Стандарт, чинний від 01.03.2022]. Київ: Міністерство економіки України.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ АСПЕКТИ ТА МЕХАНІЗМ ЗАХИСНОЇ ДІЇ ОРГАНІЧНИХ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ СТАЛІ

Олександр Романчук, Петро Топільницький

Національний університет "Львівська політехніка",
вул. С. Бандери, 12, Львів 79013, Україна, petro.i.topilnytskyi@lpnu.ua

За допомогою поляризаційних досліджень у середовищі 0,1 М хлоридної кислоти було виявлено, що додавання інгібіторів корозії органічного походження до корозійного середовища зміщує потенціал до більш позитивних значень, тобто реакції розчинення заліза гальмуються. Крім того, зміна тафелевських нахилів свідчить про те, що за типом дії інгібітори належать до змішаного типу з переважним гальмуванням анодного процесу.

Ключові слова: корозія, екологічні інгібітори корозії, корозія в нафтогазовій промисловості.

Згідно з аналізом наукової літератури, розробка інгібіторних композицій на основі органічних сполук у поєднанні з нітрогенвмісними компонентами є одним із найбільш перспективних напрямів протикорозійного захисту вуглецевих сталей. Попри значну кількість розробок, питання кінетики електродних процесів у присутності таких сполук залишається актуальним. Метою цієї роботи є детальне вивчення механізму захисної дії нових інгібіторів, зокрема їхнього впливу на парціальні анодні та катодні реакції, за допомогою методів електрохімічної поляризації.

Об'єктами дослідження слугували раніше синтезовані інгібітори корозії на основі вищих дистильованих жирних кислот (ВДЖК) та амінів — діетаноламіну (ДЕА) і діаміноетану (ДАЕ) [1–2]. Хімізм отримання інгібіторів базувався на реакції взаємодії ВДЖК із діаміноетаном, що зумовлювало утворення моно- та дизаміщених етиламідів (МЗЕА та ДЗЕА), а також із діетаноламіном, продуктом реакції з яким був дигідроксиетиламід вищих жирних кислот (ДГЕА). Для порівняльної оцінки ефективності використовували промисловий інгібітор Dodigen (Clariant AG, Швейцарія), діючою речовиною якого є амід поліаміннафтоєвих кислот [3].

Електрохімічні вимірювання проводили методом потенціодинамічної поляризації з використанням вимірювального комплексу Solartron (електрохімічний інтерфейс 1286 та аналізатор частотних характеристик 1255). Дослідження здійснювали за температури 28 °C у стандартній триелектродній комірці. Робочий електрод із вуглецевої сталі ($S = 0,27 \text{ см}^2$) позиціонували відносно насиченого каломельного електрода порівняння через капіляр Лугіна; допоміжним електродом слугувала платинова сітка. Як агресивне середовище використовували розчин 0,1 М HCl із вмістом 0,27 М бутанолу. Концентрація інгібіторів у розчині становила 50 ppm.

Для порівняльної оцінки захисних властивостей було обрано промисловий інгібітор Dodigen (Clariant AG, Швейцарія), активною основою якого є амід поліаміннафтоєвих кислот. Механізм дії досліджуваних інгібіторів базується на зміні кінетики електродних процесів, що спричиняє поляризацію анодних та катодних ділянок поверхні металу. Зміщення потенціалу катода у від'ємну область пояснюється накопиченням надлишкових електронів унаслідок уповільнення їх взаємодії з катодними деполіаризаторами. Натомість зміщення анодного потенціалу в позитивний бік зумовлене зростанням концентрації катіонів металу у приелектродному шарі, що вказує на гальмування анодного розчинення.

Відповідно до характеру впливу на електрохімічні стадії, інгібітори класифікують на катодні — такі, що переважно лімітують швидкість катодних реакцій; анодні — що сповільнюють анодні процеси; змішаної дії — здатні одночасно впливати на обидві парціальні реакції.

Аналіз поляризаційних діаграм дає змогу ідентифікувати вплив сполук на механізм корозійного процесу. Паралельний зсув тафелівських прямих свідчить про адсорбційне блокування поверхні та зменшення швидкості реакцій без зміни їхнього механізму. Зміна нахилу тафелівських залежностей вказує на трансформацію кінетичних параметрів і безпосередній вплив інгібітора на стадійність електродного процесу.

Встановлено, що корозійний потенціал у розчині соляної кислоти становив -0,56 В. У присутності інгібіторів спостерігалось його зростання: для Dodigen— приблизно на 0,04 В і став -0,519 В, для МЗЕА— на 0,03 В і став -0,521, для ДЗЕА та ДГЕА — приблизно на 0,06 В. Порівняльний аналіз наведених даних свідчить, що введення інгібіторів у корозійне середовище зумовлює зміщення потенціалу в бік більш додатних значень, що, ймовірно, пов'язано з уповільненням процесу анодного розчинення заліза.

У контрольному середовищі (водний розчин HCl з додаванням 1-бутанолу) густина корозійного струму становила 0,23 мА/см². Це свідчить про інтенсивний перебіг процесів розчинення заліза за відсутності захисних агентів. Введення інгібіторів у концентрації 50 ppm призводить до значного, багаторазового зниження цього показника, що є прямим доказом ефективного гальмування корозії. Кількісні результати розподілилися наступним чином: при додаванні комерційного інгібітора Dodigen густина струму знизилася до 0,06 мА/см², що еквівалентно ефективності інгібування близько 74%. Для сполуки МЗЕА зафіксовано значення 0,08 мА/см², що є дещо менш ефективним результатом (близько 65% захисту). Інгібітор ДЗЕА продемонстрував кращі показники: значення корозійного струму зменшилось до 0,04 мА/см², забезпечуючи ефективність захисту на рівні близько 83%. Найвищий ступінь захисту та, відповідно, найнижчу густину корозійного струму 0,03 мА/см² було досягнуто при використанні сполуки ДГЕА. Ефективність цього інгібітора перевищує 87%, що підтверджує його потенціал як високоефективного захисного реагента.

Нахил прямої Тафеля для анодної реакції для ДГЕА, ДЗЕА і Dodigen відповідно становлять 40; 42 і 39, а для корозійного середовища (HCl + 1 бутанол) – 74. Тобто зміна кута нахилу прямої Тафеля становила 1,8 рази, що вказує на значний вплив досліджуваних інгібіторів на гальмування анодних реакцій розчинення заліза. Модуль нахилу прямої Тафеля для катодної реакції для ДГЕА, ДЗЕА і Dodigen відповідно становив 92; 89 та 80, а для корозійного середовища (HCl + 1 бутанол) – 118, тобто кут нахилу прямої Тафеля змінювався в 1,2 рази. Це свідчить про вплив досліджуваних інгібіторів і на катодну реакцію. Отже, сполуки ДГЕА та ДЗЕА за типом своєї дії належать до інгібіторів змішаного типу з переважним гальмуванням анодного процесу.

Інгібітор на основі імпортової сировини Dodigen проявив високу захисну здатність, проте синтезовані ДГЕА та ДЗЕА мали вищий захисний ефект – 87,3 та 82,7 % відповідно. Синтезований інгібітор МЗЕА виявилася найменш ефективним, демонструючи лише незначний інгібуючий вплив як на анодну, так і на катодну реакції, що робить його використання недоцільним у порівнянні з іншими аналогами.

Література

- [1] Topilnytskyi P., Romanchuk V., Yarmola T. Chem. Chem. Technol 2018, 12, 400–404. <https://doi.org/10.23939/chcht12.03.400>
- [2] Топільницький П., Романчук О. Вісник Хмельницького національного університету. Серія: Технічні науки, 2025, №6, т.1 (359). <https://doi.org/10.31891/2307-5732-2025-359-70>
- [3] Pyshyev S., Romanchuk O., Topilnytskyi P., Romanchuk V., Miroshnichenko D., Rohovyi Y., Omelianchuk H., Parkhomov Y. Resources, 2025, Vol. 14, Issue 2. – Article number 30. <https://doi.org/10.3390/resources14020030>

КИСЛОТНІ ЧИСЛА ТА МАРКА PG ДОРОЖНІХ БІТУМІВ ІЗ РІЗНИХ НАФТ

Юрій Сідун¹, Олена Астахова¹, Даниїл Куліков¹, Яромир Баранович¹

¹Національний університет «Львівська політехніка, Україна, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, 79013, yurii.v.sidun@lpnu.ua

Кислотне число відноситься до показників надійності бітуму та характеризує таку його властивість, як полярність. Поняття кислотних чисел бітумів в технічних умовах дорожньо-будівельної нормативної бази України та нормах EN відсутні [1-4]. Лише в українському стандарті [5] згадуються кислотні числа бітумів, але необхідність їх визначення для потреб дорожнього будівництва не регламентується. Це є проблемою, адже як описано в [6-7] оптимальними бітумами для катіонних бітумних емульсій є ті, що мають високі кислотні числа, особливо це питання є гострим для шару зносу із литих емульсійно-мінеральних сумішей (ЛЕМС, Slurry Surfacing), адже високо кислотні в'язучі для цього покриття забезпечують його технологічність (можливість виготовлення суміші на дорозі без проблем та швидке відкриття руху по покритті) та довговічність за рахунок відмінної зносостійкості. Тому метою дослідження, було провести моніторинг бітумних в'язучих різного походження виготовлених з різних нафт. Відповідно завданням дослідження було встановити кислотні числа та марку бітуму PG за системою SUPERPAVE (США) для різних в'язучих (табл.1). Аналіз табл.1 вказує на те що, що кислотні числа бітумів компанії Nupas коливаються в діапазоні 3,5- 4,6 мг КОН/г, що узгоджується із даними [8] (близько 4,0 мг КОН/г).

Також аналіз табл. 1 підтверджує, що бітуми з легкої нафти, як вітчизняні, так і за кордонні характеризуються низькими кислотними числами, менше 1,0 мг КОН/г. Характерним є, що український бітум БНД 70/100 ПАТ «Укртатнафта» виготовлений за технологією «важкого» окиснення демонструє найвище кислотне число серед всіх досліджених бітумів. Це може бути спричинене саме технологією переробки гудрону, що підтверджується нижчим кислотним числом гудрону з якого виготовляли цей бітум. Саме для цієї цілі і визначали кислотне число гудрону (сировини для БНД 70/100 ПАТ «Укртатнафта»). За даними [9-11] БД 130/200 АТ «Укргазвидобування» це саме дистиляційний бітум виготовлений з важкої нафти, але його кислотне число є значно менше ніж бітумів компанії NYNAS. Це підтверджує тезу, що важливо розрізняти бітум із нафт, багатих нафтовими вуглеводнями (циклоалканами), та бітум із нафт із підвищеним вмістом нафтових кислот, формування яких зумовлене особливостями геохімічної історії нафти, зокрема процесами біодеградації та неповної термічної зрілості.

Згідно з табл.1 простежується також залежність між класичним маркуванням за пенетрацією, що є характеристикою твердості бітуму та PG, яке визначає комплексну реологічну оцінку бітуму. Загалом прямої математичної формули для перерахунку не існує, між цими системами оцінки бітумів, але відстежується фізична кореляція.

Залежність між показником пенетрації та класифікацією PG полягає у трансформації оцінки консистенції в'язучого у його температурну стійкість: для не модифікованих бітумів зниження пенетрації (підвищення твердості) закономірно підвищує верхню межу експлуатаційних температур (стійкість до колієутворення), але водночас зміщує нижню межу в зону вищих температур, підвищуючи ризик низькотемпературного розтріскування.

Таблиця 1. Кислотні числа та PG бітумних в'язучих

Походження та марка бітуму	Кислотне число, мг КОН/г	PG
Дистиляційний нафтовий з важкої венесуельської нафти із підвищеним вмістом нафтових кислот		
NYNAS 50/70	3,5	PG 64-22
NYNAS 70/100	3,6	PG 58-22
NYNAS 100/150	3,6	PG 52-28
Nybit E 85	4,6	PG 58-22
Nybit E 190	4,3	PG 46-34
Із легкої закордонної нафти		
Orlen 70/100 Литва	0,2	PG 58-22
Orlen 70/100 Польща	0,2	
Orlen 50/70 Польща	0,2	PG 64-22
50/70 Shell Німечина	0,8	
50/70 Motor Oil Греція	0,4	
Із сумішею легких вітчизняних нафт		
БНД 70/100 ПАТ «Укртатнафта»	0,9	PG 58-22
Гудрон (сировина для БНД 70/100 ПАТ «Укртатнафта »)	0,4	_*
Із важкої вітчизняної (орховицької) нафти		
БД 130/200 АТ «Укргазвидобування»	0,6	PG 52-28

*Для гудрону визначали лише кислотне число, як сировини для отримання БНД 70/100 ПАТ «Укртатнафта».

Подяка. Дослідження було профінансовано Міністерством освіти і науки України за науково-дослідною роботою: Інноваційні методи модифікування дорожніх бітумних

матеріалів епоксидованими сполуками одержаними з відпрацьованих рослинних олій (Державний реєстраційний номер: 0126U000748).

Література

- [1] ДСТУ 4044:2019 Бітуми нафтові дорожні в'язкі. Технічні умови
- [2] СОУ 45.2-00018112-069:2011 Бітуми нафтові дорожні в'язкі дистиляційні. Технічні умови.
- [3] ДСТУ EN 12591:2017 Бітум та бітумні в'язучі. Технічні вимоги до дорожніх бітумів (EN 12591:2009, IDT)
- [4] ДСТУ EN 12597:2018 Бітум та бітумні в'язучі. Словник термінів (EN 12597:2014, IDT)
- [5] ДСТУ 4279:2004 Бітуми нафтові. Номенклатура показників якості.
- [6] Д.Л. Журавський Про взаємозв'язок теорії і практики застосування бітумів. Дорожня галузь України 2010, № 2, 58.
- [7] Сідун Ю.В. Підвищення швидкості набору когезійної міцності литих холодних емульсійно-мінеральних сумішей. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.23.05 – будівельні матеріали та вироби. – Національний університет "Львівська політехніка", Міністерство освіти і науки України, Львів, 2017.
- [8] Guillaume Rousseau, Thierry Soulier, Bruno Marcant. (2015) Novel bituminous emulsion. Patents FR3020065A1, <https://patents.google.com/patent/FR3020065A1/en>
- [9] Гринишин О. Б., Хлібишин Ю. Я., Нагурський О. А., Нагурський А. О. Методи одержання бітумів з залишків переробки важких нафт. Технологічний аудит і резерви виробництва 2015, № 5(4 (25)), 45–48.
- [10] . Павлюх Й. С., Павлюх О. Й. Нафтові поклади Орховицького родовища у контексті загальної нафтоносності Зовнішньої зони Передкарпатського прогину. Нафтова і газова промисловість 2005, № 3, 15–19.
- [11] Мохаммад Шакір Абд Ал-Амері, Гринишин О. Б., Сабан І. І. Модифікування залишкового бітуму орховицької нафти полімерами. Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування 2012, № 726, 463–467.

ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ПЕРЕРОБКИ ВАЖКИХ ВИСОКОСІРЧИСТИХ НАФТ

Юрій Хлібишин, Олег Сало

*Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, 79013, вул. Ст. Бандери, 12,
e-mail: yurii.y.khlibyshyn@lpnu.ua*

Фізико-хімічні властивості нафти, такі як густина, в'язкість, фракційний склад, а також вміст сірки, смол та парафінів, є фундаментальними чинниками, що визначають стратегію її подальшої переробки та якісні характеристики кінцевих нафтопродуктів. Історично нафтопереробна галузь ХХ століття орієнтувалася на «класичну» сировину з низьким вмістом сірки та значною часткою світлих фракцій (понад 40 % мас.). Проте сучасні енергетичні реалії вказують на те, що пік видобутку традиційних легких нафт буде досягнутий уже через 10–15 років, після чого настане неминуче зниження темпів їх переробки.

Водночас світові запаси нетрадиційної (важкої) нафти, зосереджені в бітумінозних джерелах, є колосальними та здатні забезпечувати глобальний попит протягом наступних століть. Це зумовлює необхідність докорінної трансформації нафтопереробної промисловості: переходу до низькоякісної важкої сировини та створення інноваційних технологічних напрямків, які б дозволили отримувати палива високої якості з мінімальним екологічним навантаженням [1-3].

Важкі високосірчисті нафти мають унікальні властивості, що вимагають специфічних технологічних підходів. Переробка такої сировини супроводжується низкою критичних проблем: необхідність глибокої модернізації процесів первинної підготовки (використання АТ з багаторазовим випаровуванням та захист обладнання від корозії); впровадження розгалуженого комплексу гідрогенізаційних процесів для очищення всіх отриманих фракцій від сполук сірки; складність термічної та каталітичної переробки важких залишків; потреба в раціональній утилізації великих обсягів елементної сірки, що утворюється як побічний продукт на НПЗ; значне зростання капітальних інвестицій та операційних витрат, а також підвищення загрози забруднення навколишнього середовища.

В Україні поклади важких високосірчистих нафт зосереджені на Бугруватівському, Коханівському та особливо Орховицькому родовищах. Нафта Орховицького родовища (Львівська обл.), відкрита у 1999 році, кардинально відрізняється від інших українських нафт за своїм груповим складом.

Це високов'язка, густа сировина (густина 973,8 кг/м³), яка характеризується: дуже високим вмістом сірки (6,0–6,5 % мас.); значним вмістом асфальтено-смолистих речовин (сумарно близько 35 % мас.); порівняно низьким вмістом парафінів (2,1–2,4 % мас.); низьким потенційним виходом світлих фракцій до 350 °С (лише 21,0 % мас.).

Родовища нафти такого типу, як правило, відзначаються підвищеним вмістом металів і сірковмісних компонентів, а також значними значеннями густини та в'язкості. Для них характерна висока схильність до коксоутворення, що зумовлено значною часткою смолисто-асфальтенових речовин у складі. Наявність великої кількості цих високомолекулярних вуглеводнів істотно ускладнює процеси зневоднення та підготовки нафти до переробки.

Крім того, підвищений вміст сірковмісних сполук сприяє розвитку корозійних процесів у нафтопереробному обладнанні, що може призводити до його пошкодження і навіть до аварійного зупинення технологічних установок. Використання традиційних методів видобутку для таких важких і високов'язких нафт часто супроводжується низьким коефіцієнтом нафтовіддачі, а також втратами цінних попутних компонентів, що негативно позначається як на економічній ефективності, так і на екологічній ситуації.

Додаткові труднощі виникають і на етапі транспортування: через високу в'язкість сировини іноді виникає потреба у використанні спеціалізованих трубопровідних систем із підігрівом, що, у свою чергу, призводить до зростання енергетичних і виробничих витрат.

Нині переробка цієї нафти здійснюється за спрощеною схемою на установках періодичної дії з отриманням сумарного дистиляту та залишку, який використовується як компонент бітумів.

Метою попередньої робіт [4, 5] було вивчення властивостей окремих фракцій Орховицької та Яблунівської нафти та пошук шляхів інтенсифікації їх переробки. В ході експерименту було проведено вакуумну перегонку з виділенням бензинової (н.к. – 200 °C), дизельної (200–350 °C) та масляної (350–450 °C) фракцій.

Дослідження бензинової фракції (вихід 6-8,5 % мас.) показало низьке октанове число (51 за моторним методом) та високий вміст сірки (0,7 %), що вимагає обов'язкового гідроочищення та риформінгу. Дизельна фракція (вихід 10-12,5 % мас.) містить 2-3 % сірки та має температуру застигання -7 °C, що потребує процесів депарафінізації для отримання зимових марок палива. Масляна фракція (350–450 °C) через високий вміст сірки (4-5 %) та специфічний вуглеводневий склад може бути використана або як сировина для базових масел (після глибокого очищення), або як компонент для крекінгу.

Особливу увагу приділено переробці залишку (>450 °C), частка якого в нафті становить близько 50-70 % мас. Оскільки залишок через високу в'язкість та вміст сірки не підходить для виробництва паливного мазуту, було обрано напрямок бітумного виробництва.

Покращити якість залишкових нафтових бітумів можна двома шляхами: окиснення залишків киснем повітря та модифікування бітумів різноманітними модифікаторами методом компаундування (змішування) за підвищеної температури. Метод окиснення потребує великих капітальних та експлуатаційних затрат і не завжди дає змогу отримати високоякісні бітуми. Метод компаундування бітумів з різноманітними модифікаторами є простішим в апаратурному виконанні, а використання правильно підібраного модифікатора

позитивно впливає на експлуатаційні властивості бітумів. Такий підхід забезпечує раціональне використання потенціалу важкої нафти та може бути масштабований для аналогічних родовищ в інших регіонах світу.

Література:

- [1] Топільницький П.І., Романчук В.В., Ярмола Т.В., Зінченко Д.В. Фізико-хімічні властивості важких нафт Яблунівського родовища з високим вмістом сірки. Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування» 2020, 3(1), 75-82. <https://doi.org/10.23939/ctas2020.01.075>
- [2] World Oil Review. 2018, Vol. 1. [Електронний ресурс]. Режим доступу: https://www.eni.com/docs/en_IT/enicom/company/fuel-cafe/WORLD-OIL-REVIEW-2018-Volume-1.pdf
- [3] Тарасюк В.М. Высоковязкие нефти и природные битумы: проблемы и повышение эффективности разведки и разработки месторождений. Берегиня 777. Сова, 2014, № 2 (21), 121-125.
- [4] Мохаммад Шакир Ал-Амері, Гринишин О. Б. Одержання бітумів окисненням залишку перегонки нафти орховицького родовища. Вісник НУ"ЛП". – Хімія, технологія речовин та їх застосування 2011, №700, 452-454.
- [5] Топільницький П.І., Романчук В.В., Ярмола Т.В., Зінченко Д.В. Фізико-хімічні властивості важких нафт Яблунівського родовища з високим вмістом сірки. Вісник НУ «Львівська політехніка» «Хімія, технологія речовин та їх застосування» 2020, 3(1), 75-82.

ОДЕРЖАННЯ КОМПОНЕНТІВ МОТОРНИХ ПАЛИВ ПІРОЛІЗОМ НАФТОВИХ ШЛАМІВ

Володимир Юзифишин, Олег Гринишин

*Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, вул. Ст. Бандери, 12.
oleh.b.hrynyshyn@lpnu.ua*

Нафтові шлами – це багатокомпонентні системи, до складу яких входять вуглеводні, вода та механічні домішки. Найпоширеніші технологічні підходи до утилізації нафтошламів базуються на вилученні органічної складової із застосуванням мобільних трифазних центрифуг. Отриману органічну фракцію переважно використовують як паливний матеріал, тоді як суміш води та твердих домішок продовжує зберігатися в накопичувачах. Однак процес спалювання органічної частини супроводжується утворенням золистих залишків і викидами токсичних газів, що знижує екологічну доцільність і загальну ефективність такого підходу. У деяких випадках вуглеводневу фракцію нафтошламу змішують із сировою нафтою та спрямовують на подальшу переробку на нафтопереробних підприємствах. Окрім цього, відомі методи термічного розкладу та коксування органічної частини нафтошламів, проте вони наразі недостатньо вивчені та мають обмежене застосування у промислових умовах. Основним недоліком використання процесу піролізу нафтошламів є те, що зазвичай попередньо проводять відділення від нафтошламів органічної частини, яку і направляють на піроліз [1]. Це є непростю процедурою враховуючи склад нафтошламів. При цьому також залишаються незадіяними тверда фаза та вода, які забруднені нафтопродуктами.

Нами встановлено принципову можливість переробки бруutto-нафтошламів, утворених під час видобутку нафти [2], методом низькотемпературного піролізу з одержанням рідких та твердих продуктів, які можна використовувати у виробництві моторних палив та інших продуктів.

Проведено низькотемпературний піроліз бруutto-нафтошламів за температури 420 °С, в результаті якого одержано 13,8-65,4 % мас. піроконденсату, 16,1-46,4 % мас. твердого залишку, 13,9-35,0 % мас. води, частково забрудненої нафтопродуктами та 4,6-5,8 % мас. газу піролізу. Встановлено, що світлі фракції, одержані при розділенні піроконденсату можуть бути використані як сировина для одержання товарних моторних палив. З цією метою необхідно додатково провести їх гідропереробку для зниження вмісту ненасичених вуглеводнів та сірки, а також підвищити октанове число бензинової фракції. Залишок після розділення піроконденсату можна використовувати як компонент мазуту або додаток до пластичних мастил. Твердий залишок піролізу бруutto-нафтошламів, рекомендовано використовувати у будівництві доріг для облаштування нижніх шарів дорожнього покриття. Воду необхідно спрямувати на очисні споруди.

Перевагою процесу піролізу бруutto-нафтошламів над піролізом органічної частини нафтошламів є відсутність стадії попереднього розділення нафтошламів, а недоліком є підвищені питомі енергетичні затрати на процес.

Література

- [1] Grynyshyn Oleg, Znak Yuriy, Chervinsky Taras. Processing of Oily Waste. 1. Low-Temperature Pyrolysis of the Organic Part of Oil Sludge. Chem. Chem. Technol. 2025, 19, №3, 557-563.
- [2] Знач Ю.З., Юзифишин В.М., Гринишин О.Б. Склад та властивості нафтошламів, утворених при видобутку нафти. Chemistry, Technology and Application of Substances 2025, 8, №2, 23-27.

ПРОДУКТИ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ ORGANIC SYNTHESIS PRODUCTS

HOW TO CHARACTERIZE A CROSSLINK REACTION? THEORY & APPLICATION

Marc Jean Médard Abadie*

Institute Charles Gerhardt Montpellier ICGM, University of Montpellier, UMR 5253 CNRS-UM-ENSCM, Pôle Chimie Balard Recherche, Campus CNRS, 1919 Route de Mende, 34293 Montpellier, France

marc.abadie@umontpellier.fr

Abstract

Crosslinking is a fundamental reaction in polymer science, biomaterials, coatings, adhesives, rubbers, and thermosets, where individual molecular chains are connected to form a three-dimensional network.

Characterizing a crosslinking reaction is essential for understanding reaction progress, network formation, crosslink density, and the resulting physical, thermal, and mechanical properties. Rheology, the science of deformation and flow, is an ideal tool for monitoring crosslinking (or gelation).

Thermal and mechanical analyses reveal changes in glass transition temperature, stability, modulus, strength, and elasticity. By combining chemical, thermal, and mechanical characterization methods, a complete understanding of the crosslinking reaction and its effect on material performance can be achieved.

This work discusses the theoretical basis of crosslinking and particularly the dimension of the mesh-size of the thermoset. To do this, we define a 3D structure by considering the average functionality f_{av} of the monomers involved in the cross-linking reactions v.z. whether the chain polymerization or step polymerization mechanism are considered.

This approach of polymer networks is applicable to systems such as hydrogels, UP resins, vulcanized rubber and UV-curable coatings and even by conventional extrusion or pseudo crosslink moieties.

EFFICIENT SYNTHESIS OF ADAMANTANE-CONTAINING DERIVATIVES VIA ISOCYANIDE-BASED MULTICOMPONENT STRATEGIES

***Tinatini Bukia*¹, *Tamar Tabatadze*², *Tamara Tatrishvili*¹, *Sophio Khazalia*³**

¹*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University; Institute of Macromolecular Chemistry and Polymeric Materials, Tbilisi 0186, Georgia, University street, 13, tinatini.bukia@tsu.ge*

²*Iv. Javakhishvili Tbilisi State University; Scientific-Research Institute of Organic Chemistry, 0179 Tbilisi, Georgia, I. Chavchavadze ave. 3, tabatadzetamuna@gmail.com*

¹*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University; Institute of Macromolecular Chemistry and Polymeric Materials, Tbilisi 0186, Georgia, University street, 13, tamara.tatrishvili@tsu.ge*

³*Faculty of Natural Sciences, Mathematics, Technology and Pharmacy, Sokhumi State University; 0186, Tbilisi, Georgia, Politkovskaya str. 61, sophio.khazalia@gmail.com*

In modern synthetic chemistry, multicomponent reactions (MCRs) represent a rapidly developing and highly valuable approach, widely recognized as an essential tool of diversity-oriented synthesis [1,2]. Their main advantage lies in the ability to generate structurally and stereochemically diverse molecules in a single synthetic step. Unlike classical stepwise methods, which require multiple reaction stages and purification procedures, multicomponent reactions involve the simultaneous interaction of three or more reactants in a single reaction vessel (one-pot synthesis). In such systems, condensation, refunctionalization, and cyclization processes occur concurrently, leading to the formation of complex molecules with enhanced structural diversity and often improved physicochemical and biological properties [3].

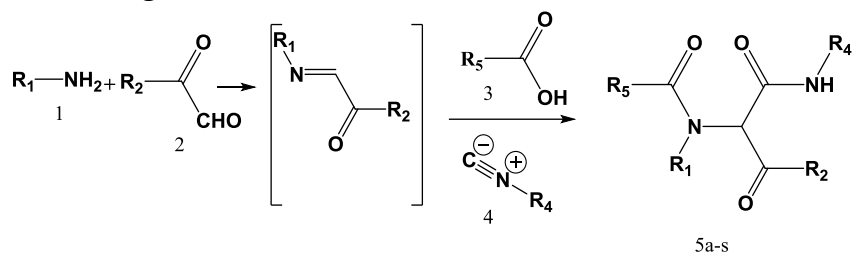
Among MCRs, special attention is given to isonitrile-based reactions, particularly the Ugi and Passerini reactions. The Ugi four-component reaction (Ugi-4CR) involves the combination of an isonitrile, a carboxylic acid, an amine, and a carbonyl compound (aldehyde or ketone), enabling the synthesis of compounds containing α -amino acid fragments, including dipeptides and tripeptides that are biocompatible with the human body. On the other hand, the Passerini three-component reaction (Passerini-3CR) involves the interaction of an aldehyde, an isonitrile, and a carboxylic acid, resulting in polyfunctionalized products. Both reactions are characterized by high flexibility, structural diversity, and good diastereoselectivity. By varying the nature of the starting components, it is possible to obtain a wide range of analogues, including those that are difficult or even impossible to synthesize using conventional methods. Consequently, over the past two decades, these reactions have gained significant importance, particularly in medicinal and pharmaceutical chemistry [1-3].

The aim of the present research was to synthesize new adamantane-based compounds using highly efficient multicomponent reactions, namely Ugi-4CR and Passerini-3CR. Adamantane-based drugs (such as amantadine, rimantadine, and their analogues) are known for their unique biological properties, including antiviral, antimicrobial, cytotoxic, and psychoneuroimmunoregulatory effects [4-7]. It has been experimentally demonstrated that the incorporation of an adamantane fragment into a drug molecule can significantly alter or enhance its biological activity. This effect can be attributed to changes in the spatial structure of the molecule, increased hydrophobicity and lipophilicity, improved transport across biological

membranes, prolonged duration of action, and enhanced immunotropic properties. Therefore, the synthesis and investigation of new adamantane-containing derivatives remain a promising and relevant area of research.

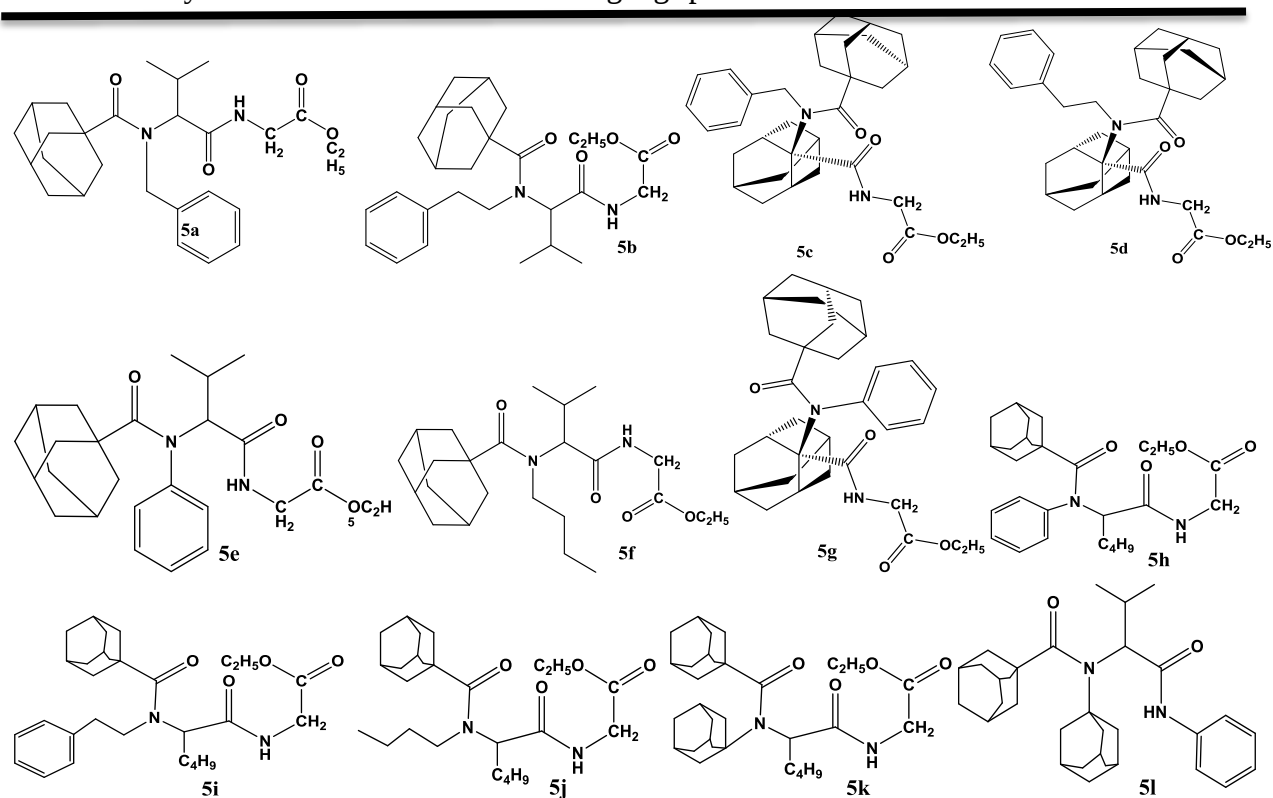
In this study, novel adamantane-based derivatives were synthesized using multicomponent Ugi-4CR and Passerini-3CR reactions.

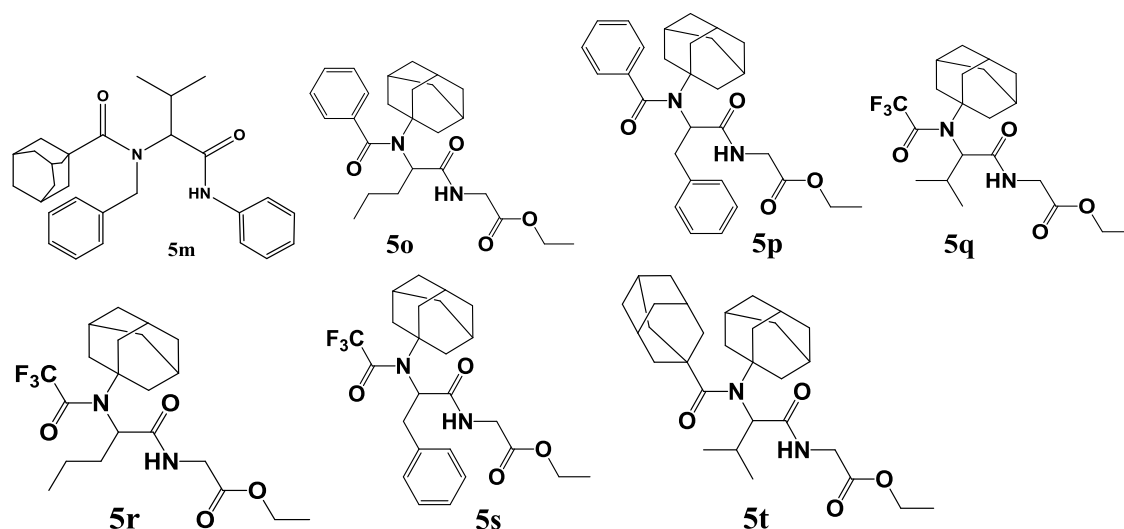
The Ugi four-component reaction (Ugi-4CR) was performed using a variety of amines 1, aldehydes (2), a range of carboxylic acids 3, and isonitriles 4, as outlined in Scheme 1. The yields of the desired products ranged from 32% to 65 %.



Scheme 1. Adamantane-based Ugi-4 CR

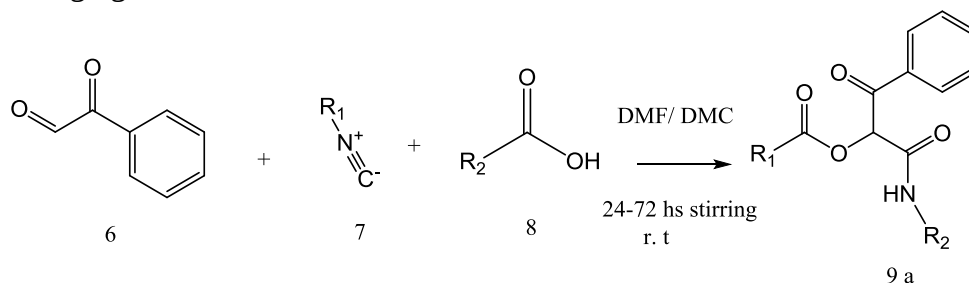
Structure of synthesised adamantane containing Ugi-product.





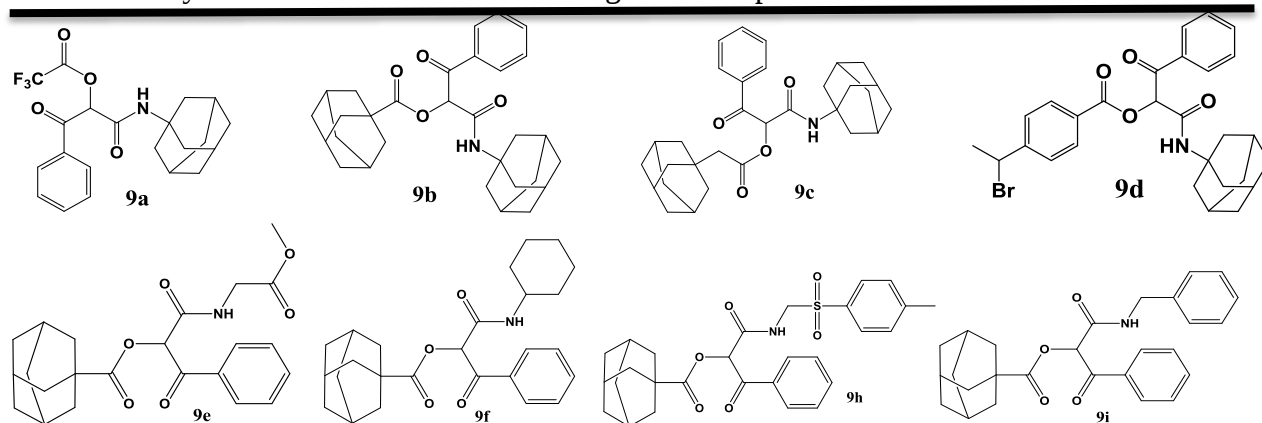
Structure of synthesised adamantane containing Ugi-product.

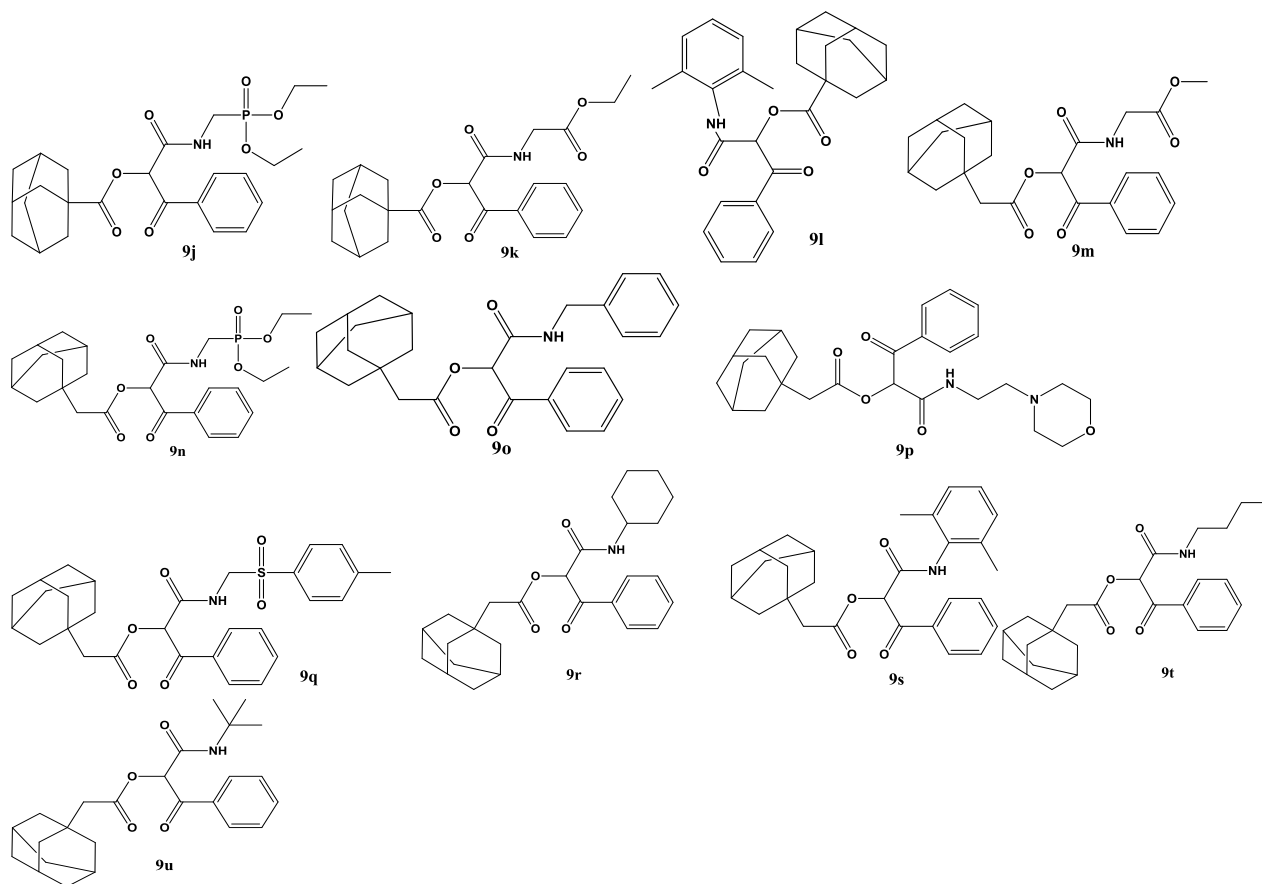
The Passerini three-component reaction (Passerini-3CR) was carried out using a variety of carboxylic acids, phenylglyoxal, and isonitriles, as illustrated in Scheme 2. The desired products in yields ranging from 60-80%.



Scheme 2. Adamantane-based Passerini-3CR

Structure of synthesised adamantane containing Passerini-product





The structures of the synthesized compounds were characterized using infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance (NMR), and mass spectrometry. Selected compounds were evaluated for antimicrobial activity against both Gram-positive and Gram-negative bacteria using the Kirby–Bauer disk diffusion method.

Acknowledgements: This project was supported financially by the Shota Rustaveli National Science Foundation of Georgia (YS-21-1340).

References:

- [1] Biggs-Houck, J. E., Younai, A., Shaw J. T., (2010) Recent advances in multicomponent reactions for diversity-oriented synthesis. *Current Opinion in Chemical Biology*, 14, 371–382.
- [2] John, S. E., Gulati, Sh., Shankaraiah, N. (2021) Recent advances in multi-component reactions and their mechanistic insights: a triennium review. *Org. Chem. Front.*, 8, 4237-4287
- [3] Fouad, M. Ah., Abdel-Hamid, H., Ayoup, M. S. (2010) Two decades of recent advances of Ugi reactions: synthetic and pharmaceutical applications. *RSC Adv.*, 10, 42644
- [4] Wanka, L., et al. (2013). The lipophilic bullet hits the targets: medicinal chemistry of adamantane derivatives *Chem Rev.* 113 (5), 3516-3604.
- [5] Samsoniya, Sh. , Kazmaier, U., Bukia, T., Zurabishvili, D., Lomidze, M. (2014) Synthesis Of Some Adamantane Fragment Containing New Dipeptides Via Ugi Reaction On The Basis Of Isocyanide. *Bulletin of the Georgian National Academy of Sciences.* 8, (2), 85-92.

[6] Bukia, T. Tevzadze, T. Chakhrakia, A. Mamasakhlisi, N. Samsoniya Sh. (2019) Synthesis of Indole And Adamantane Containing Some Dipeptides Via Isocyanide Based Multicomponent Reaction (Imcr). *Bulletin of The Georgian National Academy of Sciences*, 13, 2, 41-47.

[7] Bukia, T., Gagelidze, N., Tabatadze, T., Buskandze, L. Khazalia, S., Goletiani, A. (2024) Synthesis and Antimicrobial Study of Amantadine-Based new Derivatives. *Oxidation Communications*, 47 (1), 48-58

ENZYMATIC DEGUMMING OF VEGETABLE OILS USING PURIFINE® SYSTEMS AS A FEEDSTOCK PREPARATION STAGE FOR BIOFUEL PRODUCTION

Taras Havrak, Andriy Karkhut, Olha Poliak, Yuriy Demchuk, Yuriy Prysiachnyi, Yurii Lypko, Iurii Sidun, Volodymyr Gunka, Sviatoslav Polovkovych

Lviv Polytechnic National University, 12 S. Bandery St., 79013 Lviv, Ukraine

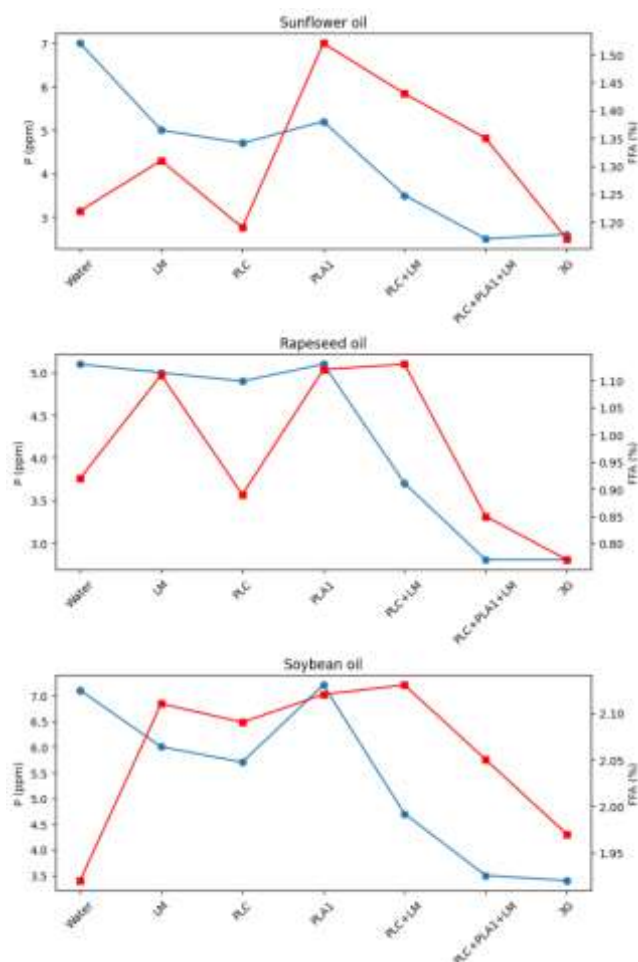
E-mail: sviatoslav.v.polovkovych@lpnu.ua

Vegetable oil degumming is a key stage in feedstock preparation for further processing, particularly in the production of first-generation (FAME) and second-generation (HVO) biofuels. The primary objective of this process is the removal of phospholipids and other polar impurities that negatively affect oil stability, cause catalyst deactivation, and deteriorate the technological properties of the feedstock. A critical requirement is the reduction of phosphorus content to below 5 ppm, which is essential for efficient hydrotreatment and transesterification processes. Traditional degumming methods (water and acid degumming) are insufficiently effective for removing non-hydratable phospholipids and are associated with significant losses of neutral oil and wastewater generation. In this context, enzymatic methods have gained considerable attention, as they are based on the selective hydrolysis of phospholipids by phospholipases of different types.

This study presents a comparative analysis of the efficiency of enzymatic degumming of soybean, rapeseed, and sunflower oils using Purifine® enzyme preparations: phospholipase C (PLC), phospholipase A1 (PLA₁), a lysophospholipase component (LM), as well as the multi-

enzyme complex Purifine® 3G and their combinations.

It was found that individual enzymes provide only partial removal of phospholipids. The application of Purifine® 3G resulted in the lowest residual phosphorus levels: 2.6 ppm for sunflower oil; 2.8 ppm for rapeseed oil; 3.4 ppm for soybean oil. Importantly, in addition to phosphorus reduction, a significant decrease in sulfur content was observed—from initial values of 60–100 ppm to final levels of 9–27 ppm, depending on the oil type. This is critically important for preventing catalyst poisoning in hydrotreatment processes. The efficiency of multi-enzyme systems is explained by the synergistic mechanism of enzyme action. Phospholipase C catalyzes the cleavage of the phosphodiester bond to form diacylglycerols (DAG), which remain in the oil phase, while phospholipases A₁/A₂ hydrolyze acyl residues to form lysophospholipids and free fatty acids. This combined action enables effective degradation of all major classes of phospholipids (PC, PE,



PI). It was also established that enzymatic degumming is accompanied by a reduction in the gum phase mass fraction (for example, from 5.7% to 3.5-4.1% for soybean oil).

This is associated not only with the removal of polar components but also with reduced losses of neutral oil. This effect is explained by the conversion of phospholipids into DAG and FFA, which return to the oil phase, increasing the overall product yield.

The obtained degummed oil is characterized by stable quality parameters, including acceptable levels of free fatty acids (0.77-2.05% depending on the oil type), which allows its direct use in biofuel production processes without additional purification steps.

Further utilization of enzymatically degummed oil is of great practical importance. Low phosphorus and sulfur content ensures efficient transesterification with high yields of fatty acid methyl esters (FAME) and minimal catalyst deactivation. In HVO production, the reduction of heteroatom impurities enhances catalyst lifetime and ensures compliance with EN 15940 fuel standards. Thus, enzymatic degumming serves as a key step in integrating vegetable oils into modern renewable fuel production technologies.

Fermentation-based enzymatic degumming using the Purifine® 3G complex represents an effective, sustainable alternative to conventional oil purification for biodiesel production. The approach ensures minimal phosphorus content, high FAME yield, and environmental benefits due to reduced wastewater and reagent consumption. Its pilot-scale validation underscores its potential for widespread industrial adoption within the renewable energy sector. Furthermore, combining enzymatic pretreatment with advanced cavitation technology enhances overall process efficiency, ensuring cost-effective and scalable biofuel synthesis. This biotechnological strategy contributes to the valorization of agricultural waste streams and supports the transition toward greener energy systems.

This research was funded by Ministry of Education and Science of Ukraine: Development of biodiesel production technology by cavitation method with preliminary fermentation of raw materials (DB / BIODISEL).

The authors are sincerely grateful to the DeepTech Prototyping Laboratory (Lviv Polytechnic National University, Ukraine) for the opportunity to use modern laboratory equipment, which ensured the quality of the experimental part of the research within the scope of the scientific project. Special thanks are also expressed to the Center for the collective use of scientific equipment “Laboratory of advanced technologies for the creation and physico-chemical analysis of new substances and functional materials” (Lviv Polytechnic National University, Ukraine) for support in conducting analytical research, which made it possible to obtain reliable and representative results.

USING DS AND ML TO PREDICT CATALYST ACTIVITY

*Yurii Kurtash, Nazar Kushnir, Olexiy Franchuk, Iryna Kirina, Yevhenii Zhuravskiy,
Volodymyr Ivasiv, Roman Nebesnyi*

Lviv Polytechnic National University, S. Bandery St. 12, 79013 Lviv, Ukraine,

roman.v.nebesnyi@lpnu.ua

The petrochemical industry is one of the most important sectors of the global economy, as it provides the essential building blocks for the production of key industrial goods.

The increasing availability and widespread use of Data Science (DS) and Machine Learning (ML) tools are finding growing applications in chemical technology. DS and ML are being applied for process optimization, predictive maintenance, and equipment condition monitoring, and for improving the accuracy as well as flexibility of process modeling [1, 2].

Based on data obtained at the unsaturated hydrocarbons hydrogenation unit of LLC "KARPATNAFTOCHIM", a study was conducted to investigate the decline in activity and technological factors influencing the deactivation of the LD485 palladium-based catalyst used for the full hydrogenation of unsaturated hydrocarbons in the C₄-C₅ fraction (by-products of ethylene production) manufactured by AXENS.

The possibility of using stochastic models and ensemble decision tree models was considered to develop mathematical models of catalyst deactivation during the full hydrogenation of unsaturated hydrocarbons in the C₄-C₅ fraction. The model prediction results were evaluated using mean squared error, absolute error, and the coefficient of determination. The most optimal model among the ones considered was selected. A ranking of technological factors influencing the decline in catalytic activity was performed.

The results demonstrate that DS and ML can be reliably applied in chemical engineering to model complex technological processes, within an acceptable margin of uncertainty. The developed models can be used to optimize operational cost planning and the efficient use of material resources in existing production facilities.

This study confirms the feasibility of integrating modern data analytics tools into traditional petrochemical process optimization.

This research was funded by Ministry of Education and Science of Ukraine. The authors are sincerely grateful to the Deep Tech Center (Lviv Polytechnic National University, Ukraine) for the opportunity to use modern laboratory equipment, which ensured the quality of the experimental part of the research within the scope of the scientific project. Special thanks are also expressed to the Center for the collective use of scientific equipment "Laboratory of advanced technologies for the creation and physico-chemical analysis of new substances and functional materials" (Lviv Polytechnic National University, Ukraine) for support in conducting analytical research, which made it possible to obtain reliable and representative results.

References

- [1] Thebelt A., Wiebe J., Kronqvist J., Tsay C., Misener R. Maximizing information from chemical engineering data sets: Applications to machine learning. *Chemical Engineering Science* 2022, 252, 1-14.
- [2] Alexander J. Use of AI in Chemical Manufacturing. *Chemical engineering* 2025, 45, 23-29.

THE INFLUENCE OF MICROWAVE IRRADIATION ON THE TRANSESTERIFICATION OF RAPESEED OIL

Katarzyna Pstrowska^a, Rafał Łużny^a, Karol Postawa^a, Sylwia Hull^a, , Karolina Jaroszevska^a, Hanna Fałtynowicz^a, Marek Kułażyński^a

^aWrocław University of Science and Technology, Faculty of Chemistry, Department of Advanced Materials Technologies, 27 Wyspiańskiego Str., PL-50370 Wrocław, Poland

katarzyna.pstrowska@pwr.edu.pl

1. Abstract

The paper presents the results of experimental studies on the production of ethyl esters of rapeseed oil using microwave irradiation as an alternative source of process heat. Microwave energy was applied to accelerate the transesterification reaction and increase its efficiency. The influence of potassium hydroxide concentration, alcohol type (methanol and ethanol), and residence time in the microwave reactor on the physicochemical properties and yield of the obtained biodiesel was evaluated. All produced esters met the requirements of the standardized requirements

Keywords: biodiesel, microwave heating, transesterification, methyl esters, ethyl esters

2. Introduction

Microwave-assisted heating has emerged as an effective intensification strategy for the transesterification of rapeseed oil with short-chain alcohols. In conventional convective heating, thermal energy is transferred from an external source through the reactor walls, resulting in significant heat losses and the formation of temperature gradients within the reaction mixture. These limitations contribute to long reaction times and reduced energy efficiency.

In contrast, microwave irradiation delivers energy directly to the reaction medium through dipolar polarization and ionic conduction mechanisms. Alcohols, glycerol, and partially the catalyst exhibit strong dielectric responses, enabling rapid volumetric heating and minimizing thermal gradients. As demonstrated by Nomanbhay and Ong [1], microwave-assisted biodiesel synthesis consistently achieves higher reaction rates and shorter processing times compared to conventional heating. Leadbeater and Stencel [2] reported that complete conversion of triglycerides can be achieved within minutes under microwave irradiation, whereas traditional methods require up to several hours.

From an energy perspective, microwave heating reduces the total energy input required to reach a given conversion level. Because only the reaction mixture is heated, rather than the reactor body and surrounding environment, overall energy consumption per kg of biodiesel is lower. This advantage is particularly relevant for small and medium-scale biodiesel production systems, where frequent heating and cooling cycles amplify the inefficiencies of conventional heating. Overall, microwave-assisted transesterification offers a compelling combination of reduced reaction time, improved energy efficiency, and high product yield, making it a promising technology for sustainable biodiesel production from rapeseed oil [3-7].

3. Experimental

3.1. Feedstock

Refined rapeseed oil (density 0.918 g/cm³, viscosity 35.6 mm²/s at 40°C) was used as the triglyceride source. Methanol (analytical grade) served as the alcohol for transesterification.

3.2. Reaction conditions

Alcohol-to-oil molar ratio: 6:1

- **Catalyst:** KOH (0.5–1.5 wt% relative to oil)
- **Microwave reactor:** 800 W, 2.45 GHz
- **Residence times:** 1 min and 5 min
- **Mixing:** 600 rpm before microwave exposure

3.3. Purification

After microwave treatment, the mixture was allowed to separate into ester and glycerol phases. The ester layer was washed with warm distilled water until neutral pH and dried with anhydrous Na₂SO₄.

3.4. Analytical methods

- **Density:** PN EN ISO 3675
- **Kinematic viscosity:** PN EN ISO 3104
- **CFPP:** PN EN 116
- **Flash point:** PN EN ISO 2719

The transesterification of rapeseed oil process was carried out in the laboratory-scale continuous flow apparatus (**Fig. 1**).



Fig. 1. Schematic view of the transesterification of rapeseed oil apparatus

4. Results and discussion

All reactants were carefully weighed before the transesterification reaction began. Rapeseed oil, methanol or ethanol, and a catalyst in the form of potassium hydroxide (KOH) were thoroughly mixed for 15 minutes until a clear mixture was obtained. The reactant mixture was then introduced at 30 ml/min and 8 ml/min into a microwave reactor, where the reaction temperature was close to the boiling point of the alcohol used.

After the reaction, the product was separated into two phases: upper – ester and lower – glycerin. The mixture was left to separate for about 10 hours.

After separation of the products of the transesterification reaction, the lower glycerin phase was removed, and the upper ester fraction was washed with distilled water to remove the unreacted catalyst. The entire mixture was then passed several times through a seepage on which anhydrous sodium sulphate (Na₂SO₄) was placed in order to dry the final product.

The following graphs present and discuss the results of measurements: density, kinematic viscosity, flash point, and CFPP.

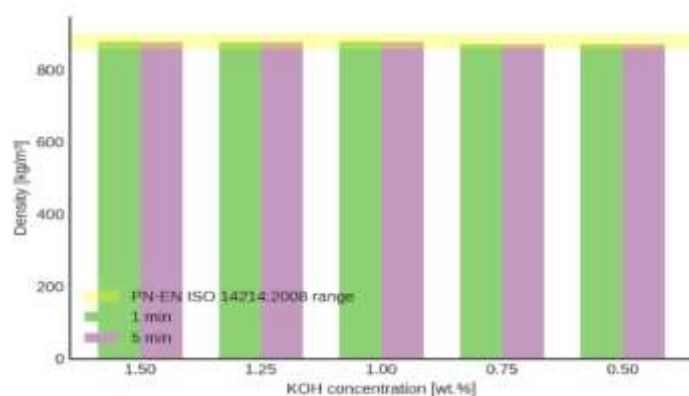


Fig. 2. Density of rapeseed oil ethyl esters for different reactor residence times and different concentrations of KOH

Figure 2 shows the values of the density of the obtained ethyl esters of rapeseed oil for the concentration of the KOH catalyst from 0.50% to 1.50%. To carry out transesterification reactions in the presence of ethanol in a ratio of 9:1 to rapeseed oil, at a concentration of 0.50% KOH, and a reaction duration of 5 minutes.

According to the standard, the minimum density value of vegetable oil esters is 860 kg/m³, and the maximum value is 900 kg/m³. For all samples received, the measurements of density at 15 °C are consistent with and are within the range of PN-EN ISO 14214:2008.

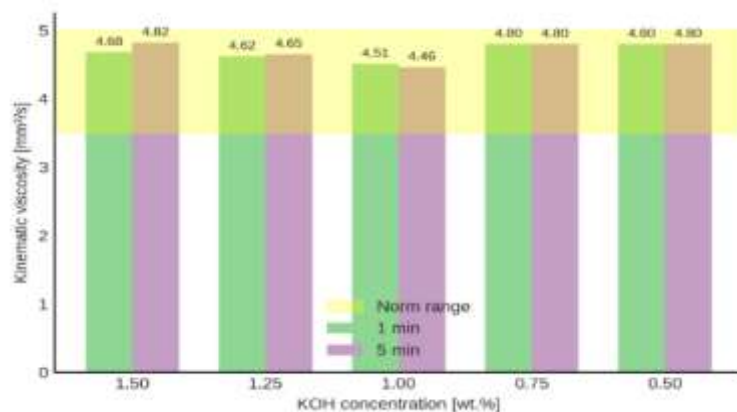


Fig. 3. Kinematic viscosity of transesterification products for different reactor residence times and different concentrations of KOH

Figure 3 shows the values of kinematic viscosity measurements of transesterification products for KOH concentration from 0.50% to 1.50%. The graph shows the boundary values of the kinematic viscosity at 40 °C in accordance with PN-EN ISO 14214:2008. According to the standard, the minimum density value of vegetable oil esters is 3.50 mm²/s, and the maximum is 5.00 mm²/s. For all samples obtained, the kinematic viscosity measurements at 40 °C are consistent with and within the range specified by the PN-EN ISO 14214:2008 standard. However, the viscosity values of individual samples for different KOH concentrations differ significantly. This is mainly due to the different catalyst concentrations relative to the rapeseed oil used in the transesterification reaction, and probably to the incomplete removal of moisture during drying of the transesterification product with anhydrous sodium sulphate (Na₂SO₄).

Viscosity values for all samples fell within the standard limits (3.50–5.00 mm²/s). Variations between samples were attributed to catalyst concentration and residual moisture after drying. Microwave heating ensured rapid and uniform reaction progress, preventing excessive polymerization or incomplete conversion.

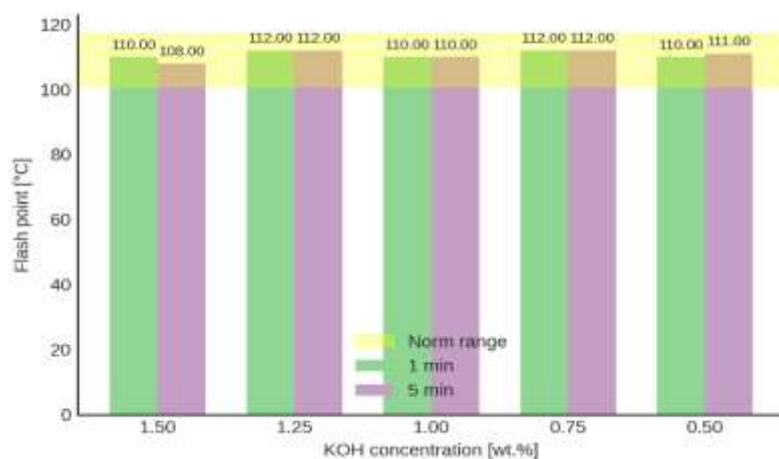


Fig. 4. Flash point for different reactor residence times and different KOH concentrations

The graph above shows the values of flash point measurements) for KOH concentration from 0.50% to 1.50%. The graph also shows the flash point boundary values in accordance with the PN-EN ISO 14214:2008 standard.

For all the samples received, the ignition temperature measurements are consistent with and within the scope of the PN-EN ISO 14214:2008 standard. However, as was the case with CFPP measurements, the flash point values are also significantly reduced, which is the result of the use of ethanol as one of the reaction raw materials, which is more difficult to remove due to the high boiling point than in the case of methanol.

The graph above shows the values of the cold filter blocking temperature (CFPP) measurements for KOH concentration from 0.50% to 1.50%. The chart also includes two guides indicating the minimum and maximum CFPP values in accordance with the PN-EN ISO 14214:2008 standard. According to the standard, the limit values of CFPP for temperate climates are presented, which are within the range of -20 °C to +5 °C. For all samples obtained, the CFPP measurements are consistent and fall within the range of the PN-EN ISO 14214:2008 standard.

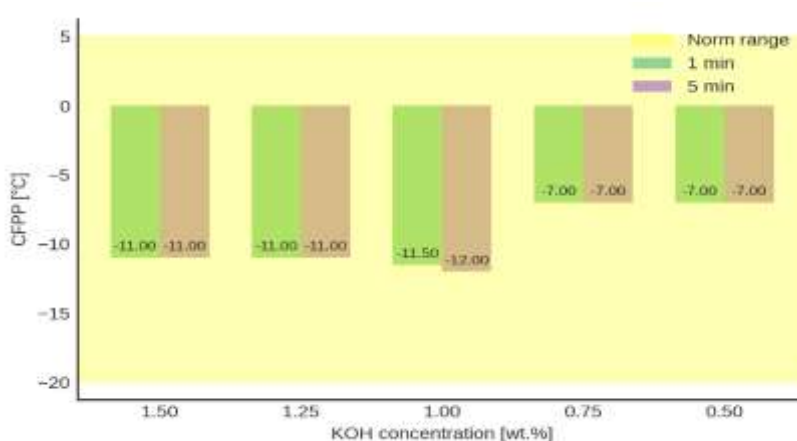


Fig. 5. Cold filter blocking temperature for different reactor residence times and different KOH concentrations

5. Conclusions

The research on the transesterification of rapeseed oil process to obtain biocomponents has shown that:

- ✓ ***Microwave irradiation significantly accelerates transesterification, reducing reaction time to 1–5 minutes.***
- ✓ ***Optimal catalyst concentration was 1.0 wt.% KOH, yielding up to 87% esters.***
- ✓ ***Both methyl and ethyl esters met PN EN 14214 requirements.***
- ✓ ***Ethyl esters showed slightly better low-temperature properties but required more careful purification.***
- ✓ ***Microwave-assisted transesterification is a promising method for industrial process intensification.***

References

1. Nomanbhay, S., & Ong, M. Y. (2017). A review of microwave-assisted biodiesel production. *Bioengineering*, 4(2), 57. <https://doi.org/10.3390/bioengineering4020057>
2. Leadbeater, N. E., & Stencel, L. M. (2006). Fast, easy preparation of biodiesel using microwave heating. *Energy & Fuels*, 20(5), 2281–2283. <https://doi.org/10.1021/ef060163u>
3. Azcan, N., Danisman, A. (2008). Microwave-assisted transesterification of rapeseed oil. *Fuel*, 87 (10) 1781-1788 [doi:10.1016/j.fuel.2007.12.004](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.12.004)
4. Nandini, G. C., & Asha Saraswathi, B. (2023). Review paper on microwave-aided transesterification for biodiesel production. *International Journal of Science, Engineering and Technology*, 11(6), 45–52.
5. Refaat, A. A. (2010). Different techniques for the production of biodiesel from waste vegetable oil. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 7(1), 183–213. <https://doi.org/10.1007/BF03326130>
6. Kusdiana, D., & Saka, S. (2001). Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel*, 80(5), 693–698. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00140-X](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00140-X)
7. Hingu, S. M., Gogate, P. R., & Rathod, V. K. (2010). Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using sonochemical reactors. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(5), 827–832. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.02.010>

Acknowledgements

The work was funded by a statutory activity subsidy (2026) from the Ministry of Science and Higher Education Republic of Poland, for the Faculty of Chemistry (Department of Advanced Materials Technologies) of Wrocław University of Science and Technology.

COMPARISON OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF METHYL AND ISOPROPYL ESTERS OF VEGETABLE OILS

Stepan Zubenko, Mykola Saienko

V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 1, Acad. Kukharia Str., Kyiv, 02094, Ukraine, S.O.Zubenko@ukr.net

Currently, fatty acid esters are very popular as diesel fuel component, called “biodiesel” (BD). The fatty acid methyl esters (FAME) are common alternative diesel fuel. According to DSTU EN 14214, only FAME can be used as BD component for fuel. Although, until recently there was DSTU 7178, which allowed also use fatty acid ethyl esters (FAEE). FAEE can be used in different countries according to ASTM D 6751 (USA), ANP Resolution 42 (Brazil), SANS 1935 (South Africa), and IS 15607 (India). Fatty acid alkyl esters of other alcohols are not currently considered as components of diesel fuel despite of a fairly significant amount of scientific research in this area [1]. Fatty acid isopropyl esters (FAiPE) are usually considered mainly as cosmetic ingredients. FAiPE obtaining are more complicated than FAME production, therefore they are less consumable. The price of these alcohols is also a decisive factor. The main crude materials for methanol synthesis are natural gas and coal. The methanol production in Ukraine is non-available, therefore this component is importable and its price strongly depend on world price of natural gas. Isopropyl alcohol (IPA) mainly considered as self-dependent component and it practically is not used in large-scale syntheses. The feedstock for IPA obtaining are propylene and acetone, which in turn produced from cumene. The latter needs propylene too [2]. That makes IPA production propylene-dependent. Propylene is manufactured from petroleum sources by secondary oil refining processes. But, recently, more and more attention has been paid to biological production processes both acetone (ABE synthesis) and IPA (IBE synthesis). The feedstock for IPA obtained biologically is sugars, which are traditional for acetone [3-5], mixture of CO and H₂ [6] or mixture CO₂ and H₂ [7], and CO₂ under UV irradiation [8].

FAME have a serious disadvantage, especially its low temperature characteristics. Theirs low-temperature properties are quite poor, making them practically unusable throughout the cold season. This problem can be solved by application of special adapted for BD additives [9, 10]. The line of these additives is very limited, and their production is based out of Ukraine. That makes Ukraine defenseless to the use of BD based on FAME, because of their direct conjugation with the utilization of imported additives.

This issue can be solved by replacing the alcohol component, namely, replacing methyl alcohol with IPA. FAiPE have significantly better low-temperature characteristics [11-14] and deserve attention as “winter” BD.

In this research the comparison of low-temperature properties of fatty acid esters of the line of vegetable oils as well as methanol and IPA was carried out. As oil sources wasted deep-fryer high oleic sunflower oil (WHOSO), unrefined high oleic sunflower oil (HOSO), unrefined rapeseed oil (RO), high erucic rapeseed oil (HERO), unrefined corn oil (CornO), unrefined mustard oil (MO), unrefined soybean oil (SbO), unrefined sunflower oil (SO), and unrefined camelina oil (CamO) was used. All products was distilled under vacuum and have Acid Value (AV) <0.25 mg KOH/g. Raw oils was characterized by Iodine Value (IV) of their FAiPE (Table 1).

Table 1. IV of FAiPE obtained from different vegetable oils

Oil	WHOSO	HOSO	RO	HERO	CornO	MO	SbO	SO	CamO
IV, g I ₂ / 100 g	75.1	75.7	101.9	102.6	102.7	103.6	108.7	114.0	125.4

Fig. 1 shows comparison of Cloud point, Freezing point and Melting point of methyl and isopropyl esters of vegetable oils.

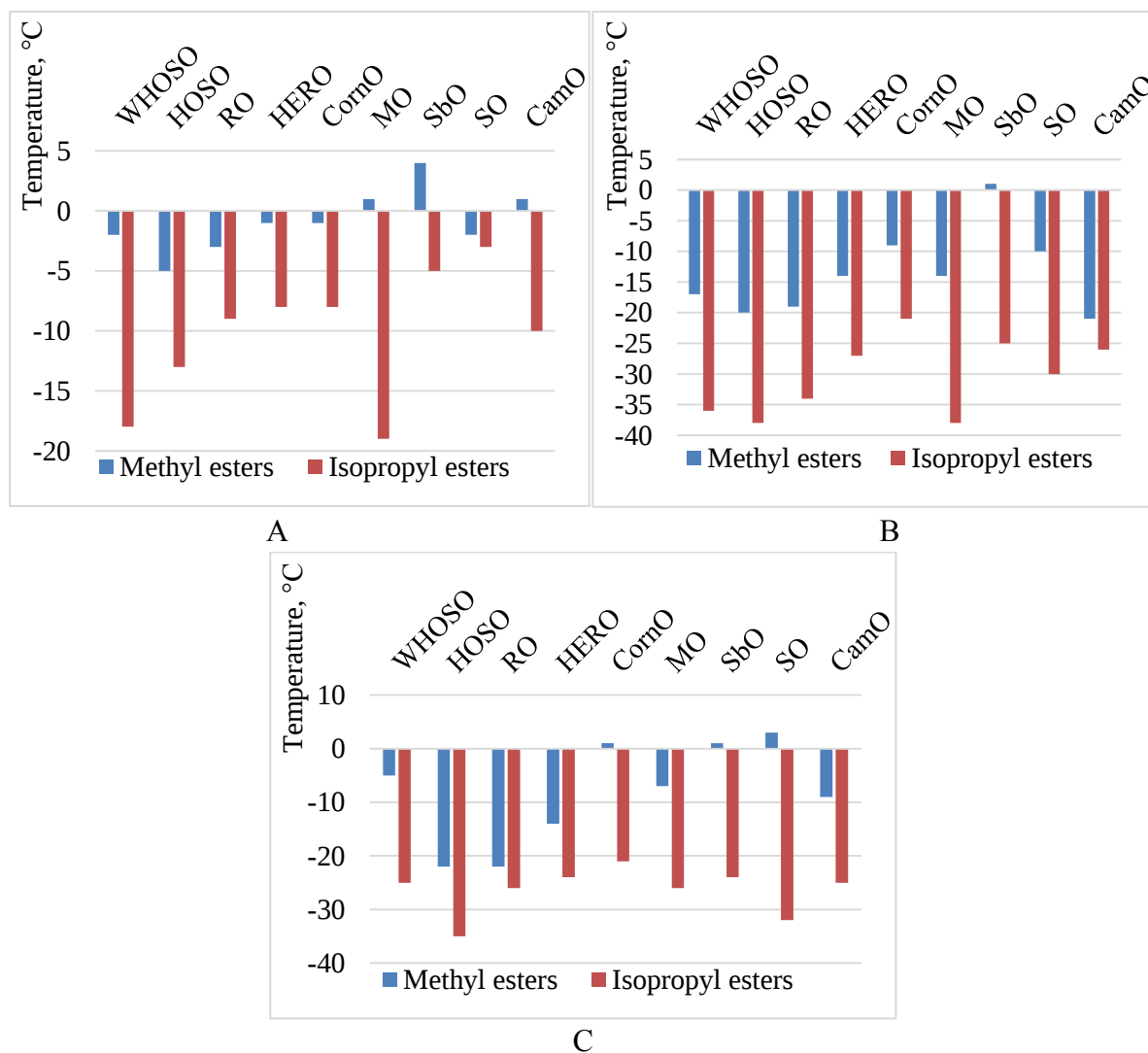


Fig. 1. Cloud point (A), Freezing point (B) and Melting point (C) for methyl and isopropyl esters

As can be seen from the Fig. 1, for all samples the temperatures of Cloud point, Freezing point and Melting point for isopropyl esters are lower than for methyl esters. These samples were lined according to their IV. Change of low-temperature properties is not correlated with IV (Table 1), i.e. to unsaturation level of average molecule of ester, but strongly depend on raw oil fatty acids composition (not shown in this research). The most influence on these indexes is caused directly by the amount of saturated fatty acids (above all, both palmitic and stearic acids), which can be measured only using a chromatographical method. The more branched construction of molecules explains the lower temperatures of cloud, freezing, and melting points measured for isopropyl esters. Because of that, a much more complicated packing of molecules into a crystal

occurs, leading to altered physical properties such as lower melting points compared to less branched esters.

Less dense packing of molecules in the liquid state can be observed by the density of products too (Fig. 2). The isopropyl esters, because of their worse package of molecules, have lower density and refractive index (pic. 3) than methyl esters of corresponding oil sources.

Viscosity, on the contrary, increases when methyl esters are replaced by isopropyl esters (Fig. 4). On the one hand, increasing the viscosity of the starting ester component will increase the load on the fuel pump. On the other hand, as a fuel we usually utilize mixture of BD (5-30%) and petrol fuel (70-95%). The use of these mixtures with FAME slightly affects the viscosity and droplet diameter when spraying mixed fuel [15].

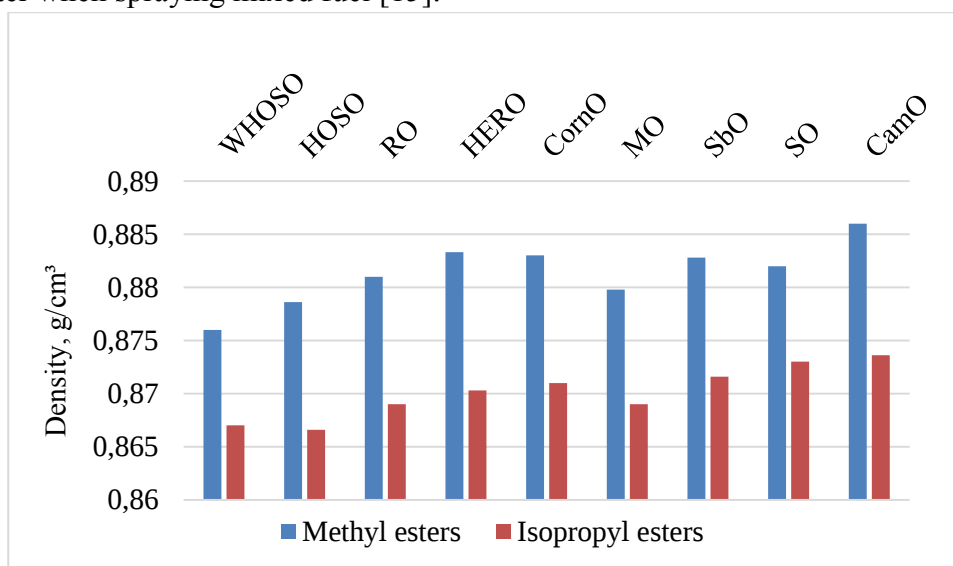


Fig. 2. Density of methyl and isopropyl esters

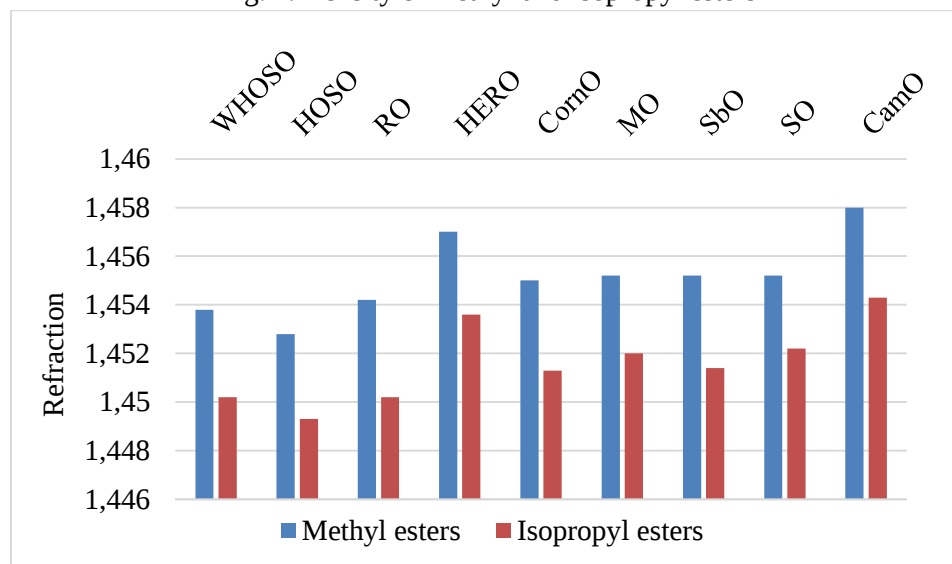


Fig. 3. Refractive index of methyl and isopropyl esters

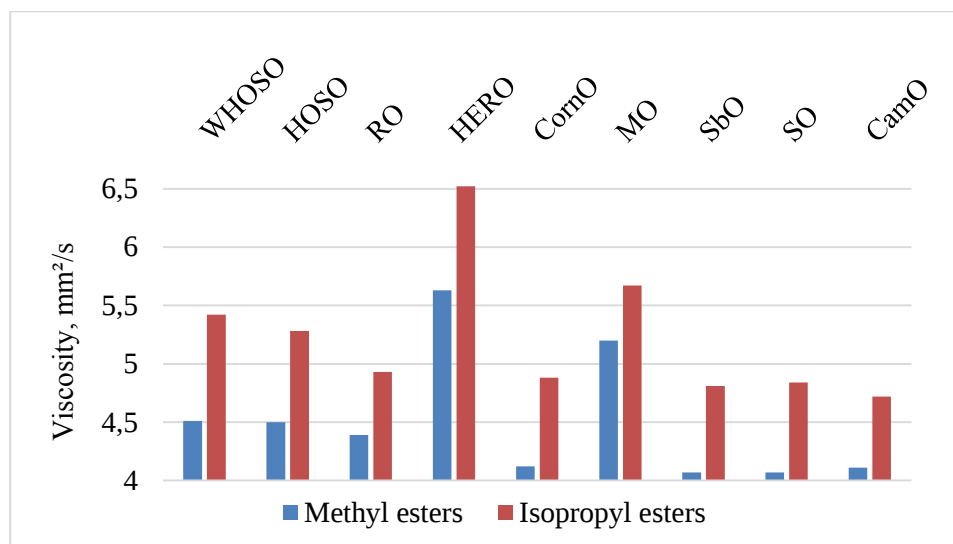


Fig. 4. Viscosity of methyl and isopropyl esters

The impact of isopropyl esters on the fuel system and engine working was not investigated and needs to be researched in the future. Principles of BD base characteristics, defined by the standard requirements, were determined exclusively for methyl esters and may not correlate with esters based on other alcohols.

The main attention in this research was focused on comparison of physicochemical properties of methyl and isopropyl esters of vegetable oils. It was shown that isopropyl esters have much better low-temperature properties than methyl esters of corresponding oils, but they have slightly high viscosity.

References

- [1] Knothe G., Krahl J., Gerpen J.V. (ed.): The Biodiesel Handbook. AOCS Press, Urbana, 2010.
- [2] Bajus M.: Petrochemistry: Petrochemical Processing, Hydrocarbon Technology, and Green Engineering. John Wiley & Sons, Hoboken, 2020.
- [3] Collas F., Kuit W., Clément B., Marchal R., López-Contreras A.M., Monot F.: AMB Express, 2012, 2, 45.
- [4] Hanai T., Atsumi S., Liao J.: Appl. Environ. Microbiol., 2007, 73, 7814.
- [5] Ko Y.J., Cha J., Jeong W.-Y., Lee M.-E., Cho B.-H., Nisha B., Jeong H.J., Park S.E., Han S.O.: Bioresour. Technol., 2022, 354, 127171.
- [6] Kato J., Matsuo T., Takemura K., Kato S., Fujii T., Wada K., Nakamichi Y., Watanabe M., Aoi Y., Morita T., Murakami K., Nakashimada Y.: Biotechnol. Biofuels Bioprod., 2024, 17, 13.
- [7] Arslan K., Schoch T., Höfele F., Herrschaft S., Oberlies C., Bengelsdorf F., Veiga M.C., Dürre P., Kennes Ch.: Biotechnol. J., 2022, 17, 2100515.
- [8] Hirokawa Y., Suzuki I., Hanai T.: J. Biosci. Bioeng., 2015, 119, 585.
- [9] Leng I., Li W., Li H., Jiang Sh., Zhou W.: Energy Fuels, 2020, 34, 10364.
- [10] Dunn R.O., Wyatt V.T., Wagner K., Ngo H., Hums M.E.: J. Am. Oil Chem. Soc., 2019, 96, 805.
- [11] Lee I., Johnson L.A., Hammond E.G.: J. Am. Oil Chem. Soc., 1995, 72, 1155.
- [12] Ni Z., Zhai Y., Li F., Wang H., Yang K., Wang B., Chen Y.: Renew. Energy, 2020, 147, 719.
- [13] Wang P.S., Tat M.E., Gerpen J.V.: J. Am. Oil Chem. Soc., 2005, 82, 845.
- [14] Knothe G.: Fuel Process. Technol., 2005, 86, 1059.
- [15] Das M., Sarkar M., Datta A., Santra A.K.: Fuel, 2018, 220, 769.

CONVERSION OF FRUIT WASTE AS FUEL IN SOLID OXIDE FUEL CELLS

Anita Zych¹, Myroslava Donchenko², Bartosz Adamczyk¹, Magdalena Dudek¹

¹AGH University of Krakow; 30-059, Kraków, Poland, Adama Mickiewicza ave. 30,
badamczyk@agh.edu.pl

²Lviv Polytechnic National University of Ukraine; 79013, Lviv, Ukraine, Bandery str.
12, myroslava.i.donchenko@lpnu.ua

¹AGH University of Krakow; 30-059, Kraków, Poland, Adama Mickiewicza ave. 30,
potoczek@agh.edu.pl

¹AGH University of Krakow; 30-059, Kraków, Poland, Adama Mickiewicza ave. 30,
zycha@agh.edu.pl

Abstract

The growing demand for energy and the need to reduce greenhouse gas emissions are increasingly shifting attention towards alternative, renewable fuel sources. One option that has gained importance in recent years is the use of waste from the food industry and agriculture. Such materials constitute an easily accessible, inexpensive, widely available and potentially valuable energy resource. The conversion of organic waste into fuels for high-temperature fuel cells, including solid oxide fuel cells (SOFCs), is one of the most promising directions for the development of distributed energy systems and the circular economy [1].

Waste materials such as fruit pomace, cereal products and simple sugars can be converted into gaseous fuels or solid carbonaceous materials. Their chemical composition – including lignocellulosic biomass and carbohydrate-rich compounds such as glucose – contains significant amounts of carbon and oxygen, making them good precursors in processes such as pyrolysis, carbonisation and gasification [2].

SOFC-type fuel cells are characterised by high efficiency in converting chemical energy into electrical energy and the ability to utilise a variety of fuels, including synthesis gas (syngas). Proper preparation of the fuel, through processes such as carbonisation and gasification, remains a key challenge. These processes influence fuel structure, phase composition and reactivity. The carbonisation process in particular leads to the removal of volatile components and the formation of biochar with a well-developed porous structure [3,4]. These properties are crucial for subsequent conversion stages, including gasification, where the reactivity and structure of the material affect the composition and yield of the resulting syngas, which is mainly composed of H₂, CO and CH₄ [5].

The aim of this study was to investigate the potential use of food-derived biochars from waste materials as a solid fuel for SOFCs. Particular attention was paid to the role of gaseous products (CO, CO₂) in fuel oxidation processes, the influence of mineral components of biomass on the reactivity of the obtained materials and the determination of the maximum power densities achievable from the cells.

Three food-derived biomass materials were used as feedstocks: orange pomace, buckwheat groats and glucose. This diversity enabled an assessment of the influence of biomass type on the course of carbonisation and gasification processes, as well as on the properties of the resulting

fuel gas. The main objective was to evaluate the potential of these materials for use in SOFCs and to identify the factors that determine their energy efficiency.

The biomass was subjected to carbonisation to obtain solid carbon products with developed porous structures. Biochars were produced using thermal conversion at temperatures of 250–850°C for 1 hour in an inert gas atmosphere (N₂). The phase composition and the degree of crystallinity of the obtained samples were analysed using X-ray diffraction.

Subsequently, scanning electron microscopy (SEM) was used to determine the morphology of the grains of both the raw materials and the produced chars. The resulting biochars from orange pomace (WP-850) and buckwheat groats (KG-850) were characterised by a well-developed surface with a significant number of pores. In contrast, the glucose biochar (Glu-850) exhibited irregular, sharp-edged grains and a low degree of surface development, with low porosity observed on the particle surfaces.

The next stage involved gasification of the prepared biomass samples to evaluate their suitability as a source of gas for SOFCs. Biochars produced at 850°C were subjected to gasification. Samples were collected over the temperature range 700–850°C, encompassing the typical operating temperatures for direct carbon (DC)-SOFCs. Based on the obtained results, the CO/CO₂ ratio was calculated. The lowest CO/CO₂ ratio, equal to 6.5, was observed for the glucose biochar samples. The highest value, 28.1, was obtained for buckwheat groats at 850°C.

For the solid oxide fuel cells supplied by glucose biochar, the voltage U- current I characteristics were measured and used to calculate the maximum output power (P) of a single solid oxide fuel cells in the temperature range of 700–850°C. Analysis of the I-P curves showed that the DC-SOFC cell fuelled with glucose biochar achieved a maximum power density (P_{max}) close to 75 mW cm⁻² at 850°C.

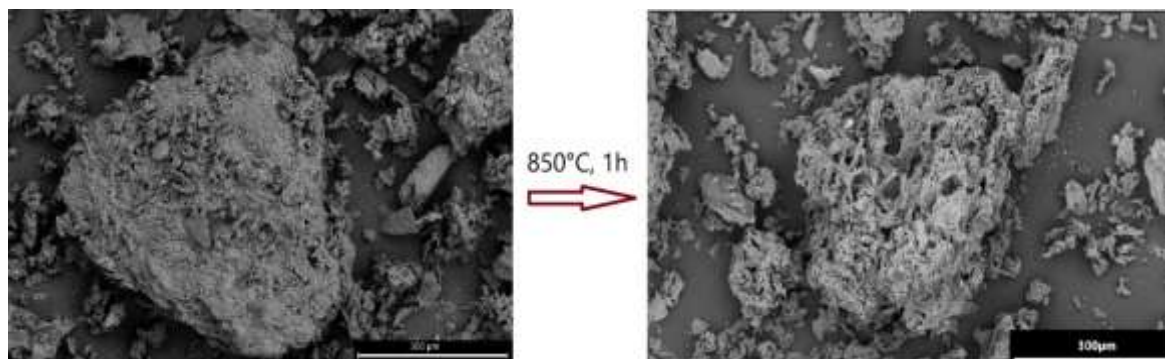


Fig. 1. SEM image of orange pomace biomass and biochar obtained at 850°C.

References:

- [1] Alaedini A.H., Tourani H.K., Said M., (2023) A review of waste-to-hydrogen conversion technologies for solid oxide fuel cell (SOFC) applications: Aspect of gasification process and catalyst development, 329, 117077.
- [2] Bridgwater A.V., (2012) Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, Biomass and Bioenergy, 38, 68–94.
- [3] Ioannidou O., Zabaniotou A., (2007) Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11(9), 1966–2005.
- [4] Li Y., Pang Y., Tu H., Torrigino F., Biollaz S.M.A., Li Z., Huang Y., Yin X., Grimm F., Karl J., (2021) Impact of syngas from biomass gasification on solid oxide fuel cells: A review study for the energy transition, 250, 114894.
- [5] Xu D., Gu X., Dai Y., (2023) Biomass-to-fuel conversion through gasification, Frontiers in Energy Research, 10, 1029477.

ЕПОКСИДУВАННЯ ВІДПРАЦЬОВАНОЇ РОСЛИННОЇ ОЛІЇ ДЛЯ МОДИФІКУВАННЯ ДОРОЖНІХ БІТУМІВ

Володимир Гринчук, Володимир Старчевський, Володимир Реутський, Юрій Гринчук

Національний університет «Львівська політехніка», вул. Степана Бандери 12, Львів, 79013, Україна; e-mail: yurii.m.hrynchuk@lpnu.ua

Зростання обсягів відпрацьованих рослинних олій (ВО) у харчовій та переробній промисловості актуалізує необхідність розроблення ефективних шляхів їх повторного залучення до технологічних циклів. Хімічна модифікація ВО методом епоксидування є перспективним підходом для отримання біовідновлюваних функціональних добавок до нафтових бітумів, що відповідає принципам циркулярної економіки [1]. Введення реакційноздатних епоксидних груп у структуру тригліцеридів дозволяє забезпечити хімічну взаємодію модифікатора з компонентами бітуму, потенційно покращуючи адгезійні та реологічні властивості асфальтобетонних покриттів [2].

Метою роботи є синтез епоксидованої відпрацьованої рослинної олії (ЕВРО) та встановлення її фізико-хімічних характеристик методами ІЧ-спектроскопії, DSC та титриметричного аналізу як основи для подальшого модифікування дорожніх бітумів.

Об'єктом дослідження слугувала відпрацьована рослинна олія (ВО) з вмістом вільних жирних кислот (КЧ (кислотне число) = 7,20 мг КОН/100 г), низьким ступенем ненасиченості (ЙЧ (йодне число) = 91,00 г I₂/100 г) та незначним початковим ЕЧ (епоксидним числом) = 0,06 %.

Епоксидування проводили методом *in situ* за участі системи CH₃COOH/H₂O₂ при температурі 55-65 °С протягом 150 хвилин без зовнішнього каталізатора [3]. Перебіг реакції контролювали титриметричними методами: визначенням ЕЧ, ЙЧ та КЧ. Структурні зміни підтверджували методом ІЧ-спектроскопії, термічні характеристики вивчали за допомогою диференційної скануючої калориметрії (DSC).

Таблиця 2. Фізико-хімічні показники ВО та ЕВРО

Зразок	ЕЧ, %	КЧ, мгКОН/100г	ЙЧ, г I ₂ /100 г
ВО (відпрацьована олія)	0,06	7,20	91,00
ЕВРО (епоксидована відпрацьована рослинна олія)	4,55	7,00	0,90

Результати та обговорення. Епоксидування ВО (табл. 2) призвело до суттєвого зростання ЕЧ — з 0,06 до 4,55 %. Паралельно ЙЧ знизилося з 91,00 до 0,90 г I₂/100 г, що відповідає досить високому ступеню конверсії подвійних С=С зв'язків. Значення КЧ залишилося практично незмінним (7,00 мг КОН/100 г). Рівень ЕЧ (4,55 %) є достатнім для застосування ЕВРО як реакційноздатного модифікатора бітуму.

ІЧ-спектроскопічний аналіз підтвердив успішність епоксидування. В спектрі ЕВРО (рис. 1) зафіксовано зникнення смуги поглинання С=С (~3010 см⁻¹), характерної для ненасичених жирних кислот, та появу нових характеристичних смуг у діапазонах 820–840 і 1240–1260 см⁻¹, що відповідають деформаційним і валентним коливанням оксиранового кільця [3].

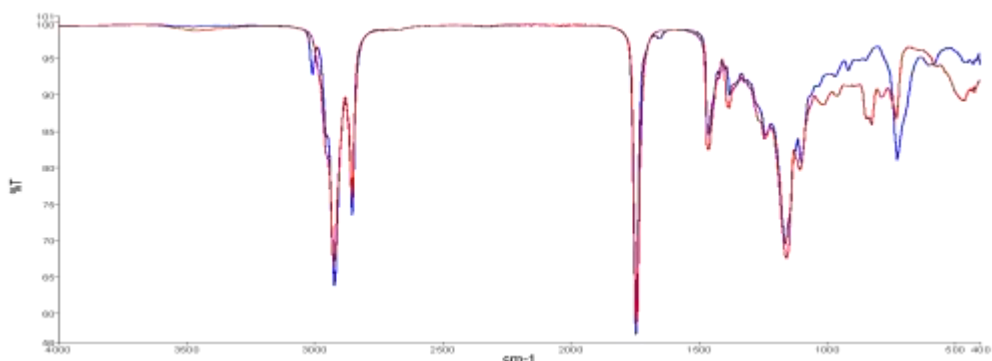


Рис. 1. ІЧ-спектри ВО та ЕВРО

Для вивчення термічної стабільності проводили DSC-аналіз ЕВРО (рис. 2), було виявлено ендотермічний пік при $\sim 130^\circ\text{C}$ та мінімум теплового потоку при $\sim 215\text{--}220^\circ\text{C}$, що свідчить про зміну термічних характеристик тригліцеридів внаслідок епоксидування. Зростання сигналу після 250°C пов'язане з початком термодеструкції продукту [4].

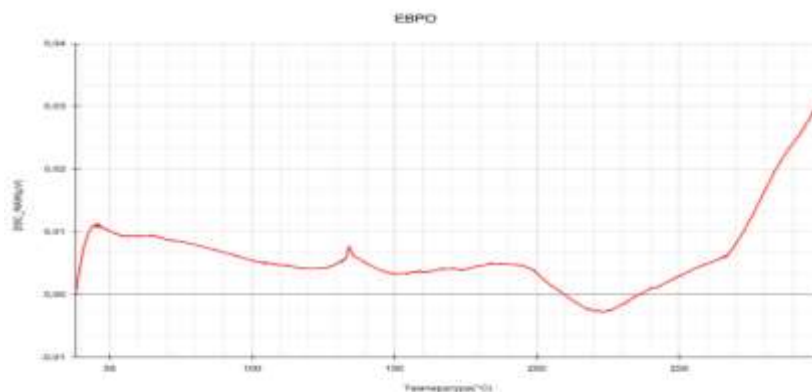


Рис. 2. DSC-крива ЕВРО

Висновки. Підтверджено структурні зміни методами ІЧ-спектроскопії та DSC. Встановлено, що відпрацьована рослинна олія є придатною сировиною для синтезу ЕВРО методом перекислотного окиснення з досягненням ЕЧ 4,55 % та високого ступеня конверсії подвійних зв'язків. Отримані результати свідчать про перспективність ЕВРО як біовідновлюваної реакційноздатної добавки для модифікування дорожніх бітумів та асфальтобетонних сумішей. Висока реакційна здатність епоксидних груп ЕВРО забезпечує можливість взаємодії з полярними компонентами бітуму.

Подальші дослідження передбачають оцінку реологічних та адгезійних властивостей бітумів, модифікованих ЕВРО.

Література

- [1] Luo Y., Zhang K.: Materials, 2023, 16, 1341. <https://doi.org/10.3390/ma16041341>
- [2] Starchevskyy V., Hrynchuk Y., Matcipura P., Reutsky V.: Chem. Chem. Technol., 2021, 15, 142. <https://doi.org/10.23939/chcht15.01.142>
- [3] Cogliano T., Turco R., Di Serio M., Salmi T., Tesser R., Russo V.: Ind. Eng. Chem. Res., 2024, 63, 11231. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c04211>
- [4] Aguilera-Torres C., Aguilera-Torres D., Faúndez M.: Materials, 2022, 15, 3250. <https://doi.org/10.3390/ma15093250>
- [5] Azmi I.S., Raofuddin D.N.A., Sharif M.M.M., Jalil M.J.: IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 2023.

НЕКАТАЛІТИЧНА ВЗАЄМОДІЯ МІЖ МОНОЕТАНОЛАМІНОМ ТА ОЦТОВОЮ КИСЛОТОЮ

Назар Захарко, Степан Мельник

Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12

nazar.o.zakharko@lpnu.ua

Етаноламіни, їхні солі, та продукти взаємодії етанолімінів і ациловмісних реагентів використовують як сировину для одержання поверхнево-активних речовин (присадок для підвищення видобутку важкої нафти, естеркватів, змішуваних із водою рідин для обробки металів), косметичних виробів, ліків, інгібіторів корозії, поліестерамідів тощо [1-5].

Досліджено некаталітичну взаємодію між моноетаноламіном та оцтовою кислотою. Встановлено вплив розчинника, температури і співвідношення реагентів на конверсію оцтової кислоти, амінних груп реагентів і селективність утворення амідів та естерів.

Як реагенти використовували етаноламін (МЕА, 93,8 мас.%, решта – вода) та оцтову кислоту (ОК, льодяна, х.ч.). о-Ксилен, толуен і н-гептан (усі х.ч.) застосовували одночасно як розчинник і азеотропоутворювач. Закономірності взаємодії між моноетаноламіном і оцтовою кислотою досліджено в нестационарних умовах з використанням пастки Діна-Старка (водовідділювача). У колбу послідовно завантажували моноетаноламін, розчинник та оцтову кислоту. Вода, утворена внаслідок амідування чи етерифікації, вилучалася з реакційної суміші у вигляді азеотропу з розчинником і збиралася в пастці Діна-Старка. Реагенти, розчинник і каталізатор завантажували за масою, а по завершенні процесу зважували продукти реакції в колбі та визначали масу водного і органічного шару з пастки Діна-Старка.

У реакційній суміші та водному й органічному шарах з пастки Діна-Старка визначали амінне і кислотне число титруванням розчином гідроксиду натрію або хлоридної кислоти в присутності бромтимолового синього як індикатора і з використанням кондуктометричного аналізу. За аміним і кислотним числами та масами реакційної суміші, водного й органічного шару з пастки Діна-Старка розраховували кількість речовини етаноламіну й оцтової кислоти (моль) після їх взаємодії. Селективність утворення амідів та естерів розраховували з врахуванням початкової кількості оцтової кислоти й етаноламіну.

Показано, що при змішуванні моно етаноламіну і оцтової кислоти між реагентами відбувається реакція нейтралізації з утворенням 2-гідроксіетанамоніацетату, який за високої температури розпадається з утворенням N-(2-гідроксіетил)ацетаміду та 2-аміноетилацетату. За надлишку кислоти в реакційному середовищі також накопичується 2-(ацетиламіно)етилацетат.

Встановлено, що використання розчинника сприяє утворенню його азеотропу з водою, полегшує її вилучення з реакційної суміші, зміщує рівновагу реакції в бік утворення продуктів реакції і знижує температуру реакції. Водночас, зниження температури зумовлює зменшення швидкості хімічних перетворень. Зокрема за відсутності розчинника середня температура реакції досягає 202 °С, тоді як у присутності 19.9–22.8 мас. % н-гептану, толуену чи о-кислену вона становить 122, 166 або 181 °С, відповідно. Зрозуміло, що за відсутності розчинника час для досягнення високої конверсії оцтової кислоти є меншим. За 360 хв реакції за вказаної середньої температури в присутності гептану, толуену чи о-кислену конверсія кислоти становить 44, 87 або 82 %, а конверсія амінних груп досягає 42, 90 чи 93 %, відповідно. Найвища селективність утворення амідів 89,1 % спостерігається в

присутності о-ксилену, а найнижча 76,5 % – в присутності н-гептану. За відсутності сольвенту і в присутності толуену за 360 хв реакції селективність утворення амідів становить 84,2-84,5 %. Одержані результати вказують на переважаючу кількість у продуктах реакції N-(2-гідроксіетил)ацетаміду і наявність у них 2-(ацетиламіно)етилацетату і 2-аміноетилацетату. Мольний надлишок 14–19 % відносно аміної групи моноетаноламіну зумовлює наявність оцтової кислоти у продуктах реакції, органічному і водному шарі в пастці Діна-Старка. Низьке аміне число (7,8–21 мг КОН/г) вказує, що 2-гідроксіетанамоніацетат міститься в продуктах реакції за високої конверсії реагентів в незначній кількості.

Зміна кількості розчинника впливає на температуру реакції. За значної його кількості конверсія реагентів зменшується внаслідок нижчої температури. Відповідно, для досягнення задовільного ступеня перетворення оцтової кислоти, зокрема, вміст толуену не повинен перевищувати 20–23 мас. %. Чіткої кореляції між селективностями утворення амідів і естерів за різної температури не виявлено. Загалом селективність утворення амідів є не нижчою за 80,7 %.

Наявність у реакційній суміші чи водному шарі в пастці Діна-Старка вільної оцтової кислоти чи моноетаноламіну залежить від співвідношення реагентів. Мольний надлишок спричинює наявність кожного з них у продуктах реакції, а решту їх залишається у вигляді 2-гідроксіетанамоніацетату. Зміна мольного співвідношення реагентів визначає склад продуктів взаємодії між етаноламіном і оцтовою кислотою. Зокрема за однаковий проміжок часу стехіометричний надлишок моноетаноламіну (ОК : МЕА – 0,64 : 1) зумовлює нижчу конверсію реагентів проте високу (до 99,8 %) селективність утворення амідів, а збільшення кількості оцтової кислоти понад стехіометричну (ОК : МЕА – 1,85 : 1) веде до збільшення селективності утворення естерів (до 39,0 %). Аміне число продуктів реакції зменшується зі збільшенням конверсії реагентів.

Проведені дослідження дають змогу констатувати, що температура реакції між моноетаноламіном та оцтовою кислотою пов'язана з температурою кипіння розчинника. На селективність утворення амідів і естерів наявність розчинника впливає незначно, тому його роль зводиться насамперед до вилучення води з реакційної суміші та змащення рівноваги в бік утворення продуктів. За еквімолярного співвідношення моноетаноламіну й оцтової кислоти N-(2-гідроксіетил)ацетамід є основним продуктом реакції, а висока селективність утворення амідів досягається за стехіометричного надлишку моноетаноламіну.

Література

- [1] Mondal, M. G.; Pratap, A. P. Synthesis and Performance Properties of Cationic Fabric Softeners Derived from Free Fatty Acid of Tallow Fat. *J. Oleo Sci.* 2016, 65(8), 663.
- [2] Hansen, H.S.; Diep, T.A. N-acylethanolamines, anandamide and food intake. *Biochem. Pharmacol.* 2009, 78, 553.
- [3] Mäki-Arvela P.; Tkacheva, A.; Dosmagambetova, I.; Chapelliere, Y.; Hachemi, I.; Kumar, N.; Aho, A.; Murzin, D.Yu. Thermal and Catalytic Amidation of Stearic Acid with Ethanolamine for Production of Pharmaceuticals and Surfactants. *Topics in Catalysis.* 2016, 59(13-14), 1151.
- [4] Topilnytskyy, P.; Romanchuk, V.; Yarmola, T. Production of corrosion inhibitors for oil refining equipment using natural components. *Chem. Chem. Technol.*, 2018, 2(3), 400
- [5] Melnyk, S.; Danyliuk, R.; Melnyk, Yu.; Reutsky V. The reaction of oleic acid with a mixture of ethanolamines. *Chem. Chem. Technol.* 2018, 12(1), 13
- [6] Plastina, P.; Meijerinka, J.; Vinckenb, J.-P.; Gruppen, H.; Witkampa, R.; Gabriele, B. Selective Synthesis of Unsaturated N-Acylethanolamines by Lipase-Catalyzed N-Acylation of Ethanolamine with Unsaturated Fatty Acids. *Let. Org. Chem.*, 2009, 6, 444.

ВИКОРИСТАННЯ ХІТОЗАН-ГЛЮКАНОВОГО КОМПЛЕКСУ ЯК ОСНОВИ КАТАЛІТИЧНИХ СИСТЕМ ДЛЯ ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ

Ю. Я. Ластов'як, В.В. Реутський

*Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра Технології органічних продуктів
y.lastovyak@gmail.com*

Окиснення циклогексану є одним із базових процесів органічного синтезу, оскільки саме воно забезпечує одержання циклогексанолу і циклогексанону - компонентів КА-олії, що далі використовується для синтезу капролактаму та адипінової кислоти. Головна технологічна складність цього процесу полягає у поєднанні двох вимог: необхідно активувати відносно інертний С–Н зв'язок циклогексану, але водночас уникнути глибокого окиснення цільових продуктів. Саме тому промисловий рідиннофазний процес традиційно ведуть за низької разової конверсії циклогексану, зазвичай нижче 4–5 %, щоб зберегти високу селективність за КА-олією [1].

Окиснення циклогексану у рідкій фазі є складною багатостадійною вільнорадикальною ланцюговою реакцією, у якій ключову роль відіграє утворення циклогексилпероксидних радикалів і циклогексилгідропероксиду як головного первинного проміжного продукту [1, 2]. На ранніх стадіях процесу відбувається відрив атома гідрогену від циклогексану з утворенням циклогексильного радикала, який взаємодіє з молекулярним киснем із формуванням циклогексилпероксильного радикала. Подальший розвиток ланцюга приводить до накопичення циклогексилгідропероксиду, а вже його розклад є визначальним для селективності процесу [2].

За даними досліджень механізму реакції, циклогексанон може утворюватися як безпосередньо з пероксильних радикалів, так і внаслідок перетворень циклогексилгідропероксиду та вторинного окиснення циклогексанолу [2]. Отже, каталізатор для цього процесу повинен не просто прискорювати активацію кисню, а передусім керувати шляхами розкладу гідропероксиду в напрямі утворення спирту і кетону, а не продуктів деструкції кільця. У цьому аспекті носії і мікрооточення активного центру стають не менш важливими, ніж природа самого металу.

Саме тому дедалі більшу увагу привертають біополімерні носії, здатні поєднати координаційні властивості, доступність функціональних груп, гнучкість структури та можливість повторного використання. До таких носіїв належать хітозан та його похідні. Для гетерогенного каталізу хітозан є привабливим завдяки наявності аміногруп, здатних координувати перехідні метали, та можливості формувати плівки, гелі, мембрани, волокна й композити [3]. Ще перспективнішим може бути хітозан-глюкановий комплекс грибного походження, у якому хітозановий компонент поєднаний із β-глюканом у єдиній полісахаридній матриці.

Перші переконливі результати для хітозановмісних каталітичних систем були отримані на хітозан-імобілізованому залізо(III)-тетрафенілпорфірині. Показано, що такий каталізатор здатний здійснювати аеробне окиснення циклогексану без використання розчинника і без відновника [3]. Цей результат є принципово важливим, оскільки аеробний

режим без розчинника дає змогу оцінити реальний вплив каталізатора на напрям радикального процесу, а не лише його здатність генерувати активні кисневі форми.

Подальший розвиток цієї ідеї привів до створення хітозан-шиффових основ Co(II) і Pd(II) , які виявили ще вищу активність у аеробному окисненні циклогексану без розчинника [4]. Для таких систем було продемонстровано, що кобальтові й паладійові центри можуть по-різному впливати на перетворення циклогексилгідропероксиду: кобальт ефективно сприяє його спрямованому розкладу до КА-олії, тоді як паладій змінює електронне оточення активного вузла і може впливати на співвідношення між циклогексанолом і циклогексаном. Отже, хітозанова матриця в цих роботах виступає не просто як пасивний носій, а як структурний елемент, що стабілізує каталізатор і формує селективність процесу.

Особливо показовим є використання μ -оксо-димер заліза тетрафенілпорфірину ($(\text{TPPFeIII})_2\text{O}/\text{CTS}$) на хітозані. Для каталізатора $(\text{TPPFeIII})_2\text{O}/\text{CTS}$ показано, що за оптимальних умов 398 K і 0.6 MPa у реакції аеробного окиснення циклогексану досягається близько 90 % селективності за сумою циклогексанолу і циклогексанону при 13.0 % виходу та TON (**Turnover Number**, або *число оборотів*) $1,03 \times 10^5$ [5]. Важливо, що каталізатор можна було ефективно використовувати повторно до шести циклів. Це означає, що хітозанова матриця одночасно виконує кілька функцій: фіксує металопорфіриновий центр, зменшує його дезактивацію та покращує контроль над пероксидними проміжними стадіями процесу.

Роль хітозану як активного структурного промотора ще чіткіше показана в роботі [6], де описано біоміметичний підхід до окиснення циклогексану із застосуванням **залізопорфіринату [залізо-тетракис-(4-сульфонатофеніл)-порфірин; Fe(III) (TPPS)] на порошкоподібному хітозані (pd-CTS)**. У цій статті хітозан розглядається не як інертна полімерна підкладка, а як середовище, здатне покращувати перебіг біоміметичної оксидації алкану. Такий підхід особливо цінний для переходу до хітозан-глюканового комплексу, оскільки ХГК має ще складнішу полісахаридну архітектуру і потенційно може сильніше впливати на мікрооточення активного центру, дифузію кисню і стабілізацію пероксидних проміжних частинок.

Якщо порівняти ці хітозанові системи з сучасними неорганічними каталізаторами для окиснення циклогексану, стає видно, що центральною проблемою для всіх підходів лишається контроль над селективністю до КА-олії. Наприклад, для функціонального оксидного каталізатора CeMn0.5Co0.5O_x у 2023 році показано 93.0 % селективності до КА-олії при 4.6 % конверсії циклогексану, а високу ефективність автори пов'язують із синергією Mn- і Co-центрів різної валентності, які спрямовано розкладають проміжний циклогексилгідропероксид до КА-олії [7]. Це важливий орієнтир для систем на основі ХГК: будь-який новий носій повинен не просто підвищувати конверсію, а забезпечувати саме контрольований розклад гідропероксиду.

Для хітозан-вмісних композитів цей напрям уже фактично почався. У 2025 році для каталізаторів Fe-CS/SBA-15 , Cr-CS/SBA-15 і Cu-CS/SBA-15 у рідиннофазному окисненні циклогексану перексидом водню за м'яких умов показано, що модифікація SBA-15 хітозаном покращує іммобілізацію металів, а найкращі результати дають Cr- і Fe-вмісні системи: конверсія циклогексану становила 21.6 % для Cr-CS/SBA-15 і 18.5 % для Fe-CS/SBA-15 , тоді як для Cu-CS/SBA-15 — 9.3 % [8]. Хоча в цій роботі використано H_2O_2 , а не молекулярний кисень, вона принципово важлива для теми хітозан-глюканового

комплексу, оскільки демонструє, що хітозанова складова реально покращує фіксацію металу на пористому носії і може бути платформою для створення складніших каталітичних матеріалів.

Хітозан-глюкановий комплекс є перспективним саме з погляду процесу окиснення, а не лише як загальний біополімерний матеріал. Його перевага полягає в поєднанні координаційно активних аміногруп хітозану з додатковою структурною роллю глюканової фази. Для селективного окиснення циклогексану це означає можливість впливати відразу на три критичні стадії: активацію кисню, накопичення і розклад циклогексилгідропероксиду, а також пригнічення глибокої деструкції циклогексанолу і циклогексанону. Крім того, глюканова складова може змінювати гідратацію, мікропористість і дифузію реагентів усередині матриці, а отже — і розподіл локальних концентрацій субстрату, кисню та проміжних продуктів біля металевого центру.

З огляду на наявні літературні дані найбільш логічним напрямом подальших досліджень є створення Fe-, Co-, Pd-, Mn- або Cr-вмісних каталізаторів на основі ХГК та їх випробування насамперед у аеробному режимі без розчинника. При цьому принципово важливо окремо відстежувати циклогексилгідропероксид, циклогексанол, циклогексанон і продукти переокиснення. Саме такий підхід дозволить оцінити не лише активність, а й реальний технологічний потенціал хітозан-глюканового комплексу як носія для селективного окиснення циклогексану.

Анотація. У тезах розглянуто особливості процесу рідиннофазного окиснення циклогексану та обґрунтовано перспективність використання хітозан-глюканового комплексу як носія для гетерогенних каталітичних систем. Показано, що ключовими стадіями процесу є активація молекулярного кисню, утворення циклогексилгідропероксиду та його селективний розклад до циклогексанолу і циклогексанону. Узагальнено літературні дані щодо хітозан-вмісних каталізаторів на основі металопорфіринів і комплексів перехідних металів, які забезпечують ефективне аеробне окиснення циклогексану без розчинника або за м'яких умов. Відзначено, що поєднання координаційно активних аміногруп хітозану з полісахаридною глюкановою матрицею може сприяти стабілізації активних центрів, поліпшенню масопереносу та підвищенню селективності до КА-олії. Зроблено висновок про доцільність розроблення Fe-, Co-, Mn- та Cr-вмісних каталітичних систем на основі хітозан-глюканового комплексу для селективного окиснення циклогексану.

Ключові слова: хітозан-глюкановий комплекс, циклогексан, окиснення, КА-олія, гетерогенний каталіз, металопорфірини.

Література

- [1] Pohorecki R., Moniuk W. Kinetic model of cyclohexane oxidation. *Appl. Catal. A Gen.* 2001, 218, 55–66.
- [2] Perkel A. L. Liquid-phase oxidation of cyclohexane. Cyclohexyl hydroperoxide, cyclohexanol, and cyclohexanone: mechanisms of formation and transformation. *R Chemical Bulletin* 2019, 68, 471–482.
- [3] Guo C.-C., Huang G., Zhang X.-B., Guo D.-C. Catalysis of chitosan-supported iron tetraphenylporphyrin for aerobic oxidation of cyclohexane in absence of reductants and solvents. *Appl. Catal. A Gen.* 2003, 247, 261–267.
- [4] Tong J., Li Z., Xia C. Highly efficient catalysts of chitosan-Schiff base Co(II) and Pd(II) complexes for aerobic oxidation of cyclohexane in the absence of reductants and solvents. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005, 231, 197–203.
- [5] Huang G., Guo Y.-A., Zhou H., Zhang S., Liu S.-Y., Wang A., Wei J. Oxidation of cyclohexane with a new catalyst (TPPFeIII)2O supported on chitosan. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2007, 273, 144–148.
- [6] Huang G., Liu Y., Cai J. et al. Heterogeneous biomimetic catalysis using iron porphyrin for cyclohexane oxidation promoted by chitosan. *Applied Surface Science*. 2017. Vol. 402. P. 436–443.
- [7] Fu S. et al. One-step highly selective catalytic oxidation of cyclohexane to KA-oil over functional CeMn0.5Co0.5Ox composite oxide: synergistic effects between Mn and Co species with different valences and metal ion ratios. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2023.
- [8] Auyezkhanova A. S., Zharmagambetova A. K., Talgatov E. T. et al. Chitosan-Modified SBA-15 as a Support for Transition Metal Catalysts in Cyclohexane Oxidation and Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Catalysts* 2025, 15, 650.

МОЛЕКУЛЯРНО-МАСОВИЙ РОЗПОДІЛ С9 ВУГЛЕВОДНЕВИХ СМОЛ С9 ЗА ДВОСТАДІЙНОЇ ОЛІГОМЕРИЗАЦІЇ

Роман Субтельний, Володимир Сцїра, Ігор Баліцький, Дарія Кічура

Національний університет "Львівська політехніка" м.Львів 79013, вул. С. Бандери 12,

roman.o.subtelnyi@lpnu.ua

Піроліз нафтових фракцій супроводжується утворенням 30–35 % рідких побічних продуктів. З яких, зокрема, виділяють фракцію С9 (423–473 К) з високим вмістом реакційноздатних компонентів. Фракція С9 є перспективною сировиною для синтезу олігомерів (вуглеводневих смол), відомих під назвою нафтополімерні смоли, що використовуються у покриттях, бітумних композиціях, гумових сумішах та целюлозно-паперовій промисловості.

Олігомеризацію вуглеводневих сумішей проводять за іонним або радикальним механізмом. Промисловий інтерес становить ініційована радикальна олігомеризація, що характеризується нижчими температурами та простішим апаратним оформленням порівняно з каталітичними процесами. Проте для фракції С9 у розчині процес все ще потребує 453–473 К, значної тривалості та енергоємного виділення смоли.

У роботі досліджено вуглеводневі смоли, одержані з фракції С9 рідких продуктів піролізу за двостадійною схемою олігомеризації, що поєднує низькотемпературну суспензійну олігомеризацію та подальшу високотемпературну доолігомеризацію залишкової фракції. Такий підхід забезпечує послідовне залучення до реакції стиренвмісних і циклопентадієновмісних компонентів, що дозволяє цілеспрямовано регулювати молекулярну структуру, молекулярно-масовий розподіл та реологічні властивості одержаних смол.

Таблиця 1. Умови синтезу та молекулярна маса досліджених смол

Смола	Тип смоли	Метод синтезу	Температура, К	Молекулярна маса
(1)	стиренвмісна	суспензійна олігомеризація	353	500
(2)			333	550
(3)	циклопентадієнова	ініційована олігомеризація	453	640
(4)		термічна олігомеризація	473	610
(5)	стирен-циклопентадієнова	однотадійна ініційована олігомеризація	453	670

На першій стадії процесу формуються переважно стиренвмісні смоли зі світлим забарвленням, компактним молекулярно-масовим розподілом і нижчою середньою молекулярною масою (500–550). Друга стадія, що проводиться за 453–473 К, забезпечує залучення циклопентадієнових компонентів залишкової фракції з утворенням смол з вищою молекулярною масою (610–640), нижчим бромним числом та більш вираженою структурною неоднорідністю.

Фракційне осадження показало, що стиренвмісні та циклопентадієновмісні смоли мають близькі значення полідисперсності ($M_w/M_n \approx 1,05\text{--}1,07$), що свідчить про подібний ступінь ширини молекулярно-масового розподілу. Водночас стирен-циклопентадієновий коолігомер характеризується вищим значенням $M_w/M_n (\approx 1,20)$, що вказує на зростання внеску високомолекулярних фракцій.

Таблиця 2. Параметри молекулярно-масового розподілу вуглеводневих смол

Тип смоли	Mw	Mn	Mw/Mn	Ефективна кількість фракцій
Стиренвмісні	519–566	460–539	1,05	2,24
Циклопентадієновмісні	604–612	562–573	1,07	1,85–3,0
Стирен-циклопентадієнова	682	567	1,20	2,9

Наведені у табл. 2 параметри молекулярно-масового розподілу підтверджують суттєвий вплив умов синтезу на структурну неоднорідність смол. Встановлено, що стиренвмісні та циклопентадієновмісні смоли характеризуються близькими значеннями Mw/Mn, що свідчить про подібну ширину молекулярно-масового розподілу. Водночас для циклопентадієновмісних смол спостерігається зміщення розподілу у область вищих молекулярних мас. Стирен-циклопентадієнові смоли відзначаються зростанням полідисперсності, ефективного числа фракцій та внеску високомолекулярних компонентів. Значення ефективного числа фракцій у межах 1,85–3,0 свідчать, що молекулярно-масовий розподіл досліджених смол може бути представлений системою з двох–трьох домінуючих фракцій. Зростання цього показника відповідає підвищенню внеску високомолекулярних компонентів і структурної неоднорідності. На рис. 1 наведено кумулятивні криві молекулярно-масового розподілу смол різної хімічної природи.

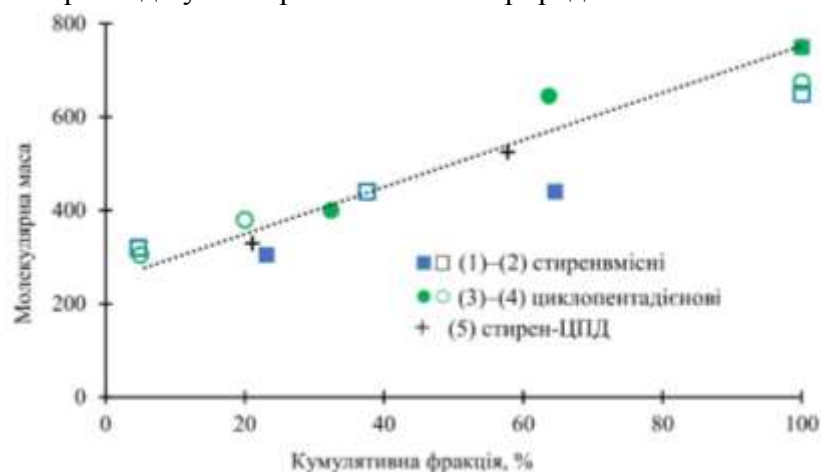


Рис. 1 – Кумулятивні криві молекулярно-масового розподілу стиренвмісних ((1), (2)), циклопентадієнових ((3), (4)) та стирен-циклопентадієнової (5) смол

Стиренвмісні смоли (1, 2), одержані за низькотемпературної дисперсійної олігомеризації, характеризуються компактным молекулярно-масовим розподілом. Для циклопентадієновмісних смол (3, 4) спостерігається зміщення кривих у область вищих молекулярних мас, що свідчить про формування важчих фракцій за близьких значень полідисперсності. Стирен-циклопентадієнова смола (5) відзначається найбільш вираженим внеском високомолекулярних компонентів і ширшим розподілом. Це узгоджується зі зростанням ефективного числа фракцій, що вказує на підвищення структурної неоднорідності системи. Отримані результати показують, що температурний режим і стадійність олігомеризації визначають форму та положення молекулярно-масового розподілу С9 смол, що підтверджує можливість цілеспрямованого керування їх структурними характеристиками вибором умов синтезу.

ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЦЕСУ ОЛІГОМЕРИЗАЦІЇ СУМІШІ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ФРАКЦІЙ C5 І C9

Ольга Федотова, Володимир Романів, Богдан Дзіняк

*Національний університет "Львівська політехніка" м.Львів 79013, вул. С. Бандери 12,
bohdan.o.dziniak@lpnu.ua*

Олефіни належать до ключових продуктів сучасної нафтохімічної промисловості. Зокрема, етен і пропен є основною сировиною для виробництва полімерних матеріалів і цінних мономерів різного призначення. Їх отримують переважно високотемпературним піролізом вуглеводневих фракцій, що охоплюють широкий спектр сировини - від легких газових до рідких нафтових дистилятів.

Процес піролізу супроводжується утворенням значної кількості побічних продуктів, частка яких може сягати до 30% від маси вихідної сировини. Ці продукти являють собою складну багатокомпонентну суміш насичених, ненасичених, ароматичних та поліциклічних вуглеводнів, склад і властивості яких залежать від типу вихідної сировини та параметрів технологічного процесу. Серед побічних продуктів піролізу нафтової сировини важливе місце займають фракції C5 та C9. Вони містять ненасичені аліфатичні й ароматичні вуглеводні, здатні до реакцій олігомеризації з утворенням вуглеводневих смол. Такі смоли широко застосовують у виробництві лакофарбових матеріалів, клеїв, гумовотехнічних виробів, бітумних композицій тощо.

Метою роботи було дослідити закономірності ініційованої пероксидами олігомеризації суміші ненасичених вуглеводнів фракцій C5 і C9, які отримані під час піролізу прямогонного бензину у виробництві етену. Процес олігомеризації проводили у герметичних термостатованих реакторах в атмосфері аргону в інтервалі температур 398–498 K протягом 2–8 годин.

Для ініціювання реакції застосовували органічні пероксиди різної будови: дібензоїлпероксид (DBP), *трет*-бутилпероксибензоат (TBPB), *трет*-бутилгідропероксид (TBHP), ді-*трет*-бутилпероксид (DTBP), кумілгідропероксид (CUHP), дікумілпероксид (DCP), *трет*-бутилкумілпероксид (TBCP).

Встановлено, що температура реакції суттєво впливає на перебіг процесу олігомеризації. Підвищення температури від 398 до 498 K сприяло зростанню виходу смоли від 21,8 до 36,5 % мас. Однак за високих температур спостерігалось погіршення фізико-хімічних показників продукту: зменшення бромного числа та молекулярної маси, а також інтенсифікація забарвлення смоли.

Збільшення тривалості реакції до 6 годин позитивно впливало на вихід продукту, тоді як подальше подовження процесу було малоефективним і супроводжувалося посиленням побічних реакцій.

Показано, що ефективність ініціаторів залежить від їх хімічної природи. Найвищу активність виявили алкілпероксиди, а максимальний вихід смоли забезпечував ді-*трет*-бутилпероксид. Оптимальна концентрація DTBP становила 0,05 моль/дм³. За подальшого збільшення концентрації приріст виходу був незначним. Загалом щодо виходу смоли ефективність ініціаторів зменшувалась у ряду:

$$\text{DTBP} > \text{TBSP} > \text{TBHP} > \text{DCP} > \text{CUHP} > \text{TBPB} > \text{DBP}.$$

Вища ефективність алкілпероксидів (DTBP, TBSP) очевидно зумовлена низькою швидкістю їх термічного розпаду при підвищених температурах. Водночас нижча ефективність гідропероксидів, зокрема CUHP і TBHP, які характеризуються високою термічною стійкістю, але водночас забезпечують менший вихід олігомеру порівняно з відповідними пероксидами, пояснюється їх чутливістю до вмісту різних домішок у реакційній суміші. Тому наявність олефінів чи невеликі кількості інших сполук, а також висока початкова концентрація гідропероксидів будуть пришвидшувати їх термоліз. Натомість термоліз алкілпероксидів визначається, в основному, їх будовою та мало залежать від наявності домішок чи концентраційних чинників.

Встановлено також вплив співвідношення фракцій C5 і C9 на характеристики смоли. Збільшення частки фракції C9 приводило до підвищення виходу та молекулярної маси продукту, однак супроводжувалося погіршенням кольоровості й зниженням ступеня ненасиченості. Найкраще поєднання фізико-хімічних показників досягалося при масовому співвідношенні фракцій [C5]:[C9] = 1:1.

Висновки

У результаті дослідження встановлено оптимальні умови одержання вуглеводневої смоли з фракцій C5 і C9 піролізу прямогонного бензину: температура процесу - 448 К, тривалість - 6 годин, концентрація DTBP - 0,05 моль/дм³, співвідношення фракцій [C5]:[C9] = 1:1.

За цих умов одержано вуглеводневу смолу з виходом 33 % мас., характеристики якої відповідають вимогам до лакофарбових смол. Тому отриманий продукт може використовуватись як синтетичний плівкоутворювач та частковий замітник рослинних олій у лакофарбових композиціях.

ОКИСНЕННЯ НЕНАСИЧЕНИХ АЛЬДЕГІДІВ НАДКИСЛОТАМИ

Тарас Чайківський, Роман Бені

Національний університет "Львівська політехніка" м. Львів 79013, вул. С. Бандери 12,
taras.v.chaikivskyi@lpnu.ua

Ненасичені кислоти різної будови, їх похідні та епоксиди алканів \ цінною сировиною для одержання полімерних та композиційних матеріалів зі специфічними властивостями. Одним із шляхів одержання ненасичених мономерів цього класу є окиснення ненасичених альдегідів у рідкій фазі.

Окиснення ненасичених альдегідів можливе як киснем, так і сполуками, в яких кисень знаходиться у зв'язаному вигляді. Використання як окиснювачів пероксидних сполук забезпечує високу швидкість реакції в м'яких умовах та більшу селективність.

У роботі вивчено взаємодію ненасичених альдегідів з перекислотами. На рис. 1 наведено кінетичні криві витрати реагентів та нагромадження продуктів при взаємодії α -етилакролеїну з пероцтовою кислотою.

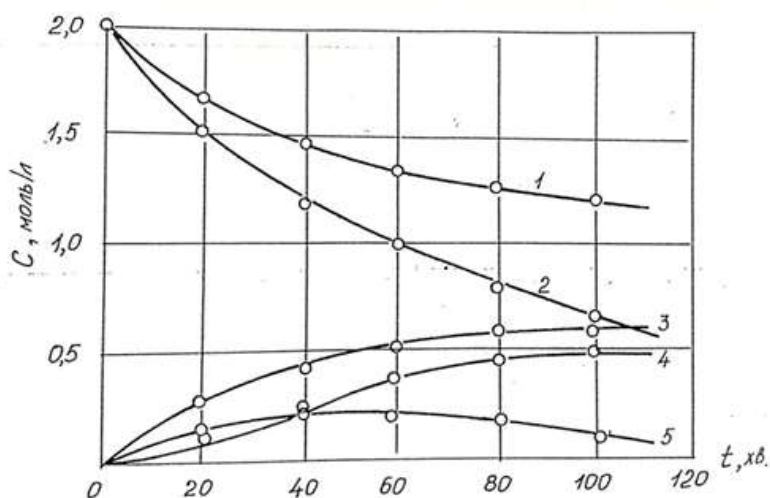
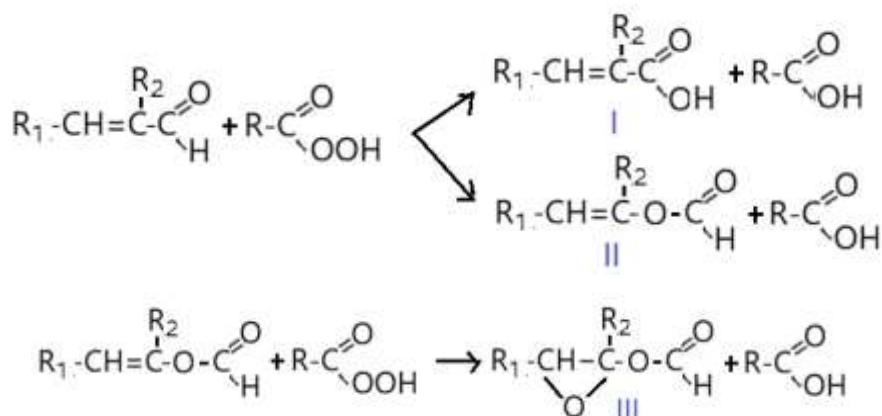
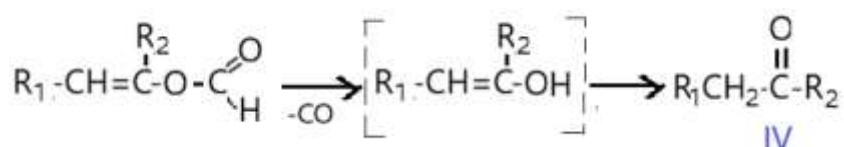


Рис. 1 Кінетичні криві витрати реагентів та нагромадження продуктів при окисненні α -етилакролеїну пероцтовою кислотою в бензені при 313К
1- α -етилакролеїн; 2- пероцтова кислота; 3- етиакрилова кислота; 4- 1-етилетенілформіат; 5- 1-етил-1,2-епоксиетилформіат

Характер кривих для учасників реакції та співвідношення витрати альдегіду і перекислоти повністю підтверджують гіпотезу про схему перетворень, яка у розгорнутому вигляді може бути записана:



Форміати ненасичених спиртів (сполука II) можуть розкладатися під час реакції I, особливо, при нагріванні під час розділення за реакцією:



де : $\text{R}_1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}_2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$

Доказом проходження такої реакції є утворення карбонільних сполук (кетонів та альдегідів в залежності від будови вихідного альдегіду) та утворення оксиду вуглецю. Особливо помітною ця реакція є при розділенні реакційної суміші: при перегонці оксидації спостерігали зменшення кількості форміатів ненасичених спиртів і відповідне утворення карбонільної сполуки.

Присутність серед газоподібних продуктів двоокису вуглею та кисню можна пояснити частковим розпадом перкислоти до відповідної кислоти і кисню.

Запропонована схема реакції узгоджується з кінетикою витрати реагентів та нагромадження продуктів реакції. Вона пояснює екстремальний характер кривої нагромадження форміату ненасиченого спирту (II) та S-подібний характер кривої нагромадження епоксиформіату (продукт III). Схема пояснює також нееквівалентність витрати альдегіду та перкислоти (остання приймає участь в послідовних реакціях).

Слід зауважити, що специфічний вплив на склад продуктів реакції ненасичених альдегідів з перкислотами справляє вода. Встановлено, що при проведенні реакції в присутності води спостерігали зменшення в оксидаті кількості форміату ненасиченого спирту (продукт II) та його епоксиду (продукт III) і одночасно збільшення кількості продукту IV. Крім цього спостерігалась поява нових продуктів реакції: мурашиної кислоти та кетоспирту, які утворюються, очевидно, при гідролізі продуктів II та III.

Можливість проходження таких реакцій підтверджена гідролізом продуктів II та III водою в кислому середовищі. Утворення карбонових кислот з меншим ніж у вихідного альдегіду числом вуглецевих атомів можливе в результаті доокиснення перкислотою епоксиформіатів III. Ці кислоти при перкислотному окисненні утворюються в невеликих кількостях.

Селективність утворення ненасичених кислот при окисненні відповідних альдегідів перкислотами сильно залежить від умов проведення реакції (розчинника, температури,

концентрації реагентів, глибини проведення реакції та будови альдегіду). Результати показали, що селективність для ненасиченої кислоти залежить від будови альдегіду. Найбільш селективно (вихід кислоти не нижче 89%) окиснюється кротоновий альдегід. Вихід ненасиченої кислоти при окисненні α -алкілакролеїнів в залежності від умов реакції складає 25-92%. Найменший вихід ненасиченої кислоти (не більше ніж 21%) спостерігається при окисненні α - та β -діалкілакролеїнів. За зміною селективності уварення ненасиченої кислоти ненасичені альдегіди укладаються у ряд:

Кротоновий альдегід > α -алкілакролеїни > α -, β -діалкілакролеїни

Проведені дослідження залежності селективності утворення ненасиченої кислоти від розчинника, в якому проводилась реакція. Якщо аналізувати результати досліджень, то видно, що найвищий вихід кислоти спостерігається при проведенні реакції в діоксані та тетрагідофурані. З найменшою селективністю ненасичені альдегіди окиснюються перкислотами у хлорованих вуглеводнях. Будова перкислоти на вихід ненасиченої кислоти практично не впливає. В усіх випадках спостерігається зменшення селективності зі збільшення ступеня конверсії реагентів.

АДСОРБЦІЯ ОЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТИ НА ІОНООБМІННИХ СМОЛАХ

Олександр Черніченко, Юрій Мельник

Національний університет «Львівська політехніка», вул. Степана Бандери, 12

yurii.r.melnyk@lpnu.ua

Трансестерифікацією олій одержують естери вищих жирних кислот та метанолу, пропан-2-олу, сахарози тощо. Метилкові естери вищих жирних кислот знаходять застосування як біодизель та проміжні продукти у процесах одержання алканоламідів, синтезу вищих жирних спиртів тощо. Наразі, як промислові каталізatori процесу використовують гідроксиди або метилати натрію чи калію. Перевагами цих каталізаторів є висока швидкість реакції та м'які умови реакції. Однак каталітична активність гомогенних каталізаторів залежить від вмісту води та вільних жирних кислот у реакційній суміші. За вмісту у рослинних оліях понад 0,5 % води або понад 1% вільних жирних кислот крім значного зниження активності каталізатора також відбувається процес сапоніфікації. Тому до якості олій висувають жорсткі вимоги, які звужують асортимент сировини для трансестерифікації [1].

Для усунення цих недоліків запропоновано використовувати кислотні каталізatori, які менш чутливі до високого вмісту вільних жирних кислот у рослинних оліях та здатні одночасно каталізувати їх естерифікацію. Однак недоліком кислотних каталізаторів є їх низька активність у реакції трансестерифікації [2, 3].

Гетерогенний основний або кислотний каталіз – це ще один метод трансестерифікації олій з високим вмістом вільних жирних кислот. Гетерогенні каталізatori також мають перевагу в тому, що їх легко відділити від реакційної суміші та використовувати повторно [4, 5].

Для забезпечення можливості трансестерифікації олій із підвищеним вмістом вільних кислот пропонують попередню обробку сировини, яка полягає у вилученні вільних жирних кислот із сировини. Ефективними адсорбентами для видалення вільних жирних кислот є іонообмінні смоли, цеоліти тощо [6, 7].

Вилучення вільних жирних кислот з олій адсорбцією перед здійсненням реакції трансестерифікації дає змогу використовувати як сировину нерафіновані або відпрацьовані олії. Застосування таких адсорбентів також може бути доцільним для вилучення непрореагованих вільних жирних кислот із продуктів трансестерифікації та максимального зниження їх кислотного числа [8, 9].

Досліджено адсорбцію олеїнової кислоти з соняшникової олії на аніонообмінній смолі АВ-17-8 та катіонообмінній смолі КУ-2-8 за температури 303–343 К та вмісту смоли від 2 до 6 мас. %.

Встановлено, що адсорбція олеїнової кислоти в дослідженому інтервалі температури на обох досліджених іонообмінних смолах відбувається за схожими закономірностями. Показано, що при використанні повітряно-сухої іонообмінної смоли рівноважна концентрація олеїнової кислоти досягається повільніше, ніж при здійсненні адсорбції на попередньо висушеній іонообмінній смолі. Для досягнення рівноважної концентрації олеїнової кислоти при адсорбції на попередньо висушеній іонообмінній смолі необхідно від 60 до 90 хв. залежно від температури процесу, тоді як тривалість

досягнення рівноважної концентрації кислоти при використанні повітряно-сухої смоли становить не менше 120 хв. При застосуванні попередньо висушеної іонообмінної смоли нижчим є також значення рівноважної концентрації олеїнової кислоти.

Ступінь адсорбції олеїнової кислоти при застосуванні аніонообмінної смоли АВ-17-8 становить до 30 %, а при застосуванні як адсорбенту смоли КУ-2-8 – до 42 %. Збільшення кількості адсорбенту закономірно призводить до зниження рівноважної концентрації олеїнової кислоти в розчині у всьому досліджуваному діапазоні температур, незалежно від вологості іонообмінної смоли. Збільшення температури адсорбції дещо знижує рівноважну концентрацію олеїнової кислоти.

Кінетичні криві адсорбції олеїнової кислоти були оброблені за допомогою моделей адсорбції Ленгмюра, Фрейндліха та Дубініна-Радускевича.

Встановлено, що адсорбція олеїнової кислоти задовільно описується рівнянням Ленгмюра. Розраховані за моделлю Фрейндліха значення константи адсорбції свідчать, що адсорбція олеїнової кислоти на аніонообмінній смолі АВ-17-8 та катіонообмінній смолі КУ-2-8 є фізичною. Цей висновок підтверджується значенням середньої енергії адсорбції, розрахованим за допомогою моделі адсорбції Дубініна-Радускевича. Також було визначено термодинамічні показники адсорбції олеїнової кислоти на іонообмінних смолах. Від'ємні значення вільної енергії Гіббса та додатне значення ентропії адсорбції свідчать про те, що адсорбція олеїнової кислоти відбувається спонтанно.

Отримані термодинамічні показники адсорбції олеїнової кислоти на іонообмінних смолах добре корелюють з даними адсорбції карбонових кислот на різних типах адсорбентів [10, 11].

Література:

- [8] Vicente, G., Martínez, M., Aracil, J. (2004). Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology*, 92(3), 297–305.
- [9] Canakci, M., Van Gerpen, J. (1999). Biodiesel production via acid catalysis. *Transactions of the ASAE*, 49(5), 1203–1210.
- [10] Berrios, M., Siles, J., Martin, M., Martin, A. (2007). A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. *Fuel*, 86(15), 2383–2388.
- [11] Feng, Y., Zhang, A., Li, J., He, B. (2011). A continuous process for biodiesel production in a fixed bed reactor packed with cation-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, 102(3), 3607–3609.
- [12] Wen, G., Yan, Z. (2011) Transesterification of soybean oil to biodiesel over kalsilite catalyst. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 5(3), 325–329.
- [13] Khedkar, M. A., Satpute, S. R., Bankar, S. B., Chavan, P. V. (2020). Adsorptive Removal of Unsaturated Fatty Acids Using Ion Exchange Resins. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 66(1), 308–321.
- [14] Jamal, J., Boulanger, B. O. (2010). Separation of Oleic Acid from Soybean Oil Using Mixed-bed Resins. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(7), 2405–2409.
- [15] Prateepchaikul, G., Allen, M. L., Leevijit, T., Thaveesinsopha, K. (2007). Methyl ester production from high free fatty acid mixed crude palm oil. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 29(6), 1552–1561.
- [16] Yang, L., Lv, P., Wang, Z., Yuan, Z., Luo, W., Li, H., Yu, L., Sun, H. (2017). Promotional effect of transition metal doping on the properties of KF/CaO catalyst for biodiesel synthesis. *International Journal of Green Energy*, 14(9), 784–791.
- [17] Ilgen, O., Dulger, H. S. (2016). Removal of oleic acid from sunflower oil on zeolite 13X: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Industrial Crops and Products*, 81, 66–71.
- [18] Ilgen, O., Tümkor, E. (2023). Kinetics, Equilibrium and Thermodynamic Studies on Removal of Oleic Acid from Sunflower Oil onto Amberlyst A21. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 67(3), 407–415.

ГІДРОГЕНІЗАЦІЯ БІОДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА, ОДЕРЖАНОГО ІЗ СОЄВОЇ ОЛІЇ

Тетяна Ярмола, Віталій Гапон, Іван Сухомлин, Володимир Гунька

Національний університет «Львівська політехніка», кафедра хімічної технології переробки нафти і газу; 12, вул. Ст. Бандери. Львів, 79013, Україна,

tetiana.v.yarmola@lpnu.ua

Анотація. У роботі досліджено процес гідрогенізації біодизельного палива, одержаного із соєвої олії, з метою покращення його фізико-хімічних та експлуатаційних характеристик. Показано, що біодизель, основними компонентами якого є метилові естери ненасичених жирних кислот, характеризується низькою окиснювальною стабільністю та недостатньо високими низькотемпературними властивостями, що обмежує його практичне використання. Проаналізовано сучасні підходи до покращення властивостей біодизеля шляхом застосування процесів гідрогенізації та гідродексигенації із використанням NiMo-каталізаторів. Експериментальні дослідження проводили у періодичному реакторі високого тиску LC-HPR-C100 за тиску водню 9 МПа та температур 300, 350 і 380 °C протягом 240 хв. Як каталізатор використовували промисловий алюмосилікатний нікель-молібденовий каталізатор АНМ у кількості 3 % мас. відносно реакційної суміші. Аналіз продуктів реакції здійснювали методом газової хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням. Встановлено, що підвищення температури процесу суттєво впливає на ступінь гідрогенізації та склад продуктів реакції. За температури 300 °C у продуктах зберігаються естери ди-ненасичених C₁₈ кислот, тоді як за 350 °C спостерігається практично повне гідрування лінолевих кислот та утворення значної кількості лінійних парафінових вуглеводнів C₁₄-C₁₈. Підвищення температури до 380 °C супроводжується утворенням нижчих алканів і розвитком термодеструктивних та крекінг-процесів. Встановлено, що температура 350 °C є найбільш доцільною для проведення процесу гідрогенізації за досліджуваних умов, оскільки забезпечує високий ступінь насичення ненасичених компонентів без значного розвитку деструктивних перетворень. Отримані результати підтверджують перспективність застосування процесів гідрогенізації для покращення властивостей біодизельного палива.

Ключові слова: біодизель, паливо, соєва олія, гідрогенізація, газова хроматографія, мас-спектрометрія.

Зростання чисельності населення та розвиток промисловості зумовлюють підвищення потреби в енергетичних ресурсах і прискорене виснаження запасів викопного палива [1]. У зв'язку з цим актуальним є використання альтернативних відновлюваних джерел енергії, серед яких особливу увагу привертає біодизель, що характеризується високою ефективністю у дизельних двигунах та нижчим рівнем викидів забруднювальних речовин порівняно з традиційним нафтовим паливом.

Сучасний розвиток «зелених» технологій спрямований на заміщення викопних палив біопаливами, одержаними з рослинної сировини. Альтернативою дизельним паливам є метилові та етилові естери жирних кислот, відомі як біодизельне паливо. На сьогодні біодизель переважно застосовується у складі сумішевих палив у концентраціях до 10 %, що пов'язано з недостатньо високими експлуатаційними характеристиками естерів жирних кислот.

Біодизель являє собою алкільні естери жирних кислот, одержані в процесі переетерифікації рослинних олій і тваринних жирів [1]. Його властивості визначаються складом метилових естерів жирних кислот (FAME) та регламентуються стандартом ASTM D6751 [2]. Порівняно з традиційним дизельним паливом біодизель характеризується кращими мастильними властивостями, високою температурою спалаху, біорозкладністю та нижчою токсичністю [3].

Основними недоліками біодизеля є низька окиснювальна стабільність і недостатньо високі низькотемпературні властивості. Наявність поліненасичених метилових естерів сприяє утворенню продуктів окиснення, що призводить до зростання кислотного числа та в'язкості палива [4]. Водночас підвищений вміст насичених естерів погіршує низькотемпературні характеристики через утворення кристалічних структур і можливе засмічення паливної системи [1, 4]. У зв'язку з цим перспективним напрямом покращення властивостей біодизеля є застосування процесів гідрогенізації та гідроізомеризації.

Методи покращення експлуатаційних характеристик біодизельного палива є предметом активних наукових досліджень. Зокрема, у роботі [1-4] досліджено вплив процесу часткової гідрогенізації на фізико-хімічні властивості біодизеля. Встановлено, що внаслідок послідовного переходу поліненасичених жирних кислот у мононенасичені, а при глибшій гідрогенізації – у насичені сполуки, спостерігається підвищення температури застигання, температури спалаху та цетанового числа палива. Одночасно відбувається зниження йодного числа, що свідчить про зниження вмісту ненасичених компонентів у складі біодизеля. Для проведення процесу гідрогенізації у вищезазначеному дослідженні [1, 5] використовувався гетерогенний паладієвий каталізатор, нанесений на носії з оксиду алюмінію та вуглецю, що забезпечувало високу активність каталізатора та ефективне протікання реакцій насичення подвійних зв'язків жирнокислотних компонентів.

У статті [6] досліджено процес каталітичного гідроочищення олії *Pongamia pinnata* з метою одержання біогідрогенізованого дизельного палива із застосуванням сульфідованих NiMo-каталізаторів на різних носіях – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 та TiO_2 . Дослідження процесу гідрогенізації проводили за температури 330 °C, тиску водню 50 бар, об'ємної швидкості подачі сировини 1,5 год⁻¹ та співвідношення водню до біодизельного палива 1000:1 за об'ємом. Встановлено вплив природи носія на активність, селективність і стабільність каталізаторів у процесах деоксигенації тригліцеридів та жирних кислот [6]. Показано, що каталізатор NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ характеризується найвищою конверсією сировини та виходом дизельної фракції, тоді як каталізатор NiMo/ SiO_2 проявляє підвищену селективність до реакцій декарбонілювання та декарбоксилювання. Встановлено, що каталізатори на основі $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ та TiO_2 забезпечують переважне протікання реакцій гідродексигенації [6] з утворенням вуглеводнів фракції n-C₁₈, тоді як для SiO_2 характерне зростання вмісту вуглеводнів n-C₁₇. Отримані результати підтверджують перспективність використання процесів гідроочищення рослинних олій для одержання біогідрогенізованого дизельного палива з покращеними експлуатаційними характеристиками та високою окиснювальною стабільністю.

У статті [7], авторами досліджено процес каталітичного гідрування стеаринової кислоти із застосуванням відновлених NiMo-каталізаторів на носії $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - β -цеоліт. Основну увагу приділено встановленню взаємозв'язку між структурними характеристиками каталізаторів та їх активністю у реакціях гідродексигенації. Встановлено, що попереднє відновлення каталізаторів воднем за температур 400-600 °C суттєво впливає на дисперсність активних фаз, кислотні властивості поверхні та селективність процесу. Найвищу активність продемонстрував каталізатор, відновлений за 450 °C, для якого досягнуто майже повної конверсії стеаринової кислоти та максимального виходу вуглеводнів C₁₈ [7].

Проаналізовано вплив тиску водню та донору водню – тетраліну, на перебіг реакцій гідродексигенації, декарбоксилювання та гідрогенолізу. Показано, що підвищення тиску

водню сприяє зростанню селективності утворення вуглеводнів C_{18} , тоді як використання тетраліну забезпечує активацію процесів перенесення водню та пригнічення реакцій крекінгу. Встановлено, що ефективність процесу визначається структурою активної фази каталізатора та характером взаємодії між металом і носієм [7]. Отримані результати підтверджують перспективність застосування відновлених NiMo-каталізаторів для одержання компонентів дизельного палива з покращеними експлуатаційними характеристиками та високою селективністю до парафінових вуглеводнів.

З урахуванням вищепроведеного аналізу літературних джерел, науковим колективом кафедри ХТНГ Національного університету «Львівська політехніка» розроблено методику процесу гідрогенізації біодизельного палива одержаного із соєвої олії, розглянемо її детальніше нижче.

Дослідження процесу гідрогенізації проводяться у періодичному реакторі високого тиску фірми «Lichen», модель LC-HPR-C100, робочим об'ємом 100 мл. Реактор розрахований на максимальний тиск 22 МПа та температуру до 380 °С. Конструкція установки передбачає наявність механічної мішалки зі швидкістю обертання до 1000 об/хв, що забезпечує інтенсивне перемішування реакційної суміші та ефективний масообмін у системі. Реактор обладнаний двома вентилями, один із яких оснащений трубою для подачі реагентів безпосередньо в об'єм реактора. Подача водню здійснюється з балона об'ємом 80 л під тиском 130 МПа через редуктор, розрахований на максимальний вихідний тиск 10 МПа. Схему лабораторної експериментальної установки подано нижче на рис. 1.

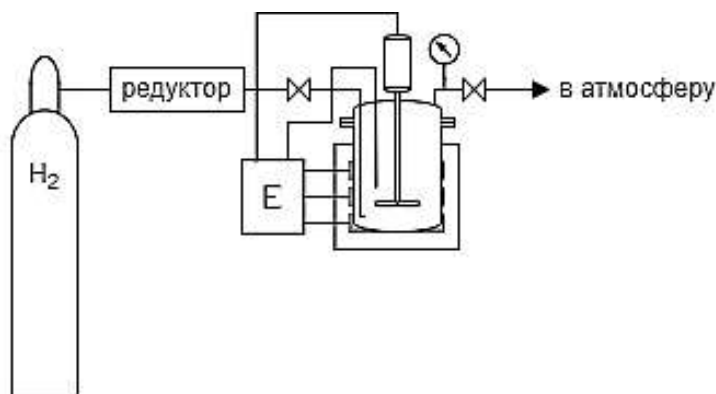


Рис. 1. Схема лабораторної експериментальної установки процесу гідрогенізації біодизелю

Процес гідрогенізації біодизельного палива проводили за тиску водню 9 МПа в інтервалі температур 300, 350 та 380 °С. Тривалість реакції становила 240 хв. Як каталізатор використовували промисловий алюмосилікатний нікель-молібденовий каталізатор (АНМ) у кількості 3 % мас. на завантаження реактора. Об'єм біодизельного палива, одержаного із соєвої олії, становив 60 мл, маса наважки біодизеля – 52,59 г, а маса каталізатора – 1,7 г. Для забезпечення інтенсивного масообміну та рівномірного перебігу процесу швидкість перемішування реакційної суміші підтримували на рівні 600 об/хв.

Перед початком експерименту реакторну установку перевіряють на працездатність та герметичність. Для цього реактор збирають, під'єднують до системи подачі азоту та заповнюють інертним газом до тиску 9 МПа. Після витримки протягом 1 год контролюють стабільність тиску в системі. Відсутність його зниження свідчить про герметичність

установки, тоді як місця можливих витоків визначають за допомогою мильного розчину з подальшим усуненням негерметичності.

Після перевірки у реактор завантажують 60 мл біодизельного палива та 3 % мас. каталізатора АНМ відносно маси реакційної суміші. Реактор герметизують, встановлюють у нагрівальний блок та під'єднують до системи подачі водню. Перед початком реакції систему продувають воднем для видалення залишкового повітря, після чого встановлюють робочий тиск 9 МПа.

Гідрогенізацію проводять за заданих температурних режимів протягом 240 хв при постійному перемішуванні реакційної суміші. У процесі дослідів здійснюють безперервний контроль температури, тиску та стану герметичності системи. У випадку аварійного підвищення тиску або витoku газу подачу водню припиняють, нагрів вимикають, а реактор перемішують на вогнетривку основу для охолодження.

Після завершення процесу реактор охолоджують природним шляхом та виконують контрольоване скидання тиску через випускний вентиль. Продукти реакції відокремлюють від каталізатора декантацією. У разі утворення твердих продуктів реакційну суміш додатково підігрівають до переходу у рідкий стан. Після завершення експерименту реактор очищають від залишків каталізатора та промивають органічним розчинником.

Склад продуктів реакції досліджували методом газової хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням. Встановлено, що температура процесу суттєво впливає на ступінь гідрогенізації та склад отриманих продуктів. За температури 300 °C (зразки GBD-2, GBD-3) у продуктах реакції зберігаються естери ди-ненасичених C₁₈ кислот (лінолевої кислоти), одночасно спостерігається підвищений вміст естерів насиченої стеаринової кислоти. Підвищення температури до 350 °C (GBD-4) призводить до практично повного гідрування лінолевих кислот та утворення значної кількості лінійних парафінових вуглеводнів у діапазоні C₁₄-C₁₈, а також появи естерів насичених C₁₆ кислот. За температури 380 °C (GBD-5) фіксується утворення значної кількості нижчих алканів та збільшення вмісту естерів C₁₆ кислот, що може свідчити про перебіг термодеструктивних і крекінг-процесів.

Для порівняння встановлено, що у вихідному біодизельному паливі основними компонентами є метиловий естер лінолевої кислоти (C₁₈:2), метиловий естер октадецевої кислоти (C₁₈:1) та метиловий естер гексадеканої кислоти (C₁₆), сумарний вміст яких становить 88,4 %.

Встановлено, що температура суттєво впливає на перебіг гідрогенізації біодизельного палива та склад продуктів реакції. Підвищення температури від 300 до 350 °C сприяє ефективному гідруванню ненасичених метилових естерів жирних кислот та утворенню насичених сполук і парафінових вуглеводнів. Водночас за температури 380 °C спостерігається утворення нижчих алканів і продуктів деструкції, що свідчить про розвиток термодеструктивних та крекінг-процесів. Отримані результати показують, що температура 350 °C є найбільш доцільною для проведення гідрогенізації за досліджуваних умов, оскільки забезпечує високий ступінь насичення ненасичених компонентів без значного розвитку термодеструктивних процесів та крекінгу.

Література

- [1] Adu-Mensah, D., Mei, D., Zuo, L., Zhang, Q., & Wang, J. (2019). A review on partial hydrogenation of biodiesel and its influence on fuel properties. *Fuel*, 251, 660–668.
- [2] Rakopoulos, D. C., Rakopoulos, C. D., & Kyritsis, D. C. (2016). Butanol or DEE blends with either straight vegetable oil or biodiesel excluding fossil fuel: Comparative effects on diesel engine combustion attributes, cyclic variability and regulated emissions trade-off. *Energy*, 115, 314–325.
- [3] Wadumesthrige, K., Salley, S. O., & Ng, K. Y. S. (2009). Effects of partial hydrogenation, epoxidation, and hydroxylation on the fuel properties of fatty acid methyl esters. *Fuel Processing Technology*, 90(10), 1292–1299.
- [4] Rasimoglu, N., & Temur, H. (2014). Cold flow properties of biodiesel obtained from corn oil. *Energy*, 68, 57–60.
- [5] Nikolaou, N., Papadopoulos, C. E., Lazaridou, A., Koutsoumba, A., Bouriazos, A., & Papadogianakis, G. (2009a). Partial hydrogenation of methyl esters of sunflower oil catalyzed by highly active rhodium sulfonated triphenylphosphite complexes. *Catalysis Communications*, 10(5), 451–455.
- [6] Plaola, Y., Leangsiri, W., Pongsiriyakul, K., Kiatkittipong, W., Srifa, A., Lim, J. W., Reubroycharoen, P., Kiatkittipong, K., Eiad-ua, A., & Assabumrungrat, S. (2022). Catalytic Hydrotreating of Crude Pongamia pinnata Oil to Bio-Hydrogenated Diesel over Sulfided NiMo Catalyst. *Energies*, 15(4), 1547.
- [7] Ding, S., Li, Z., Li, F., Wang, Z., Li, J., Zhao, T., Lin, H., & Chen, C. (2018). Catalytic hydrogenation of stearic acid over reduced NiMo catalysts: Structure–activity relationship and effect of the hydrogen-donor. *Applied Catalysis A: General*, 566, 146–154.

ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ДІЯЛЬНОСТІ НАФТОПЕРЕРОБНИХ ЗАВОДІВ І НАФТОХІМІЧНИХ ПІДПРИЄМСТВ ECOLOGICAL ASPECTS OF PETROLEUM INDUSTRY AND PETROCHEMISTRY

FEASIBILITY OF SMALL-SCALE INDEPENDENT BIOHYDROGEN PRODUCTION USING LOCALLY AVAILABLE RESOURCES

Bartosz Adamczyk¹, Myroslava Donchenko², Magdalena Dudek¹, Anita Zych¹

¹AGH University of Krakow; 30-059, Krakow, Poland, Adama Mickiewicza ave. 30,
badamczyk@agh.edu.pl

²Lviv Polytechnic National University; 79013, Lviv, Ukraine, Bandery str. 12,
myroslava.i.donchenko@lpnu.ua

¹AGH University of Krakow; 30-059, Kraków, Poland, Adama Mickiewicza ave. 30,
potoczek@agh.edu.pl

¹AGH University of Krakow; 30-059, Kraków, Poland, Adama Mickiewicza ave. 30,
zycha@agh.edu.pl

Abstract

Hydrogen technologies are intended to replace fossil fuel technologies in certain areas or serve as energy storage via 'power-to-gas' technologies. Unfortunately, most hydrogen is produced from fossil fuels, especially natural gas (steam methane reforming) or coal (steam gasification), which generate CO₂ as a byproduct. This contradicts the idea of using hydrogen to replace fossil fuels and reduce CO₂ emissions [1].

On the other hand, environmentally friendly alternatives like hydrogen generated by the hydrolysis of water (using renewable or nuclear energy) still suffer from high investment costs and low electrolyser production capabilities. Furthermore, the current market and manufacturing focus on low-temperature electrolyser technologies, while more promising high-temperature technologies are not yet mature enough to enter mass-scale production [2]. Other environmentally friendly possibilities of generating hydrogen include biomass gasification, biogas steam reforming or fermentative biohydrogen production using waste biomass or wastewaters. Biohydrogen may be generated using several biotechnological methods; some are specific to certain types of microorganisms (such as biophotolysis in the case of algae) or use more common metabolic pathways present in many microbial species (dark fermentation technologies). Moreover, the choice of technology and microbial species or microbial consortia may also determine the types of substrates that can be used [3].

Among those biohydrogen technologies dark fermentation seems to be the most versatile as it does not require light sources or specific microbial strains. Biohydrogen is a byproduct of several metabolic pathways that are present in many microorganisms. It is possible to obtain hydrogen producing bacteria or microbial consortia directly from the environment. Such

environmental isolates are often enriched in hydrogen producing microorganisms by using thermal treatment. There is a wide selection of commercially available dark fermentation bioreactors that can be used for biohydrogen production. The process itself can be very similar to biogas production. This allows the use of well-known, proven technologies instead of designing new types of bioreactors. The main disadvantage of dark fermentation is relatively low yield of biohydrogen and lower substrate conversion rates compared to other biohydrogen technologies [4, 5]. On the other hand, there is possibility to use hybrid systems employing more than 1 type of fermentation, especially dark fermentation and photofermentation hybrid systems. In such systems, substrate is converted into hydrogen in 2 steps: 1st step is dark fermentation and 2nd step is photofermentation of volatile fatty acids generated during step 1 as byproducts. Such approaches increase the overall conversion efficiency of the process [6].

In some research papers it was shown that biohydrogen production in hybrid dark-photofermentation system may be economically profitable [7]. Such reports show that depending on the chosen technology, microorganisms, substrate and operating conditions commercial biohydrogen production may be reality in near future.

In a modern world where securing access to energy resources is more important than their price, any possibility of reducing the need for imports has strategic significance – especially if both the technology and input resources are locally available. In this context, all energetic resources like biomass, biogas and biohydrogen seem very attractive because of the wide availability of required raw resources and well-known technologies for their implementation. Furthermore, such technologies allow for the reuse of waste materials that could otherwise require cost-intensive approaches for disposal, especially waste fats from slaughterhouses or waste cooking oil.

The aim of this paper is the study of biohydrogen generation via dark fermentation using locally available resources. In our study, the construction of our own 1.8L bioreactor is presented. Substrates for biohydrogen production were composed of bio-waste collected from households, and microorganisms were harvested from a nearby lake (from the sediment layer). We managed to generate hydrogen-containing gas, proving the simplicity and ease of creating a small-scale local source of combustible gasses. In order to use such gas in fuel cell technologies, further purification steps could be required. The composition of the obtained gas mixture was analysed using gas chromatography.

Further research will focus on optimisation of the technology, the construction of the bioreactor, and substrate and inoculum pretreatment methods. All of the above are intended to increase the content of hydrogen in the obtained gas mixture.

References:

- [1] Bhuiyan, M. M. H. and Siddique, Z. (2025) Hydrogen as an alternative fuel: A comprehensive review of challenges and opportunities in production, storage, and transportation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 102, 1026–1044.
- [2] Franco, A. (2025) Green hydrogen and the energy transition: Hopes, challenges, and realistic opportunities. *Hydrogen*, 6(2), art. no. 28.
- [3] Samrot, A. V., Rajalakshmi, D., Sathiyasree, M., Saigeetha, S., Kasipandian, K., Valli, N., Jayshree, N., Prakash, P., Shobana, N. (2023) A review on biohydrogen sources, production routes, and its application as a fuel cell. *Sustainability*, 15(16), art. no.: 12641.

- [4] Albuquerque, M. M., Sartor, G. B., Martinez-Burgos, W. J., Scapini, T., Edwiges, T., Soccol, C. R., Medeiros, A. B. P. (2024) Biohydrogen Produced via Dark Fermentation: A Review. *Methane*, 3(3), 500-532.
- [5] Rani, P., Yadav, D. K., Yadav, A., Bishnoi, N. R., Kumar, V., Ram, C., Pugazhendhi, A., Kumar, S. S. (2024) Frontier in dark fermentative biohydrogen production from lignocellulosic biomass: Challenges and future prospects. *Fuel*, 366, art. no.: 1131187.
- [6] Meky, N., Ibrahim, M. G., Fuji, M., Elreedy, A., Tawfik, A. (2020) Integrated dark-photo fermentative hydrogen production from synthetic gelatinaceous wastewater via cost-effective hybrid reactor at ambient temperature. *Energy Conversion and Management*, 203, art. no.: 112250.
- [7] Zhang, Q., Jiao, Y., He, C., Ruan, R., Hu, J., Ren, J., Toniolo, S., Jiang, D., Lu, C., Li, Y., Man, Y., Zheng, H., Zhang, Z., Xia, C., Wang, Y. Y., Jing, Y., Zhang, X., Lin, R., Li, G., Yue, J., Tahir, N. (2024) Biological fermentation pilot-scale systems and evaluation for commercial viability towards sustainable biohydrogen production. *Nature Communications*, 15, art. no.: 4539.

OPTIMIZATION OF THE DIESEL FUEL DESULFURIZATION PROCESS WITH ARTIFICIAL INTELLIGENCE MODELS

Natela Khetsuriani, Giorgi Ananiashvili

TSU, Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, Tbilisi, Georgia

Email: natela.khetsuriani@tsu.ge

1. Introduction

The reduction of sulfur content in diesel fuel remains one of the important challenges in modern fuel refining. Sulfur-containing compounds in fuel are undesirable because, during combustion, they form sulfur oxides, mainly SO_2 and SO_x . These emissions contribute to air pollution, acid rain formation, and respiratory health problems [1]. For this reason, modern environmental regulations require very low sulfur content in automotive fuels. In many regions, including the European Union and the United States, sulfur concentration in transport fuels is limited to approximately 10 ppm [2, 3].

Traditional hydrodesulfurization is still the main industrial method for sulfur removal. However, this process usually requires high temperature, high pressure, hydrogen consumption, and expensive catalysts. It is also less effective for some stable aromatic sulfur compounds, especially dibenzothiophene and alkyl-substituted dibenzothiophenes [4]. Because of this, alternative and complementary desulfurization methods are being studied. Recent reviews describe oxidative desulfurization, extractive desulfurization, adsorptive desulfurization, ultrasonic-assisted treatment, photocatalytic systems, ionic liquids, and deep eutectic solvents as active research directions for producing low-sulfur fuels under milder conditions than conventional HDS [5].

Extractive desulfurization is based on the selective transfer of sulfur-containing compounds from diesel fuel into a polar solvent and can be performed under milder conditions than conventional hydrodesulfurization.

In this work, N-methyl-2-pyrrolidone, commonly known as NMP, was used as the main extracting solvent. NMP is a polar aprotic solvent with strong affinity for aromatic and polar compounds. Recent solvent-screening studies showed that amide solvents such as NMP have high extractive desulfurization performance, mainly due to solvent polarity and dipole moment [6]. Because many sulfur-containing molecules in diesel fuel have aromatic structures, NMP can interact with them and promote their removal from the fuel phase. The process was further improved by adding an oxidizing system based on hydrogen peroxide and acetic acid. This oxidation-extraction logic is consistent with previous diesel desulfurization studies in which hydrogen peroxide was used as oxidant and acetic acid as homogeneous catalyst, followed by extraction with polar solvents such as NMP or acetonitrile [7].

The purpose of this study was not only to evaluate sulfur removal experimentally, but also to use artificial intelligence tools for process modeling. For this purpose, experimental data were expanded using computational methods, and a neural-network model was applied to predict sulfur-removal efficiency under different reagent-volume conditions.

2. Experimental Approach and Process Description

Diesel fuel was mixed with analytical-grade NMP at 25 °C. In separate experiments, hexane and an oxidizing system based on 30% hydrogen peroxide and concentrated acetic acid were

added. The mixtures were stirred at 100 rpm for 10 minutes and then left for phase separation for 72 hours. Each experiment was repeated three times. Sulfur content was measured using a T-100 fluorescence sulfur analyzer. This experimental design made it possible to compare simple extraction, extraction in a non-polar diluted system, and oxidation-assisted extraction.

3. Results and Discussion

The untreated diesel fuel contained approximately 298 ppm sulfur. When diesel was treated only with NMP, sulfur content decreased gradually as the amount of solvent increased. For example, increasing the diesel-to-NMP ratio from 1:1 to 1:5 improved desulfurization efficiency. This shows that higher solvent volume increases the ability of the system to remove sulfur compounds.

However, when hexane was added to the system, the efficiency decreased. Although the measured sulfur concentration in the diluted mixture was lower, correction for dilution showed that real sulfur removal from the diesel phase was less effective. This confirms that non-polar dilution does not help the extraction process. Instead, it reduces the polarity of the medium and weakens the transfer of sulfur compounds into NMP. This agrees with recent solvent-screening studies showing that solvent polarity strongly affects extractive desulfurization efficiency; therefore, non-polar dilution is unlikely to improve sulfur extraction into NMP [6].

The strongest effect was observed when hydrogen peroxide and acetic acid were used together with NMP. As the volume of the oxidizing system increased, sulfur - removal efficiency increased from 50.95% to 93.66%. The best result was obtained when 12 mL of hydrogen peroxide and 12 mL of acetic acid were used with the diesel-NMP mixture. In this case, sulfur content decreased to approximately 18.90 ppm.

Table 1. Experimental conditions and sulfur-removal efficiency of diesel fuel desulfurization.

Sample No.	Diesel Fuel, mL	NMP, mL	Hexane, mL	Hydrogen Peroxide, mL	Acetic Acid, mL	Sulfur, ppm	Sulfur, Ccorr, ppm	Desulfur. efficiency (%)
1	5	-	-	-	-	298.21	-	-
2	5	5	-	-	-	199.29	-	33.17
3	5	10	-	-	-	153.11	-	48.66
4	5	15	-	-	-	129.42	-	56.60
5	5	20	-	-	-	114.83	-	61.49
6	5	25	-	-	-	99.62	-	66.58
7	5	5	5	-	-	99.01	198.02	33.55
8	5	5	10	-	-	68.44	205.32	31.10
9	5	5	15	-	-	53.19	212.76	28.60
10	5	5	20	-	-	44.72	223.60	24.97
11	5	5	25	-	-	42.93	257.57	13.57
12	5	5	-	3	3	146.17	-	50.95
13	5	5	-	5	5	89.22	-	70.06
14	5	5	-	7	7	44.46	-	85.08
15	5	5	-	10	10	20.93	-	92.98
16	5	5	-	12	12	18.90	-	93.66

Note: $C_{corr} = C_{measured} \times (V_{diesel} + V_{hexane}) / V_{diesel}$, where C_{corr} is the corrected sulfur concentration and $C_{measured}$ is the measured sulfur concentration.

The relationship between oxidant volume and sulfur-removal efficiency was nonlinear. Efficiency increased sharply at low oxidant volumes and approached saturation above 10 mL. The experimental trend was described using a second - degree polynomial equation:

$$Y = -0.719x^2 + 15.495x + 10.954,$$

where Y is sulfur-removal efficiency (%) and x is the volume of each oxidizing-system component (mL). The coefficient of determination was $R^2 = 0.9984$, which indicates that the polynomial model describes the experimental results very well within the studied range.

The results show that the oxidation-assisted NMP extraction method is much more effective than extraction alone. This is because oxidation transforms sulfur compounds into more polar forms, which are easier to remove using a polar solvent. From a practical point of view, this combined method could be useful for deep desulfurization under mild conditions.

4. Artificial Intelligence Modeling and Conclusion

To better understand the process and visualize the influence of reagent volumes, artificial intelligence modeling was applied. Recent studies have shown that data-driven, machine-learning, and response-surface models can be used to predict and optimize sulfur removal from liquid fuels [8 - 10]. Since the number of experimental points was limited, the dataset was expanded using synthetic values generated from the polynomial approximation. The generated dataset included combinations of hydrogen peroxide and acetic acid volumes within the studied range.

A neural - network model based on MLP Regressor was then used to predict sulfur - removal efficiency. The model was trained using reagent volumes as input variables and sulfur - removal efficiency as the output parameter. Approximately 900 synthetic data points were generated and used to construct a smooth response surface. The model visualizes the fitted experimental trend within the studied reagent-volume range. Since hydrogen peroxide and acetic acid were varied together in the experimental design, the model should be interpreted mainly as an interpolation tool, not as independent two-variable optimization. The response surface obtained from the MLP Regressor model is shown in Figure 1.

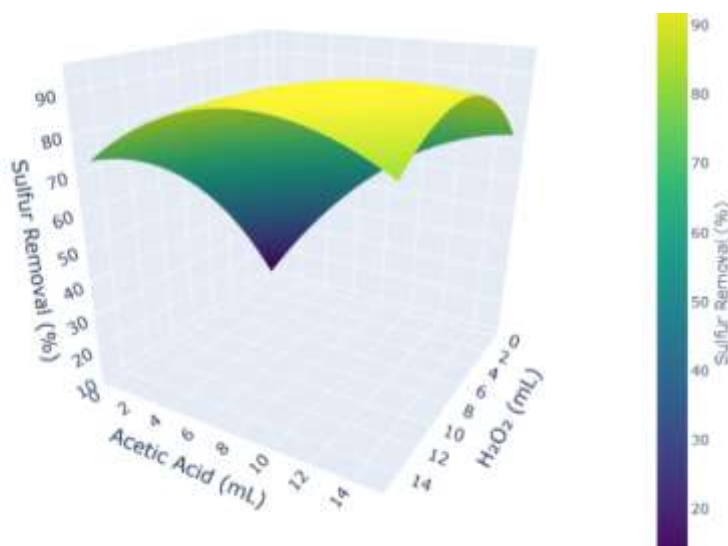


Fig. 1. Fitted MLP Regressor response surface for sulfur-removal efficiency as a function of H_2O_2 and acetic acid volumes

The model showed good agreement with the experimental results. The coefficient of determination reached approximately $R^2 = 0.995$, and the standard deviation of predictions was less than $\pm 1.2\%$. The mean error was close to zero, which indicates that the model did not show strong systematic bias. The model reproduced the main experimental trend, especially in the high-efficiency region.

Overall, the study shows that NMP can be used as an effective solvent for extractive desulfurization of diesel fuel. The efficiency of the process increases significantly when NMP is combined with an oxidizing system based on hydrogen peroxide and acetic acid. Under the best tested conditions, sulfur removal reached more than 93 %, which demonstrates the strong potential of this approach.

The addition of hexane reduced desulfurization efficiency, confirming that a polar environment is necessary for effective extraction of sulfur - containing compounds. The study also showed that artificial intelligence can be a useful tool for modeling and optimization, especially when experimental data are limited.

For future work, it would be useful to study the effect of mixing time, mixing intensity, ultrasonic treatment, temperature, and solvent regeneration. Industrial application would also require careful evaluation of solvent recovery, reagent cost, phase separation, and product quality.

Keywords: Diesel fuel; extractive desulfurization; N-methyl-2-pyrrolidone; oxidative desulfurization; artificial intelligence; MLP Regressor; sulfur removal; fuel refining.

References

- [1] X.-y. Zheng, P. Orellano, H.-l. Lin, M. Jiang and W.-j. Guan, "Short-term exposure to ozone, nitrogen dioxide, and sulphur dioxide and emergency department visits and hospital admissions due to asthma: A systematic review and meta-analysis.," *Environment international*, pp. 150, 106435, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106435>, 2021.
- [2] "European Parliament and Council," *Official Journal of the European Union*, L140, 88-113 2009. Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32009L0030>.

- [3] EPA, "U.S. Environmental Protection Agency," 2014. Online]. Available: <https://www.govinfo.gov/content/pkg/FR-2014-04-28/pdf/2014-06954.pdf>.
- [4] Babich, I. V., & Moulijn, J. A "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review," *Fuel*, pp. 82(6), 607-631, 2003.
- [5] S. Said, S. Mikhail, M. Riad, Recent trends for clean fuel using environmental protecting oxidative desulfurization process, *Cleaner Chemical Engineering*, Volume 11, 2025, 100140, ISSN 2772-7823, <https://doi.org/10.1016/j.clce.2024.100140>.
- [6] S. Murata, Y. Sasaki, R. Sonobe, M. Hatakeyama and S. Sunada, "Evaluation of conventional polar solvents for extractive desulfurization of model diesel fuels," *Journal of the Japan Petroleum Institute*, vol. 67(1), no. <https://doi.org/10.1627/jpi.67.24>, p. 24-29, 2024.
- [7] W. Mohammed, R. Almilly and S. Al-Ali, "Desulfurization of diesel fuel by oxidation and solvent extraction," *Journal of Engineering* 21, vol. 02, no. DOI: 10.31026/j.eng.2015.02.06, pp. 87-102, 2015.
- [8] Al-Jamimi, H. A., BinMakhashen, G. M., & Saleh, T. A. Artificial intelligence approach for modeling petroleum refinery catalytic desulfurization process. *Neural Computing and Applications*, 34, 17809 - 17820, 2022. <https://doi.org/10.1007/s00521-022-07423-x>
- [9] Sarkarabad, K. M., Shayanmehr, M., & Ghaemi, A. (2025). Optimization and modeling of sulfur removal from liquid fuel using carbon-based adsorbents through synergistic application of RSM and machine learning. *Scientific Reports*, 15, 4330. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-88434-1>
- [10] Boshagh, Fatemeh, et al. "Machine Learning Techniques for Predicting Catalytic Oxidative Desulfurization of Liquid Fossil Fuels Using Ionic Liquids." *Energy & Fuels*, 2026.

ACID TAR AS A COMPONENT OF BITUMEN

Yurii Khlibyshyn, Iryna Pochapska, Oleh Hrynyshyn

Lviv Polytechnic National University, Lviv, 79013, 12 S. Bandera St.,

e-mail: yurii.y.khlibyshyn@lpnu.ua

The increase in the consumption of products of various functional purposes is accompanied by a proportional growth in the volume of waste, which, in turn, leads to the formation of critically hazardous levels of biosphere pollution, particularly in regions with a high concentration of chemical and petrochemical enterprises. Chemical industries, and especially the sector of lubricant production, represent one of the key sources of ecotoxics entering environmental components [1].

Contamination of territories in areas where oil refining enterprises are located occurs as a result of adsorption of pollutants from atmospheric emissions, infiltration of toxic substances from wastewater-contaminated water bodies, as well as through the accumulation and long-term storage of industrial waste [2]. In this context, sludge ponds containing acid tar, formed during the purification of oil fractions using sulfuric acid, pose a particular environmental threat.

According to statistical data for 2014, the total volume of acid tar accumulated in sludge ponds within the territories of the former USSR countries is estimated at approximately 1.343 million tons, with their annual generation continuing at significant levels.

Acid tar belongs to hazard class II waste; however, at present, there are no universal technological solutions for its comprehensive processing, which significantly complicates the elimination of sludge ponds containing this waste. Acid tar is a large-tonnage, difficult-to-utilize by-product of the oil refining and petrochemical industries. It is formed during the purification of specialized oils (capacitor, transformer, hydraulic, medical, perfumery, etc.), as well as in the production of flotation reagents, additives, and during the sulfonation of certain hydrocarbons and petroleum fractions. As a result of purification, an emulsion system is formed, where the upper layer consists of acid oil, while the lower layer is acid tar containing by-products of side reactions, excess sulfuric acid, and a small amount of oil adsorbed on solid particles.

In terms of physicochemical composition, acid tar is a resinous, highly viscous mass containing a variety of organic compounds, sulfuric acid, and water, formed during the sulfuric acid treatment of distillates and residual oils, in the production of sulfonic acids, during paraffin purification, and in additive manufacturing processes where sulfuric acid or oleum is used as a reagent [2,4]. Acid tar belongs to the category of petroleum waste characterized by the greatest difficulty of disposal and ranks second in terms of accumulation volumes after oil sludge.

The environmental hazard of acid tar is обусловлена its composition, which practically precludes its direct economic use. This leads to its accumulation in sludge ponds, which, in the absence of proper disposal, poses a significant threat to the environment. This method of storage is accompanied by acidification of soils and water bodies, which in turn causes ecosystem degradation, including the destruction of flora and fauna. Sludge ponds occupy large areas and contain thousands of tons of waste; their total volumes in Ukraine and beyond reach millions of tons. In particular, in the Lviv region, the accumulated volume of acid tar is estimated at no less than 150 thousand m³ [4].

The processing of long-term accumulations of acid tar with the aim of reducing their negative environmental impact is a complex and urgent scientific and technical problem that requires the development of innovative technologies and specialized equipment. Over an extended period of sulfuric acid purification of petroleum products, numerous approaches to the utilization of the resulting acid tar have been proposed [6].

At present, sulfuric acid purification of petroleum products is gradually being replaced by more advanced and efficient technologies, particularly extraction and hydrogenation processes. Nevertheless, the problem of utilizing accumulated acid tar remains highly relevant and necessitates the development of environmentally sound approaches to its processing.

The existing technologies for the utilization of acid tar can be reasonably classified, according to the nature of their impact on the waste, into the following main groups:

- high-temperature pyrolysis (800–1200 °C) with the production of sulfuric acid, thermal energy, high-sulfur coke, and activated carbon;
- low-temperature thermal destruction (150–350 °C) leading to the formation of bituminous materials;
- hydrolytic processes using water or steam, which ensure the production of diluted sulfuric acid and fuel components;
- neutralization using various reagents with the production of fuels, surfactants, or detoxified products [1–2].

This classification is conditional, since in industrial practice combined technological approaches are typically employed to achieve the desired results.

In the countries of the European Union, the main directions for acid tar processing are focused on the production of solid fuels in lump or granular form. In addition, a significant portion of research is aimed at the use of processed products as raw materials for construction and road-building materials.

At the same time, most of the technological solutions described in the scientific and technical literature concern so-called “fresh” acid tar obtained directly during production. Tar that has been stored for extended periods (decades) in sludge ponds differs significantly in its physicochemical properties and, as a rule, cannot be effectively processed by conventional methods [6]. In this regard, the present study considers one of the approaches to the processing of long-term accumulated acid tar.

The aim of this work was to determine the influence of technological parameters on the process of converting long-term stored acid tar into petroleum bitumen. The object of the study was acid tar sampled from sludge ponds of the Lviv Experimental Oil and Lubricant Plant, as well as straight-run petroleum residues of different origins: tar from paraffinic crude oils obtained by atmospheric–vacuum distillation (PJSC «NPK-Galychyna , Drohobych), and residue from the distillation of gas condensate from eastern Ukrainian fields (Shebelinske Gas Processing Plant, JSC «Ukrgezvydobuvannya»).

In the course of the study, the influence of the ratio of acid tar to straight-run tar on the formation of bitumen properties was initially investigated under constant process conditions: acid tar feed temperature — 150 °C, specific feed rate — 3 g/(min·kg), heating rate — 3 °C/min, and final temperature — 330 °C. It was established that with increasing acid tar content, the softening point of the bitumen increases, whereas ductility and penetration decrease. Solubility in benzene exceeds 99% and changes insignificantly within the studied range. At the same time, an excessive content of acid tar leads to a decrease in solubility, indicating a loss of product homogeneity. The

obtained bitumens do not contain water-soluble acids or alkalis, and the content of water-soluble compounds does not exceed 0.2%. It was also found that increasing the proportion of acid tar results in a higher yield of gaseous products, with the maximum intensity of gas evolution occurring within the temperature range of 290–330 °C.

The obtained results indicate that varying the component ratio of the mixture allows regulation of bitumen properties over a wide range. At the same time, the initial temperature in the reactor does not significantly affect the main quality indicators of the product, but it substantially influences the course of the process. In particular, increasing the temperature above 160 °C leads to intensive foaming and an increase in the volume of the reaction mass. This is explained by the interaction of sulfuric acid with reactive components of the tar, resulting in the formation of water and sulfur dioxide, which causes the formation of bituminous foam. At elevated temperatures (>200 °C), deterioration of product homogeneity and the formation of solid inclusions are observed.

An important parameter is the feed rate of acid tar, which determines the process intensity. Studies have shown that it does not have a decisive effect on bitumen quality; however, its increase promotes intensified gas evolution and foaming, which may complicate process operation. Similarly, the heating rate within the range of 1–5.5 °C/min does not significantly affect product quality, but determines the intensity of the reactions.

It has been demonstrated that the process of bitumen production can be implemented either by gradual feeding of acid tar or by single-stage mixing of components at temperatures below 100 °C followed by controlled heating (1.5–2 °C/min). The latter approach ensures a more stable process, although it is more time-consuming.

Since both acid tar and straight-run tar are characterized by high viscosity, the intensity of mass transfer plays a significant role, necessitating mixing. It was established that varying the stirring rate (50–250 rpm) does not affect product quality under constant conditions; however, the absence of stirring leads to the formation of a heterogeneous mass and the deposition of asphaltenes on the reactor walls, followed by their carbonization. In contrast, stirring ensures system homogeneity, reduces foaming, and stabilizes the volume of the reaction mass.

References

- [1] Leonard S. A., Stegemann J. A., Roy A. Characterization of acid tars. *Journal of Hazardous Materials*. 2010. Vol. 175, no. 1-3. P. 382–392. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.015>
- [2] Krynets G. V., Litynska M. I., Melnychuk O. V. Catalytic processing of the acid tars. *Catalysis and Petrochemistry*. 2022. No. 33. P. 84–88. URL: <https://doi.org/10.15407/kataliz2022.33.084>
- [3] Baidya R., Kumar Ghosh S. Disposal of hazardous industrial waste in cement kiln – A pilot study of acid tar sludge. *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy*. 2021. Vol. 40, no. 3. P. 294–305. URL: <https://doi.org/10.1177/0734242x211055544> (date of access: 02.05.2026).
- [4] Топільницький П.І. Проблеми утилізації ставкових кислих гудронів / Топільницький П.І., Приварська М.І., Романчук В.В. та ін. // Збірник матеріалів 2-го Міжнародного конгресу «Захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (вересень 2012 р., м. Львів). - Львів, 2012.- с.66.
- [5] Highly efficient Imprinted Polymer Nanocomposites for photocatalytic desulfurization of real diesel fuel / A. S. Morshedy et al. *Environmental Technology & Innovation*. 2020. P. 101206. URL: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101206>
- [6] Gunka V, Hidei V, Sidun I, Demchuk Y, Stadnik V, Shapoval P, Sobol K, Vytrykush N, Bratychak M. Wastepaper Sludge Ash and Acid Tar as Activated Filler Aggregates for Stone Mastic Asphalt. *Coatings*. 2023; 13(7):1183. <https://doi.org/10.3390/coatings13071183>

LVIV POLYTECHNIC DEEP TECH CENTER: TEST-BEFORE-INVEST INFRASTRUCTURE FOR DEEP-TECH DEVELOPMENT IN CHEMTECH AND BIOTECH

Roman Nebesnyi

*Lviv Polytechnic National University, S. Bandery St. 12, 79013 Lviv, Ukraine,
roman.v.nebesnyi@lpnu.ua*

Lviv Polytechnic National University is strategically developing its research and technological infrastructure to strengthen the transition from academic research to practical implementation, pilot-scale validation, and industrial collaboration. Within this vision, the Lviv Polytechnic Deep Tech Center (DTC) was established as an interdisciplinary ecosystem supporting deep-tech development in ChemTech, BioTech, advanced materials, sustainable technologies, and applied catalysis.

The DTC is based on the “test-before-invest” concept, enabling research groups, startups, and industrial partners to prototype, validate, and scale technological solutions before commercial deployment. The Center integrates research laboratories, pilot-scale infrastructure, prototyping facilities, and analytical capabilities into a collaborative platform aimed at accelerating technology maturation and reducing innovation risks.

A key objective of the DTC is to provide scientific teams with access not only to research infrastructure, but also to technological capabilities required for proof-of-concept demonstration, pilot production, process optimization, and preparation of technologies for commercialization. The Center is positioned as an interface between academia, industry, and innovation ecosystems, supporting translational research and technology transfer activities.

Several successful case studies already demonstrate the practical implementation potential of this approach. One example is the prototyping of hydrogel-based medical wound dressings using pilot-scale manufacturing infrastructure for functional polymeric materials [1]. Another direction involves the development of selenium-containing switchable microgel catalysts and their testing in digital microfluidic systems (DMFS) and lab-on-chip platforms, demonstrating the integration of advanced catalytic materials with miniaturized analytical technologies [2]. The Center is also involved in the development and pilot-scale production of biodiesel and related sustainable fuel technologies, including feedstock pretreatment and catalytic conversion processes [3].

The presented model demonstrates how modern university infrastructure can evolve beyond traditional academic laboratories toward an integrated deep-tech ecosystem capable of supporting the full innovation pathway – from scientific idea and laboratory validation to prototyping, pilot-scale testing, industrial collaboration, and future commercialization.

References

- [1] Vlizlo V.V. et al. Sorptive properties of hydrogel dressings and their antimicrobial action after saturation with tetracyclines. *Regul. Mech. Biosyst.* 2025, 16(2), 25088.
- [2] Wagner J. et al. A versatile and robust system for electrical droplet position sensing in a digital microfluidic platform. *Sens. Actuators A Phys.* 2025, 394, 116880.
- [3] Polovkovych S. et al. Enzymatic Degumming of Soybean Oil for Raw Material Preparation in BioFuel Production. *Appl. Sci.* 2025, 15, 8371.

RATIONAL UTILIZATION OF PETROLEUM WASTES

Iryna Pochapska, Yurii Khlibyshyn

Lviv Polytechnic National University, Lviv, 79013, 12 S. Bandera St.,

e-mail: iryna.y.pochapska@lpnu.ua

During the processes of extraction, transportation, and storage of crude oil, particularly highly paraffinic grades, solid petroleum deposits (SPD) are formed, the basis of which consists of high-molecular-weight solid hydrocarbons. In addition, their composition includes liquid hydrocarbons, resin–asphaltene components, water, mineral salts, and mechanical impurities (sand, clay) [1]. According to statistical estimates, more than 5 kg of SPD are generated per ton of produced oil, which, given the scale of oil production, determines the relevance of the problem of their efficient utilization or disposal. The rational involvement of such waste in economic circulation is an important factor in reducing negative environmental impact.

A portion of oil-containing waste is collected and regenerated directly at industrial facilities, while another portion, due to specific physicochemical characteristics, remains practically unused. It is precisely these non-regenerated wastes that pose an increased environmental hazard. They are formed both within technological processes and during the treatment of industrial and wastewater streams, resulting in the formation of liquid petroleum waste and oil-containing sludges.

Non-regenerable wastes are among the most hazardous environmental pollutants. They are formed via two main pathways (excluding losses during transportation and storage): directly within the technological cycle of the enterprise and during the treatment of industrial and wastewater, forming liquid petroleum wastes and oil-containing sludges. The formation of paraffinic and solid hydrocarbon deposits in oil-gathering pipelines is обусловлена operating conditions, in particular the pressure-driven mode of transportation. Deposition occurs both due to already existing particles and as a result of the formation of new ones during equipment cleaning. The deposition process may be either uniform along the pipeline or localized — in zones of reduced flow velocity or stagnant sections. The intensity of deposit accumulation is determined by the geometric parameters of pipelines, the conditions of their installation, as well as the presence of structural elements that contribute to flow retardation [2].

In oil storage tanks, the formation of solid deposits is associated with the sedimentation of dispersed particles and the subsequent precipitation of hydrocarbons from solution as a result of cooling and evaporation. The quantity of such deposits depends on the storage duration: with increasing settling time, both their volume and density increase.

Petroleum waste formed from “fresh” petroleum products and entering wastewater or being collected at industrial facilities often differs significantly in its properties, which determines the methods of its treatment and influences the composition of the resulting sludge. The majority of suspended particles present in crude oil precipitate from solution during oil movement through pipelines, gathering collectors, compressor stations, and similar systems. The subsequent process of solid hydrocarbon separation from oil in storage tanks occurs due to cooling and evaporation; however, their quantity is relatively small. This depends on the residence time of oil in the tank: the longer the settling period, the greater the amount of solid hydrocarbons deposited at the bottom and the denser the formed deposits. The physicochemical properties of petroleum waste vary significantly depending on their origin, which directly affects the selection of processing

technologies and the composition of the resulting sediments. Studies of the composition of solid hydrocarbons have shown that it is determined by the nature of the crude oil and the boiling temperature ranges of the corresponding fractions. [3,4]

The results of the structural-group analysis of distillate fractions of solid petroleum deposits (SPD) indicate an increase in the proportion of alkane structures with rising boiling temperature, accompanied by a simultaneous decrease in the content of cycloalkanes. The highest concentration of aromatic hydrocarbons is characteristic of high-boiling fractions. At the same time, the number of rings in the average molecule remains relatively constant, indicating a systematic transformation of the structural composition. [3]

Studies have shown that the oil fractions of SPD and ozokerite contain from 32.6 to 65% solid hydrocarbons, the content of which increases with the rise in boiling temperature of the fractions for all investigated samples.

It has been established that fractions with similar boiling ranges, regardless of the origin of SPD samples, exhibit comparable chemical and експлуатаційними properties, which substantiates the possibility of their unified utilization. In particular, fractions with boiling temperatures up to 350 °C can be used as components of diesel or furnace fuel; fractions within the range of 350–500 °C can serve as raw materials for the production of paraffins or protective waxes; residues with boiling temperatures above 500 °C can be used as substitutes for ceresin or for the production of lubricating materials.

Thus, the implementation of technologies for the processing and utilization of SPD contributes not only to the expansion of the resource base of petroleum products but also to the reduction of environmental impact. This is consistent with the principles of modern waste management policy, particularly the waste hierarchy, which prioritizes reuse and recycling over disposal. The implementation of such approaches is an important step toward the development of an efficient circular economy system in the oil and gas sector. The possibility of processing and utilizing waste will contribute to improving the environmental situation and, consequently, will bring us closer to compliance with Directive [5] on waste, which is considered a framework directive, as it establishes the boundaries and templates for legislation. One of its most important provisions is the principle of establishing a “waste management hierarchy.” Therefore, the processing of SPD and the full ratification of the указаної Directive will minimize adverse environmental impacts and stimulate the creation of a comprehensive system for the recycling of produced materials.

References

- [1] Pingli LiuJiashun, LiXiang Chen, Juan DuQisheng, HuangChengwei, ZuoHongming, TangZhongxuan Wang. A Review of Wax Deposition in Waxy Crude Oil Pipelines: Recent Advances and Future Perspectives. *Energy & Fuels*. 2026. Vol. 40, no. 9. P. 4406–4444. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.5c06407>.
- [2] Хлібишин Ю. Я., Почапська І. Я., Гринишин О. Б. Дослідження розподілу твердих вуглеводнів у фракціях твердих нафтових відкладів. *Вісті Донецького гірничого інституту* 2017, №41, 89–94.
- [3] Huang Z., Lee H.S. Characterization of wax and asphaltene deposits in crude oil systems. *Fuel* 2019, 234, 122–132.
- [4] Zhang Y. et al. Sustainable management of oil refinery waste. *Science of the Total Environment* 2023, No. 857, 159392.
- [5] Directive - 2018/851 - EN - EUR-Lex. EUR-Lex – Access to European Union law – choose your language. URL: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2018/851/oj/eng> (date of access: 03.05.2026).

WATER PURIFICATION FROM OIL AND PETROLEUM PRODUCTS USING PERLITE FROM GEORGIA

***Giorgi Tsintskaladze, Teimuraz Kordzakhia, Marine Zautashvili, Tinatin Sharashenidze,
Nino Pirtskhalava, Maia Dzaganina, Amiran Chkonina, Mikhail Parulava***

*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry of the Ivane Javakhishvili Tbilisi
State University, 31 A. Politkovskaya Str., Tbilisi, 0186, Georgia, E-mail:*

giorgi.tsintskaladze@tsu.ge

Against the backdrop of anticipated global environmental disasters, the problem of oil and petroleum product pollution of natural water bodies (which constitutes one of the most serious environmental disasters) is becoming even more pressing. This type of disaster poses a danger and a challenge to all countries worldwide. Strict control of oil spills at sea, management of industrial wastewater and protection of drinking water sources through compliance with environmental standards are therefore essential.

Oil and petroleum products are a distinct group of hydrosphere pollutants that contaminate the environment during production, transportation, and use. Oil is practically insoluble in water, so it accumulates on both the water's surface and its bottom, which slows the penetration of atmospheric oxygen into the water and the removal of carbon dioxide from it. This negatively affects the life and functioning of all types of living organisms in the water.

Currently, various methods are used to treat water contaminated with oil and petroleum products – mechanical, physicochemical, chemical, biochemical [1]. Among the physicochemical methods, the adsorption method is of greatest interest, since it is effective in organizing a multi-stage process [2-6].

Modern materials (sorbents) are more effective and easier to process, which is why they can be used to purify water from oil and petroleum products. Our attention was drawn to the vast deposits of perlite in the Javakheti region of Georgia. They are mainly used as a construction additive. There was previously an attempt to use perlite to adsorb petroleum products spilled into water, but it remained only an attempt.

This paper studied the adsorption capacity of expanded perlite for water purification from oil and petroleum products.

Expanded perlite is able to efficiently sorb oil due to a combination of a developed porous structure, a large specific surface area and surface chemistry features [2, 4].

The experiment used natural perlite, deposits of Paravani (Georgia). Seawater taken from the black sea (Georgia, Kobuleti) was contaminated with oil from the Akhmeti field (Georgia).

The structure of the perlite under investigation was studied using chemical, X-ray diffraction and IR-spectroscopic methods.

Chemical analysis was carried out on a Spectroscout XEP-04 (Germany); X-ray diffractometry analysis was carried out on a Dron-4 device (Russia). The X-ray diffractometer connected to a personal computer via the USB port multimeter AX-18B and the corresponding PC software-PC-Link, which allows the processing of experimental data in Excel format; Infrared spectrometric analysis was carried out on an Agilent Cary 630 FTIR Spectrometer in the range of 350-5000cm⁻¹ (USA). Samples were prepared in KBr tablets.

Removal of oil spilled into water is achieved directly by introducing an adsorbent into the oil layer. Both expanded and unexpanded (fine-grained) perlite were used. In both cases, the spilled oil and petroleum products were completely „bound” by the adsorbent and subsequently removed. It is worth noting that expanded perlite settles to the bottom of the water in smaller quantities than unexpanded perlite. In both cases, a small but definite amount of oil settled to the bottom of the water.

The binding of petroleum components by perlite occurs due to two main forces: capillary forces and Van der Waals intermolecular forces.

There are 3 types of intermolecular forces: dipole-dipole forces, Debye forces, and London dispersion forces. During the thermal expansion of perlite, a system of macro- and mesopores is formed, providing a significant volume of voids and accessible surfaces for interaction with organic liquids. Unlike activated carbon, whose structure consists mainly of micropores (< 2 nm) – which are optimal for the adsorption of gases and low-molecular-weight organic compounds – the pores in perlite are significantly larger, which facilitates the penetration and retention of viscous hydrocarbon fractions of oil. As mentioned above, the sorption of oil in perlite is not only due to physical adsorption on the surface (including dispersion van der Waals interactions), but also due to capillary filling of the pore volume, which gives the process the character of partial absorption. The properties of the perlite surface also play an important role: although the aluminum silicate matrix initially contains hydrophilic silanol groups ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$), thermal treatment during swelling leads to partial dehydroxylation of the surface and reduction in its polarity. As a result, the surface of the material becomes less hydrophilic and exhibits relative oleophilicity, which promotes better wetting and retention of hydrocarbon compounds. An additional factor is the low density of expanded perlite, which ensures its buoyancy on the water's surface and allows for the effective removal of oil films during spill response. Thanks to the combination of these properties, perlite is regarded as a promising sorbent for removing petroleum products from the aquatic environment.

A method of molecular analysis of such substances, based on IR spectroscopic studies, makes it possible to determine the chemical composition of their groups [7–10].

The main regions of absorption bands of the infrared spectrum of oil are:

- ***2850–2960 cm^{-1} - the region of valence vibrations of CH_2 , CH_3 and CH bonds;***
- ***1600–1610 cm^{-1} - valence vibrations of aromatic $\text{C}=\text{C}$ bonds;***
- ***1375–1460 cm^{-1} - deformational vibrations of CH_2 and CH_3 groups;***
- ***700–900 cm^{-1} non-planar deformation vibrations of CH aromatic bonds;***
- ***1700–1720 cm^{-1} - $\text{C}=\text{O}$ valence vibrations of carbonyl groups (indicates the presence of oxidized compounds).***

Chemical analyses of the samples of perlite are given in table 1.

Table 1. Data from chemical analysis of the sample

Constituent elements in the form of oxides	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Fe_2O_3	MnO	TiO_2	SO_3	P_2O_5
Perlite	50.17	20.61	0.95	0.09	2.78	0.14	1.46	0.05	0.17	0.09	0.03

Oil-impregnated adsorbents studied by the IR- spectroscopic method have shown that the components of oil are adsorbed differently by the adsorbent. In particular, the structure of the adsorbent mainly incorporates the light fraction of oil, evidenced by CH bond bands in the valence vibration region at 2850 cm^{-1} , 2921 cm^{-1} , and 2954 cm^{-1} , as well as in the deformation vibration region at 1376 cm^{-1} and 1462 cm^{-1} .

The spectrum also shows bands of aromatic C=C bonds of oil in the valence vibration region at 1635 cm^{-1} and deformation vibration bands of aromatic C–H structures at 799 cm^{-1} . These structural components are less readily adsorbed into the micro- and mesopores of perlite. Nevertheless, the entire mass of oil spilled into water is retained by the above-mentioned interaction forces, making its removal mechanically possible (Fig. 1).

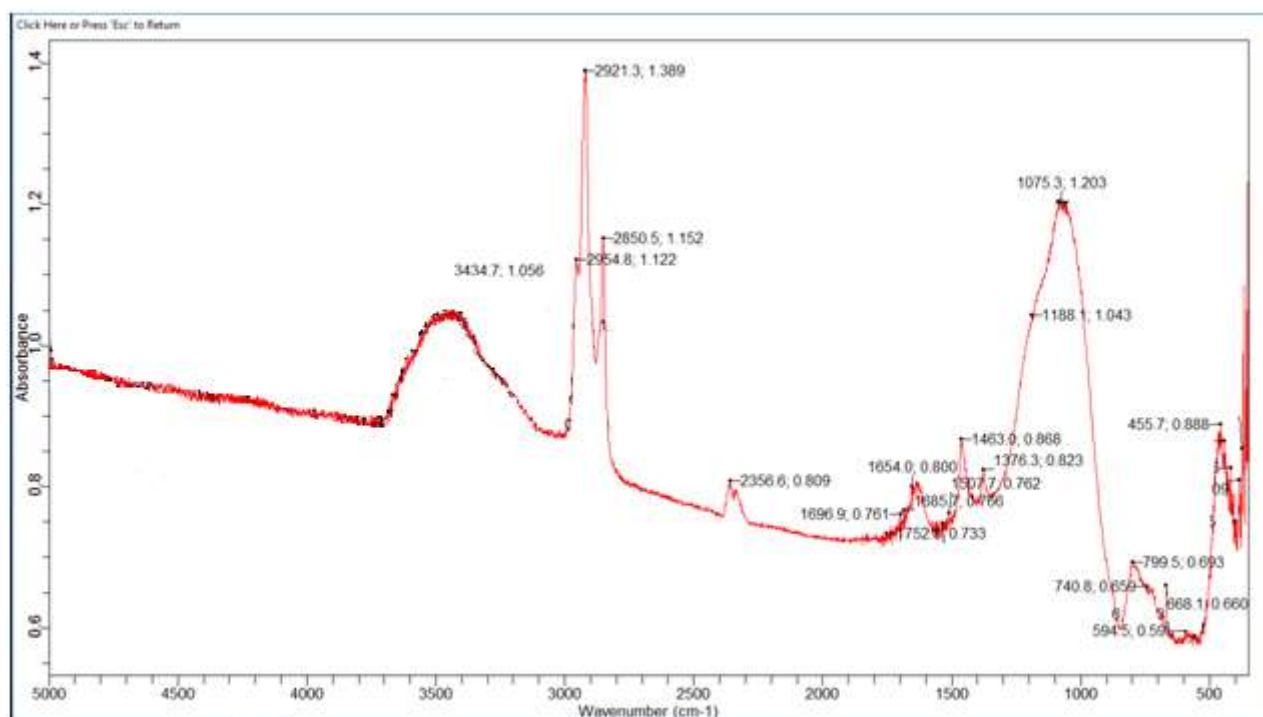


Fig.1. IR spectrum of perlite impregnated with oil and petroleum products

The mass adsorbed by the petroleum products removed from the water can be used for various purposes, in particular in construction, as an additive to cement-concrete, and also as an additive to asphalt bitumen, so that the entire cycle can be integrated, resulting in a waste-free, environmentally friendly process.

References:

- [1] Oil Sewage Treatment, 2024, Part 1, December 12, <https://www.vo-da.ru/articles/ochistka-ot-nefteproduktov/metody-i-tehnologii>
- [2] Vardanyan M. J. Waterproofing of expanded perlite synthetic polymeric materials under study and its sorption properties. Water and ecology, 2017, 2, 50-59.
- [3] Andryushin, A. I. Technological models of wastewater treatment from floating, emulsified and dissolved fats, Candidate of Technical Sciences, Shchyolkovo, 2009, 169 p. (In Russian).
- [4] Bastani D., Safekordi A., Alihosseini A., Taghikhani V. Study of oil sorption by expanded perlite. Separation and

Purification Technology 2006, 52, p.295–300.

[5] Sirotkina, E. E., Novoselova, L. Yu. Materials for adsorption treatment of water from oil and petroleum products, Chemistry for Sustainable Development, 2005, №13, p. 359-379.

[6] Strepetov, I. N., Moskvicheva, E. V. (2006). Use of sorbents on the basis of waste polymeric materials for sewage treatment from oil pollution. Internet Bulletin of VOLGGASU, 2006, #1, p.1-15.

[7] Tarasevich, V. N. IR-spectra of the main classes of organic compounds. M.: MGU, 2012, 54p.

[8] Tarasevich, Yu. I. Natural sorbents in water purification processes. Kiev: Naukova dumka, 1981, 207p.

[9] M.Dzaganian, G.Tsintskaladze, T.Kordzakhia, L.Eprikashvili, M.Zautashvili, N.Pirtskhalava, T.Sharashenidze, A.Chkonia Remediation of oil-contaminated soils with Georgian zeolitic nanoporous materials. XII International Scientific-Technical Conference “Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry” (APGIP), 20-24 May, 2024, Lviv, Ukraine, p.127-130. <http://apgip.lviv.ua/wp-content/uploads/2024/07/apgip-12-abstracts.pdf>

[10] Ivanova L., Safieva R., Koshelev V. I.R. Spectrometry in the analysis of oil and oil products. Bulletin of Bashkir University, 2008, v. 13, # 4, p.869-874.

СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ЗНИЖЕННЯ ВИКИДІВ ЛЕТКИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК НА АЗС

Валентин Бойко

Державний Університет «Київський авіаційний інститут»

м. Київ, проспект Любомира Гузара, 1

3998111@stud.kai.edu.ua

Експлуатація автозаправних станцій супроводжується постійним утворенням летких органічних сполук, що формуються внаслідок випаровування пального на різних етапах його обігу. Найбільш інтенсивні процеси відбуваються під час приймання палива, його зберігання у резервуарах та відпуску споживачам. До складу таких викидів входять переважно низькомолекулярні вуглеводні, серед яких алкани (наприклад, пентан C_5H_{12} , гексан C_6H_{14}), ароматичні сполуки (бензен C_6H_6 , толуен C_7H_8 , ксилени C_8H_{10}) та окремі ненасичені вуглеводні. Висока леткість цих речовин обумовлює їх швидкий перехід у газову фазу навіть за звичайних температур, що сприяє накопиченню забруднювачів у приземному шарі атмосфери.

Для більш чіткого розуміння складу викидів доцільно узагальнити основні компоненти та їх властивості (табл. 1).

Таблиця 1. Основні леткі органічні сполуки, характерні для АЗС

Речовина	Формула	Клас сполук	Характер впливу
Пентан	C_5H_{12}	Алкан	Легколеткий, сприяє утворенню смогу
Гексан	C_6H_{14}	Алкан	Нейротоксична дія при тривалому впливі
Бензен	C_6H_6	Ароматичний	Канцероген, вплив на кровотворення
Толуен	C_7H_8	Ароматичний	Впливає на ЦНС
Ксилени	C_8H_{10}	Ароматичний	Подразнення, токсичний вплив
Етилен	C_2H_4	Алкен	Участь у фотохімічних реакціях

Інтенсивність випаровування безпосередньо пов'язана з фізико-хімічними характеристиками бензину, зокрема тиском насичених парів і температурою. У літній період швидкість зростає, що призводить до збільшення обсягів викидів. Додатковим чинником є конструкція резервуарів і рівень їх герметичності. У разі відсутності належного ущільнення або при зношенні елементів обладнання виникають дифузні втрати, які складно контролювати. Матеріали оцінки впливу на довкілля свідчать, що саме такі неорганізовані викиди можуть становити значну частку загального забруднення повітря на території автозаправних станцій [2]. Склад летких органічних сполук свідчить про переважання компонентів із низькою температурою кипіння та високою леткістю, що визначає їх здатність швидко переходити у газову фазу. Наявність ароматичних вуглеводнів, зокрема бензену (C_6H_6), підсилює небезпеку таких викидів навіть за відносно невеликих

концентрацій. Саме поєднання високої леткості та токсичності обумовлює необхідність контролю не лише обсягів викидів, але й їх якісного складу.

Важливо враховувати не лише кількісні показники викидів, але й їх хімічний склад. Ароматичні вуглеводні групи ВТЕХ (бензен, толуен, етилбензен, ксилени) характеризуються підвищеною токсичністю. Бензен (C_6H_6) віднесений до канцерогенів першої групи небезпеки та здатен викликати порушення кровотворення. Толуен ($C_6H_5CH_3$) і ксилени ($C_6H_4(CH_3)_2$) впливають на нервову систему, викликаючи функціональні розлади при тривалому впливі. Результати досліджень показують, що навіть короточасне перебування у зоні підвищених концентрацій парів бензину може супроводжуватися негативними фізіологічними реакціями [3].

Вплив летких органічних сполук не обмежується локальними ефектами. У атмосфері вони вступають у фотохімічні реакції за участю оксидів азоту (NO і NO_2), що призводить до утворення озону (O_3) у приземному шарі. Умовно цей процес можна представити як послідовність реакцій окиснення вуглеводнів, під час яких формуються активні радикали, що каталізують утворення вторинних забруднювачів. У результаті формується фотохімічний смог, характерний для урбанізованих територій із високою інтенсивністю транспортних потоків. Спрощено процес можна описати як взаємодію вуглеводнів (наприклад, алкенів типу C_nH_{2n}) з гідроксильними радикалами ($\bullet OH$), у результаті чого утворюються пероксидні сполуки ($RO_2\bullet$), які беруть участь у перетворенні оксиду азоту (NO) на діоксид (NO_2) з подальшим утворенням озону (O_3).

Навіть незначні викиди з окремих АЗС у сукупності можуть впливати на загальний рівень забруднення повітря у місті. Технологічні процеси, що відбуваються на автозаправних станціях, формують кілька основних джерел викидів. Найбільш значущим вважається процес зливу пального з автоцистерни у резервуар. У цей момент відбувається витіснення пароповітряної суміші, яка містить значну концентрацію вуглеводнів. За відсутності систем уловлювання ці пари потрапляють у атмосферу. Подібна ситуація спостерігається і під час заправлення транспортних засобів, коли газова фаза витісняється з паливного бака. Зменшення викидів досягається шляхом впровадження технологій рекуперації парів. Перший рівень передбачає використання систем газоурівнювання під час зливу пального. Суть такого підходу полягає у створенні замкненого контуру між резервуаром і автоцистерною. Пари бензину не викидаються у повітря, а повертаються у транспортну ємність, де конденсуються або повторно використовуються. У матеріалах дозвільної документації для сучасних АЗС зазначається обов'язковість використання таких систем для мінімізації втрат пального [1].

Другий рівень рекуперації реалізується безпосередньо на паливороздавальних колонках. Використання коаксіальних шлангів дозволяє одночасно подавати рідке паливо і відводити пари. Під час заправлення автомобіля пари з його бака повертаються у резервуар, що істотно знижує їх концентрацію у повітрі. Подібні технології особливо ефективні у місцях із високою інтенсивністю руху транспорту, де кількість операцій заправлення є значною. У практиці експлуатації автозаправних станцій застосовуються також додаткові технічні рішення. Серед них – використання герметичних резервуарів із подвійними стінками, систем контролю рівня пального та автоматизованих засобів виявлення витоків. У матеріалах, що стосуються діяльності операторів ринку, зазначається впровадження комплексних систем контролю, які дозволяють оперативно реагувати на зміни параметрів роботи обладнання [5].

Ефективність систем зниження викидів багато в чому залежить від їх реального технічного стану. Навіть дрібні несправності можуть звести до нуля весь ефект від встановленого обладнання. Найчастіше проблеми виникають через зношення ущільнень, пошкодження шлангів або негерметичність з'єднань. У таких випадках пари бензину, що містять бензен (C_6H_6), пентан (C_5H_{12}) та інші леткі компоненти, починають постійно просочуватися в повітря. Подібні витoki зазвичай не помітні одразу, але з часом формують стабільне джерело забруднення. Наприклад, порушення герметичності дихального клапана може призводити до постійного скидання парів при незначних коливаннях температури, навіть без проведення технологічних операцій. У таких випадках викиди мають безперервний характер і не пов'язані з активною роботою станції.

Системи рекуперації парів також потребують постійної уваги. Наприклад, при зливі пального з автоцистерни (Stage I) порушення герметичності рукавів або несправність клапанів призводить до того, що пари не повертаються назад, а виходять у атмосферу. Під час заправлення автомобілів (Stage II) проблеми часто пов'язані зі зношенням коаксіальних шлангів або некоректною роботою вакуумної системи. У таких ситуаціях пари бензину просто викидаються назовні разом із повітрям із бака. Особливо небезпечними є приховані дефекти, наприклад мікротріщини в резервуарах або нещільності у фланцях, які можуть довго залишатися непоміченими. Регулярне обслуговування дозволяє уникнути подібних проблем. На практиці це означає перевірку клапанів, з'єднань, шлангів, а також контроль роботи всіх систем уловлювання парів. Для виявлення витоків використовують як прості способи, так і спеціальні прилади, які фіксують наявність вуглеводнів у повітрі. Важливу роль відіграє і персонал: неправильне підключення обладнання або порушення технології зливу може спричинити значні викиди навіть за справної техніки. Тому поєднання технічного контролю і належної підготовки працівників дозволяє реально зменшити втрати пального і навантаження на довкілля [1].

Організаційні заходи доповнюють технічні рішення. Раціональне планування графіків постачання пального, скорочення часу відкритих операцій та дотримання технологічних регламентів сприяють зменшенню втрат. Підготовка персоналу також впливає на рівень екологічної безпеки, оскільки більшість нештатних ситуацій пов'язана з людським фактором. Варто враховувати, що частина автозаправних станцій була збудована без урахування сучасних екологічних вимог. Для таких об'єктів актуальним є питання модернізації. Встановлення систем рекуперації парів і оновлення обладнання потребують фінансових витрат, проте їх відсутність призводить до постійних втрат пального і підвищеного екологічного навантаження. У довгостроковій перспективі впровадження сучасних технологій є більш доцільним, ніж ліквідація наслідків забруднення.

Оцінка ефективності заходів зі зниження викидів передбачає проведення регулярного моніторингу. Вимірювання концентрацій летких органічних сполук у повітрі дозволяє оцінити результативність впроваджених технологій і виявити відхилення від нормативних значень. У разі перевищення допустимих рівнів вживаються коригувальні заходи, спрямовані на усунення причин забруднення.

Сукупність розглянутих факторів свідчить, що формування викидів летких органічних сполук на автозаправних станціях має складний і багаторівневий характер. На цей процес впливають як конструктивні особливості обладнання, так і реальні умови його експлуатації. Важливу роль відіграють стан резервуарів, герметичність з'єднань, справність дихальних клапанів і систем рекуперації парів. Водночас не менш суттєвими залишаються

організаційні аспекти, зокрема дотримання технологічних регламентів, послідовність виконання операцій та рівень підготовки персоналу. Навіть за наявності сучасних технічних рішень недотримання експлуатаційних вимог призводить до втрати їх ефективності та виникнення додаткових джерел викидів. Практика показує, що найбільші втрати пального і відповідно викиди летких органічних сполук виникають не лише через конструктивні недоліки, а й через експлуатаційні порушення. Наприклад, несвоєчасна заміна ущільнень або ігнорування незначних витоків призводять до їх накопичення і формування постійного фону забруднення. Подібні процеси часто залишаються поза увагою, оскільки не супроводжуються аварійними ситуаціями, проте в довгостроковій перспективі мають суттєвий вплив на якість повітря. За таких умов ефективність систем рекуперації визначається не лише їх технічними характеристиками, а й регулярністю контролю та обслуговування. Комплексний підхід до управління викидами передбачає поєднання технічних, організаційних і контрольних заходів. Використання систем газоурівнювання, коаксіальних шлангів і герметичних резервуарів має доповнюватися постійним моніторингом стану обладнання та концентрацій забруднювачів у повітрі. Важливою складовою залишається впровадження систем автоматичного контролю, які дозволяють оперативно реагувати на відхилення та запобігати розвитку небезпечних ситуацій. Такий підхід забезпечує не лише зменшення викидів, але й оптимізацію витрат пального. Подальший розвиток цього напрямку пов'язаний із впровадженням більш ефективних технологій рекуперації парів, використанням нових матеріалів із підвищеною герметичністю та вдосконаленням систем моніторингу. Поряд із технічними рішеннями зростає значення управлінських підходів, спрямованих на підвищення екологічної відповідальності підприємств. У перспективі це дозволить не лише знизити рівень забруднення, але й забезпечити більш раціональне використання ресурсів і підвищити загальний рівень екологічної безпеки функціонування автозаправних станцій.

Література

- [1] Департамент захисту довкілля та адаптації до зміни клімату КМДА. Інформація про отримання дозволу для ознайомлення з нею громадськості. 2025. URL: <https://media-stg.kyivcity.gov.ua/kyivcity/sites/13/uploaded-files/> (дата звернення: 26.04.2026).
- [2] Департамент екології та природних ресурсів Чернігівської обласної державної адміністрації. Висновок з оцінки впливу на довкілля планованої діяльності. 2018. URL: https://eco.cg.gov.ua/web_docs/2145/2019/02/docs/%D0%92%D0%B8%D1%81%D0%BD%D0%BE%D0%B2%D0%BE%D0%BA_201812132412.pdf (дата звернення: 26.04.2026).
- [3] Мацьків О., Нагурський О., Васійчук В., Качан С. Визначення індивідуального ризику небезпеки впливу парів бензину на організм людини. Безпека життя і діяльності людини: теорія та практика : зб. наук. праць Всеукр. наук.-практ. конф. Львів : Львівська політехніка, 2018. С. 201–202. URL: <https://science.lpnu.ua/sites/default/files/attachments/2018/8192/importantdoc/zbirnikbzhdl2018.pdf> (дата звернення: 26.04.2026).
- [4] ТОВ «ОККО-ДРАЙВ». Інформація про отримання дозволу для ознайомлення з нею громадськості. АЗС № 26. 2023. URL: <https://mepr.gov.ua/wp-content/uploads/2023/03/TOV-OKKO-DRAJV-AZS-26.pdf> (дата звернення: 26.04.2026).
- [5] ТОВ «СОКАР ПЕТРОЛЕУМ». Інформація про отримання дозволу для ознайомлення з нею громадськості. 2025. URL: <https://ecology.od.gov.ua/wp-content/uploads/2025/11/p-16.pdf> (дата звернення: 26.04.2026).

ІНТЕНСИФІКАЦІЯ СОРБЦІЇ CO₂ СОДОВИМ РОЗЧИНОМ

Павло Голубєв, Андрій Слюзар

Національний університет «Львівська політехніка»,

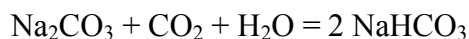
м. Львів, вул. С. Бандери, 12, e-mail:

Andrii.V.Sliuzar@lpnu.ua

Процеси очищення газів від CO₂ відіграють важливу роль у газовидобувній та нафтопереробній галузях промисловості. Останні два десятиліття такі процеси зайняли вагоме місце у процесах збагачення біогазу з одержанням біометану.

Біогаз містить, в основному, метан (50...75%), вуглекислий газ (45...25%) і домішки сірководню та інших газів. Під час очищення біогазу содовим розчином будуть відбуватись процеси сорбції обох «кислих» (CO₂ і H₂S) газів. Для розроблення технології попереднього очищення біогазу від сірководню хінгідронним методом [1] важливо дослідити процес сорбції содовим поглинальним розчином тільки одного газу - CO₂.

Взаємодія CO₂ з водним розчином карбонату натрію включає розчинення газу в рідкій фазі з подальшою гідратацією та наступною реакцією з карбонатними іонами. Хімічну рівновагу системи можна описати таким рівнянням:



Цей процес є екзотермічним. Однак ентальпія абсорбції CO₂ у карбонатних системах є відносно низькою і становить приблизно -25...-50 кДж/моль [2]. Невисока теплота реакції обумовлює зменшені енергетичні витрати на регенерацію сорбенту [3]. Унаслідок цього температура регенерації розчинів у содовому процесі є нижчою (65–100 °С) порівняно з аміновими системами, зокрема розчинами моноетаноламіну, для яких вона становить 120–140 °С. При цьому теплота абсорбції для МЕА досягає -80...-100 кДж/моль CO₂. [4].

Розчинність компонентів у системі Na₂CO₃ - NaHCO₃ - H₂O - суттєво залежить від температури. Важливою особливістю процесу є значно нижча розчинність гідрокарбонату натрію у воді порівняно з карбонатом натрію. Так, за температури 20 °С розчинність NaHCO₃ становить близько 9,6 г, тоді як для Na₂CO₃ цей показник перевищує 20 г на 100 г води. Аналіз даних розчинності вказує на те, що при температурах нижче 20 °С ризик кристалізації продуктів реакції є дуже високим, що обмежує максимальну концентрацію сорбенту в традиційних процесах [5]. Однак кристалізація продукту може використовуватися як перевага для зсуву рівноваги в бік поглинання газу [4].

Кінетика уловлювання вуглекислого газу на карбонаті натрію обмежена дифузійними процесами [6]. Активаційні енергії утворення бікарбонату на різних кристалічних гранях Na₂CO₃ становлять від 0,34 до 0,4 еВ (приблизно 33–39 кДж/моль), що є відносно низькими значеннями. Імовірно, основний опір масопередачі зосереджується у рідкій плівці та шарах продуктів реакції, які пасивують поверхню активної фази. Оскільки карбонат натрію є абсорбентом із повільною кінетикою, то для досягнення прийнятних швидкостей промислового вловлювання необхідно або збільшувати рушійну силу процесу (парціальний тиск CO₂) або радикально розширювати поверхню контакту фаз та швидкість оновлення поверхні [7].

Процес поглинання CO_2 розчином лугу або соди класифікується як гетерогенна реакція, що підпорядковується дифузійно-реакційному механізму [8]. Швидкість реакції в такій системі залежить від того, наскільки швидко бульбашки або плівки газу можуть дифундувати в об'єм розчину. Швидкість перемішування та концентрація сорбенту є ключовими факторами, що впливають на коефіцієнт масопередачі [8]. Оптимальна концентрація карбонату натрію для абсорбції зазвичай визначається в межах 20-25% мас. [5]. Подальше підвищення концентрації призводить до ефекту "висолювання" та значного зростання в'язкості, що негативно впливає на коефіцієнт дифузії і, як наслідок, знижує загальну ефективність поглинання, незважаючи на теоретичне зростання хімічної ємності розчину. Підвищення температури розчину має подвійний ефект, бо збільшує константу швидкості реакції, але знижує фізичну розчинність CO_2 . А ось підвищення тиску у системі має позитивний вплив, так як збільшує рушійну силу масопередачі [5].

Потужним методом інтенсифікації масообміну в системах газ-рідина є використання апаратів із обертовим шаром насадки (Rotating Packed Bed, RPB) [9]. В основі роботи RPB лежить принцип використання відцентрової сили для створення прискорень, що в сотні та тисячі разів перевищують прискорення вільного падіння [10]. Під дією відцентрового прискорення (a_c), яке може досягати 5000 м/с^2 , рідина в обертовому роторі розподіляється у вигляді надзвичайно тонких плівок (товщиною в кілька мікрон) та дрібних крапель. Це призводить до радикального збільшення питомої поверхні контакту фаз (a_c), що дозволяє використовувати насадки з високою щільністю упаковки без ризику затоплення [10]. Одночасно відбувається підвищення коефіцієнта масопередачі (k_L) за рахунок інтенсивного оновлення міжфазної поверхні, високих зсувних напружень та зменшення товщини дифузійного прикордонного шару. Це є особливо важливим для содових розчинів, де масопередача лімітується опором у рідкій фазі [9]. Експериментальні дані свідчать, що коефіцієнт масопередачі в RPB може щонайменше на 20% перевищувати аналогічний показник у традиційних насадкових колонах [11]. Крім того, об'єм насадки, необхідний для досягнення однакового ступеня очищення, може бути приблизно у 10 разів меншим порівняно з гравітаційними колонами. Це дозволяє не лише знизити капітальні витрати на обладнання, але й компактно розміщувати установки уловлювання CO_2 на обмежених промислових площах [10].

У апаратах з обертовим зигзагоподібним шаром (Rotating Zigzag Bed, RZB) ротор має специфічну структуру каналів, що забезпечує ще вищу інтенсивність газорідинного контакту [9]. Дослідження системи CO_2 - NaOH в RZB показали, що швидкість обертання є найбільш вагомим фактором впливу на загальний об'ємний коефіцієнт масопередачі ($K_G a$). Порівняно зі стандартними RPB, апарати типу RZB демонструють кращу ефективність при менших розмірах пристрою та витратах абсорбенту, хоча це супроводжується дещо вищим перепадом тиску та енергоспоживанням на обертання [12]. Ефективність уловлювання в таких системах може досягати 90% і вище навіть при високих газових навантаженнях [13]. Оптимальне співвідношення рідина/газ (L/G) для содових розчинів у інтенсифікованих апаратах було визначено на рівні 1,25, що забезпечує баланс між енерговитратами на прокачування та швидкістю масопередачі [14].

Застосування ультразвукових хвиль є перспективним фізичним методом безкаталітичної інтенсифікації абсорбції CO_2 . Механізм дії ультразвуку базується на явищах акустичної кавітації та виникненні мікропотоків у рідині. Під час проходження ультразвукової хвилі високої частоти (наприклад, 1,7 МГц) у рідині утворюються

мікроскопічні кавітаційні бульбашки, які швидко розширюються та колапсують [7]. Це супроводжується формуванням локальних зон із високими температурами і тисками, а також виникненням мікроструменів рідини. Для процесу абсорбції CO_2 содовими розчинами ультразвукова обробка забезпечує низку переваг: руйнування стагнуючих дифузійних шарів поблизу міжфазної поверхні, що суттєво знижує опір масопередачі у рідкій фазі [7]; диспергування газової фази з утворенням дрібнодисперсних бульбашок, що збільшує поверхню контакту фаз [15]; а також запобігання пасивації поверхні внаслідок механічного впливу кавітаційних мікроструменів [7]. Потужність ультразвукового випромінювання є одним із ключових параметрів процесу. Навіть у високоефективних апаратах типу RPB накладання ультразвукового поля частотою 1,7 МГц дозволяє додатково підвищити об'ємний коефіцієнт масопередачі на 11,4%, що свідчить про можливу синергію макроскопічної (відцентрові сили) та мікроскопічної (ультразвукова кавітація) інтенсифікації [15].

Мембранні контактори (МС) - це пристрої, в яких газова та рідка фази розділені пористою гідрофобною мембраною [2]. На відміну від мембранного розділення, тут мембрана не виконує роль селективного бар'єру, а лише фіксує поверхню контакту фаз, запобігаючи перемішуванню потоків. Переваги мембранної абсорбції для содових систем - це постійна та відома площа контакту. Мембрани забезпечують дуже високу щільність упаковки поверхні (до $3000 \text{ м}^2/\text{м}^3$ і більше), що недосяжно для насадкових колон. Крім того, тут відсутні операційні проблеми, тобто повністю виключаються явища затоплення, утворення каналів, піноутворення та винесення бризок абсорбенту газом [2]. Процеси легко масштабуються шляхом додавання стандартних мембранних модулів [16]. Основним викликом при використанні содових розчинів у мембранних контакторах є ризик змочування пор мембрани [2]. Якщо розчин проникає в пори, опір масопередачі в газовій фазі різко зростає, оскільки дифузія через заповнену рідиною пору відбувається на кілька порядків повільніше, ніж через суху. Для запобігання цьому використовують мембрани з політетрафторетилену (PTFE) або полівініліденфториду (PVDF) з високим ступенем гідрофобності [2]. Дослідження показують, що абсорбція CO_2 у порожнистоволоконних мембранних контакторах (HFMC) є неізотермічним процесом. Через виділення теплоти реакції температура вздовж волокна може зростати на 2 - 15 К, що сприяє прискоренню кінетики в содових розчинах, але вимагає точного моделювання для уникнення деградації мембран або зниження фізичної розчинності газу [17]. Гібридні системи, що поєднують попереднє збагачення газу через мембрани для газорозділення з подальшою абсорбцією в контактормі, дозволяють значно зменшити загальну площу мембран та габарити установки [16].

Додавання наночастинок (наприклад, вуглецевих нанотрубок або частинок оксидів металів) у содові розчини може підвищити швидкість масопередачі за рахунок броунівського руху та ефекту "випасу" (grazing effect). Частинки діють як мікро-змішувачі поблизу інтерфейсу газ-рідина, турбулізуючи прикордонний шар на молекулярному рівні. Встановлено, що додавання лише 0,5% мас. нанотрубок може підвищити ефективність видалення CO_2 на 20% [17].

Енерговитрати на десорбцію CO_2 із содових систем складаються з теплоти десорбції, витрат на нагрівання розчину та теплоти випаровування води для створення стріпінг-ефекту [18]. Оптимізація технологічної схеми, зокрема використання вакуумної регенерації при 343 К (70 °C), визнана оптимальною як з точки зору швидкості десорбції, так і з точки

зору мінімізації випаровування води [4]. У системах, де дозволяється випадання осаду бікарбонату (суспензійні процеси), енергетичні потреби можуть бути знижені ще більше (нижче 2,5 ГДж/т CO₂) за рахунок зменшення об'єму циркулюючої рідини та використання теплоти кристалізації [4].

Висновки

Сорбція CO₂ содовими розчинами супроводжується кінетичними обмеженнями, які мають дифузійну природу. Зняття дифузійних напружень в процесах сорбції вуглекислого газу можна досягти за рахунок застосуванням інтенсифікаційних методів : сорбції в полі високої гравітації (RPB/RZB), використання ультразвуку або мембранних контакторів.

Література

- [1] Калимон Я. А., Знак З. О., Слюзар А. В. Хінгідронний метод очищення газів від сірководню : монографія. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2022. 384 с.
- [2] CO₂ Absorption Using Membrane Contactors: Recent Progress and Future Perspective / C. Y. Chuah, K. Kim, J. Lee, D. Y. Koh, T. H. Bae. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2020. Vol. 59, № 15. P. 6773–6794. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05439>.
- [3] A review of CO₂ catalytic regeneration research based on MEA solution / Z. Yang, Y. Shen, H. Yang, H. Yi, H. Guo, X. Zhang. *Frontiers in Energy Research*. 2023. Vol. 11. Art. 1257218. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2023.1257218>.
- [4] Techno-economic performance of enhanced sodium carbonate-based CO₂ capture process / K. Melin, M. Hurskainen, M. Nevander, T. Kajolinna. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2025. Vol. 141. Art. 104310. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2025.104310>.
- [5] Absorption and Crystallization of Carbon Dioxide Absorbed by Sodium Carbonate Solution at High Temperature / M. Zheng, Y. Wang, D. Fu. *Journal of Physics: Conference Series*. 2023. Vol. 2562. Art. 012080. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2562/1/012080>.
- [6] Toward Understanding the Kinetics of CO₂ Capture on Sodium Carbonate / T. Cai, J. K. Johnson, Y. Wu, X. Chen. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019. Vol. 11, № 9. P. 9033–9041. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b20000>.
- [7] Elucidation of Operating Parameters Influencing the Ultrasonic-Assisted Absorption of Bulk CO₂ Using Unpromoted and Promoted Methyldiethanolamine / F. Shokrollahi, K. K. Lau, B. Partoon, L. S. Lai. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2023. Vol. 62, № 6. P. 2843–2865. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c03398>.
- [8] Strategy for Maintaining Environmental Stability: Synthesis of CO₂ Emission Gases into Sodium Carbonate / N. Nuryoto et al. *Journal of Environmental Research, Engineering and Management*. 2025. Vol. 81, No. 4. Pp. 120–130. DOI: 10.5755/j01.erem.81.4.39917
- [9] Modeling Study on Absorption of CO₂ by Aqueous Solutions of N-Methyldiethanolamine in Rotating Packed Bed / Z. Qian, L. Xu, H. Cao, K. Guo. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009. Vol. 48, № 20. P. 9261–9267. DOI: 10.1021/ie900894a.
- [10] A review of process intensified CO₂ capture in RPB for sustainability and contribution to industrial net zero / C. Shukla, P. Mishra, S. K. Dash. *Frontiers in Energy Research*. 2023. Vol. 11. Art. 1135188. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2023.1135188>
- [11] Removal of Carbon Dioxide by Absorption in a Rotating Packed Bed / C. Lin, W. Liu, C. Tan. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2003. Vol. 42, № 11. P. 2381–2386. <https://doi.org/10.1021/ie020669+>
- [12] Modeling and Experimental Studies on Carbon Dioxide Absorption with Sodium Hydroxide Solution in a Rotating Zigzag Bed / Z. Liu, A. Esmaeili, H. Zhang, D. Wang, Y. Lu, L. Shao. *Processes*. 2022. Vol. 10, № 3. Art. 614. URL: <https://doi.org/10.3390/pr10030614>.
- [13] Removal of Carbon Dioxide by Absorption in Microporous Tube-in-Tube Microchannel Reactor / N. Gao, J. Wang, L. Shao, J. Chen. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2011. Vol. 50, № 10. P. 6369–6374. <https://doi.org/10.1021/ie1024886>

- [14] Narayanasamy M. Mass Transfer Efficiency for CO₂ Capture using Soda Ash in a Packed Bed Column : Master's Thesis. Lappeenranta : Lappeenranta-Lahti University of Technology LUT, 2021. URL: https://lutpub.lut.fi/bitstream/handle/10024/163424/Narayanasamy_Mohankumar_MSc%20Thesis.pdf (дата звернення: 04.05.2026).
- [15] Lotfabadi M. H., Ahoudashti M. S., Abolhasani M. Intensification of CO₂ Capture by Monoethanolamine Solution in a Rotating Packed Bed Reactor Equipped with High Frequency Ultrasonic Transducers. *Journal of Heat and Mass Transfer Research*. 2023. Vol. 10, No. 1. P. 11–22. URL: https://www.researchgate.net/publication/367479461_Intensification_of_CO_Capture_by_Monoethanolamine_Solution_in_a_Rotating_Packed_Bed_Reactor_Equipped_with_High_Frequency_Ultrasonic_Transducers (дата звернення: 04.05.2026).
- [16] Process Intensification by Coupling Gas Permeation and Membrane Contactor for Removing CO₂ at Low Partial Pressure / F. B. S. Mendes, C. C. Pereira, P. C. Sedrez, P. Simões T Amaral, C. P. Borges. *ACS Omega*. 2025. Vol. 10, № 51. P. 62441–62451. URL: <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c11526>.
- [17] Simulation of Carbon Dioxide Absorption in a Hollow Fiber Membrane Contactor Under Non-Isothermal Conditions / Y. Jin, L. Wang, J. Bi, W. Zhao, H. Zhang, Y. Lv, X. Chen. *Membranes*. 2025. Vol. 15, № 3. Art. 93. URL: <https://doi.org/10.3390/membranes15030093>.
- [18] Simplified Estimation of Regeneration Energy of 30 wt % Sodium Glycinate Solution for Carbon Dioxide Absorption / H. Song, S. Lee, K. Park [et al.]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2008. Vol. 47, № 24. P. 9925–9930. <https://doi.org/10.1021/ie8007117>.

ПЛАЗМОХІМІЧНЕ МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ПІРОКАРБОНУ ЯК СОРБЕНТУ ЕМУЛЬСІЙ ВОДА-НАФТА/НАФТОПРОДУКТ

Зеновій Знак, Станіслав Гринишин, Роман Мних

Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, вул. Ст. Бандери, 12.

zenovii.o.znak@lpnu.ua

З кожним роком частка альтернативних джерел енергії у загальному енергетичному балансі світової економіки неухильно зростає. Проте одним з головних джерел енергії залишається нафта. Обсяги її видобутку та перероблення нафти залишаються значними, оскільки продукти її перероблення ще й тепер становлять основну частку на ринку стратегічних енергетичних ресурсів і палива. У технологічному ланцюжку «видобуток – транспортування – зберігання – перероблення нафти – перероблення нафтопродуктів» уникнути розливів нафти та нафтопродуктів практично не можливо. Як наслідок, відбувається забруднення навколишнього середовища довкілля та природних екосистем.

Найбільшу загрозу нафта і нафтопродукти становлять для водних ресурсів, оскільки у водних середовищах відбувається найбільш інтенсивна міграція і трансформація компонентів вказаних поллютантів. Як наслідок, шкідливі компоненти трофічними ланцюгами потрапляють до людей.

Проблема забруднення природних вод в Україні надзвичайно загострилась внаслідок повномасштабної агресії росії, що призвело до пошкодження й руйнування підприємств з перероблення нафти, транспортних вузлів, пошкодження автомобільної та військової техніки, а також руйнування комунальної водної інфраструктури, зокрема, очисних споруд.

Найпоширенішими методами очищення вод, зокрема, стічних, і ґрунтів є сорбційні, зокрема, з використанням дешевих сорбентів. До таких належить пірокарбон, який утворюється під час високо температурного перероблення зношених автомобільних шин.

Встановлено, що пірокарбону притаманна висока сорбційна здатність щодо нафти, основних продуктів її перероблення (бензини, дизпаливо), а також моторних олив та низки індивідуальних органічних речовин, які також отримують під час перероблення горючих копалин. Здатність пірокарбону сорбувати вказані речовини зумовлена тим, що вони добре змочують поверхню пірокарбону (рис. 1) і, як наслідок, швидко сорбуються частинками пірокарбону.

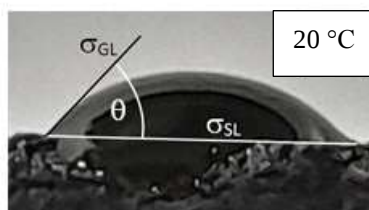


Рис. 1. Світлина краплі сирої нафти (бічна проекція) на поверхні пірокарбону

Тому пірокарбон є високоефективним сорбентом при очищенні стічних вод чи проливів на тверді поверхні нафти і нафтопродуктів. Водночас він погано змочується водою (рис. 2), що унеможливує його застосування для очищення водних середовищ від стійких емульсій типу «вода-нафта (нафтопродукт)».

Покращити здатність водних емульсій змочувати поверхню пірокарбону можна шляхом її функціоналізацією, тобто зміною хімічного складу, наприклад, внаслідок

оксидування. Утворені кисневі групи можуть кардинально змінювати поверхневі властивості пірокарбону. Типовим методом оксидування вуглецевих поверхонь є хімічний, який полягає у дії сильних окисників, передусім, калію перманганату й концентрованої сульфатної кислоти, застосування яких спряжене із правовими обмеженнями, бо належать до прекурсорів.



Рис. 2. Фото краплі емульсії вода-нафта на поверхні пірокарбону за 20 °С

Тому було запропоновано оксидувати поверхню пірокарбону внаслідок її оброблення надвисокочастотним (НВЧ) електромагнітним випромінюванням. Процес здійснювали у НВЧ-печі типу “Samsung” за потужності НВЧ-випромінювання 500 Вт частотою 2,45 ГГц.

Поверхня, утворена частиками пірокарбону розміром 0,5...2,0 мм, розміщеними у вигляді тонкого шару на кварцовій пластині, є нерівною, характеризується численними виступами. Вони відіграють роль своєрідних концентраторів чи антен, на яких напруженість електромагнітного поля найвища. Це спричиняє утворення мікроплазмових розрядів, які належать до спорадичних, тобто випадкових, блукаючих поверхнею частинок пірокарбону. Оскільки утворення мікроплазмових розрядів відбувається за присутності кисню повітря, то він реагує з поверхневими атомами вуглецю з утворенням оксидних груп. Саме вони перетворюють аполярну гідрофобну поверхню пірокарбону на полярну – гідрофільну. Внаслідок цього такий пірокарбон змочується стійкими водними емульсіями нафти чи нафтопродуктів, а відтак вони сорбуються.

Додавання до пірокарбону додатків, які відіграють роль донорів атомарного кисню під час їх розкладу, сприяє пришвидшенню оксидування пірокарбону, покращенню змочуваності (рис. 3) та підвищенню сорбційної здатності. У ролі таких речовин-окисників досліджували 60 % розчин H_2O_2 , натрію перкарбонат ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$). При застосуванні останнього вміст кисню на поверхні пірокарбону сягав навіть 50 % і більше.



Рис. 3. Зображення краплі нафти на поверхні пірокарбону (1,0...1,5 мм), активованій НВЧ-мікроплазмовими розрядами: 1 – вихідний пірокарбон; 2 – пірокарбон, насичений 60 % розчином H_2O_2 ; 3 – пірокарбон з додатками $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$

Внаслідок такого активування поверхні пірокарбону його сорбційна ємність щодо водних емульсій становила 1,0...1,5 г/г, тоді як неактивованій їх не сорбував впродовж 24 і більше годин взагалі. Отже, запропоновано новий метод активування поверхні пірокарбону для забезпечення його сорбційної здатності щодо водних емульсій полутантів.

ВИКОРИСТАННЯ ГЛАУКОНІТУ ТА БІОСУРФАКТАНТУ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ІНЖЕНЕРНО-ГЕОХІМІЧНИХ БАР'ЄРІВ НА ШЛЯХУ МІГРАЦІЇ НАФТОВИХ ЗАБРУДНЕНЬ

*Тетяна Покиньброда¹, Юлія Волошина², Олександра Пертко^{2,3}, Андрій Баня¹,
Олена Карпенко¹, Юрій Козуб⁴*

¹Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України; вул. Наукова, 3а, Львів-79060, Україна;
pokynbroda@ukr.net

²Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України; вул. Академіка Кухаря, 1, Київ-02094, Україна;

³Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України; просп. Науки, 31, Київ-03028, Україна;

⁴ТЗОВ НВКП ЕКОРЕСУРС, Баранівка-32143, Хмельницький р-н, Хмельницька обл., Україна

Проникнення нафтових вуглеводнів у ґрунт викликає зміну всіх його основних фізико-хімічних характеристик, призводить до втрати родючості значних обсягів земель, порушення життєдіяльності ґрунтових організмів, забруднення ґрунтових вод та погіршення стану екосистем. Все більшої уваги у відновленні забруднених ґрунтів приділяють біоремедіації – комплексному використанню рослин-ремедіаторів, мікробних препаратів та природних активаторів [1, 2]. До таких речовин належать біосурфактанти (біоПАР) завдяки фізико-хімічним і біологічним властивостям та активності за низьких концентрацій, різних рН і температур та біодеградабельності. Завдяки своїй амфіфільній природі біоПАР мають поверхневу активність, емульгуючу, солубілізууючу, змочувальну здатність, низькі критичні концентрації міцелоутворення [3-5].

Оскільки основні компоненти нафтопродуктів зазвичай піддаються біологічному розкладанню в різних умовах навколишнього середовища, біоремедіація на місці може бути економічно ефективним, екологічно безпечним і застосовним варіантом відновлення забруднених нафтовими вуглеводнями підземних вод.

Рекультивация ґрунту шляхом додавання сорбенту є популярним методом іммобілізації забруднень, але він обмежений тим фактом, що сорбент неможливо вилучити з ґрунту, що становить загрозу для його якості через поступове вимивання сорбованих забруднень. Але при використанні гранульованого магнітно-відновлюваного сорбенту на основі біовугілля досягнуто ефективності відновлення забрудненого ґрунту від 40% до 90% для органічних сполук і 30–65% для важких металів [6].

Одним із способів стримування та контролю нафтово-вуглеводневих шлейфів є застосування біобар'єрів, зокрема сульфат-відновлюючих, що вивільняють сульфат для посилення анаеробної біодеградації нафтових вуглеводнів. Таким способом із забруднених метил-трет-бутиловим ефіром (МТВЕ) і толуолом ґрунтових вод було утилізовано приблизно 70% МТВЕ і 92% толуолу [7]. Застосування як біобар'єру емульгованого поліколоїдного субстрату (тростинна патока, соєва олія та поверхнево-активні речовини), який закачували під тиском у рекультиваційну свердловину, дало змогу зменшити концентрацію бензолу у підземних водах з 6,9 до 0,04 мг/л [8]. Додавання цього субстрату також збільшило концентрацію загального органічного вуглецю у підземних водах і загальну кількість життєздатних бактерій, що сприяло анаеробній біодеградації вуглеводнів

нафти. Отже, такий біобар'єр може ефективно стримувати нафтово-вуглеводневий шлейф і запобігати його міграції.

В роботі [9] розроблено технологічну схему ремедіації забрудненого нафтою ґрунту з використанням нейтралізатора на основі гумінових речовин. Встановлено, що при нейтралізації повністю зникають низькокиплячі вуглеводневі фракції ($C_{12}-C_{17}$), суттєво підвищується вміст висококиплячих вуглеводневих фракцій ($C_{20}-C_{23}$), зменшується вміст нафтових компонентів і металів, у тому числі токсичних.

Глауконітові породи, поклади яких зустрічаються на території України, є ефективними природними сорбентами широкого спектру нафтопродуктів, фенолів, важких металів тощо. З іншого боку, біосурфактанти є екологічним заміником синтетичних ПАР. Метою даної роботи була оптимізація функціонування бар'єрів на основі глауконітової породи з використанням біоПАР у природних умовах. Приймались найбільш несприятливі умови та попередньо знімався шар рослинного покриву.

Біосинтез поверхнево-активних речовин. Культивування бактерій *Pseudomonas* sp. PS-17 проводили в лабораторних умовах в колбах Ерленмейєра (750 мл) на ротаційній качалці (220 об/хв.) за температури 30 °С впродовж 5 діб на базовому мінеральному середовищі наступного складу (г/дм³): $NaNO_3$ – 4,0; $K_2HPO_4 \times 3H_2O$ – 2,0; KH_2PO_4 – 1,2; $MgSO_4 \times 7H_2O$ – 0,5; цитрат натрію – 4,0, гліцерин – 30,0, дистильована вода – до 1 дм³. Як інокулянт використовували 24-год культуру. Посівний матеріал брали в кількості 10% від об'єму поживного середовища, титр клітин становив 5×10^8 КУО/см³. Супернатант культуральної рідини бактерій отримували після сепарації клітин бактерій шляхом центрифугування (6000 об/хв., 15 хв). Рамноліпідний біокомплекс отримували осадженням HCl із супернатанту культуральної рідини за рН 3-4,0. Надосадову рідину декантували. Отриманий осад висушували при 102°C до постійної маси. Для експериментів із створення бар'єрів використовували розчини із концентрацією біоПАР, що перевищують критичну концентрацію міцелоутворення.

Тестування функції захисту незабруднених ґрунтів. Поверхню ґрунту покривали бар'єром товщиною 2-4 см, в який вносили 50 г/кг забруднювача (нафти, дизпалива (ДП) чи бензину), що перевищувало гранично допустиму концентрацію (ГДК) у ґрунтах (10-30 мг/кг) більш ніж у 1600-1800 разів. Бар'єром слугували: шар глауконітоліту (модифікація 1); шар глауконітоліту, який на місці заливали розчином біоПАР, (модифікація 2); шар глауконітоліту, заздалегідь просочений розчином біоПАР, (модифікація 3). Всі дослідження проводили на природних ділянках в осінній період за середньодобової температури 10 °С. Зволоження частини бар'єрів обмежувалось лише атмосферними опадами, тоді як іншу частину додатково зволожували водою.

Вміст забруднювача у пробах ґрунту визначали після екстрагування тетрахлоретаном і подальшого відділення полярних сполук на активованому оксиді алюмінію за допомогою ІЧ-спектрометра SPECORD-80 з використанням калібрувальної кривої.

Результати та обговорення

Зміни вмісту забруднювачів у ґрунті при застосуванні інженерно-(біо)геохімічних бар'єрів за умов, коли їхнє зволоження обмежувалось лише атмосферними опадами, і за умов додаткового зволоження демонструють дані рис. 1 і рис. 2 відповідно.

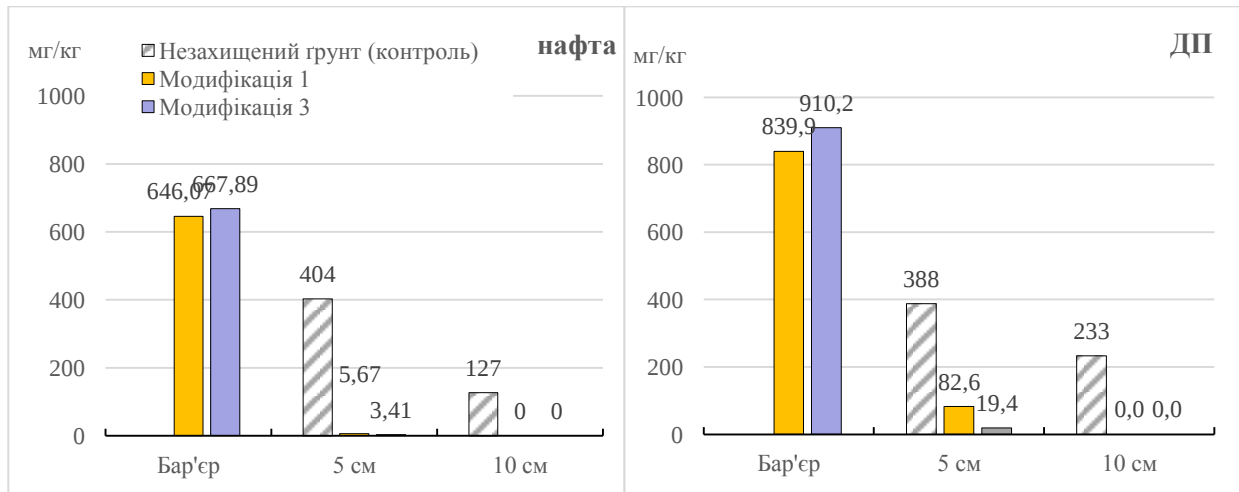


Рис. 1. Вміст забруднювачів у ґрунті при застосуванні інженерно-(біо)геохімічних бар'єрів через 3 тижні після внесення забруднювача (без додаткового зволоження)

На ділянках, захищених бар'єром, на відміну від незахищеного ґрунту спостерігається значне зниження концентрації забруднювачів на глибині 5 см. Тут у глибших шарах (10 см) вони взагалі відсутні (рис. 1), тоді як на незахищеному ґрунті і на цій глибині концентрація все ще суттєво перевищує ГДК.

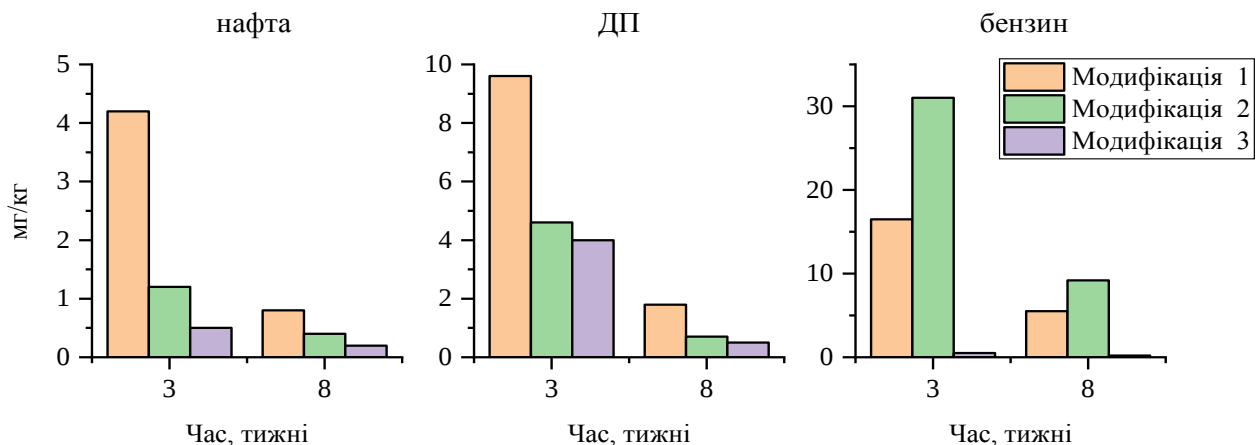


Рис. 2. Динаміка зміни концентрацій забруднювачів у ґрунті на глибині 5 см при застосуванні захисних глауконітолітових інженерно-(біо)геохімічних бар'єрів різної модифікації (з додатковим зволоженням)

Позитивний ефект застосування бар'єрів поширюється на всі три досліджені речовини (рис. 2), проте найбільше він проявляється при забрудненні нафтою та ДП і переважає у випадку бар'єру модифікації 3, коли глауконітову породу просочували біоПАР перед внесенням у ґрунт. Причиною, очевидно, є краще диспергування біоПАР у глауконітоліті у цьому випадку, що сприяє результативнішому розвитку сорбційної ємності глауконітової складової щодо вуглеводнів. Цікаво, що бар'єр модифікації 3 ефективно запобігає забрудненню навіть у найскладнішому випадку (бензин).

Як видно із динаміки зміни концентрацій забруднювачів з часом (рис. 2), їхній вміст у ґрунті на третій тиждень знаходиться у межах ГДК і в подальшому продовжує зменшуватись, очевидно внаслідок міграційних процесів. Зменшення вмісту у ґрунті як нафти, так і ДП спостерігається і при додатковому зволоженні поверхні ділянок (рис. 1, 2),

засвідчуючи інтенсифікацію цих процесів при потраплянні у ґрунт надлишкової вологи і можливість впливу таких умов на стабільність сорбційних властивостей захисного шару. Результати перевірки такої можливості наведені у табл. 1.

Таблиця 1. Вміст (мг/кг) сорбованих нафти та ДП у захисних глауконітолітових інженерно-(біо)геохімічних бар'єрах різної модифікації при додатковому зволоженні поверхні ділянок

Бар'єр	Через три тижні		Через вісім тижнів	
	нафта	ДП	нафта	ДП
Модифікація 1	597 646*	532 840*	491	388
Модифікація 2	605	687	135	200
Модифікація 3	711 668*	640 910*	261	212

*Відбір проб на ділянках без додаткового зволоження.

Вміст забруднювача у бар'єрі за умов додаткового зволоження з часом знижується, найбільш суттєво – у випадку застосування бар'єрів модифікацій 2 і 3 з біоПАР. Із 3-го по 8-й тиждень у бар'єрі модифікації 2 він зменшується на 70-78%, а у бар'єрі модифікації 3 – приблизно на 65%. Цей показник для глауконітоліту без використання біоПАР становить лише 18% (нафта) і 27% (ДП). Це підтверджує припущення про часткове вимивання сорбованого забруднювача і свідчить про те, що бар'єр модифікації 1 (глауконітоліт без біоПАР), хоча і чинить дещо меншу захисну дію, є стійкішим до вимивання.

З огляду на сказане, раціональним видається використання бар'єру, який містить глауконіт, попередньо модифікований біоПАР, і його утилізація після відпрацювання впродовж 3-4 тижнів після потрапляння забруднювача, оскільки у цей період концентрація останнього у ґрунті поза бар'єром знаходиться в межах ГДК, а в подальшому існує імовірність її збільшення у зв'язку з частковим вимиванням із сорбента.

Одержані результати вказують на зростання сорбційних можливостей глауконітоліту при його використанні в системі глауконітоліт/біоПАР як інженерно-біогеохімічного бар'єру для захисту ґрунту від забруднень різними видами нафтопродуктів. Водночас глауконітолітовий бар'єр без біоПАР, є стійкішим до вимивання забруднювача, хоча і має дещо менші захисні властивості. Як показало порівняння ефективності захисної дії бар'єрів за різних умов їхнього зволоження, надлишок вологи має негативний ефект, що слід враховувати при виборі часу утилізації відпрацьованого бар'єру.

Література:

- [1] Yadav K., Kumar D., Gupta A.K. et al.: Discov. Environ., 2025, 3, 201.
- [2] Бондарева О.Б., Вінюков О.О., Коноваленко Л.І.: Аграрні інновації, 2021, (5), 12.
- [3] Pokynbroda T.Ya., Karpenko I.V., Midyana H.H., Karpenko O.Ya.: Innov. Biosyst. Bioeng., 2019, 3(2), 70.
- [4] Semeniuk I., Kochubei V., Skorokhoda V., Pokynbroda T., Midyana H., Karpenko E., Melnyk V.: Chem. Chem. Technol., 2020, 14(1), 26.
- [5] Semeniuk I., Koretska N., Kochubei V., Lysyak V., Pokynbroda T., Karpenko E., Midyana H.: J. Microbiol. Biotech. Food Sci., 2022, 11(4), e4714.
- [6] Gouma V., Tziassiou Ch., Pournara A.D., Giokas D.L.: J. Envir. Chem. Eng., 2022, 10(2), 107316.
- [7] Hsia K.F., Chen C.C., Ou J.H., Lo K.H., Sheu Y.T., Kao C.M.: J. Clean. Prod., 2021, 295, 126424.
- [8] Lee T.H., Cao W.Z., Tsang D.C.W., Sheu Y.T., Shia K.F., Kao C.M.: Sci. Total. Environ., 2019, 666, 839.
- [9] Ergozhin Y., Dzhusipbekov U., Teltayev B., Nurgalieva G., Shakirova A., Khudaibergenova K., Izmailova G., Yelshibayev N.: Sustainability, 2020, 12(8), 3087.

РОЗРОБЛЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВІБРАЦІЙНОГО ВНУТРІШНЬОТРУБНОГО РОБОТА ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ТРУБОПРОВІДНИХ СИСТЕМ

*Анна Похмурська, Віталій Корендій, Максим-Павло Зелінський, Любомир Угрин,
Наталія Гембара*

*Національний Університет «Львівська політехніка» м. Львів 79013,
вул. С. Бандери 12, anna.v.pokhmurska@lpnu.ua*

У сучасних умовах експлуатації нафтогазових і нафтохімічних трубопровідних систем особливої актуальності набувають питання забезпечення їх надійності, безаварійної роботи та екологічної безпеки. Пошкодження внутрішніх поверхонь трубопроводів, накопичення відкладень, корозія та механічні дефекти призводять до зниження пропускної здатності, збільшення енерговитрат під час транспортування і можуть спричинити аварійні витoki нафти, газу чи нафтопродуктів. Одним із перспективних напрямів вирішення зазначених проблем є використання мобільних роботизованих систем для очищення, моніторингу та діагностики трубопроводів без необхідності демонтажу чи зупинки технологічного процесу [1–3].

У роботі представлено конструкцію вібраційного внутрішньотрубного робота, призначеного для переміщення всередині трубопроводів малого та середнього діаметра (рис. 1). Робот забезпечує очищення внутрішніх поверхонь і може бути оснащений засобами технічного контролю та відеоінспекції. Конструкція містить корпус, пружні опори з очищувальними елементами, електромагнітний привід коливань, внутрішню рухому масу та самоблокувальний механізм, який забезпечує спрямований рух у трубопроводі. Переміщення робота здійснюється за рахунок гармонічних коливань, створюваних соленоїдним приводом, що генерує періодичну збурювальну силу [4–6].

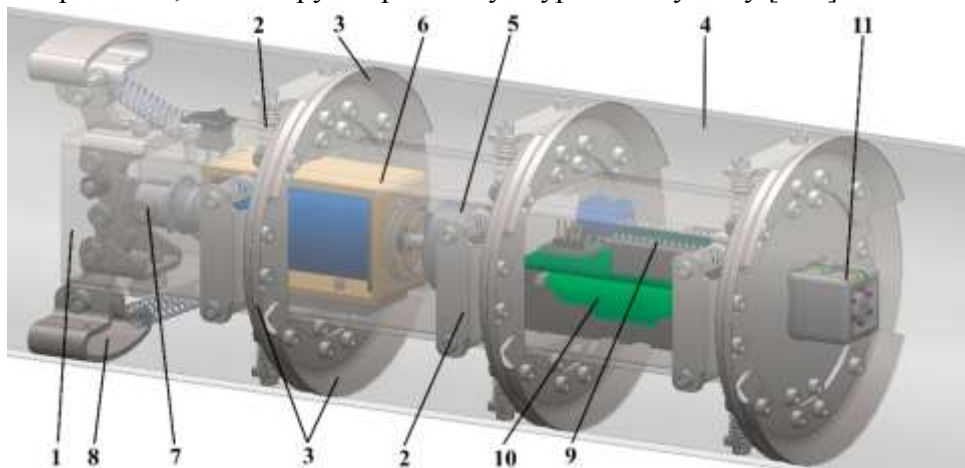


Рис. 1. Загальний вигляд досліджуваного робота

Для дослідження динаміки руху було побудовано спрощену математичну модель коливальної системи робота. Модель враховує масово-інерційні параметри конструкції, жорсткість пружних елементів, сили тертя та дію періодичного збудження. На основі прийнятої розрахункової схеми отримано систему диференціальних рівнянь руху, яку

розв'язували чисельно методом Рунге-Кутти в середовищі Mathematica. Геометричні та масові параметри визначалися за допомогою тривимірної CAD-моделі, розробленої у середовищі SolidWorks [4, 6].

У процесі досліджень проведено серію чисельних експериментів для різних режимів роботи приводу (рис. 2). Аналіз виконували при частотах збудження 10 Гц та 15 Гц і амплітудах збурювальної сили 10 Н та 15 Н. За результатами моделювання встановлено, що ефективність руху робота суттєво залежить від параметрів коливальної системи та режиму роботи електромагнітного приводу. Найкращі показники досягнуто при частоті збудження 15 Гц та амплітуді сили 15 Н, за яких забезпечується середня швидкість переміщення близько 0,08–0,09 м/с. Відповідні результати моделювання показано на рис. 1 представляють часові залежності переміщення, швидкості та прискорення робота під час його роботи в різних робочих режимах.

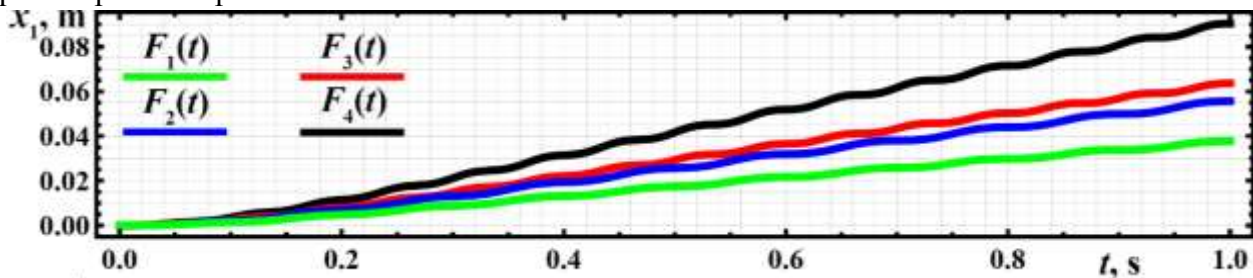


Рис. 2. Часові залежності переміщення робота за різних умов забруднення

Достовірність отриманих результатів підтверджено шляхом комп'ютерного моделювання у середовищі SolidWorks Motion. Результати показали стабільний поступальний рух робота трубопроводом та ефективну взаємодію очищувальних елементів із внутрішньою поверхнею труби. Запропонована конструкція характеризується відносною простотою, компактністю та можливістю адаптації до різних умов експлуатації.

Практичне значення розробки полягає у можливості використання вібраційного внутрішньотрубного робота для технічного обслуговування трубопровідних систем у нафтогазовій галузі. Використання таких роботизованих засобів сприятиме своєчасному виявленню дефектів, зменшенню ризику аварійних витоків, підвищенню ефективності очищення трубопроводів та покращенню екологічної безпеки процесів транспортування нафти, газу й продуктів нафтохімії. Отримані результати можуть бути використані як основа для подальшого створення автономних роботизованих комплексів внутрішньотрубної діагностики та очищення.

Література

1. H. Jang et al., (2022). A review: technological trends and development direction of pipeline robot systems, *Journal of Intelligent and Robotic Systems*, Vol. 105, No. 3.
2. C. Rusu and M. O. Tatar, (2022). Adapting mechanisms for in-pipe inspection robots: a review. *Appl. Sci.* 12, 12.
3. E. Cao et al., (2022). Design and realization of a 6-wheeled in-pipe robot. *Phys. Conf. Ser.*, 2356, No. 1.
4. V. Korendiy et al., (2023). Development and investigation of the vibration-driven in-pipe robot, *Vibroengineering Procedia*, Vol. 50, pp. 1–7.
5. L. Xiao et al., (2023). Optimal sliding mode control of electromagnetic worm-like locomotion systems for in-pipe robots, *International Journal of Dynamics and Control*, Vol. 11, No. 1.
6. V. Korendiy et al., (2024). Simulation of locomotion conditions of an enhanced vibration-driven in-pipe robot, *Vibroengineering Procedia*, Vol. 55, pp. 40–46.

МОДЕЛЮВАННЯ РЕЖИМІВ РУХУ ВІБРАЦІЙНОГО ВНУТРІШНЬОТРУБНОГО РОБОТА ДЛЯ ДІАГНОСТИКИ ТРУБОПРОВІДІВ НАФТОГАЗОВОЇ ТА НАФТОХІМІЧНОЇ ГАЛУЗІ

*Анна Похмурська, Віталій Корендій, Максим-Павло Зелінський, Любомир Угрин,
Наталія Гембара*

*Національний Університет «Львівська політехніка» м. Львів 79013,
вул. С. Бандери 12, anna.v.pokhmurska@lpnu.ua*

Надійність та безпечна експлуатація трубопровідних систем нафтогазової і нафтохімічної промисловості значною мірою залежать від своєчасного контролю технічного стану внутрішніх поверхонь трубопроводів. У процесі транспортування нафти, нафтопродуктів і технологічних рідин можливе виникнення корозійних пошкоджень, тріщин, дефектів зварних швів та накопичення відкладень, що може призводити до аварійних ситуацій і негативного впливу на довкілля [1, 2]. У зв'язку з цим актуальним є створення мобільних роботизованих систем для внутрішньотрубної діагностики та моніторингу технічного стану трубопроводів.

У роботі розглянуто вдосконалену конструкцію вібраційного внутрішньотрубного робота колісного типу, оснащеного електромагнітним збуджувачем коливань, самоблокувальним механізмом та адаптивною роликовою системою. Робот призначений для проведення фото- та відеоінспекції внутрішніх поверхонь трубопроводів нафтопереробних і нафтохімічних підприємств з метою виявлення дефектів, пошкоджень та зон підвищеного зношування [3, 4].

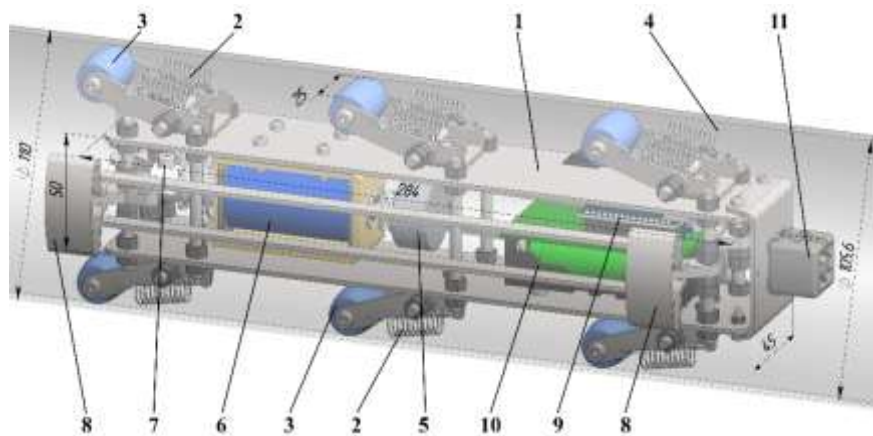


Рис. 1 Загальний вигляд досліджуваного робота

Особливістю запропонованої конструкції є використання роликового принципу переміщення замість ковзного контакту, що дозволяє зменшити сили тертя та енергоспоживання системи. Періодичний рух внутрішнього збуджувального тіла створюється електромагнітним приводом і забезпечує покрокове переміщення робота всередині трубопроводу, тоді як самоблокувальний механізм унеможливує його зворотний рух.

Для дослідження динаміки системи розроблено математичну модель, яка описує рух корпусу робота та внутрішнього інерційного елемента під дією гармонічної сили

збудження. Моделювання виконано у середовищі Wolfram Mathematica із застосуванням чисельного методу Рунге–Кутти п'ятого порядку. Додатково проведено комп'ютерне моделювання руху в середовищі SolidWorks Motion [5].

У процесі дослідження проаналізовано роботу системи при різних частотах та амплітудах збудження (рис. 2). Встановлено, що найбільш ефективний режим руху досягається при частоті 20 Гц та амплітуді сили 20 Н. За таких умов середня швидкість переміщення робота становить близько 0,24 м/с, що відповідає роботі системи у режимі, наближеному до резонансного. Отримані результати підтвердили зростання ефективності локомоції зі збільшенням параметрів збудження та доцільність використання вібраційного приводу для внутрішньотрубно́ї діагностики.

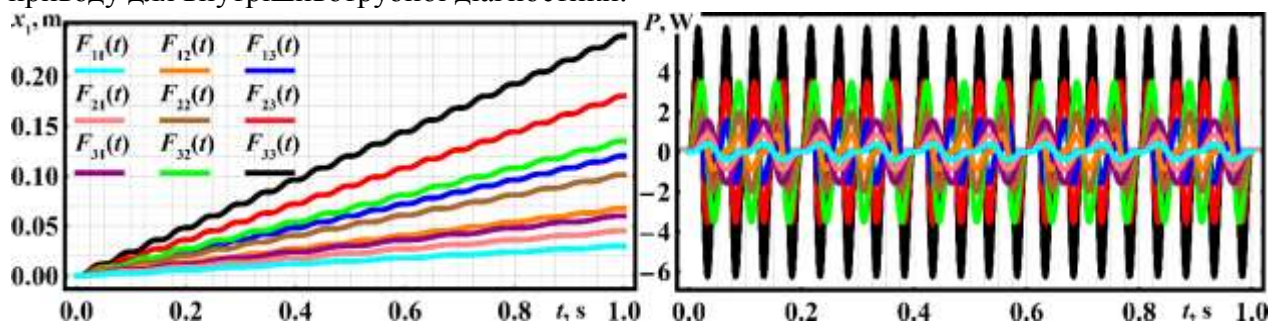


Рис. 2 Часові залежності переміщення і споживаної потужності робота за різних умов забруднення

Перспективність використання внутрішньотрубних роботизованих систем у нафтогазовій та нафтохімічній промисловості зумовлена необхідністю автоматизації технічного контролю у важкодоступних та небезпечних умовах експлуатації. Застосування компактних автономних роботів дозволяє проводити оперативний моніторинг внутрішнього стану трубопроводів без зупинки технологічних процесів, що сприяє зниженню експлуатаційних витрат і підвищенню рівня промислової безпеки.

Використання електромагнітного приводу забезпечує стабільне формування збуджувальної сили та можливість ефективного регулювання режимів роботи шляхом зміни частоти й амплітуди коливань. Результати дослідження можуть бути використані під час оптимізації конструкції вібраційних приводів, удосконалення систем керування та розроблення нових роботизованих комплексів для діагностики трубопровідних систем.

З екологічної точки зору впровадження роботизованих систем внутрішньотрубно́ї діагностики дозволяє своєчасно виявляти пошкодження трубопроводів та запобігати витокам нафтопродуктів і технологічних рідин, що сприяє зменшенню техногенного навантаження на довкілля та підвищенню екологічної безпеки підприємств нафтогазового комплексу.

Література

1. Jang H. et al. A review: technological trends and development direction of pipeline robot systems. *Journal of Intelligent and Robotic Systems*. 2022. Vol. 105, No. 3.
2. Verma A., Kaiwart A., Dubey N. D. et al. A review on various types of in-pipe inspection robot. *Materials Today: Proceedings*. 2022. Vol. 50. P. 1425–1434.
3. Korendiy V. et al., (2023). Development and investigation of the vibration-driven in-pipe robot, *Vibroengineering Procedia*, Vol. 50, pp. 1–7.
4. Colvalkar A., Pawar S. S., Patle B. K. In-pipe inspection robotic system for defect detection and identification using image processing. *Materials Today: Proceedings*. 2023. Vol. 72. P. 1735–1742.

5. Korendiy V. et al., (2024). Simulation of locomotion conditions of an enhanced vibration-driven in-pipe robot, *Vibroengineering Procedia*, Vol. 55, pp. 40–46.

ПІРОЛІЗ ВІДХОДІВ ПОЛІСТИРОЛУ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ КОМПОНЕНТІВ МОТОРНИХ ПАЛИВ

Тарас Червінський, Андрій Радух, Ксенія Гринишин, Юрій Мельник, Марія Четвертак
Національний університет «Львівська політехніка», кафедра хімічної технології переробки
нафти та газу, 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, chervinskijt@gmail.com

Відомо, що щорічне світове виробництво полімерних матеріалів сягає десятків мільйонів тонн, що зумовлено їхніми унікальними експлуатаційними характеристиками та широким використанням у промисловості й повсякденному житті. Водночас більшість полімерних виробів має відносно короткий термін експлуатації, причому значна їх частина розрахована на одноразове застосування, зокрема пакувальні матеріали, одноразовий посуд, медичні вироби, елементи побутового та промислового обладнання тощо.

У результаті цього утворюються значні обсяги полімерних відходів, які накопичуються на полігонах твердих побутових відходів, забруднюють природні екосистеми та водні ресурси Світового океану. Зважаючи на вкрай низьку здатність полімерів до біологічного розкладання, масштаби цієї проблеми невпинно зростають і вже мають глобальний характер.

Рациональна утилізація полімерних відходів є важливою передумовою зниження антропогенного впливу на навколишнє середовище. Серед основних напрямів їх переробки розглядають спалювання в промислових установках, вторинну переробку з повторним використанням матеріалу, а також застосування полімерних відходів як складової сировини в різних технологічних процесах.

Особливу увагу привертає низькотемпературний піроліз, який дозволяє реалізувати потенціал хімічної структури полімерів через їх термічну деструкцію з утворенням низькомолекулярних вуглеводнів, близьких за складом до нафтових фракцій.

Ефективна організація процесів піролізу полімерних відходів створює передумови не лише для зниження екологічного навантаження, а й для часткового заміщення первинної нафтової сировини, ресурси якої є обмеженими.

У зв'язку з цим актуальним є проведення ґрунтовних досліджень закономірностей піролізу різних видів полімерів з метою оцінки перспектив їх практичного використання.

У роботі досліджено процес низькотемпературного піролізу відходів полістиролу за різних умов, здійснено аналіз складу та фізико-хімічних властивостей одержаного піроконденсату й вилучених з нього фракційною перегонкою паливних фракцій та оцінено доцільність використання цих фракцій як компонентів моторних палив для двигунів внутрішнього згорання наземного транспорту.

Сировиною для проведення процесу низькотемпературного піролізу слугували полімерні відходи полістиролу – перемелені плити електротехнічного призначення. Процес низькотемпературного піролізу вище зазначеної сировини здійснювали на лабораторній установці, яка складалася з герметичного сталевого реактора, обладнаного газовивідним патрубком для відведення газо-продуктової суміші, електричного нагрівального елемента, водяного протиточного холодильника та ємності для збору сконденсованих продуктів.

Розділення отриманого піроконденсату на фракції здійснювали на стандартній лабораторній установці для дистиляції світлих нафтопродуктів. Визначення фізико-хімічних властивостей піроконденсату, отриманих з нього окремих фракцій і твердого залишку виконували згідно стандартних, загальноприйнятих методик аналізів.

Низькотемпературний піроліз полістирольних відходів здійснювали у двох температурних режимах: «м'якого», який характеризувався повільним нагрівом реактора з вмістимим та «жорсткого», який характеризувався швидким нагріванням реактора з полімерною сировиною до температури, за якої завершився процес. Отримані за вище зазначених температурних умов низькотемпературного піролізу полістирольних відходів піроконденсати являли собою рідкі прозорі продукти темно-коричневого забарвлення з характерним специфічним запахом, типовим для продуктів термічного розкладу полімерів.

Таблиця 1. Характеристика піроконденсатів низькотемпературного піролізу полістирольних відходів

Показник	Температурний режим процесу	
	М'який	Жорсткий
Зовнішній вигляд	Прозора рідина темно-коричневого кольору	
Густина, кг/м ³	916	923
Показник заломлення	1,5308	1,5358
Вміст сірки, % мас.	0,006	0,006
Йодне число, г I ₂ /100 г	62,5	67,4
Температура застигання, °C	<-20	<-20
Температура спалаху у відкритому тиглі, °C	50	51
у закритому тиглі, °C	28	30
В'язкість при 20°C, сСт	1,36	1,52

Встановлено, що зразки бензинової фракції характеризуються нетиповим для бензинів значенням густини, через значну кількість у їх складі ароматичних сполук; підвищеним вмістом ненасичених сполук, що істотно понижує їх хімічну і фізичну стабільність. Зразки дизельної фракції відзначаються підвищеним значенням густини через присутність у їх складі значної кількості алкілбензенів із довгими боковими ланцюгами, стириольних димерів і тримерів, конденсованих ароматичних структур. Підвищене значення йодного числа зумовлює підвищену схильність до осмолення, нагароутворення в камері згорання двигуна та істотно скорочує термін їх зберігання.

Вуглеводневі залишки фракційної перегонки піроконденсатів низькотемпературного піролізу полістирольних відходів за фізико-хімічними властивостями доцільно розглядати як сировину для виробництва мастильних матеріалів, компонентів консистентних мастил або важких технічних вуглеводневих композицій після проведення відповідних процесів доочищення та стабілізації.

Доведено, що м'який режим низькотемпературного піролізу полістирольних відходів забезпечує контрольовану деполімеризацію полістиролу, зберігаючи більшу частку стириолу та легких олігомерів, що формує рідкі фракції з високим значенням густини (порівняно з значеннями густин нафтових паливних фракцій) та невисокою в'язкістю. Жорсткий режим процесу стимулює інтенсивне руйнування ланцюгів, дегідрування та циклізацію радикалів, що підвищує ароматичність і молекулярну масу продуктів, збільшуючи густину, в'язкість і вихід важких залишків.

Отримані паливні фракції піролізу полістиролу можуть слугувати компонентами моторних палив для двигунів внутрішнього згорання наземного транспорту лише за умови використання додаткових процесів доочищення.

ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ВПЛИВУ ЗАБРУДНЕННЯ ТРАДИЦІЙНИМИ ТА АЛЬТЕРНАТИВНИМИ МОТОРНИМИ ПАЛИВАМИ НА ЕКОЛОГІЧНИЙ СТАН ҐРУНТУ

Лариса Черняк¹, Ольга Грама¹, Томаш Манецкі², Радослав Чешельські²

¹*Державний університет «Київський авіаційний інститут», 03058, Київ, проспект Любомира Гузара, 1, specially@ukr.net*

²*Лодзинський технологічний університет, Стефана Жеромського 114, 90-543 Лодзь*

Забруднення ґрунтів нафтопродуктами, під час їх виробництва, транспортування, зберігання та використання є однією з найбільш актуальних екологічних проблем сучасності. Вирішення проблеми зменшення впливу нафтопродуктів на екологічний стан ґрунтів є підвищення ефективності використання нафтопродуктів, запобігаючи різним видам втрат при виконання технологічних операцій з паливом та підвищення екологічних характеристик моторних палив. Особливої актуальності набувають питання пов'язані з дослідженням впливу альтернативних палив із додаванням спиртів, оскільки їх використання постійно зростає у зв'язку з необхідністю підвищення екологічних характеристик автомобільних бензинів. Відомо, що нафтопродукти здатні змінювати біологічні та ферментативні властивості ґрунту, що безпосередньо впливає на його здатність до самовідновлення.

Метою дослідження було порівняння впливу традиційного бензину марки А-95 та бензину з додаванням спирту різних концентрацій на екологічний стан ґрунту за показником поліфенолоксидазної активності.

За результатами експериментальних досліджень було встановлено залежність поліфенолоксидазної активності ґрунту від вмісту спирту у бензині. Поліфенолоксидазна активність є важливим показником екологічного стану ґрунту та характеризує інтенсивність окиснювальних процесів і здатність ґрунту до самовідновлення після забруднення, зокрема нафтовими вуглеводнями. Результати наших досліджень показали, що зі збільшенням відсоткового вмісту спирту у паливі спостерігалось більш суттєве зниження ферментативної активності ґрунту на початковому етапі дослідження, особливо до 10-ї доби після забруднення. Найбільш виражене пригнічення поліфенолоксидазної активності відзначалось при внесенні палив із вмістом спирту понад 10 %. Це свідчить про те, що при потраплянні до ґрунту бензинів зі спиртовими добавками у високих концентраціях може спостерігатися сильніше пригнічення біологічної активності ґрунту порівняно з традиційним бензином А-95. Водночас зі збільшенням тривалості експерименту відмічалось поступове відновлення ферментативної активності ґрунту. Це може свідчити про адаптацію ґрунтової мікробіоти до умов забруднення та активацію процесів природного самоочищення. Подібні тенденції щодо зміни активності ґрунтових ферментів при нафтовому забрудненні підтверджуються й результатами наших досліджень при забрудненні іншими видами моторних палив.

Отже, підвищення екологічних характеристик автомобільних бензинів шляхом додавання спиртів супроводжується зміною впливу палива на рівень екологічних властивостей ґрунту при його забрудненні. Використання бензинів зі спиртовими добавками може спричиняти тимчасове зниження здатності ґрунту до самовідновлення при забрудненні, однак у подальшому спостерігається поступове відновлення ферментативної активності. Отримані результати доцільно враховувати при оцінці рівня екологічної безпеки ґрунтів, порушених забрудненням нафтопродуктами.

ХІММОТОЛОГІЯ ГОРЮЧО-МАСТИЛЬНИХ РЕЧОВИН І ТЕХНІЧНИХ РІДИН CHEMMOTOLOGY OF LUBRICANTS AND TECHNICAL LIQUIDS

THE EVOLUTION OF SUSTAINABLE AVIATION FUELS: FROM EARLY CONCEPTS TO GLOBAL DEPLOYMENT

Anna Yakovlieva^{1,2}, Sergii Boichenko¹

¹Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, ²Technical university of Kosice, 03058, Kyiv, Ukraine,
Borshchahivska str. 115, a.v.iakovlieva@iit.kpi.ua

Introduction

The aviation sector currently accounts for approximately 4% of global anthropogenic CO₂ emissions, with air traffic demand projected to double by 2050 [1]. Given the limited scope for efficiency gains in conventional jet engines and the impracticality of full electrification for long-range aviation, sustainable aviation fuels (SAF) have emerged as the most viable near- and mid-term decarbonization pathway [2]. Unlike hydrogen or electric propulsion, SAFs are "drop-in" fuels fully compatible with existing aircraft engines, fuel infrastructure, and distribution networks – a critical advantage for large-scale deployment [3].

This paper traces the development of SAF from early scientific inquiry through regulatory milestones and flight demonstrations to the current commercialization phase, and provides a comparative assessment of modern production pathways and their strategic positioning.

Historical timeline of SAF development

Exploratory Stage (1970s–2000s). The earliest studies on alternative aviation fuels date to the mid-1970s, when isolated publications explored the potential of synthetic jet fuels from coal and methane, among the first attempts to use non-petroleum feedstocks for aircraft propulsion [4]. Through the 1980s and 1990s, research remained sparse and primarily experimental, focusing on synthesizing bio-derived hydrocarbons, studying their chemical properties, and comparing their combustion behavior with that of conventional kerosene. Despite limited scope, these pioneering studies established the scientific groundwork for subsequent breakthroughs by identifying key feedstock candidates, thermochemical conversion routes, and future technical barriers [2].

Proof-of-Concept and First Demonstrations (2008–2011). A decisive turning point came in February 2008, when Virgin Atlantic conducted the first commercial demonstration flight using a blended biofuel derived from babassu and coconut oils [2]. This was followed by demonstration flights by Air New Zealand, Continental Airlines, and Japan Airlines, establishing proof-of-concept for biofuel use in commercial aviation. In parallel, IATA committed in 2009 to carbon-neutral growth starting in 2020 and to a 50% reduction in net CO₂ emissions by 2050 relative to 2005 levels [3].

The key regulatory milestone of this period was the issuance of ASTM D7566 in 2009, initially covering Fischer–Tropsch synthetic paraffinic kerosene. In July 2011, the first bio-based

pathway, Hydroprocessed Esters and Fatty Acids (HEFA-SPK), was added to the standard, allowing up to 50% blends with conventional jet fuel [4, 5]. This certification transformed SAF from experimental demonstrations into a regulated, drop-in fuel compatible with the existing aviation infrastructure.

Acceleration and Institutionalization (2011–2019). Following ASTM approval, SAF research gained momentum. The period 2011–2019 saw steady growth in scientific publications, driven by environmental policy initiatives and international climate frameworks. Airlines began signing purchase agreements, governments introduced initial mandates, and industry coalitions such as CAAFI (Commercial Aviation Alternative Fuels Initiative) established structured roadmaps for SAF qualification. ICAO Resolution A38-18 (2013) formally recognized SAF as a key instrument to reduce aviation's environmental impact, establishing three foundational sustainability pillars: GHG efficiency, biodiversity and ecosystem protection, and socio-economic fairness [3].

Exponential Growth and Policy-Driven Deployment (2020–present). The adoption of ICAO's CORSIA framework in 2020 marked the beginning of a decisive acceleration phase [5]. Analysis of research databases confirms exponential growth in SAF-related publications since 2020, reflecting the convergence of net-zero commitments by major airlines and governments, large-scale corporate SAF purchase agreements, and increased public funding for technology demonstration [6]. The EU ReFuelEU Aviation regulation (2023) established binding SAF blending mandates: 2% from 2025, rising to 70% by 2050, providing the most ambitious regulatory framework globally. As of 2024, eight production pathways are certified under ASTM D7566, with global SAF output growing rapidly, though still representing under 1% of total aviation fuel consumption [1].

Comparative analysis of modern SAF production pathways

Feedstock Categories. SAF feedstocks are classified into four principal categories. Oil-based feedstocks, including vegetable oils, used cooking oils (UCO), animal fats, and algal oils, currently dominate commercial SAF production due to the technological maturity of HEFA pathways; however, their scalability is constrained by limited sustainable lipid availability and competition with other sectors [7]. Lignocellulosic feedstocks (agricultural residues, energy crops, forestry waste) offer high long-term availability without competing with food production, but require complex pretreatment and significant capital investment [4]. Gas-based feedstocks (biogas, syngas, industrial off-gases, CO₂ with renewable hydrogen) enable low-carbon and fully synthetic SAFs but involve energy-intensive processing [7]. Waste-derived feedstocks support circular economy principles and deliver favorable life-cycle emissions reductions, though they are limited in volume and subject to quality variability. Electrofuel (Power-to-Liquid) feedstocks, based on renewable electricity and captured CO₂, offer the potential for near-zero GHG intensity but remain constrained by high energy demand and limited commercial maturity [6].

Certified Production Pathways. HEFA is currently the most mature and commercially deployed SAF pathway, converting lipid feedstocks into paraffinic hydrocarbons via hydrotreatment, with blend limits up to 50% under ASTM D7566 [4, 8]. Its scalability is fundamentally limited by feedstock availability. Fischer-Tropsch SPK (FT-SPK) converts syngas derived from biomass or municipal solid waste into high-quality hydrocarbons; while technically mature, its SAF application remains limited by high capital costs and the complexity of gasification [9, 10]. Alcohol-to-Jet (ATJ-SPK) converts ethanol or isobutanol into jet-range hydrocarbons with feedstock flexibility, though it faces challenges of process efficiency and

hydrogen consumption. Emerging pathways, including Synthesized Iso-Paraffins (SIP), Hydroprocessed Depolymerized Cellulosic Jet (HDCJ), and Power-to-Liquid (PtL) electrofuels, are at lower technology readiness levels but offer superior long-term scalability and decarbonization potential [7]. Table 1 provides a structured overview of the main SAF production pathways, summarizing their primary feedstocks, producers, ASTM certification status, technology readiness level, and current production scale [4, 7].

Table 1. Overview of SAF Technological Pathways

Pathway	Primary Feedstock	Main Producers	ASTM Status	TRL	Production Scale
HEFA	Oil feedstock (oils, fats, used cooking oil, fatty acids esters)	Neste, World Energy, ENI	Certified ($\leq 50\%$) in 2011	9	Commercial (>1 Mt/y)
FT-SPK	Coal, natural gas, biomass, municipal solid waste, syngas	Sasol, Velocys, Fulcrum	Certified ($\leq 50\%$) in 2011	7–8	Early commercial
ATJ-SPK	Ethanol, butanol, isobutanol	LanzaJet, Gevo	Certified ($\leq 50\%$) in 2016	7–8	Early commercial
ATJ-SKA	Ethanol, butanol, isobutanol	R&D stage	Certified ($\leq 50\%$) in 2023	4–6	Pilot
SIP	Sugar feedstock, cellulosic materials	Amyris (historical)	Certified ($\leq 10\%$) in 2014	6–7	Limited commercial
HDO-SK	Oil feedstock (oils, fats, used cooking oil, fatty acids esters), lignocellulose	Various R&D consortia	Under evaluation	5–7	Pilot
HDO-SKA	Oil feedstock (oils, fats, used cooking oil, fatty acids esters)	Research-stage	Under evaluation	4–6	Lab-pilot
HDCJ	Lignocellulosic biomass	R&D stage	Not certified	4–6	Pilot
DSHC	Sugars	Academic / startups	Not certified	3–5	Lab-pilot
GtJ / waste gas	CO, CO ₂ -rich gases	Lanza-Tech	Partial	6–7	Limited commercial
PtL	CO ₂ , H ₂ , electricity	HIF, Sunfire, Norsk e-Fuel	Emerging	4–6	Demo

Despite the diversity of certified pathways, global SAF production remains heavily dominated by HEFA, which relies on waste lipids including used cooking oil, tallow, and animal fats. The potential of HEFA is inherently limited by feedstock availability: the global supply of waste lipids is far too small to cover even a modest share of aviation's long-term fuel demand [9, 10, 11]. Global SAF production has grown substantially in recent years but remains modest relative to total aviation fuel consumption, as illustrated in Table 2 [1].

Table 2. Global SAF production

SAF production capacity	Years		
	2023	2024	2025
Global SAF production, mln tonnes	600	1300	2700
Share from global jet fuel production, %	0.2	0.3	0.7
Share from global renewable fuel production, %	3	11	13

The data in Table 2 highlight the accelerating growth trajectory of SAF output over 2023–2025, driven primarily by capacity expansions of HEFA facilities in Europe and North America. However, even at 2.7 million tonnes in 2025, SAF represents less than 1% of global jet fuel demand, underscoring the scale of the challenge ahead [1, 6, 11].

Strategic assessment: SWOT analysis

A generalized SWOT analysis of the SAF sector reveals a fundamental trade-off between near-term deployable technologies and advanced pathways with higher long-term potential [7, 8, 12]. Key strengths include full drop-in compatibility with existing infrastructure, a growing regulatory framework, and the maturity of HEFA and FT-SPK pathways. Weaknesses include persistently high production costs (3–5 times higher than conventional jet fuel), feedstock supply constraints, and the low technology readiness of next-generation pathways. Opportunities include the rapidly expanding policy landscape (CORSIA, ReFuelEU, U.S. SAF Grand Challenge), corporate net-zero commitments, growing markets for second-generation feedstocks such as UCO and lignocellulosic biomass, and advances in electrofuel technology. Principal threats include fossil fuel price volatility undermining the economic case for SAF, feedstock competition across sectors, slow infrastructure scaling, and geopolitical risks affecting supply chains [6, 7].

Conclusions

The development of sustainable aviation fuels has followed a trajectory from isolated exploratory research in the 1970s, through regulatory breakthroughs and first demonstrations in the 2008–2011 period, to exponential growth in research activity and policy support from 2020 onward. Eight production pathways are now certified for commercial use, with global SAF production growing rapidly but still representing a marginal share of total aviation fuel demand. The gap between current production capacity and the volumes required to meet international decarbonization targets, 10% SAF share by 2030, 70% by 2050 under EU mandates, underscores the need for a specific approach. This approach must combine near-term deployment of HEFA and ATJ technologies using second-generation feedstocks with investment in advanced pathways, particularly FT-SPK from waste biomass and electrofuels, supported by long-term policy frameworks and international regulatory harmonization.

References

- [1] ICAO. Resolution A37-19: Consolidated statement of continuing ICAO policies and practices related to environmental protection – Climate change. Montreal, 2010.
- [2] IEA. Sustainable Aviation Fuels: Tracking Progress. International Energy Agency, Paris, 2024.
- [3] Yakovlieva, A., Boichenko, S.: Chemmotological Aspects of Sustainable Development of Transport. Springer, Cham, 2022.
- [4] European Parliament. Regulation (EU) 2023/2405 on ensuring a level playing field for sustainable air transport (ReFuelEU Aviation). Official Journal of the EU, 2023.
- [5] Yakovlieva, A., Andoga, R., Fözö, L. et al.: Fuel, 2025, 274, 108252.
- [6] ICAO. CORSIA – Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation. Montreal, 2020.
- [7] Yakovlieva, A., Boichenko, S., Boshkov, V. et al.: Aviation, 2023, 27(1), 1-13.
- [8] Abrantes, I., Ferreira, F.A., Silva, A., Costa, M.: J. of Cleaner Prod, 2021, 313, 127937.
- [9] Huang, C., Lin, Z., Xu, C., Zhang, B., Ou, S., Xue, X., Hong, F.T.: Renew. Sust. Energ. Rev. 2025, 224, 116033.
- [10] Stauch, A., Müller, A.: J.L. Walls, A. Wittmer, Sustainable Aviation. Management for Professionals, Springer, Cham, 2022, pp. 23–50.
- [11] Watson, M.J., Machado, P.G., da Silva, A.V., Saltar, Y., Ribeiro, C.O., Nascimento, C.A.O., Dowling, A.W.: J. of Cleaner Production, 2024, 449, 141472.
- [12] Boichenko, S., Shkilniuk, I., Iakovlieva, A.: Modern Technologies in Energy and Transport II. Studies in Systems, Decision and Control, Springer, Cham. 2024.

ЕНЕРГЕТИЧНИЙ ПЕРЕХІД У МАЛІЙ АВІАЦІЇ: ПОРІВНЯЛЬНИЙ БЕНЧМАРК НАПІВТВЕРДОТІЛЬНИХ БАТАРЕЙ, PEMFC ТА МІКРО-ДВЗ

*Сергій Бойченко, Віталій Коровушкін, Ірина Шкільнюк, Леонід Лістовицк,
Віктор Студенець, Єгор Бродніковський*

*Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»,
просп. Берестейський, 37, м. Київ, 03056, Україна.,
e-mail: vitalijkorovuskin@gmail.com*

Анотація. У статті представлено багатофакторний системний бенчмарк силових установок для цивільних та комерційних авіаційних комплексів промислового класу. Дослідження охоплює п'ять ключових технологій: літій-полімерні акумулятори (Li-Po), протоннообмінні паливні елементи на стисненому водні (PEMFC), поршневі двигуни внутрішнього згоряння на бензині та авіагасі (Jet-A/Heavy Fuel), а також мікро-газові турбіни. Порівняльний аналіз проведено за критеріями термодинамічної ефективності, вуглецевого сліду життєвого циклу (LCA), сукупної вартості володіння (TCO), а також експлуатаційних (кліматичних та урбаністичних) обмежень. На основі розроблених профілів *Payload-Endurance* (Корисне навантаження проти Часу) ідентифіковано оптимальні технологічні ніші для кожної архітектури, що дозволяє операторам та проєктувальникам мінімізувати логістичні витрати при дотриманні сучасних екологічних норм (ESG).

Ключові слова: силова установка, паливні елементи, PEMFC, воднева авіація, літій-полімерні акумулятори, мікро-турбіни, LCA, корисне навантаження

1. Термодинаміка, LCA та економіка (TCO)

Аналіз енергетичних характеристик (Рис. 1А) підтверджує системну дивергенцію технологій [1]. Електрохімічні рушії демонструють найвищий термально-електричний ККД (88–95%), проте їхня масова ефективність є обмеженою. Традиційні Li-Po акумулятори забезпечують системну питому енергію в діапазоні 0.18–0.25 кВт·год/кг. Впровадження напівтвердотілих (Semi-Solid) батарей дозволило підвищити цей показник до 0.35–0.42 кВт·год/кг. Водневі паливні елементи (PEMFC), попри високу енергію чистого водню, на системному рівні лімітуються масою балонів (300 бар), що формує питому енергію в межах 0.41–0.45 кВт·год/кг [2]. Натомість поршневі ДВЗ генерують 1.10–1.80 кВт·год/кг, компенсуючи низький ККД (22–32%) мінімальною вагою паливної інфраструктури.

Оцінка життєвого циклу (LCA, Рис. 1В) розкриває екологічний парадокс: електрохімічні системи (батареї та PEMFC) мають значний вуглецевий слід на етапі виробництва (110–190 кг CO₂ /кВт) через видобуток рідкісних металів та синтез мембран. Проте в процесі експлуатації ДВЗ та турбіни безальтернативно емітують 800–1300 г CO₂ /кВт·год, тоді як PEMFC є джерелами нульових викидів, що робить водневі системи найбільш екологічно рентабельними вже після перших 100 годин нальоту [3].

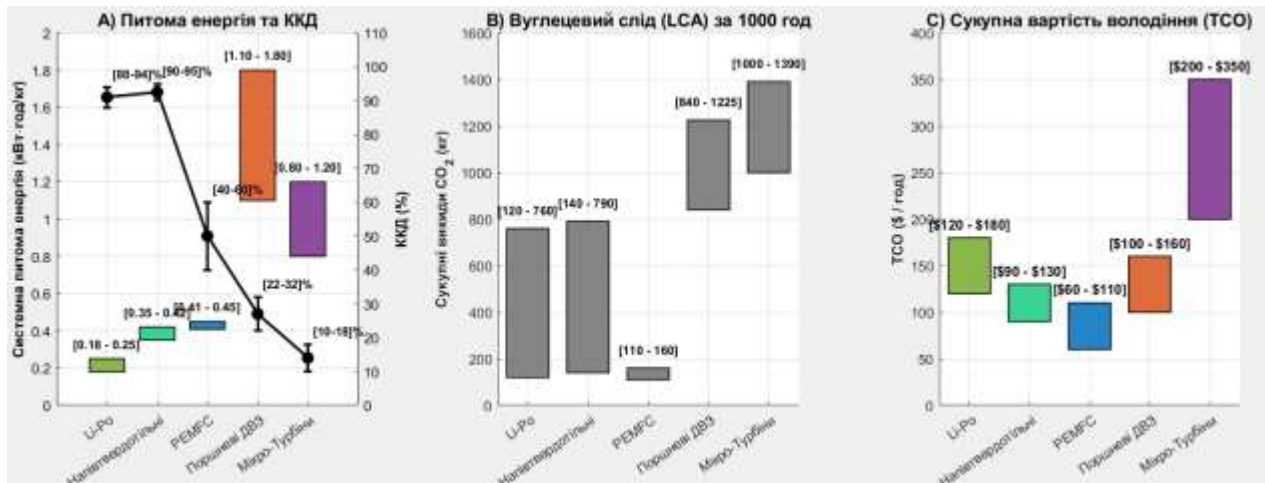


Рис. 1. Термодинамічний, екологічний та економічний бенчмарк комерційних силових установок (MTOW 50 кг): (А) порівняння системної питомої енергії та термально-електричного ККД; (В) сукупний вуглецевий слід життєвого циклу (LCA) за 1000 годин експлуатації; (С) сукупна вартість володіння флотом (TCO) за годину польоту. Дані відображають технологічний рівень 2024–2026 рр.

Для комерційних операторів критичною метрикою є сукупна вартість володіння (TCO, Рис. 1С). Незважаючи на найвищі стартові капітальні витрати, системи PEMFC забезпечують найнижчий TCO (\$60–\$110 за годину польоту) на горизонті понад 3000 годин. Це досягається завдяки відсутності зносу механічних деталей і потребі у частих капітальних ремонтах, характерних для поршневих ДВЗ (\$100–\$160/год) та мікро-турбін (\$200–\$350/год) [4].

2. Експлуатаційні бар'єри та логістика

Урбаністичні та кліматичні норми (Рис. 2D, 2E) чітко розмежовують сфери застосування. Для екологічного моніторингу та міської логістики використання теплових рушіїв унеможливорюється високим рівнем шуму (75–90 дБ) та вібраціями, які критично погіршують роботу високоточних оптичних сенсорів (LiDAR). Лише Li-Po, напівтверdotільні батареї та PEMFC відповідають вимогам акустичної скритності.

Кліматична стійкість залишається викликом для електрохімії: при температурах нижче -20°C батареї втрачають ємність, а PEMFC потребують енергоємних алгоритмів захисту від замерзання води. В умовах високогір'я чи арктичних експедицій (-30°C до -40°C) монополію зберігають поршневі ДВЗ [5].

Діаграма *Payload-Endurance* (Рис. 2F) визначає три цивільні ніші:

1. До 1.5 год: домінування Li-Po.
2. 2–4.5 год: PEMFC та напівтверdotільні батареї.
3. Понад 5 год: зона застосування поршневих ДВЗ.

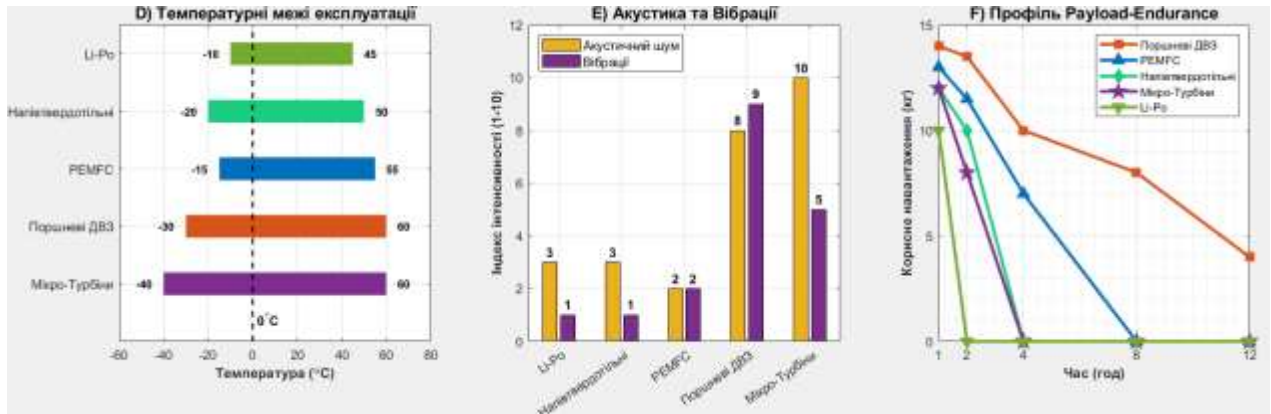


Рис. 2. Експлуатаційні обмеження та логістика: (D) температурні межі стабільної роботи (холодний старт); (E) індекси акустичного та вібраційного забруднення (вплив на сенсорне обладнання); (F) профіль *Payload-Endurance* (корисне навантаження / час польоту), що визначає комерційну рентабельність

3. Інженерний баланс та перехідні процеси

Аналіз термальної динаміки (Рис. 3G) підтверджує наявність специфічного "штрафу на охолодження" для систем PEMFC. Через низьку робочу температуру (близько 60-80°C) та відсутність гарячого вихлопу, до 45% енергії скидається через рідинні радіатори, що збільшує аеродинамічний опір [2]. Для порівняння, турбіни відводять понад 80% тепла з вихлопними газами [5].

Крім того, динаміка перехідних процесів (Рис. 3H) показує, що інерційність газоповітряного тракту компресора PEMFC (понад 3 секунди для досягнення 90% потужності) унеможливорює пряме керування просторовим положенням мультироторних платформ без паралельної інтеграції буферної Li-Po батареї. Відповідно, усі водневі апарати вертикального злету (VTOL) конструктивно повинні бути гібридними.

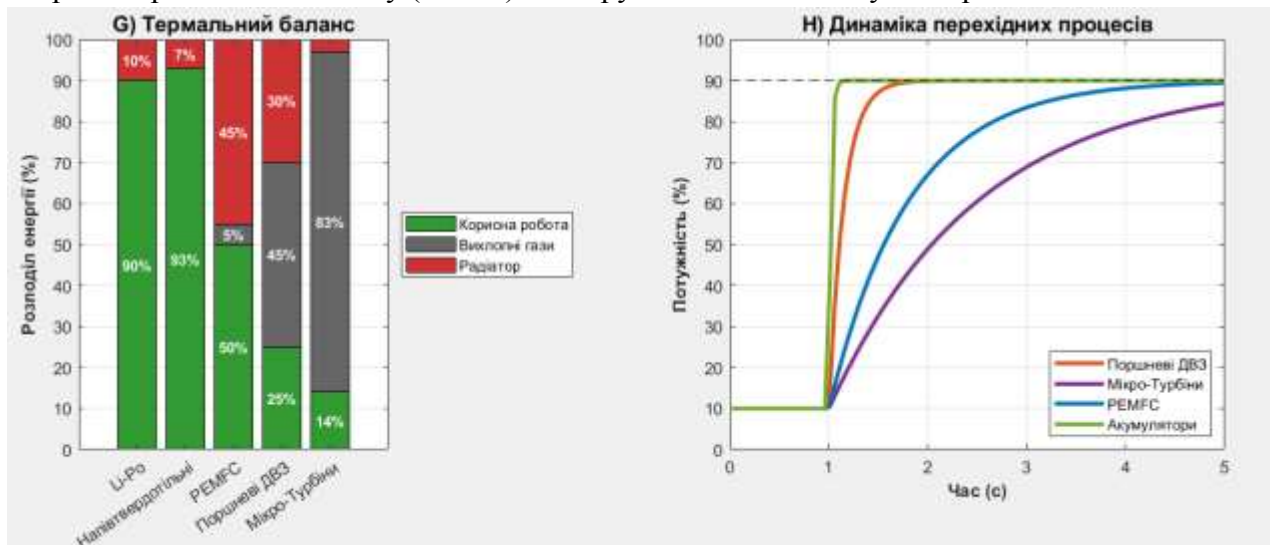


Рис. 3. Інженерний баланс та динаміка керування: (G) термальний баланс та розподіл енергії палива, що ілюструє проблему охолодження електрохімічних систем; (H) динаміка перехідних процесів (відгук рушія на різку зміну потужності з 10% до 90%), критична для стабілізації VTOL-апаратів

Висновки. Жодна з існуючих технологій не здатна одночасно задовольнити вимоги до максимізації корисного навантаження, мінімізації вуглецевого сліду та забезпечення акустичної скритності. Вибір архітектури жорстко детермінується профілем конкретної задачі.

Для завдань "останньої милі" системи Li-Po залишаються безальтернативними завдяки найвищому ККД (90%), відсутності локальних викидів, мінімальному рівню шуму та нульовим вібраціям, що є критичним для сертифікації польотів у густонаселених зонах.

Технологія PEMFC зі стисненим газом (300 бар) заповнює прогалину між акумуляторами та тепловими двигунами. Незважаючи на високі капітальні витрати (CAPEX) та "штраф на охолодження", водневі системи стають економічно вигіднішими за ДВЗ після 2500 годин нальоту (через низький OPEX) і є єдиним екологічно чистим рішенням для регіональної доставки середніх вантажів.

Для багатогодинного польоту поршневі двигуни (особливо на важкому паливі Jet-A) зберігають перевагу. Вони забезпечують найвищу ефективну питому енергію системи та здатність працювати в екстремальних кліматичних умовах (до -40 °C), проте їх використання в містах блокується критичним рівнем акустичного та вібраційного забруднення.

Попри виняткову питому потужність та плавність роботи (ідеально для оптичних сенсорів), застосування турбін у комерційних апаратах є економічно недоцільним на довгих дистанціях через катастрофічно низький тепловий ККД (близько 10%), що призводить до швидкої втрати корисного навантаження через надмірне споживання палива.

Подяка. Дослідження виконано авторами С. В. Бойченком, В. О. Коровушкіним, І. О. Шкільнюк, Л. К. Лістовщиком, В. П. Студенцем, Є.М. Бродніковським за фінансування Міністерства освіти і науки України у межах роботи за Наказом МОН №23 від 09.01.2026.

Література

- [1] Townsend, A., Jiya, I. N., Martinson, C., Bessarabov, D., & Gouws, R. (2020). A comprehensive review of energy sources for unmanned aerial vehicles, their shortfalls and opportunities for improvements. *Heliyon*, 6(11), e05285. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05285>.
- [2] Korovushkin, V., & Boichenko, S. (2025). Latest advances in fuel cell technologies and optimistic scenarios for their application in aircraft power systems: global achievements, critical analysis and implementation trends. *International Journal of Sustainable Aviation*, 11(4), 355–380. <https://doi.org/10.1504/ijsa.2025.150674>.
- [3] Malik, F. H., Ayadi, W., Hussain, G. A., Haider, Z. M., Alkhatib, F., & Lehtonen, M. (2025). Evaluating Carbon Emissions: A Lifecycle Comparison Between Electric and Conventional Vehicles. *World Electric Vehicle Journal*, 16(5), 287. <https://doi.org/10.3390/wevj16050287>.
- [4] Energy, G., & Energy, G. (2026, March 25). 2026 Industrial UAV Long-Endurance Power Upgrade In-Depth Analysis of GSL ENERGY Semi-Solid State Battery Tech. . . <https://www.gsl-energy.com/2026-industrial-uav-long-endurance-power-upgrade-in-depth-analysis-of-gsl-energy-semi-solid-state-battery-technology.html>.
- [5] Cican, G., Silivestru, V., Mirea, R., Osman, S., Popescu, F., Sapunaru, O. V., & Ene, R. (2025). Performance and Emissions Assessment of a Micro-Turbojet Engine Fueled with Jet A and Blends of Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, and Octanol. *Fire*, 8(4), 150. <https://doi.org/10.3390/fire8040150>.

АЛЮМІНІЙОВІ КОМПЛЕКСНІ МАСТИЛА – ОТРИМАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ

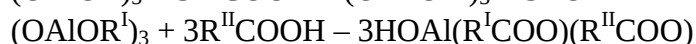
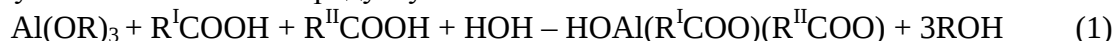
Олена Боляча

ТОВ «Палтех», Київ, вул. Тарасівська, 10/2, E-mail: olena.boliacha@palteh.com

Особливе місце серед мастильних матеріалів займають мастила. І хоча в загальносвітовому об'ємі виробництва мастильних матеріалів їх доля не перевищує 5 % (близько 1 млн т/рік), значення мастил в забезпеченні надійної і безперебійної експлуатації різного обладнання дуже вагома.

Починаючи з 70-х років минулого сторіччя лєвова доля мастил, що виробляються у світі приходитьсє на літійові та комплексні літійові мастила: їх доля становить близько 75 %. Пояснюється це, як доступністю гідроксиду літію, що використовується для отримання загусника, так і якісними експлуатаційними властивостями готового мастила. Але ситуація з доступністю літію поступово змінюється, в зв'язку з стрімким зростанням потреби в літій-іонних акумуляторах для смартфонів, ноутбуків та електромобілів. Враховуючи це, виникає необхідність пошуку альтернативи літійовим і комплексним літійовим мастилам. Однією з таких альтернатив можна розглядати алюмінійові комплексні мастила (кAl-мастила).

Перші згадки про кAl-мастила відносяться до 50-х років минулого сторіччя. Для отримання кAl-мастила важливі наступні інгредієнти: жирні кислоти, бензойна кислота, алюміній і олива. Виробництво мастила можливо здійснювати декількома способами при взаємодії комплексуютьових кислот з алюмінійорганічними з'єднаннями. Частіше за все використовують ізопропилат алюмінію (ІПА). В залежності від того, ІПА беруть в формі мономеру чи циклічного тримеру (вміст активного алюмінію 13,2 і 12,7-13,0 % відповідно), реакція здійснюється в одну (1) або дві (2) стадії з отриманням ізопропилового спирту в якості побічного продукту:



Порівняння якості комплексних мастил, отриманих при одностадійному завантаженні всіх компонентів і багатостадійному методу, розробленому ВНДІПКнафтохім, свідчить про їх ідентичність по більшості показників (таблиця 1).

Таблиця 1. Вплив методів введення компонентів при виготовленні кAl-мастила на якість (8 % загусника)

Показники	Метод	
	Одностадійний	ВНДІПКнафтохім
Температура краплепадиння, °С	250	250
Колоїдна стабільність, %	8,2	10,4
Межа міцності, Па, при температурі:		
50 °С	580	540
80 °С	480	400

Продовження таблиці 1

Механічна стабільність, % індекс руйнування K_p індекс відновлення K_v (72 год.)	75 96	65 49
Змиваємість (30 хв.), %	12,6	15,0
Коефіцієнт термозміцнення	1,14	1,73
Діаметр плями зношування (метод НДІЧаспрому), мм	0,080	0,081

Важливими характеристиками олив, які використовуються при виготовленні, є анілінова крапка, що характеризує вміст ароматичних вуглеводнів і в'язкість. Ароматичні вуглеводні сильно впливають на співвідношення розчинності бензонату алюмінію та розчинності алюмінієвих солей жирних кислот. Від в'язкості оливи, як низьков'язкої, так і високов'язкої залежить необхідна кількість загусника.

Крім ПА для отримання кАІ-мил можна використовувати етилат, бутилат та інші алкоголяти алюмінію, у яких алкільна група вміщує від 2 до 22 атомів вуглецю.

При отриманні кАІ-мастила в якості комплексоутворювача використовують бензойну кислоту. Однак, в деяких патентах вказується на можливість використання і інших кислот: низькомолекулярних моно-, дикарбонових та інших з числом вуглецевих атомів в молекулі менше 10.

Зроблено висновок, що для отримання високоякісного кАІ-мастила молярне співвідношення високомолекулярних кислот (HR) і комплексоутворювача HBz повинно бути 1 : 1, а співвідношення $HR : HBz : H_2O : ПА = 1 : 1 : 1 : 1$ та послідовність завантаження сировини: ПА – H_2O – HR – HBz; реакція утворення кАІ-мила відбувається безпосередньо в дисперсійному середовищі мастила з використанням 30 %-ної дисперсії лінійного ПА в нафтовій оливі.

В останні роки для отримання кАІ-мастила пропонується готовий загусник, наприклад KOMAD 8400 компанії MOL-LUB Ltd. (Угорщина). Загусник представляє собою полімер на основі поліоксистеарату алюмінію в розчиннику і вміщує 4,0-4,3 % мас. алюмінію та 40-43 % мас. стеаринової кислоти. Для виготовлення мастила потрібні тільки базова олива, бензойна кислота і KOMAD 8400.

Відмінні експлуатаційні властивості кАІ-мастил дозволяють рекомендувати їх до різних вузлів тертя: підшипників кочення і ковзання, редукторів, централізованих систем змащування.

Враховуючи, що кАІ-мастила мають високу температуру краплепадіння, високу водостійкість, широкий температурний діапазон експлуатації та хімічну стійкість, очевидна перспектива їх застосування у спеціалізованих сферах, наприклад у металургійній промисловості, харчовій та в хімічно активних середовищах.

ПЕРСПЕКТИВИ ТА ВИКОРИСТАННЯ СПИРТОВМІСНИХ БІОДОБАВОК ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ АЛЬТЕРНАТИВНИХ ПАЛИВ

Валерій Єфіменко¹, Олександр Єфіменко²

¹Національний університет біоресурсів і природокористування України, 03041, м. Київ, вул. Героїв Оборони, буд. 15, Україна, v.yefymenko@nubip.edu.ua.

²Філія «Центр метрології та газорозподільних систем» Публічного акціонерного товариства «Національна акціонерна компанія «Нафтогаз України» 08151, м. Боярка, Фастівський р-н, Київська обл., вул. С. Петлюри, 49, Україна, S94000@ukr.net.

Проведено дослідження щодо підвищення октанового числа, якості та економічності бензино-спиртових паливних композицій, які задовольняють сучасним вимогам стандартів.

Ключові слова: етанол, біоетанол, спирто-бензинова суміш, октанове число, альтернативні палива, фізико-хімічні показники якості.

Світові запаси нафти поступово виснажуються, а процес її видобутку стає дедалі складнішим, що зумовлює зростання вартості товарних нафтопродуктів. У зв'язку з цим одним із актуальних завдань сучасності є розроблення паливних добавок, які могли б слугувати альтернативою нафтовим компонентам, причому сировиною для їх виробництва можуть виступати відновлювані біологічні ресурси.

Динаміка виробництва етилового спирту в Україні за 2019–2025 роки характеризується кардинальними змінами: від монополії та скорочення обсягів на початку періоду до демонополізації (приватизації «Укрспирту»), детінізації та зростання виробництва, попри повномасштабну війну.

У 2019–2020 роках (період перед та під час приватизації) виробництво легального харчового спирту було низьким (близько 6-8 млн декалітрів), ринок значною мірою перебував у «тіні». З кінця 2019 року розпочато процес демонополізації.

У період 2021-2022 років (демонополізація) приватизація заводів ДП «Укрспирт» дозволила збільшити кількість працюючих легальних виробників.

2023-2024 роки (відновлення та зростання) спостерігалось помітне зростання легального випуску етанолу. За 10 місяців 2024 року обсяг виробництва зріс приблизно на 35 % порівняно з аналогічним періодом 2023 року.

За 11 місяців 2025 року в Україні вироблено 32,56 млн декалітрів (дал) чистого етилового спирту, що показує рекордні показники детінізації галузі. Це на 26,6 % більше, ніж за аналогічний період 2024 року. Середньомісячне виробництво склало близько 2,96 млн дал. Водночас обсяг 2025 року становить лише близько 82,4 % до рівня довоєнного 2021 року.

Україна також нарощує експорт біоетанолу. У 2025 році експортовано 111,2 тис. тонн біоетанолу, що на 11,9 % більше, ніж у 2024 році, з основною часткою експорту (понад 96%) до країн ЄС.

Для виробництва 1 кг біоетанолу необхідно близько 3 кг пшениці або кукурудзи та близько 4 кг меляси (побічний продукт цукрового виробництва, середньорічне виробництво якого становить 550 тис. т). Для досягнення 10 % норми використання біоетанолу, необхідно його виробництво в обсязі 200 тис. т на рік з потребою сировини (пшениця, кукурудза) в обсязі лише 600 тис. т, або незначно більше 1 % від річного виробництва цих культур, а з використанням для виробництва меляси, потреби у зернових можливо скоротити вдвічі, піднявши рівень бурякоцукрового виробництва в Україні [1-2].

Останнім часом спостерігається суттєвий прогрес у дослідженнях, присвячених використанню біоетанолу як екологічної добавки до низькооктанових бензинів. Як зазначено в роботах, на відміну від етилового спирту, який застосовується для виробництва

алкогольних напоїв, паливний етанол отримується за спрощеною схемою дистиляції. Унаслідок цього він містить сивушні масла, альдегіди, метанол і вищі спирти, що робить його непридатним для використання в харчових цілях.

Бразилія та США займають провідні позиції у світі за виробництвом таких видів палива. Для потреб автомобільного транспорту там виробляють і реалізують бензино-етанольні суміші – E10 (10 % об.), E85 (85 %), E95 (95 %), а також чистий етанол E100. Сукупна частка цих країн на світовому паливному ринку становить близько 87 %. Водночас у пострадянських країнах також посилюється інтерес до використання етанолу як компонента автомобільних бензинів.

Чинний в Україні державний галузевий стандарт ГСТУ 320.00149943.015-2000 «Бензини моторні сумішеві. Технічні умови» дозволяє під час виробництва бензинів використовувати кисневмісні компоненти та добавки. Додавання етанолу, який має високі октанові характеристики, дає змогу вилучити з палива інші шкідливі складові, зокрема ароматичні сполуки або МТБЕ. Таким чином, етанол є важливим компонентом для отримання високооктанових неетильованих бензинів, особливо за умов обмеження вмісту ароматичних вуглеводнів та олефінів.

З 1 травня 2025 року в Україні набули чинності нові правила, згідно з якими додавання біоетанолу (спирту, виробленого з рослинної сировини) до бензину стало обов'язковим. Це частина євроінтеграційної стратегії, спрямованої на екологізацію транспорту та зменшення залежності від імпорту нафтопродуктів.

Усі автомобільні бензини (зокрема самий поширений А-95) повинні містити щонайменше 5 % біоетанолу. На АЗС таке паливо маркується як E5 (5 % етанолу) або E10 (10 % етанолу). Основною метою цього нововведення є підвищення октанового числа, зменшення шкідливих викидів CO₂ та використання поновлюваних ресурсів.

Уряд затвердив Технічний регламент щодо вимог до палив моторних альтернативних (постанова № 1482 від 19.11.2025), який регулює якість такого палива.

Нововведення не поширюється на бензини з октановим числом вище 98, а також на паливо, яке закуповується для потреб Збройних сил, а також Держрезерву по причині низької хімічної стабільності біобензину. По цій причині термін зберігання біобензину скоротили до 6 місяців, на відміну від безетанольного бензину, термін зберігання якого був 2 роки.

Що це означає для водіїв:

- Сумісність: Більшість сучасних автомобілів адаптовані до використання палива з додаванням етанолу (E5/E10). Проте багато виробників автомобілів або двигунів не рекомендують застосовувати спиртові бензини по причині пошкодження етанолом прокладок рампи форсунок двигуна, тобто його несумісності з силіконовими та гумовими ущільнюючими кільцями.

- Властивості: Біоетанол гігроскопічний (вбирає вологу), тому бензин з його вмістом не рекомендується зберігати в баку тривалий час (понад 2-3 місяці).

- Ціна: Експерти припускали потенційні зміни в ціні, проте додавання спирту зазвичай робить паливо дешевше у виробництві, але не для споживача.

Встановлено, що етанол здатний взаємодіяти з гідроксильними групами; у ході цієї реакції відбувається відщеплення атома водню від його гідроксильної групи. Цей атом водню, маючи виражені відновні властивості, руйнує пероксида, що сприяє підвищенню детонаційної стійкості палива.

До основних переваг палив із вмістом спирту належать такі:

- етанол є менш токсичним і не містить канцерогенних сполук;

- його пари менш пожежонебезпечні через вищу температуру самозаймання (423 °C проти 257–300 °C у бензині);

- електропровідність спирту вища, що зменшує ризик накопичення статичної електрики під час перекачування;

- октанове число етанолу значно більше (близько 108 проти 75–98 у бензині);

- додавання етанолу сприяє зниженню викидів вуглеводнів;

- його можна виробляти з відновлюваної сировини, тому ресурсна база практично невичерпна;

- зменшується вміст шкідливих компонентів у вихлопних газах, а також покращується повнота згоряння, що веде до зниження викидів CO та CH₄;

- розроблено сучасні технології отримання етилового спирту з рослинної сировини.

Водночас етанол як паливо або його складова має і певні недоліки:

- висока корозійна активність та несумісність із деякими матеріалами;

- нестабільність складу етаноловмісного палива через випаровування спирту та його вилучення водою;

- збільшення витрати палива приблизно на 3% при вмісті етанолу до 12%;

Попри наявність як переваг, так і недоліків у біоетанольного бензину порівняно з традиційним нафтовим паливом, загалом переваги альтернативного палива переважають.

Проведено дослідження залежності октанового числа спиртовмісного палива від вмісту спирту в ньому. Як показали результати дослідження ця залежність практично прямолінійна, що є ще однією перевагою спиртів, яка відрізняє їх від інших антидетонаційних присадок та добавок, таких як, металовмісні, які мають межу ефективності використання при невисоких значеннях приросту октанового числа. Результати дослідження наведено на Рис.1.

Антидетонаційна ефективність індивідуальних аліфатичних спиртів C₁–C₅ розташовується у ряді метанол > етанол > ізопропанол > ізобутанол, що підтверджується теоретичними передбаченнями.

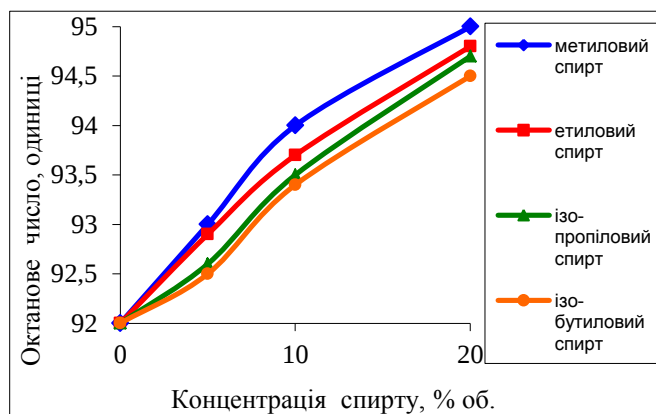


Рис. 1. Залежність октанового числа спирто-бензинової композиції від концентрації спирту в бензині А-92

Етанол характеризується високим октановим числом – 108 одиниць за дослідницьким методом, тому серед спиртів він є найбільш ефективним для підвищення октанового числа бензинів. Наприклад, додавання приблизно 19 % мас. етанолу до бензину марки А-92 підвищує його октанове число до рівня А-95, що відповідає паливу типу Е20. Спирти вирізняються високою стійкістю до реакцій радикального розщеплення, однак ця стійкість знижується зі збільшенням молекулярної маси спирту. Таким чином, використання етанолу (біоетанолу) як відновлюваного джерела енергії вирішує не лише екологічну, але й енергетичну проблеми.

Література

- [1] Valerii Yefymenko, Vira Rudenko, Olha Titova, Olena Kosenko, Tetiana Kravchuk. The use of alcohol additives for ecological gasoline production. К.: *Вісник НАУ*, №3, 2021. Р. 41 – 48. <https://doi.org/10.18372/2306-1472.88.16006>.
- [2] Al-Hasan M. I., Al-Momany M. A. Influence of higher alcohols blending with gasoline on engine performance and emissions [Electronic resource]. *Fuel*. 2023.Vol. 339. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127431>

КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ БІОМЕТАНУ ХРОМАТОГРАФІЧНИМ МЕТОДОМ

Олександр Єфіменко¹, Валерій Єфіменко²

¹Філія «Центр метрології та газорозподільних систем» Публічного акціонерного товариства «Національна акціонерна компанія «Нафтогаз України» 08151, м. Боярка, Фастівський р-н, Київська обл., вул. С. Петлюри, 49, Україна, S94000@ukr.net.

²Національний університет біоресурсів і природокористування України, 03041, м. Київ, вул. Героїв Оборони, буд. 15, Україна, v.yefymenko@nubip.edu.ua.

Визначено хроматографічним методом компонентний склад біометану та показано надійності і достовірності оцінки його фізико-хімічних показників якості.

Ключові слова: альтернативні палива, біометан, фізико-хімічні показники, газова хроматографія, енергетичні показники.

Основною тенденцією розвитку сучасного енергетичного сектора є поступовий перехід до відновлюваних джерел енергії, серед яких важливе місце посідає біометан – екологічно чистий газоподібний енергоносіє, отриманий шляхом оновлення біогазу до складу, подібного за характеристиками до природного газу. Біометан, як і природний газ за своїми фізико-хімічними властивостями має відповідати вимогам чинних нормативно-правових актів для його подачі до газотранспортної або газорозподільної системи [1-2].

Якість біометану є критичним фактором, що визначає можливість його безпечного та ефективного використання в енергетичному секторі, транспортній галузі та у системах газорозподілу. Незважаючи на значний потенціал цього енергоносія, процес його виробництва пов'язаний із низкою технологічних та організаційних викликів, які впливають на кінцеві фізико-хімічні характеристики продукту.

Однією з ключових проблем є варіативність складу сирого біогазу, яка залежить від типу та походження субстратів, умов анаеробного зброджування, параметрів роботи біореакторів та стабільності мікробіологічних процесів. Ці чинники впливають на концентрацію метану, вміст діоксиду вуглецю, сірководню, аміаку та інших домішок, що потребують ретельного очищення.

Вивчення фізико-хімічних показників біометану є надзвичайно важливим для забезпечення його ефективного та безпечного використання у газотранспортних та газорозподільних системах. Хроматографічний метод аналізу у цьому контексті є найбільш доцільним, оскільки забезпечує високу точність, чутливість та відтворюваність результатів при визначенні складу складних газових сумішей. Завдяки хроматографії можливо окремо ідентифікувати основні та слідові компоненти біометану, що дозволяє не лише оцінювати його загальні фізико-хімічні властивості, але й прогнозувати поведінку газу при спалюванні та транспортуванні.

Крім теплоти згоряння, хроматографічний аналіз дає можливість точно оцінювати густину, відносну густину та число Воббе, що безпосередньо впливають на сумісність біометану з існуючими газотранспортними системами та визначають його придатність для подачі у споживчі мережі. Контроль цих параметрів забезпечує відповідність газу нормативно-правовим вимогам щодо якості природного газу та дозволяє прогнозувати його поведінку при змішуванні з природним газом або іншими видами біогазу[3-4].

Порівняно з іншими методами аналізу, хроматографія вирізняється комплексністю та точністю, що робить її оптимальним інструментом для оцінки фізико-хімічних властивостей біометану. Вона дозволяє одночасно визначати велику кількість компонентів, що значно підвищує достовірність даних у порівнянні з простими фізико-хімічними методами, які можуть лише оцінювати окремі параметри газу.

Таким чином, застосування хроматографічного методу для комплексного дослідження фізико-хімічних показників біометану є обґрунтованим і необхідним для:

- забезпечення високої точності та відтворюваності результатів;
- контролю енергетичної цінності газу через визначення теплоти згоряння;
- оцінки придатності газу для транспортування та подачі у газотранспортні та газорозподільні системи;
- підтвердження відповідності нормативно-правовим актам щодо якості природного газу;
- підвищення безпечності та ефективності його використання у промислових і енергетичних процесах.

З огляду на вищезазначене, хроматографічне дослідження фізико-хімічних показників біометану є ключовим етапом у забезпеченні стабільного, безпечного та ефективного використання відновлюваних газових ресурсів.

Визначення компонентного складу відбувалося згідно з вимогами стандарту ДСТУ ISO 6974 «Природний газ. Визначення компонентного складу із заданою невизначеністю методом газової хроматографії», розрахунок фізико-хімічних показників – згідно вимог вимогам стандартів ДСТУ ISO 6976 «Природний газ. Обчислення теплоти згоряння, густини, відносної густини та числа Воббе на основі компонентного складу».

Результати визначення фізико-хімічних показників відібраної проби №1, та №2 біометану наведено в Протоколі аналізування газу – таблиця 1.

Таблиця 1. Протокол аналізування газу №1 та №2

1. Компонентний склад газу, визначений хроматографічним методом за ДСТУ ISO 6974				
№	Компонент	Формула	Проба №1 вміст, % мол.	Проба №2 вміст, % мол.
1	Метан	CH ₄	97,7388	99,3524
2	Етан	C ₂ H ₄	0,000	0,000
3	Пропан	C ₃ H ₈	0,000	0,000
4	н - Бутан	н-C ₄ H ₁₀	0,000	0,000
5	ізо - Бутан	і-C ₄ H ₁₀	0,000	0,000
6	н - Пентан	н-C ₅ H ₁₂	0,000	0,000
7	ізо - Пентан	і-C ₅ H ₁₂	0,000	0,000
8	Гексан	C ₆ H ₁₄	0,000	0,000
9	Азот	N ₂	1,3232	0,5715
10	Кисень	O ₂	0,0760	0,0457
11	Діоксид вуглецю	CO ₂	0,8619	0,0303
2. Фізико-хімічні показники, розраховані за ДСТУ ISO 6976				
	Фізико-хімічний показник газу (при 20 °C та 101,325 кПа)	Значення		
	Густина відносна		0,5690	0,5577
	Густина абсолютна, кг/м ³		0,6854	0,6717
	Теплота згоряння, число Воббе:		МДж/м ³	МДж/м ³

	Теплота згоряння нижча		32,68	33,21
	Теплота згоряння вища		36,26	36,86
	Число Воббе вище		48,07	49,35

Аналіз отриманих результатів показав, що проба біометану №1 та проба біометану №2 за фізико - хімічними показниками відповідає вимогам Кодексу газотранспортної системи та може транспортуватися газовими мережами України – таблиця 2.

Таблиця 2. Відповідність фізико - хімічних показників біометану вимогам Кодексу газотранспортної системи

Показник	Проба №1	Проба №2	Вимоги Кодексу ГТС	Результат відповідає/не відповідає
Метан, % мол.	97,7388	99,3524	мінімум 90	відповідає
Азот, % мол.	1,3232	0,5715	максимум 5	відповідає
Кисень, % мол.	0,0760	0,0457	максимум 0,2	відповідає
Діоксид вуглецю, % мол.	0,8619	0,0303	максимум 2	відповідає
Теплота згоряння вища, МДж/м ³	36,26	36,86	мінімум 36,20	відповідає

За результатами визначення фізико-хімічних показників встановлено, що отриманий біометан повністю відповідає вимогам Кодексу ГТС щодо якісних параметрів.

Детальний аналіз підтверджує, що його компонентний склад знаходиться в межах нормативно допустимих значень і не містить відхилень від регламентованих показників.

Крім того, визначена вища теплота згоряння свідчить про відповідність біометану енергетичним критеріям, необхідним для подачі в газотранспортну систему.

Розвиток виробництва біометану в Україні є стратегічно важливим напрямом для підвищення енергетичної незалежності держави, зменшення залежності від імпортованих енергоресурсів та формування стійкої низьковуглецевої економіки. Біометан, як відновлюваний газовий енергоносіє, має значний потенціал для інтеграції в національну газотранспортну систему, забезпечуючи стабільне та екологічно чисте джерело енергії.

Ключовим елементом розвитку цієї галузі є систематичний контроль фізико-хімічних показників біометану. Висока точність і регулярність таких вимірювань гарантують безпечну експлуатацію інфраструктури, оптимальну роботу обладнання та відповідність продукції вимогам сучасного ринку енергоносіїв.

Забезпечення відповідності біометану нормативам Кодексу ГТС України є необхідною умовою його подачі до газотранспортної системи, оскільки саме ці стандарти регламентують якість газу. Результати визначення фізико-хімічних параметрів відібраних проб підтвердили високу якість виробленого біометану підприємствами України.

Таким чином, розвиток біометанового сектору в Україні має не лише економічне та екологічне значення, але й вимагає створення ефективної системи контролю якості продукції. Дотримання фізико-хімічних стандартів і забезпечення відповідності Кодексу ГТС є фундаментальною умовою інтеграції біометану у національну газову інфраструктуру та подальшого масштабування його виробництва

Література

[1] Кодекс газотранспортної системи України (ГТСУ). Наказ НКРЕКП № 2490 від 18.12.2015. 210 с.

URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1378-15#Text> (дата звернення: 03.04.2026).

[2] Pavićić, J., Novak Mavar, K.; Brkić V., Simon, K. Biogas and Biomethane Production and Usage:

Technology Development, Advantages and Challenges in Europe. *Energies* 2022, 15, 2940.

<https://doi.org/10.3390/en15082940>

[3] Георгій Гелету́ха, Ю́рій Матве́єв, Петро Кучерук, Семен Драгнєв, Володимир Крамар. Виробництво передового біометану з лігноцелюлозної сировини: Аналітична записка №2. Київ: Біоенергетична асоціація України (UABIO), 2025. URL: <https://uabio.org/materials/18274/> (дата звернення 01.04.2026).

[4] Gustafsson M., Anderberg S. Biogas policies and production development in Europe: A comparative analysis of eight countries. *Biofuels*. 2022, 13, №. 8, 931-944. <https://doi.org/10.1080/17597269.2022.2034380>

МАСТИЛА – РЕТРОСПЕКТИВНИЙ ПОГЛЯД, СУЧАСНІСТЬ І ВИКЛИКИ ЧАСУ

Йосип Любінін

ТОВ «Палтех», Київ, вул. Тарасівська, 10/2, E-mail: joseph.lyubinin@gmail.com

Мастила є важливою складовою сучасних паливно-мастильних матеріалів. Складаючи невелику частку в загальному об'ємі виробництва мастильних матеріалів, приблизно до 5 %, вони застосовуються в сотнях різноманітних вузлів тертя і механізмах транспортних засобів і обладнання.

Свій початок вітчизняні мастила беруть з 30-х років минулого століття в працях Д.С. Веліковського, продовжених в другій половині минулого століття В.В. Вайнштоком, В.В. Синіциним і І.Г. Фуксом.

З 60-70-х років після створення ВНДІПКнафтохім (за часів незалежної України - УкрНДІНП «МАСМА») центр досліджень і розробок сучасних мастил зміщується в УРСР. Під керівництвом Ю.Л. Іщука розробляються комплексні кальційові мастила (серія Уніол) і силікагелеві; на основі 12-гідроксистеарату літію: Литол-24, серія Фиол 1, 2, 3 і 2у, ШРУС-4. У 80-х роках комплексні літійові, комплексні алюмінійові, полісечовинні та напіввідки, а трохи пізніше комплексні сульфонатні та комплексні алкілсаліцилатні мастила. Найбільше виробництво мастил зосереджено на Бердянському ДНОЗ (пізніше ВАТ «АЗМОЛ»), розроблено і впроваджено безперервні процеси виробництва літійових та комплексних кальційових мастил. Експорт мастил здійснювався в 64 країни світу.

90-і роки минулого століття і початок нинішнього виявились згубними для галузі. Був знищений хімотологічний центр УкрНДІНП «МАСМА» і інститут також, поступово припинив свою діяльність ВАТ «АЗМОЛ». На вітчизняному ринку лишилися зарубіжні компанії і дрібні вітчизняні виробники. Така ситуація виключає можливість застосування мастил перевіреного рівня якості.

Перспективи створення якісних сучасних мастил обумовлені необхідністю залучення широкого асортименту сировинних компонентів. Стосовно дисперсійного середовища, це: малов'язкі нафтові оливи, поліальфаолефіни, естерні і поліфенілестерні оливи, перфторалкільні естери, силіконові оливи та рослинні олії. Залучення олив IV і V груп дає можливість значно розширити температурний діапазон працездатності мастила і в багатьох випадках застосування оправдано і з економічної точки зору.

В якості дисперсної фази перспективними є: комплексні натрійові, комплексні літійові і комплексні алюмінійові мастила; прості і комплексні сульфонатні, саліцилатні і фенатні мастила; на змішаних загусниках – літійово-кальційові та інші. Цим переліком не обмежується можливість розробки мастил з зовсім іншими за природою загусниками.

Для отримання високих трибологічних характеристик мастил використовують добавки: графіту; дихалькогеніди тугоплавких металів (ДХТМ) – MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 та інші; полімери – поліетилен, політетрафторетилен; мінерали – слюду і вермикуліт; метали та їх з'єднання – мідь, цинк, свинець, оксид алюмінію та др. З появою нанодобавок ДХТМ, фулеренів і графену, вони також використовуються в мастилах.

Для відновлення цивілізованого ринку в Державі існує нагальна потреба в створенні центру з проведення лабораторних, стендових та експлуатаційних випробувань мастил, підготовка кадрів для цих робіт.

ЗАКОНОМІРНОСТІ НАБРЯКАННЯ ПОЛІМЕРІВ РІЗНОЇ ХІМІЧНОЇ ПРИРОДИ В СЕРЕДОВИЩІ СУМІШЕВОГО ПАЛИВА

Олена Шевченко, Дарина Попитайленко, Костянтин Замікула

*Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро вул. Лазаряна 2,
Україна, darinapopu@gmail.com*

Процеси набрякання суттєво впливають на експлуатаційні характеристики матеріалів, зокрема їх механічну міцність, еластичність і довговічність. Особливо важливе дослідження впливу температури та хімічної природи функціональних груп полімерів на характер взаємодії з розчинником, оскільки це дозволяє визначити межі працездатності матеріалів та попередити їх передчасну деградацію.

Встановлення механізмів обмеженого й необмеженого набрякання наповненого оливобензостійкого полімерного матеріалу на основі бутадієн-нітрильного каучуку з середнім вмістом акрилонітрилу (26% мас) (БНК-26) та композиційних матеріалів на основі жорсткої полісечовини та литтєвого жорсткого поліуретану має практичне значення для обґрунтованого вибору полімерів, стійких до дії метилових естерів жирних кислот, а також для розроблення нових композиційних матеріалів із підвищеною хімічною та термічною стійкістю.

Дане дослідження базується на результатах попередніх експериментальних робіт, у яких було вивчено процеси набрякання полімерних матеріалів у середовищі МЕЖК за температур 25 °С та 120 °С, що дозволило встановити вплив температурного фактора на характер міжмолекулярної взаємодії та ступінь набрякання [1].

Набрякання є фізико-хімічним процесом, що полягає у поглинанні розчинника високомолекулярною сполукою, внаслідок чого змінюються її маса, об'єм і внутрішня структура. Залежно від характеру взаємодії між полімером і розчинником розрізняють обмежене та необмежене набрякання. Для обмеженого набрякання характерним є досягнення рівноважного стану, за якого подальше поглинання розчинника припиняється. У випадку необмеженого набрякання процес може переходити у повне розчинення полімеру, що супроводжується дезінтеграцією його просторової структури.

У випадку із БНК-26 та поліхлоропрену набрякання за будь-якої температури є обмеженим, отже, можна зробити висновок, що природа процесу базується на силах Ван-дер-Ваальса, тобто на притягненні функціональних груп, які мають протилежні часткові заряди (ілюстрація такого механізму наведена на рисунку 1) В процесі набрякання відбувається проникнення розчинника в полімер, внаслідок чого руйнується третинна структура останнього, при цьому хімічної взаємодії не відбувається.

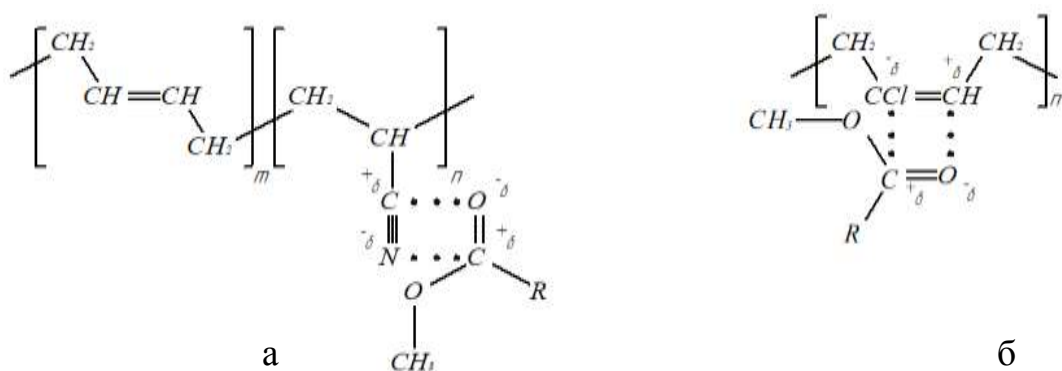


Рис. 1. Гіпотетичний механізм набрякання БНК-26 (а) та поліхлоропрену (б)

Нижчий ступінь набрякання БНК-26 порівняно з поліхлоропреном пояснюється меншим вмістом поляризованих функціональних груп $\text{C}\equiv\text{N}$, здатних до електростатичної взаємодії з молекулами МЕЖК. Водночас у поліхлоропрені наявні зв'язки $\text{C}=\text{C}$, поляризація яких підсилюється електронегативними атомами хлору, що сприяє інтенсивнішому проникненню розчинника та збільшенню ступеня набрякання.

Для поліуретану та полісечовини, які характеризуються високим вмістом полярних груп $\text{C}=\text{O}$ та $\text{N}-\text{H}$, спостерігається значно вищий ступінь набрякання. Це може бути пов'язано з утворенням водневих зв'язків між молекулами полімеру та компонентами МЕЖК, енергія яких істотно перевищує сили Ван-дер-Ваальса. Крім того, завдяки таким взаємодіям можливе формування термодинамічно стабільних циклічних структур, що за підвищених температур можуть сприяти перебігу реакцій переестерифікації (рисунк 2).

Підвищення температури до $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ призводить до зростання ентропії системи та активації хімічних перетворень, унаслідок чого для поліуретану та полісечовини відбувається перехід від обмеженого до необмеженого набрякання. Наслідком цього є деградація полімерної сітки та руйнування зразків, що свідчить про недостатню хімічну стійкість цих матеріалів у зазначених умовах.

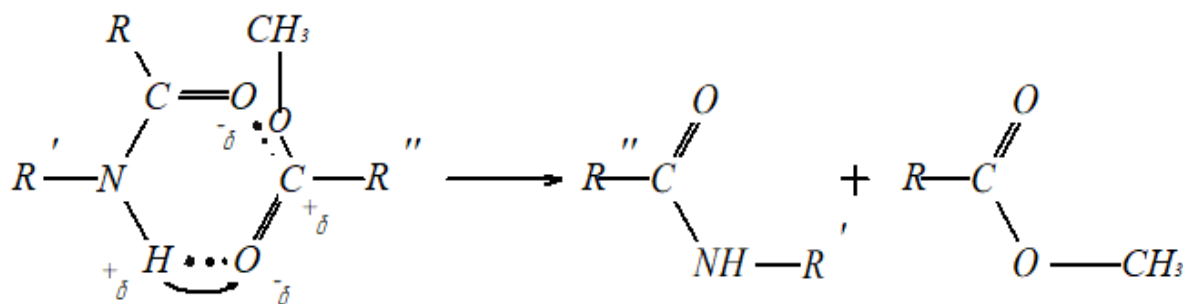


Рис. 2. Гіпотетичний механізм набрякання полісечовини та поліуретану

Для обмеженого набрякання, характерного для БНК-26 та поліхлоропрену, досягається максимальне значення ступеня набрякання, після чого встановлюється рівноважний стан.

Таким чином, визначальними факторами процесу набрякання є природа функціональних груп полімеру, тип міжмолекулярних взаємодій із розчинником та температура середовища. Отримані результати можуть бути використані для прогнозування довговічності полімерних матеріалів і вибору еластомерів для експлуатації в агресивних органічних середовищах.

Досліджено особливості набрякання полімерних матеріалів різної хімічної природи у середовищі МЕЖК за різних температурних умов. Встановлено закономірності переходу від обмеженого до необмеженого набрякання залежно від вмісту полярних функціональних груп та характеру міжмолекулярних взаємодій. Показано вплив температури на хімічну стійкість і структурну цілісність досліджених полімерів.

Ключові слова: метилові естери жирних кислот, еластомер, набрякання, термостійкість, хімічна стійкість

Література

- [1]. Shevchenko, O., Popytailenko, D., Ebich Yu., Zamikula K., Sukhyi K., Vytrykush N. Features of the swelling kinetics of polymer materials in blended diesel fuel. Chemistry and Chemical Technology 2024, 18(4), 642 – 651. <https://doi.org/10.23939/chcht18.04.642>

НАУКОВІ АСПЕКТИ КОНВЕРСІЇ ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ ДО МОТОРНИХ ПАЛИВ

Вікторія Рібун¹, Сергій Бойченко², Ірина Тарасюк³

¹АТ «Укрнафта», м. Київ, провулок Несторівський 3-5. ribun.vika@gmail.com

²НТУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м. Київ, Берестейський проспект 37, chemmotology@ukrnet.com

³АТ «Укрнафта», м. Долина, вул. Нафтовиків 18. ivtarasiuk@gmail.com

Розглянуто сучасні технології конверсії CO у C_{2+} вуглеводні та моторні палива, ефективність яких визначається застосуванням різних каталітичних систем. Наведено порівняльну характеристику ряду каталізаторів та показано ключову роль мідьвмісних каталізаторів, зокрема центрів Cu , у підвищенні селективності синтезу цільових продуктів.

Ключові слова: відновлення CO ; моторні палива; каталітична селективність; синтез-газ; декарбонізація енергетики.

На сучасному етапі екологічні характеристики традиційних видів палива залишаються проблемними, що зумовлює необхідність розроблення альтернативних паливних систем для зменшення атмосферних викидів і дотримання вимог декарбонізації енергетичного сектору.

Розглянуте в тезах біопаливо може бути синтезоване методами фотокаталітичного, електрохімічного, термохімічного та біоелектрохімічного відновлення CO із використанням гомогенних і гетерогенних каталізаторів, при цьому фотокаталітична конверсія відіграє важливу роль у подоланні енергетичних і кліматичних викликів. Показано технічну можливість використання CO як джерела вуглецю для синтезу широкого спектра продуктів — від CO до рідких палив і високомолекулярних полімерів [1].

Зростання інтересу до конверсії CO зумовлене поєднанням екологічного ефекту та створення доданої вартості, однак її масштабне впровадження потребує економічно конкурентоспроможних продуктів і комплексної оцінки енергетичного балансу, економічної доцільності та життєвого циклу технологій.

Конверсія CO є складовою глобального вуглецевого циклу, а успіх відповідних технологій визначається їх сумісністю з наявною інфраструктурою та подоланням технічних і комерційних бар'єрів шляхом міждисциплінарних досліджень. Загалом утилізація CO розглядається як перспективний напрям зменшення викидів парникових газів, реалізація якого потребує міжнародної співпраці.

В даний момент найперспективнішими методами конверсії CO_2 є конверсія до вуглеводнів із довгим карбоновим ланцюгом, в основі якої лежить спосіб отримання вуглеводнів із синтез-газу методом Фішером-Тропша. Варто також відзначити конверсію діоксиду вуглецю до наступних сполук: метанова кислота (HCOOH), формальдегід (HCHO) та метанол (CH_3OH), проте у викладених тезах поглиблено розглянуто саме довголанцюгові вуглеводні, оскільки вони є компонентами цільового продукту – моторного палива [2].

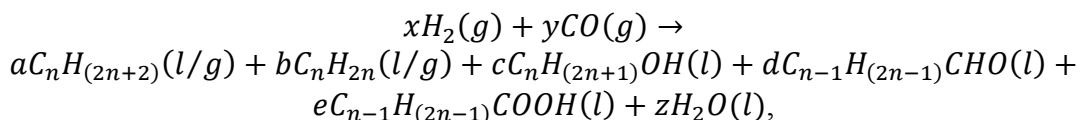
Каталізатори відіграють ключову роль у процесах конверсії CO до моторного палива, оскільки за останні десятиліття було розроблено численні методи й каталітичні системи для хімічного перетворення діоксиду вуглецю. Сучасні технології забезпечують високу енергоефективність, швидкість реакцій та утворення цільових продуктів, однак ці характеристики рідко досягаються одночасно в межах одного процесу.

Механізми багатьох із цих реакцій залишаються недостатньо вивченими. Вважається, що реакції відбуваються через різні проміжні сполуки та стадії механізму. Одноелектронне перенесення на CO (з утворенням аніон-радикала $\text{CO}^{\bullet-}$) ускладнює подальшу конверсію, тоді як для утворення CO необхідний механізм, який пов'язаний із розривом

зв'язків С–О. Встановлення точних стадій активації CO є необхідним для підвищення селективності та виходу продуктів шляхом цілеспрямованої модифікації каталізаторів. Серед інших критично важливих чинників — стабільність, продуктивність, вартість і екологічна безпечність процесів[3].

З термодинамічної та кінетичної точок зору конверсія CO_2 у довголанцюгові вуглеводні та кисневмісні органічні сполуки є більш складним завданням порівняно з утворенням вищеперелічених продуктів. Вуглеводні характеризуються вищою енергоємністю та є зручнішими для зберігання й транспортування. Сучасна світова транспортна інфраструктура та транспортні засоби переважно орієнтовані на використання саме таких рідких палив [4].

Як було вище зазначено, синтез-газ є основою методу отримання біопалива за допомогою методу Фішера-Тропша[5]:



де n — додатне ціле число, а коефіцієнти a , b , c , d , e та z відповідають фракційному складу продуктів реакції:

$$\begin{aligned} x &= n(a + b + c + d + e) + a + c \\ y &= n(a + b + c + d + e) \\ z &= n(a + b + c + d + e)a - d - 2e \end{aligned}$$

Алканові продукти ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) є нерозгалуженими вуглеводнями, придатними для використання як дизельне та авіаційне паливо. Окрім цього, внаслідок конкуруючих реакцій також утворюються алкени (C_nH_{2n}), а також кисневмісні вуглеводні, зокрема спирти ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$), альдегіди ($\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}\text{CHO}$) та карбонові кислоти ($\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$)[6].

Для селективного одержання дизельного палива, легких олефінів і вищих спиртів розроблено різні типи каталізаторів синтезу Фішера–Тропша з високою каталітичною селективністю. Значна кількість досліджень також присвячена гідруванню CO до мурашиної кислоти, метанолу та авіаційних палив із використанням гомогенних і гетерогенних каталізаторів. Порівняно з гомогенними системами, каталізатори Фішера–Тропша мають переваги завдяки простоті розділення, нижчим витратам і вищій активності. Водночас термодинамічна стабільність CO зумовлює необхідність реалізації реакції зворотного водяного газового зсуву як ключової стадії його гідрування [7].

Найбільш дослідженими є каталізатори на основі Fe, Co та Ru, нанесені на різні носії. Додавання калію (0,5–3 %) сприяє утворенню довголанцюгових вуглеводнів, тоді як надмірний вміст K знижує активність каталізаторів. Оксиди марганцю та церію застосовують як промотори для підвищення активності реакції зворотного водяного газового зсуву, а введення Cu та Ru до залізних каталізаторів збільшує конверсію CO і сприяє синтезу вищих спиртів завдяки синергічному ефекту активних центрів [8].

Сучасні дослідження показують, що використання Mn-промоторів і наноструктурованих носіїв дозволяє знизити температуру процесу, підвищити селективність до вищих вуглеводнів ($>\text{C}_{2+}$) і регулювати співвідношення олефінів та парафінів. Однак розподіл продуктів часто відхиляється від класичної моделі Андерсона–Шульца–Флорі (АШФ) внаслідок вторинних реакцій, що підкреслює необхідність подальшої оптимізації складу каталізаторів і умов процесу [9].

Довголанцюгові вуглеводні (до C_{10}) можуть утворюватися під час електрокаталітичного відновлення CO на платинових наночастинках, нанесених на вуглецеві електроди. Проте за низької температури (298 K) ріст вуглеводневого ланцюга є

повільним, а розподіл продуктів відхиляється від моделі Андерсона–Шульца–Флорі через реадсорбцію проміжних сполук у пористому вуглеці [10].

Плазмовий реформінг CO/CH_4 є альтернативним шляхом одержання синтез-газу, легких вуглеводнів і рідких палив, причому селективність процесу визначається складом суміші, часом контакту та підведеною потужністю. Розподіл продуктів також не відповідає АШФ-моделі, а за відсутності цеоліту А спостерігається утворення вуглецевих плівок.

Електрохімічне відновлення CO у водних розчинах на мідних електродах демонструє високу ефективність утворення вуглеводнів. Зокрема, електроди на основі галогенідів міді(I)/Cu забезпечують високу селективність до етилену та значну струмову ефективність. Запропонований механізм утворення C_2H_4 включає стадії формування карбоксильних груп $-\text{COOH}$ та адсорбованих проміжних сполук типу $-\text{CH}_2\text{CO}$, що підтверджується наявністю $\text{C}=\text{C}$ карбонових кислот серед продуктів реакції. Порівняльні дослідження показали, що шари Cu_2O є активнішими за полікристалічну мідь, однак поступаються за селективністю системам на основі галогенідів міді(I). Сукупність експериментальних результатів свідчить про ключову роль іонів Cu як активних центрів селективного утворення етилену [11].

Висновок. Інтеграція різних технологій конверсії CO з використанням наноструктурованих каталітичних матеріалів є перспективним шляхом виробництва біопалива. Оптимізація каталітичних систем на основі взаємозв'язків «структура–склад–активність» підвищує ефективність синтезу довголанцюгових вуглеводнів і моторних палив, хоча процеси залишаються селективними, кінетично та енергетично обмеженими. Особливо перспективними є мідьмісні каталізатори, де іони Cu забезпечують підвищену селективність до C_{2+} -вуглеводнів, а подальший розвиток технологій потребує глибшого розуміння механізмів реакцій і цілеспрямованої оптимізації каталітичних систем.

Література

- [1] Adelung S., Dietrich R.-U.: *Fuel*, 2022, 317, 123440.
- [2] Azzini I., Rosati R.: *Reliab. Eng. Syst. Saf.*, 2021, 213, 107647.
- [3] Li S., et al.: *Appl. Energy*, 2021, 283, 116340.
- [4] Hosseini S.H.R., et al.: *Energy*, 2021, 222, 119968.
- [5] Zang G., et al.: *J. CO₂ Util.*, 2021, 46, 101459.
- [6] Wismann S.T., Larsen K.E., Mortensen P.M.: *Angew. Chem.*, 2022, 134, e202109696.
- [7] Adelung S., Dietrich R.-U.: *Fuel*, 2022, 317, 123440.
- [8] Adelung S.: *J. CO₂ Util.*, 2022, 65, 102171.
- [9] Dieterich V., et al.: *Energy Environ. Sci.*, 2020, 13, 3207–3252.
- [10] Yates J., et al.: *Cell Rep. Phys. Sci.*, 2020, 1, 100209.
- [11] Van der Spek M., et al.: *Int. J. Greenh. Gas Control*, 2020, 100, 103113.

ЗМІНА ВЛАСТИВОСТЕЙ ОЛИВИ Т-1500 ПІСЛЯ ВИКОРИСТАННЯ ЇЇ В ТРАНСФОРМАТОРАХ

Тарас Червінський, Ігор Білоус, Петро Казимирів, Микола Григораиш

Національний університет «Львівська політехніка», кафедра хімічної технології переробки нафти та газу, 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12, chervinskijt@gmail.com

Трансформаторні оливи відіграють критично важливу роль у роботі електроенергетичного обладнання, насамперед силових трансформаторів. Їх значення визначається поєднанням кількох ключових функцій, без яких стабільна та безпечна експлуатація трансформаторів була б неможливою. Передусім трансформаторна олива виконує ізоляційну функцію, яка забезпечує електричну ізоляцію між струмоведучими частинами, запобігаючи коротким замиканням. Висока електрична міцність оливи є необхідною умовою надійної роботи обладнання, особливо при високих напругах.

У процесі роботи трансформатора виділяється значна кількість тепла, і саме олива забезпечує його відведення від активної частини (обмоток і магнітопроводу). Ефективне охолодження запобігає перегріванню ізоляційних матеріалів і подовжує термін служби обладнання.

Захисні властивості трансформаторної оливи полягають в ізолюванні твердої ізоляції від контакту з киснем і вологою, що сповільнює процеси окиснення та старіння целюлозних матеріалів. Це безпосередньо впливає на довговічність трансформатора.

У процесі експлуатації трансформаторна олива виступає своєрідним діагностичним середовищем. За її станом (вміст газів, продуктів окиснення, води, механічних домішок) можна оцінити технічний стан трансформатора та виявити початкові дефекти.

Водночас під дією температури, електричних полів і кисню повітря відбувається старіння оливи, що супроводжується утворенням органічних кислот, смолистих речовин і шлаків. Це призводить до зниження її ізоляційних та теплотехнічних властивостей, тому регулярний контроль і своєчасна регенерація або заміна оливи є обов'язковими.

Метою роботи є встановлення закономірностей зміни основних фізико-хімічних показників оливи Т-1500 після її використання в трансформаторному обладнанні.

У процесі експлуатації трансформаторна олива зазнає окиснювальної деструкції, яка супроводжується утворенням вище перелічених продуктів старіння, що зумовлює погіршення її експлуатаційних характеристик.

Порівняльний аналіз свіжої та відпрацьованої оливи Т-1500 показує, що після експлуатації зростає в'язкість і кислотне число, знижується температура спалаху та електрична пробивна напруга. Водночас відбувається потемніння кольору оливи, що свідчить про накопичення продуктів окиснення і термічної деструкції.

Отримані результати свідчать про необхідність регулярного контролю стану трансформаторних олив у процесі експлуатації. Для відновлення їхніх властивостей доцільним є застосування методів регенерації, таких як адсорбційне очищення, вакуумна дегазація, а також хімічні методи видалення продуктів старіння.

Таким чином, встановлення закономірностей зміни властивостей оливи Т-1500 після використання дозволяє обґрунтувати підходи до подовження терміну її служби, підвищення надійності роботи трансформаторного обладнання та зниження негативного впливу на довкілля.

ПОЛІМЕРИ, КОМПОЗИТИ І НАНОКОМПОЗИТИ POLYMERIC MATERIALS, COMPOSITES AND NANOCOMPOSITES

ANALYSIS OF THE PRESENCE AND CHARACTERISTICS OF MICROPLASTICS IN SELECTED SURFACE WATERS OF THE POMERANIAN PROVINCE

Magdalena Bąk¹, Janusz Datta¹

¹Gdańsk University of Technology, Faculty of Chemistry, Department of Polymer Technology

Introduction

The Pomeranian coastline is a popular destination among tourists in Poland during the spring and summer months. Many studies show that surface waters neighboring human populated areas contain microplastics, the negative effects on a biological and environmental level of which have been widely documented. Here, samples of surface waters from the Pomeranian region have been collected over the course of April and May and screened for the presence of microplastics. The work below is a part of a wider thesis paper, thus the final results will contain further data coverage from more research spots.

Materials and methods

For the study, we have chosen relevant tourist destinations, which are the beaches located in Sobieszewo, Stogi and Brzeźno - all of them being sections of Gdańsk city and the Gdańsk Bay [Fig. 1]. The samples were collected at the coastline into clean 1L glass bottles at a depth of roughly 1 m, 10-20 cm under the surface. They were then transported to the laboratory within one day for further inspection. Over the course of three weeks, nine samples were collected, eight of which have been analysed.

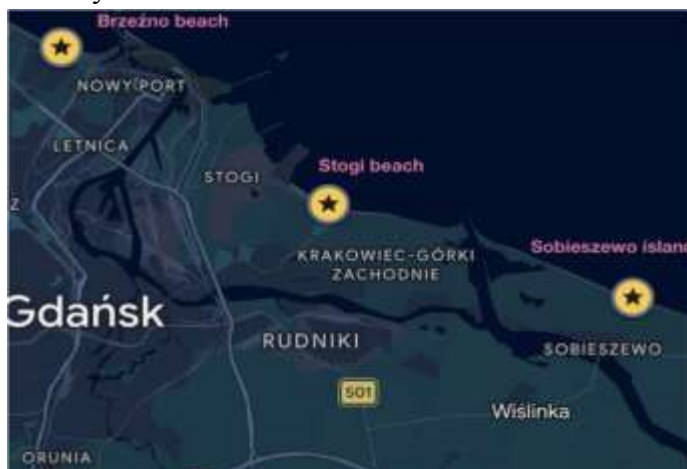


Fig. 1. Sampling locations

The samples were first filtered with filter pore sizes of 30-50 μm . Excess organic matter was removed via treating the filtered residue with 30% hydrogen peroxide at 55 $^{\circ}\text{C}$. The resulting solution was filtered once more on a 0,45 μm pore size filter and viewed under a microscope.

Results and further analysis

Microscope observation has shown that in every viewed sample microplastic particles were present. The most abundant type were plastic fibres of various shapes, sizes and colors, predominantly black and blue [Fig. 2, 3]. Table 1 and Fig. 4 were made to illustrate the average amount of microplastic spotted in every location sampled.

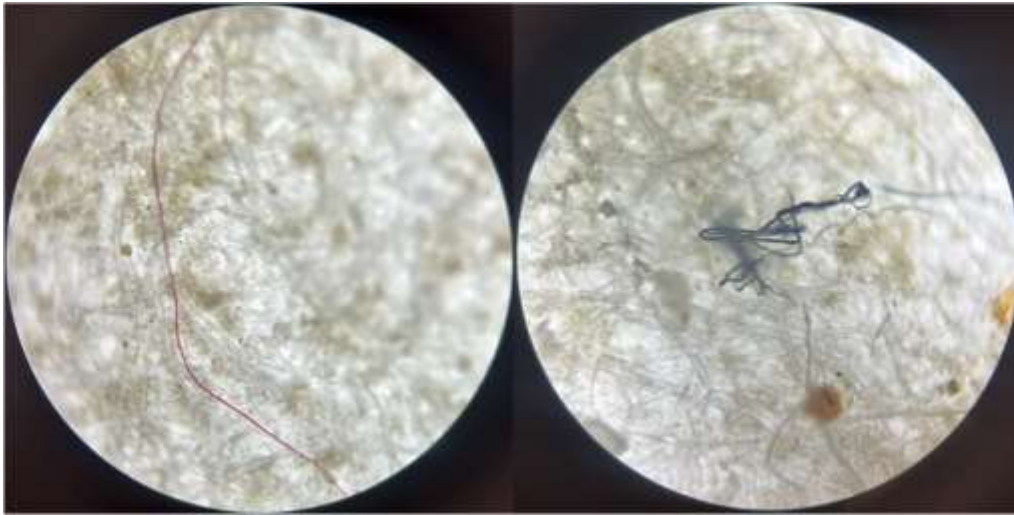


Fig. 2,3. Examples of microplastics spotted during observation

Table 1. Microplastic numbers spotted

	Sobieszewo	Stogi	Brzeźno
Medium 1	-	33	34
0,45 μm 1	-	26	30
Overall 1	-	59	64
Medium 2	37	17	32
0,45 μm 2	50	17	49
Overall 2	87	34	81
Medium 3	4	2	8
0,45 μm 3	29	55	77
Overall 3	33	57	85
Average	60	50	76,67

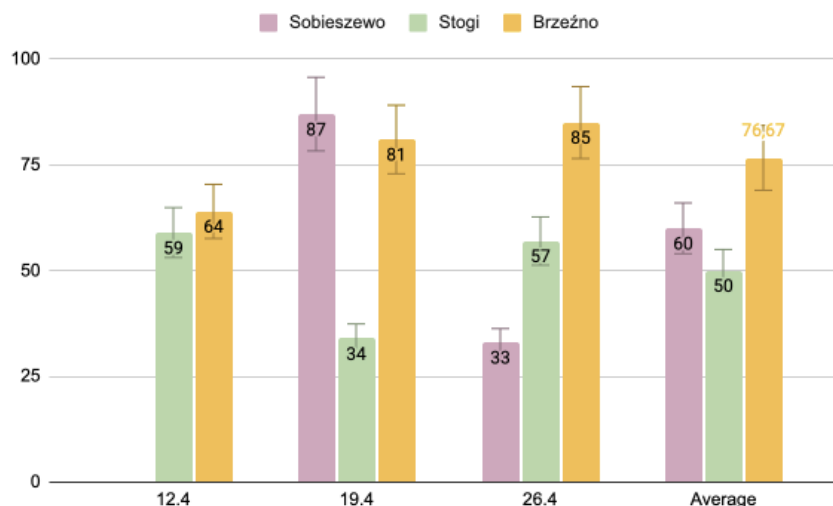


Fig. 4. Average microplastic values per L

Discussion and conclusions

Many studies were aimed to measure the number of microplastics in densely populated areas, although, to our knowledge no work was focused on the Pomeranian region. Despite other studies employing much more refined techniques [1,2], here we have shown that even upon casual microscope observation, it is clear that microplastics are a common occurrence in Gdańsk Bay water systems. Here, we mostly detected fiber and film particles, most likely originating from textile and packaging waste [4]. Their numbers are comparable with other works [1-3] and it's worth saying that we only focused on microplastics on the surface, whereas more of them can be found in the sediment.

References

- [1] Dubaish, F., Liebezeit, G. Suspended Microplastics and Black Carbon Particles in the Jade System, Southern North Sea. *Water Air Soil Pollut* 224, 1352 (2013). <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1352-9>
- [2] Saad, D., Ndlovu, M., Ramaremsa, G., & Tutu, H. (2022). Microplastics in freshwater environment: the first evaluation in sediment of the Vaal River, South Africa. *Heliyon*, 8(10), e11118. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11118>
- [3] Xu Z, Earnhardt N, Kotsifaki Detection of small microplastics in the surface freshwater samples of Yangcheng Lake, China *Heliyon*, 2024; 10
- [4] Nayanathara Thathsarani Pilapitiya, P. G. C. & Ratnayake, A. S. (2024) The world of plastic waste: A review. *Cleaner Materials*. [Online] 11.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE POLYMERIZATION CHARACTERISTICS OF METHACRYLOYL-FUNCTIONALIZED 2,3,5-TRIIODOBENZOIC ACID DERIVATIVES

Dobrovolska A.V., Tanasiichuk Y. V., Vretik L.O.

Taras Shevchenko Kyiv National University; 01033, Kyiv, Hetmana Pavla Skoropadskoho Street, 12, alyonadobrovolska2508@gmail.com, yu.tanasiichuk@gmail.com, lvretik@gmail.com

Computer tomography (CT) is one of the most popular ways of cancer diagnostics nowadays. This non-invasive and simple method is applied as an effective instrument for detecting pathologies without excessive burden on patients, based on X-ray imaging of the patient's body. The X-ray tube and a row of detectors mounted within the supporting frame rotate around the patient during each scan. CT generates digitized images, which are usually printed on film in a format convenient for review by any doctor [1].

Generally, technique can be used to increase the natural radiological contrast between organs. However, it cannot create contrast where it does not exist. The mechanism of computed tomography (CT) is based on extinction. When X-rays pass through the patient's body, some of them are absorbed by tissues, while others are scattered in different directions. CT is widely used for examinations of the entire human body, but the most frequently studied areas are neuroradiology (the brain and lumbar spine), general radiography of the chest and abdomen. It is especially useful for determining and monitoring cancer tumors [1].

Extinction depends on the density of the organ, body thickness, and the number of electrons in the tissue atoms. Organs with high density such as lungs or bones can be clearly visualized using X-ray imaging. However, organs with a low electron density are difficult to distinguish on radiogram. To visualize such organs and tissues, an additional substance with a large number of free electrons and compatibility with human tissues is required [1].

To improve soft tissue imaging, contrast agents administered intravenously were developed. The iodinated aromatic compounds with stabilizing hydrophilic groups are quite popular in this field, due to high X-ray absorption capacity of Iodine (Fig.1) [1,2].

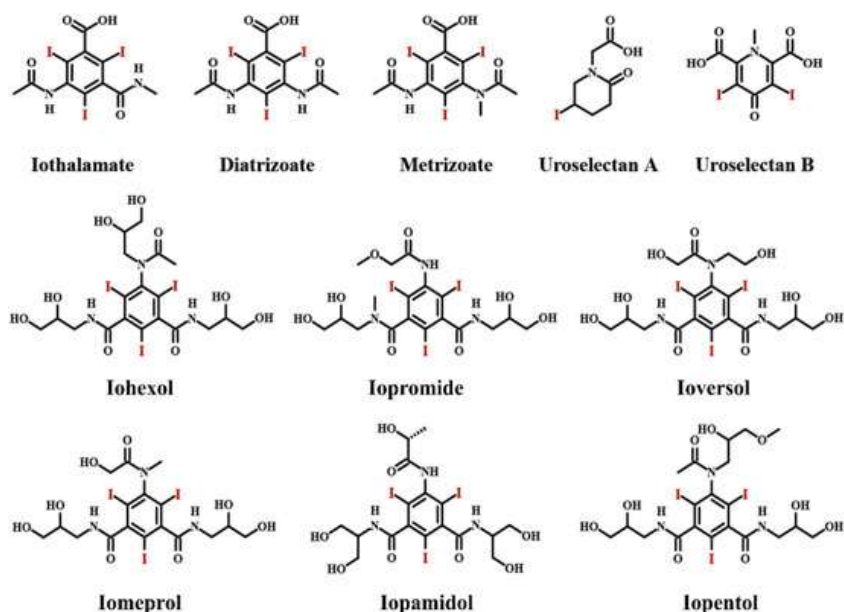


Fig. 1. Ionic and nonionic iodinated contrast media [3]

The benzene ring in the structure of compounds shown at Fig.1 provides not only a stable framework for three iodine atoms, but also increases the effective molecular size and reduces compound toxicity. Long side chains (spacers) rich in hydroxyl groups ensure high water solubility. In addition to low-molecular-weight iodinated compounds, monomers (for the further preparation of polymeric compounds), as well as ionic and non-ionic dimers such as Iotrolan (Fig. 2), have been developed.

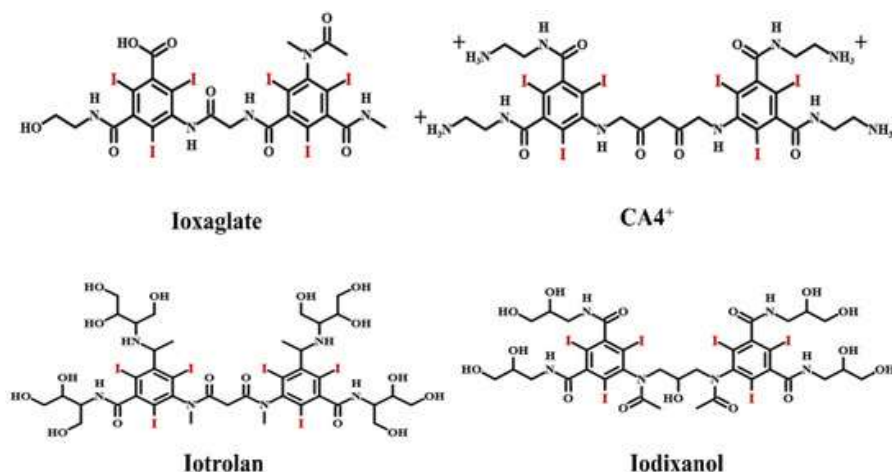


Fig. 2. Ionic and nonionic dimers as iodinated contrast media [3]

Compared to low-molecular-weight compounds, dimers have significant advantages, such as reduced pain at the injection site, lower risk of kidney damage, and fewer cardiovascular complications. However, the viscosity of dimeric agents is much higher, which often leads to slower elimination from the body and more painful administration [3].

However, low-molecular-weight iodinated compounds used as contrast agents also have certain disadvantages, such as toxicity to human tissues and high viscosity of injection solutions. Their use may cause allergic and pseudoallergic reactions, as well as even acute renal failure. Due to these disadvantages of low-molecular-weight contrast agents, several different types of contrast agent systems based on macromolecular compounds have been developed [1,3].

The problem of contrast agents is one of the most important for biomedicine. Now scientists are working on multifunctional macromolecular nanoparticles, with good contrast properties and high compatibility with the human body.

This work represents a continuation of the development of core-shell nanoparticles that are colloidally stable in aqueous media. These systems consist of a polystyrene (PS) core and a thermoresponsive poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) shell [4]. The aim of this work is to extend the applicability of such nanoparticle systems by employing core functionalization. In particular, the system was further modified by incorporating iodine-containing compounds to impart contrast properties.

The development of efficient contrast agents remains a significant challenge in modern biomedicine. Current research efforts are focused on designing multifunctional nanoparticles that combine high biocompatibility, effective contrast enhancement, and potential for drug delivery. In this context, the present work is primarily focused on improving the biocompatibility of contrast-enhancing nanoparticles.

To achieve this goal, a series of novel iodine-containing monomers was designed and synthesized as precursors for the further production of core–shell nanoparticles with an iodinated core (Fig.3)[5].

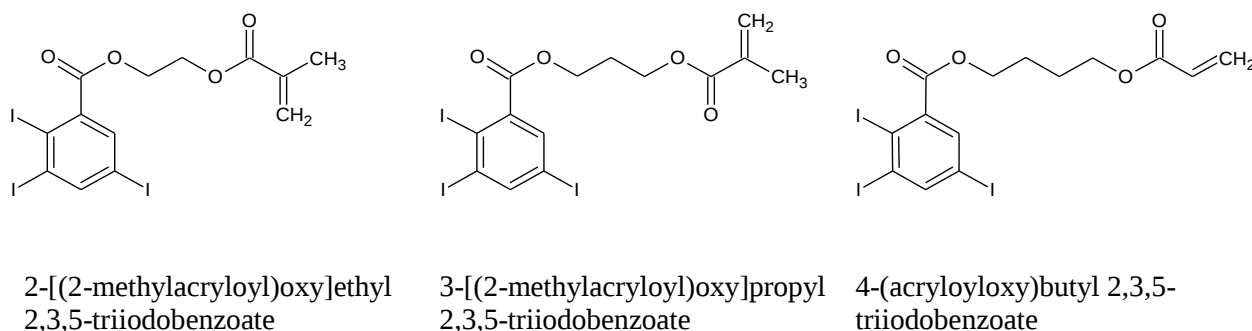


Fig. 3. The novel iodine-containing monomers

Three new monomers based on 2,3,5-triiodobenzoic acid were obtained, and their physicochemical properties as well as polymerization behavior were investigated. Polymerization was carried out in deuterated benzene at 85 °C using azobisisobutyronitrile (AIBN) as a radical initiator. The structures of the synthesized monomers and the corresponding polymers were confirmed by ¹H NMR spectroscopy. Under these conditions, two of the monomers (3-[(2-methylacryloyl)oxy]propyl 2,3,5-triiodobenzoate and 4-(acryloyloxy)butyl 2,3,5-triiodobenzoate) underwent polymerization, reaching conversions of 48.3% and 44.4%, respectively, whereas 2-(methacryloyloxy)ethyl 2,3,5-triiodobenzoate did not polymerize under the same conditions [5].

Consequently, we have identified promising iodine-containing monomers for the development of polymeric nanoparticles with a dual function—as drug delivery carriers and contrast agents.

References:

- [1] Wang, Z.; Chang, T; Hunter, L.; Gregory, A. M.; Tanudji, M.; Jones, S.; Stenzel, M. H. (2014) Radio-opaque Micelles for X-ray Imaging. *Aust. J. Chem.*, 67, 78–84.
- [2] DeLaVega, J. C.; Häfeli, U. O. (2015) Utilization of nanoparticles as X-ray contrast agents for diagnostic imaging applications. *Contrast Media Mol. Imaging*, 10, 81–85.
- [3] Zhang, P.; Ma, X.; Guo, R.; Ye, Z.; Fu, H.; Fu, N.; Guo, Z.; Zhang, J. (2021) Organic Nanoplatforms for Iodinated Contrast Media in CT Imaging. *Molecules*, 26, 7063.
- [4] Vretik L.O. ; Chepurna O.M. ; Marynin A.I. (2024) PS@poly(NIPAM-co-AA) core@shell nanoparticles: size control and tuning of LCST. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 768 (12), 451-464.
- [5] Tanasiichuk Y.V.(2024) Synthesis and kinetic studies of polymerization of methacryloil-contained derivatives of 2,3,5-triiodobenzoic acid, Bachelor's Thesis.

EXTRUDER-BASED LOW-TEMPERATURE DEVULCANIZATION AS A ROUTE TO VALORISING WASTE TYRE RUBBER AND ADVANCING CIRCULAR ELASTOMERIC MATERIALS

Józef T. Haponiuk, Paulina Wiśniewska, Agata Rodak, Julia Zienkiewicz, Krzysztof Formela
Gdańsk University of Technology, Faculty of Chemistry, Department of Polymer Technology,
Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland
Corresponding author: jozef.haponiuk@pg.edu.pl

Abstract

End-of-life tyres remain one of the most persistent streams of polymeric waste because they combine high durability with a highly crosslinked, multi-component structure. Tyre rubber is designed to resist deformation, oxidation, abrasion and heat build-up during service; these same features make it difficult to return the material to high-value processing after the tyre has been discarded. Conventional routes such as energy recovery, landfilling, stockpiling or the use of ground tyre rubber (GTR) as a low-cost filler can reduce visible waste, but they do not fully exploit the material value of natural rubber, synthetic rubbers, carbon black, silica, processing oils and other compounding ingredients already present in tyres.

The central scientific and technological problem is therefore not only to reduce tyre volume, but to restore processability while preserving as much of the useful polymer structure as possible. Vulcanised rubber is insoluble and infusible because sulfur crosslinks connect polymer chains into a three-dimensional network. Reclaiming and devulcanization seek to partially reverse this network formation. In an ideal case, S-S and C-S crosslinks are cleaved selectively, whereas the main carbon-carbon polymer backbone remains largely intact. In practice, this selectivity is difficult to achieve because thermal, oxidative and mechanical stresses can simultaneously promote useful de-crosslinking and undesirable chain scission. A successful recycling technology must therefore balance the degree of devulcanization, molecular integrity, processability, emissions, energy use and final compound performance.

This contribution presents extruder-based low-temperature devulcanization as a practical route to valorising waste tyre rubber into sustainable elastomeric materials. It relies on continuous thermomechanical processing of GTR under controlled conditions, in which temperature, shear, residence time, and formulation are tuned to promote network breakdown while limiting polymer degradation. The discussion focuses on reactive extrusion and planetary roller extrusion, which combine conveying, mixing, heat transfer, shear activation, and devolatilization in a single, scalable process, enabling devulcanization to serve as a controlled materials-engineering step that produces reclaimed rubber feedstocks with defined structure and properties.

Keywords: end-of-life tyres; ground tyre rubber; low-temperature devulcanization; reactive extrusion; planetary roller extruder; reclaimed rubber; circular economy.

Extrusion as a low-temperature devulcanization platform

Low-temperature devulcanization is attractive because it aims to limit the thermal damage associated with traditional high-temperature reclaiming. Lower processing temperature reduces energy demand and decreases the probability of uncontrolled decomposition of the rubber matrix

and volatile additives. At the same time, temperature cannot be considered independently: efficient devulcanization requires sufficient mechanical and thermal activation to weaken the crosslinked network. Extrusion offers a useful compromise because mechanical work can be delivered continuously and intensively, while the thermal profile is accurately controlled along the barrel or processing zone.

In reactive extrusion, GTR is subjected to compression, elongational and shear stresses in the presence or absence of chemical aids, plasticisers, compatibilisers, or auxiliary elastomeric phases. These stresses may open the network, reduce gel rigidity and improve the ability of reclaimed material to mix with fresh elastomer compounds. In planetary roller extrusion, the specific geometry of the central spindle and rotating planetary spindles promotes repeated kneading, renewal of the material surface and efficient heat exchange. This is particularly beneficial for heterogeneous tyre rubber, where particle size distribution, filler content, residual textile fibres, carbon black, oils and the original blend of NR, SBR, BR and other rubbers strongly influence processing behaviour.

A useful way to view the extruder is as a continuous reactor for solid-state or highly viscous reactions. The material is not only transported through the equipment; it is repeatedly deformed, heated, mixed and partially de-crosslinked. Process variables such as feed rate, screw or spindle speed, zone temperature, residence time, filling degree, specific mechanical energy, pressure, moisture level and additive concentration determine whether the dominant outcome is selective devulcanization, insufficient activation or excessive degradation. Consequently, low-temperature devulcanization requires a quality-by-design approach rather than a single universal recipe.

The expected products may be described by their degree of devulcanization. Low-devulcanized GTR may retain a substantial fraction of the original network and behave mainly as an activated recycled filler with improved interfacial compatibility. Highly devulcanized GTR may show enhanced processability, greater capacity for re-vulcanisation and better incorporation into new compounds, but it can also be more sensitive to chain scission, odour formation and changes in thermal stability. The optimum level depends on the intended application: asphalt modification, moulded products, rubber mats and polymer blends may tolerate different balances of crosslink density, viscosity, elasticity and mechanical performance than demanding tyre-related applications.

Mechanistic and formulation considerations

The mechanism of low-temperature extrusion devulcanization involves the combined action of mechanical stress, localised heat generation, oxygen availability, filler-polymer interactions and possible chemical assistance. The desired molecular event is the cleavage of sulfur crosslinks. However, tyre rubber contains mono-, di- and polysulfidic crosslinks, carbon-sulfur bonds and physical filler networks. Different bond types respond differently to thermal and mechanical treatment. This explains why devulcanization efficiency can vary substantially between natural rubber-rich formulations, SBR/BR-rich tread compounds, EPDM-based components and complex tyre mixtures.

Formulation strategy is therefore crucial. Elastomer modifiers can improve compatibility between GTR and the fresh rubber matrix; plasticising oils can reduce processing torque and assist diffusion; reactive additives may accelerate crosslink cleavage or promote later re-vulcanisation. Fillers and nanofillers can also be introduced to engineer the interface between reclaimed rubber particles and virgin elastomers or thermoplastics. The goal is not only to break

crosslinks, but to create a feedstock that can be compounded reproducibly and converted into products with predictable curing behaviour, morphology and mechanical properties.

Characterisation of reclaimed rubber feedstocks

Because devulcanized rubber is a partially transformed material rather than a chemically pure product, its characterisation must be multi-dimensional. Swelling tests, sol fraction determination, and crosslink density analysis are useful for estimating the extent of network breakdown. Horikx-type analysis may help distinguish selective crosslink scission from main-chain degradation, although interpretation requires caution for filled, multi-polymer tyre systems. Rheological behaviour, Mooney viscosity, torque evolution during mixing and curing curves provide practical information about processability and re-vulcanisation potential. These measurements are important because the industrial value of reclaimed rubber depends not only on chemical structure, but also on how the material flows, mixes and cures in real compounding operations.

Thermal and emission-related tests are also essential. Thermogravimetric analysis and derivative thermogravimetry can indicate changes in thermal stability after processing, while total volatile organic compound (TVOC) assessment is important for environmental and occupational evaluation. Low-temperature devulcanization should not be judged only by mechanical performance; it must also demonstrate that emissions and odour are acceptable for scale-up and final product use. Mechanical testing of re-vulcanised compounds, including tensile strength, elongation at break, modulus, hardness, tear resistance, abrasion resistance and dynamic-mechanical behaviour, completes the assessment by showing whether reclaimed material can replace a meaningful fraction of virgin rubber without unacceptable performance loss.

The most informative evaluation, therefore, combines structural, rheological, thermal, emission and mechanical data. A single indicator, such as sol fraction or tensile strength, is insufficient. For example, a high apparent devulcanization level may be accompanied by severe backbone degradation, giving good processability but poor strength. Conversely, a material with modest network breakdown may retain high elasticity but remain difficult to disperse. The technological target is an application-specific optimum rather than maximum devulcanization at any cost.

Application potential and circular value

Devulcanized rubber can serve as a secondary raw material in several product families. In rubber compounds, it may partially replace virgin elastomer or conventional reclaimed rubber, provided that compatibility, curing behaviour and mechanical properties are controlled. In tyre-related applications, the requirements are strict, and the permissible replacement level must be carefully validated. Nevertheless, selected tyre components and technical rubber goods can benefit from reclaimed feedstocks when the devulcanization process produces stable, well-characterised grades.

Less demanding but high-volume applications include rubber mats, anti-fatigue flooring, sports and playground surfaces, vibration-damping products, seals, gaskets, bumpers and molded technical parts. In road construction, rubber-modified asphalt and bitumen systems can exploit the elasticity, crack resistance and damping ability of devulcanized rubber or activated GTR. In construction materials, reclaimed rubber may contribute to acoustic insulation, impact-resistant

panels, flexible composites and roofing products. Another promising direction is the incorporation of devulcanized rubber into thermoplastic or elastomeric blends, including materials intended for extrusion, compounding and potentially additive manufacturing. In these applications, the value of devulcanization lies in improved interfacial adhesion, reduced particle pull-out and better stress transfer compared with untreated crumb rubber.

From a circular-economy perspective, the key distinction is that crumb rubber is mainly a recycled particulate filler, whereas devulcanized rubber is a partially reprocessible elastomeric raw material. This distinction changes the design space. Instead of asking how much waste can be hidden in a product, the relevant question becomes how reclaimed rubber can be engineered to deliver measurable function. Such a shift supports higher-value use, lower reliance on virgin rubber, reduced material loss and more credible pathways toward closed-loop or semi-closed-loop rubber products.

Challenges to implementation

Despite its advantages, low-temperature devulcanization is not free from limitations. Lower temperature can slow crosslink-cleavage kinetics, making sufficient residence time and effective shear transfer essential. Specialised extrusion equipment and process control may be required, especially for high-throughput industrial operations. Incomplete devulcanization remains a risk for highly crosslinked or heterogeneous rubber streams, while over-processing may cause polymer chain scission, loss of elasticity, odour, and volatile formation. Reclaimed-rubber quality may vary with tyre source, GTR particle size, contamination, moisture content and storage history. Therefore, industrial implementation requires feedstock control, process monitoring, material grading and clear specifications for each target application.

Future direction: from recycling operation to circular rubber design

The next stage of rubber reclamation should move from empirical processing toward integrated circular rubber design. Future devulcanization technologies will be evaluated not only by waste-diversion capacity, but also by selectivity, reproducibility, energy demand, emissions, traceability and verified performance in final compounds. Continuous extrusion platforms are well suited to this direction because they can be coupled with sensors, torque and pressure monitoring, thermal profiling, rheological fingerprints and data-driven process control. These tools can help transform reclaimed rubber from a variable waste-derived material into standardised grades suitable for industrial formulation.

Hybrid processes may also become important. Extrusion can be combined with chemical aids, microwave pre-treatment, ultrasound, compatibilisation, selective fillers or recovered carbon black technologies to create complementary pathways. However, the environmental benefit of each route must be demonstrated through energy and emissions analysis, not assumed. A low-temperature process should save energy and reduce degradation, but the complete system must also account for grinding, drying, additive production, devolatilization, re-compounding, and product lifetime. Life-cycle assessment, techno-economic evaluation, and occupational safety criteria should therefore accompany material development from the earliest stages.

Standardisation is another key requirement. Industrial users need reliable information on particle size, gel content, crosslink density, viscosity, curing behaviour, volatile emissions and expected replacement levels. Without such data, devulcanized rubber will remain difficult to specify. With suitable standards, it can become a recognised secondary elastomeric feedstock.

This is particularly important for applications where quality consistency is more valuable than maximum recycled content.

Conclusions

Extruder-based low-temperature devulcanization offers a realistic and scalable route for converting ground tyre rubber into higher-value reclaimed rubber materials. Its main advantage is the ability to combine controlled shear, moderate heat, mixing, residence time, and devolatilization in a continuous process. When properly optimized, this approach can promote selective sulfur-crosslink cleavage, improve processability and reduce the loss of valuable polymer structure. The resulting materials may be used in new rubber compounds, molded goods, mats and flooring, asphalt modification, construction products, polymer/rubber blends and other circular-material applications.

The success of this approach depends on treating devulcanization as a materials engineering process rather than a simple waste treatment operation. The most important tasks are to define the target degree of devulcanization, minimise polymer backbone degradation, control emissions, stabilise feedstock quality, and match reclaimed-rubber grades to realistic applications. Combined with formulation design, compatibilisation, and modern process monitoring, extruder-based low-temperature devulcanization can contribute substantially to sustainable rubber recycling and to the transition from waste management toward circular elastomeric materials.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the scientific contribution of collaborators and students involved in the development of waste-tyre-rubber recycling technologies at the Department of Polymer Technology, Gdańsk University of Technology. The financial support of project WPC 2/SUSDEV4REC/2021 provided by the National Centre for Research and Development, Poland, and project 2021YFE0105200 supported by the Ministry of Science and Technology, China, is acknowledged.

References

1. Rodak, A.; Haponiuk, J. T.; Wang, S.; Formela, K. Waste tire rubber with low and high devulcanization level prepared in the planetary extruder. *Sustainable Materials and Technologies* 2025, 43, e01193. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2024.e01193>
2. Wiśniewska, P.; Wójcik, N. A.; Haponiuk, J. Engineering design of hybrid carbon nanotube networks for multifunctional waste rubber composites. *Composites Part B: Engineering* 2026. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2026.113464>
3. Wiśniewska, P.; Zedler, Ł.; Marć, M.; Klein, M.; Haponiuk, J.; Formela, K. Ground tire rubber modified by elastomers via low-temperature extrusion process: Physico-mechanical properties and volatile organic emission assessment. *Polymers* 2022, 14, 546. <https://doi.org/10.3390/polym14030546>
4. Formela, K. Waste tire rubber-based materials: Processing, performance properties and development strategies. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* 2022, 5, 234-247. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2022.06.003>
5. Wiśniewska, P.; Haponiuk, J. T.; Colom, X.; Saeb, M. R. Green approaches in rubber recycling technologies: Present status and future perspective. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2023, 11, 8706-8725.
6. Valentini, F.; Pegoretti, A. End-of-life options of tyres. A review. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* 2022. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2022.08.006>

MODIFIED POLYVINYLPYRROLIDONE-CONTAINING HYDROGELS WITH A COMBINED MATRIX BASED ON POLYAMIDE

***Taras Hrytsenko¹, Nataliia Baran¹, Volodymyr Moravskyi¹, Ludmila Dulebova²,
Ivan Gajdos²***

¹Lviv Polytechnic National University, 79013, Lviv, st. S. Bandery, 12,

²Technical University in Košice, 04001, Košice, st. Masiarska, 74

taras.o.hrytsenko@lpnu.ua

Hydrogel materials based on copolymers of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) with polyvinylpyrrolidone (PVP) are promising for the biomedical field due to their high biocompatibility and the ability to regulate their structure and properties within a wide range. However, the use of such hydrogels in structural products (vascular prostheses, medical films) is limited by their low mechanical strength. Traditional reinforcement with meshes poses a risk of heterogeneity and defects; therefore, the development of methods for the bulk modification of the hydrogel matrix with polymer fillers is of current importance.

The aim of this work is to study the effect of bulk modification of pHEMA-gr-PVP copolymers with a polyamide phase on their physical, mechanical, sorption, and diffusion characteristics. The essence of the method consists in dissolving polyamide-6 (PA-6) and PVP in formic acid, followed by the introduction of HEMA and the FeSO₄ initiator. Polymerization was carried out by the casting method into molds at room temperature. This combination of processes allows for obtaining a homogeneous composite with isotropic properties in a single stage.

Visual observations and viscosity analysis of the solutions confirmed the formation of an interpolymer complex between PVP and PA-6. The emergence of mixture turbidity and a decrease in dynamic viscosity indicate specific interpolymer interactions and a change in the conformational state of the macromolecules. IR spectroscopy recorded a shift in the absorption bands of the PA NH-groups and the PVP carbonyl groups, which confirms the formation of hydrogen bonds between the components.

The study of mechanical properties showed that the introduction of PA-6 contributes to a significant increase in the ultimate tensile strength and elasticity compared to unmodified hydrogels. This is due to the formation of additional physical network nodes and the reinforcing effect of the rigid polyamide macrochains. It was established that increasing the water content in the initial composition reduces strength due to a decrease in crosslinking density, but simultaneously increases relative elongation.

Studies of the sorption capacity of the obtained materials revealed a decrease in the equilibrium water absorption of the modified samples. This is explained by the «blocking» of PVP hydrophilic centers within the IPC (interpolymer complex) and the introduction of hydrophobic methylene fragments of polyamide into the structure. Swelling kinetics demonstrate a slowdown in the water sorption rate with increasing PA-6 content, which is associated with the compaction of the polymer network and a decrease in chain mobility. Similarly, a decrease in osmotic permeability toward NaCl is observed, confirming the formation of a denser structure.

The results obtained form the basis for developing an effective single-stage method for the bulk modification of pHEMA-gr-PVP hydrogels with polyamide-6. The resulting composite materials are characterized by an improved complex of physical and mechanical properties while maintaining stable sorption characteristics, making them suitable for the manufacture of biomedical products for structural purposes.

POLYLACTID-CONTAINING FUNGICIDAL AND BACTERICIDAL COMPOSITES MODIFIED WITH SILVER NANOPARTICLES

Nazarii Lylo, *Galyna Dudok, Nataliya Semenyuk, Volodymyr Malynovskyi, Volodymyr Skorokhoda*

*Lviv Polytechnic National University,
Department of Chemical Technology of Plastics Processing
Lviv, Ukraine, email - halyna.d.dudok@lpnu.ua*

Poly(lactide) (PLA) is a biodegradable semi-crystalline polymer that has gained significant attention in recent years as an eco-friendly alternative to traditional plastics. Due to its biocompatibility, it has been approved by the U.S. Food and Drug Administration (FDA) for use in medicine, contact with living organisms, and the packaging of food and pharmaceuticals as well. Modern packaging must not only fulfill a protective function by shielding contents from mechanical damage and also meet strict airtightness criteria to prevent oxidation, dehydration, or moisture absorption. However, the widespread use of pure PLA in the packaging industry is currently limited by its high permeability to gases and moisture, which facilitates the growth of harmful microorganisms such as bacteria and mold. One of the most promising ways to overcome these disadvantages is to create nanocomposites using nanofillers. A special place among them is occupied by silver nanoparticles (Ag NPs). Their unique antimicrobial properties significantly enhance the protective characteristics of the polymer matrix and prolong the shelf life of products.

The work purpose was to develop a method for modifying PLA with silver nanoparticles and to research the properties of the resulting composites.

The INGEO 3001D polylactide, analytical grade silver nitrate (AgNO_3), polyvinylpyrrolidone (PVP, $M = 10\ldots 300 \cdot 10^3$, AppliChem GmbH), and polyhydroxybutyrate (PHB) which was obtained via microbial synthesis have been applied. Silver nanoparticles (Ag NPs) were synthesised via AgNO_3 reduction using PVP as both a reducing agent and a stabiliser. A PLA mixture of 0.47 g and 0.03 g of PHB was dissolved in 5 ml of chloroform. Subsequently, a solution containing AgNO_3 , 0.1 ml of glycerol and 0.1 g of PVP was added. The mixture was stirred within 10 minutes, poured into a Petri dish and evaporated at 333 K. The morphology of Ag NPs was studied by TEM (JEOL JEM 200 CX). The fungicidal properties were researched by applying the test cultures of *E. coli* HB101, *S. aureus* and *A. niger* using the agar diffusion method.

Using PVP as a reducing agent enabled the production of stable silver colloids without toxic amine applications. The colour of the solutions within the synthesis changed from transparent to a brownish-yellow hue, indicating the formation of silver nanoparticles and the absence of agglomeration. According to TEM results, the Ag NPs were predominantly spherical and polyhedral in shape. FTIR spectroscopy confirmed the stabilization of the nanoparticles by PVP through a coordination bond between the NPs and the nitrogen (N) and oxygen (O) atoms of the polymer.

The study of the swelling degree α (%) of the composite films demonstrated their excellent barrier properties (Table 1). All samples exhibited a low swelling degree (up to 2%), which

confirms the applicability of the mentioned films as packaging materials. The swelling increases by more than twofold at a temperature of 313 K.

Table 1. Swelling degree of composites depending on composition and pH of the medium

№	Composition	Swelling degree α , %			
		T=291 K			T=313 K
		pH=4	pH=7	pH=9	pH=7
1	PL:Ag ⁺ :PVP= 90:0:10 wt%	0,3	0,6	0,8	1,7
2	PL:Ag ⁺ :PVP = 90:1:9 wt% (washed at 293 K)	0,4	0,4	0,2	1,1
3	PL:Ag ⁺ :PVP = 90:1:9 wt% (washed at 373 K)	0,9	0,9	1,0	1,3
4	PL:Ag ⁺ :PVP = 89:2:9 wt%	0,4	0,5	0,6	1,9
5	PL:Ag ⁺ :PVP = 82:1:17 wt%	0,1	0,2	0,3	1,4

The antimicrobial activity of the silver-containing composites was confirmed by the research results presented in Table 2. Samples without Ag NPs did not demonstrate any fungicidal or bactericidal properties.

Table 2. Antimicrobial activity of silver-containing composites based on INGEN 3001D

Test samples	Dose, CFU/cm ³	NPs 100 mcg/ml	NPs 30 mcg/ml	Growth control	Sniffing zone, mm (%)
<i>S. aureus</i>	10 ⁵	0	0	+++	18,4 (84)
	10 ⁹	0	0	+++	17,9 (79)
<i>E. coli</i>	10 ⁵	0	0	+++	16,2 (62)
	10 ⁹	0	0	+++	15,6 (56)
<i>A. niger</i>	10 ⁵	0	+	+++	13,9 (39)
	10 ⁹	+	++	+++	10,8 (8)

0 - external growth inhibition; + - growth of single colonies; ++ - weakly depressed; +++ - intense growth.

Antibacterial activity against *S. aureus* and *E. coli* is observed even at minimum concentrations of Ag NPs. For *A. niger*, only single colony growth is observed at a concentration of 100 mcg/ml and a dose of 10⁹ CFU/cm³. Growth inhibition zones exceed 15 mm, indicating the high sensitivity of the pathogens.

The solution casting method was grounded for film formation. This ensures processing of the polymer at low temperatures and allows the introduction of non-heat-resistant components - antimicrobial compounds, preservatives and stabilizers. The technology includes: solution preparation and purification, film formation, drying, edge trimming and winding.

Conclusions. A safe method for the synthesis of stable silver nanoparticles (Ag NPs) has been developed, utilizing PVP as both a reducing agent and a stabilizer. The PLA/PHB/Ag composites are characterized by pronounced fungicidal and bactericidal properties, effectively inhibiting the growth of *E. coli*, *S. aureus*, and *A. niger*. The low swelling degree across various pH levels and temperatures confirms the excellent barrier characteristics of the films. The obtained materials are

highly promising for applications in biomedical engineering and eco-friendly packaging for food and pharmaceuticals.

HUMIC AND FULVIC ACIDS IN WATER SUSPENDED SOLIDS AND BOTTOM SEDIMENTS

Tamar Makharadze^{1,3}, Sesili Rogava², Tamara Tatrishvili^{1,2}, Gia Petriashvili^{2,3}, Giorgi Makharadze², Natela Ananiashvili¹

¹*Institute of Macromolecular Chemistry and Polymeric Materials, Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, University Street, 13, Tbilisi 0186, Georgia.*

²*Department of chemistry, Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, Ilia Chavchavadze Avenue 1, 0179, Tbilisi, Georgia.*

³*Institute of Cybernetics of Georgian Technical University, Z. Anjaparidze 5, 0186, Tbilisi, Georgia.*

makharadze_tako@yahoo.com

Macromolecules, humic and fulvic acids (humus acids), refer to organic materials in the environment that result from the decomposition of plant and animal residues, but those do not fall into any of the discrete classes of compounds. They are ubiquitous in natural objects: soils, waters, sediments and lignites[1-5]. Humus acids take an active part in complex formation and sorption processes proceeding in natural objects and stipulate migration forms of heavy metals in natural waters, soils, sediments and lignites[1,4,6-14].

Humic and fulvic acids represent the main mass of organic substances dissolved in natural waters. The concentration of humus acids changes from 0,1mg/L to 100 mg/L in surface waters [2,4,5,15-19].

The content of humus acids changes in a wide range from 0.003% to 10.0% in suspended solids and bottom sediments [16,20-22].

Generally, with a few exceptions, literature data about humus acids in natural waters, have unsystematic nature. We have studied the regularities of distribution of humus acids in liquid and solid phases of the surface waters. After filtration through membrane filters (0.45 μm pore size), for the concentration of humus acids from natural waters was used the coprecipitation method (collector- CaCO_3). We dissolved the precipitate in 6M hydrochloric acid. The pH of the solution was adjusted to pH 2 and was put for 2 hours on water bath at 60°C, for coagulation of humic acids. Then the solution was centrifuged for 10 min at 8000 rpm (Centrifuge T-23) for isolation of humic acids. For the isolation of fulvic acids from centrifugate was used the adsorption-chromatographic method [10]. Charcoal was used as a sorbent. Desorption of amino acids and carbohydrates was performed by means of 0.1 M HCl. For desorption of polyphenols was used 90% acetone water solution. The elution of the fraction of fulvic acids was performed with 0.1 N NaOH solution. The extraction of humus acids from the solid phase was performed with the solution of sodium pyrophosphate and sodium hydroxide, which concentration in relation to each component was 0.1 M. The subsequent analysis procedure is similar to the previous one. The concentrations of fulvic and humic acids, were determined by the spectrophotometric method (pH=10, $\lambda=420$ nm). The used standard solutions of humic and fulvic acids, were isolated from Lake Paravani. For that purpose, obtained alkalic solution of fulvic acids, for the purification was passed through a cation-exchanger (KU-2-8). For determination the concentration of fulvic acids in obtained solution was used gravimetric method, the part of the solution was dried under

vacuum until the constant weight was obtained. For purification, isolated humic acids were dissolved in 0,1 M NaOH, then humic acids were reprecipitated. The purification procedure was repeated four times. Purified humic acids were washed with bidistillated water until the negative reaction on Cl^- ions, then humic acids were dried under the vacuum until the constant masses were obtained.

As the results show (Table 1), in surface waters (in the liquid phase) of Georgia, the concentration of fulvic acids changes from 0.08 mg/L to 7.56 mg/L. The concentration of humic acids changes from 0.00 mg/L to 0.80 mg/L and as a rule, it is less in a row than the concentration of fulvic acids. The high concentrations of humic acids are observed in spring, when occurs an intensive erosion of soil and the minimal in winter when the rivers are basically fed by ground waters. In natural waters of Georgia, the concentration of fulvic acids decreases with an increase in both pH and mineralisation.

Table 1. The Concentrations of Humic and Fulvic Acids (mg/L) in Surface waters of Georgia

The object	The quantity of Samples	Humic acids		Fulvic acids	
		Min	Max	Min	Max
River Aragvi	15	0.00	0.04	0.08	0.46
River Chorokhi	8	0.00	0.09	0.08	0.75
River Paravani	8	0.11	0.42	0.65	5.72
River Mtkvari	20	0.11	0.58	0.31	7.63
River Rioni	8	0.00	0.07	0.18	0.78
River Tskhenistskali	8	0.00	0.04	0.20	0.58
River Khrami	20	0.00	0.03	0.33	0.45
Bazaleti Lake	15	0.0	0.31	0.19	0.48
Paravani Lake	8	0.18	0.45	0.89	7.58
Lisi Lake	20	0.00	0.06	0.56	0.70
Paliastomi Lake	8	0.20	0.45	0.58	5.00
Saghamo lake	8	0.18	0.50	0.79	7.00
Sioni Reservoir	8	0.00	0.08	0.15	0.56

The concentration of humus acids changes from 0.12% to 4.75% in suspended solids (Table 2). With the increasing of turbidity, increases the absolute quantity of humus acids and the relative decreases in solid phases. The reason of this could be the increasing of share of rough fractions (quartz and others).

The results of the determination of humus acids in fractionated samples indicate the connection between the degree of dispersion of solid phase and the quantity of humus acids in solid phase. The fraction where the size of particles $< 0.004\text{mm}$ is two times rich with humus

acids (43-59%), rather than the fractions with the size of particles 0.03-0.015mm(16-34%) and 0.015-0.004 mm(18-30%).

Table 2. Humic and Fulvic Acids in Suspended Solids

The object	Suspended Solids mg/L	Humic acids %		Fulvic acids %	
		Min	Max	Min	Max
River Aragvi	12-150	0.05	0.08	0.09	0.25
River Chorokhi	10-120	0,04	0,11	0,12	0.32
River Paravani	18-140	0.33	0.72	0.62	1.97
River Mtkvari	14-1150	0.05	0.75	0.38	4.00
River Rioni	12-200	0.07	0.14	0.40	0.96
River Tskhenistskali	12-600	0.03	0.15	0.12	0.45
River Khrami	15-460	0.08	0.33	0.56	1.76
Faravani Lake	20-54	0.40	0.75	1.04	3.95
Saghamo Lake	30-180	0.34	0.69	0.90	3.50

Table 3. Humic and Fulvic Acids in Bottom Sediments (%)

The object	Horizont, cm	Humic acids	Fulvic acids
River Aragvi	0-10	0.03	0.25
	10-20	0.05	0.40
River Chorokhi	0-10	0.06	0.45
River Paravani	0-10	0.25	0.58
River Mtkvari	0-10	0.03	0.15
	10-20	0.09	0.49
River Rioni	0-10	0.02	0.20
	10-20	0.04	0.31
River Tskhenistskali	0-10	0.02	0.18
	10-20	0,05	0.38
Paravani Lake	0-10	0.35	0.90
	10-20	0.40	1.00
Saghamo Lake	0-10	0.30	0.75
	10-20	0.40	1.00
Sioni Reservoir	0-10	0.10	0.90
	10-20	0.15	0.60

According to containing of humus acids, the bottom sediments of fresh waters fall behind the suspended solids. This is logical, because the bottom sediments comparatively to suspended solids are rough dispersion systems. The containing of humus acids changes from 0.18 to 1.40% in bottom sediments (Table 3).

We were able to determine the concentrations of humus acids in the bottom sediments of the Indian Ocean (stations 1911, 1913, 1935, 1964, 1966). The concentration of humic acids in them varies from 0.05 to 0.23%, and that of fulvic acids from 0.19 to 0.80%. As can be seen from these data, there is no significant difference between the humification of fresh surface waters and ocean bottom sediments. That's fair for oceanic carbonate sediments. As for such bottom sediments, which are mainly presented with iron oxides and hydroxides, no humus acids have been detected, suggesting that, unlike carbonates, humus acids do not co-precipitate during the formation of precipitate of iron hydroxides.

References:

- [1] Stevenson F. J.: Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. Wiley, New York, 1982.
- [2] Varshal G. M., Intskirveli L. N., Sirotkina I. C., Kolosov I. V., KoShcheeva I. Y.: *Geokhimiya*, 1975, 1581–1585.
- [3] Sarlaki E., Paghaleh A. S., Kianmehr M. H., Vakilian K. A.: *Chem. Chem. Technol.*, 2020, 14, 353–361. DOI: 10.23939/chcht14.03.353.
- [4] Osadcha N., Linnik P., Osadchyi V., Zhezheria V., Linnik R., Nabybyvanets Y.: *Chemistry of surface waters in Ukraine. Humus substances*, 2025. DOI: 10.15407/akademperiodyka.564.632.
- [5] Makharadze G., Goliadze N., Khaiauri A., Makharadze T., Supatashvili G.: In: *High-performance Polymers for Engineering-based Composites*. Apple Academic Press, Waretown, NJ, USA, 2016, 167–179.
- [6] Bertoli A. C., Garcia J. S., Trevisan M. G., Ramalho T. C., Freitas M. P.: *Biomaterials*, 2016, 29, 275–285. DOI: 10.1007/s10534-016-9914-8.
- [7] Zhezheria V., Linnik P., Linnik R.: *Chem. Ecol.*, 2026, 42(3), 262–289. DOI: 10.1080/02757540.2026.2617637.
- [8] Makharadze T., Makharadze G.: *Fine Chem. Eng.*, 2021, 2, 54–61. DOI: 10.37256/fce.222021870.
- [9] Makharadze G., Supatashvili G., Makharadze T.: *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2018, 15, 2165–2168. DOI: 10.1007/s13762-017-1576-8.
- [10] Makharadze T., Makharadze G.: *Chem. Chem. Technol.*, 2023, 17(4), 740–747. DOI: 10.23939/chcht17.04.740.
- [11] Melniky A., Miroshnichenko D., Karnozhytskyi P. P., Karnozhytskyi P. V.: *Chem. Chem. Technol.*, 2024, 18(4), 493–501. DOI: 10.23939/chcht18.04.493.
- [12] Adusei-Gyamfi J., Ouddane B., Rietveld L., Cornard J., Criquet J.: *Water Res.*, 2019, 160, 130–147. DOI: 10.1016/j.watres.2019.05.064.
- [13] Oliynyk L., Popadiuk I., Fedoryshyn O., Yaremkevych O., Kohut A.: *Chem. Chem. Technol.*, 2025, 19(2), 214–220. DOI: 10.23939/chcht19.02.214.
- [14] Pathy A., Naeth M. A., Chang S. X.: *J. Environ. Manage.*, 2026, 405, 129479. DOI: 10.1016/j.jenvman.2026.129479.
- [15] Imai A., Fukushima T., Kim Y. H.: *Water Res.* 2001, 35, 4019–4028. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00139-7.
- [16] Boggs S. Jr., Livermore D. G., Seitz M. G.: *J. Macromol. Sci. Part C*, 1985, 25(4), 599–657.
- [17] Linnik P.: *Hydrobiol. J.*, 2022, 58(3), 76–95. DOI: 10.1615/HydrobJ.v58.i3.70.
- [18] Sharma A., Anthal R.: *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.*, 2016, 5(10), 18462–18475. DOI: 10.15680/IJIRSET.2016.0510051.
- [19] Fujitake N., Tsuda K., Aso S., Yonebayashi K.: *Limnology*, 2012, 13(1), 45–53. DOI: 10.1007/s10201-011-0354-4.
- [20] Harvey G. R., Bozan D. A.: In: *Humic substances in soil, sediment and water*. John Wiley, New York, 1985, 233–247.
- [21] Polyakov D., Maruash A., Khodarenko N.: *Oceanology*, 2019, 59(2), 208–213. DOI: 10.1134/S0001437019020139.
- [22] Hou D., He J., Lu C., Zhang F.: *J. Geochem.*, 2014(3), 1–13. DOI: 10.1155/2014/502597.

MECHANISMS OF TEMPERATURE-INDUCED TRANSITIONS OF HETEROFUNCTIONAL POLYMERS WITH SINGLE CRITICAL TRANSITION TEMPERATURE AND THEIR CLASSIFICATION

Volodymyr Melnyk¹, Yuriy Stetsyshyn¹

¹*Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine*

volodymyr.melnyk.kht.2024@lpnu.ua

yrstecushun@ukr.net

Polymers with temperature-induced transitions are a versatile class of chemical compounds that can reversibly change their properties in response to changes in temperature. While homopolymers exhibiting such behavior are well established and extensively studied, heterofunctional copolymers remain comparatively underexplored and less systematically investigated. Moreover, their stimuli-responsive mechanisms are inherently more complex, often involving cooperative and competing interactions between different functional segments of the heteropolymer.

Temperature-responsive polymers that exhibit only one such transition can be classified into two broad groups – copolymers with a *lower critical solution temperature (LCST)* and copolymers with an *upper critical solution temperature (UCST)*.

We propose a new classification of heterofunctional copolymers exhibiting a *single critical solution temperature (CST)*, based on the contribution of individual copolymer segments to the overall CST of the system. All heterofunctional copolymers are split into five groups: copolymers with tunable CST, copolymers with enhanced CST behavior, copolymers with CST controllable by pH, copolymers that can “switch” between LCST and UCST, and thermoresponsive copolymers constructed from non-thermoresponsive components. In turn, copolymers with tunable CST are split into two smaller subgroups – copolymers with tunable LCST (copolymers with LCST values intermediate between homopolymers, copolymers where one component increases LCST, and copolymers where one component decreases LCST). In addition, copolymers with tunable UCST (copolymers where one component increases UCST, and copolymers where one component decreases UCST).

Copolymers that exhibit LCST behavior are insoluble above the LCST and are soluble below this temperature. By adding hydrophilic or hydrophobic functional groups to such copolymers, their LCST can be tuned to higher or lower values, respectively. When combined with other thermoresponsive polymers exhibiting LCST behavior, new heterofunctional copolymers can be formed that display an LCST intermediate between those of the individual components.

An example of such a copolymer is *poly(N-vinylcaprolactam-co-di(ethylene glycol) methyl ether methacrylate)* — *P(VCL-co-DEGMA)* [1]. LCST of PVCL is 35 °C, while PDEGMA has an LCST around 22-26 °C. When copolymerized, the LCST of the resulting polymer can be tuned in the range from 26 to 35 °C. Different copolymer that fit into this category is *poly(N-vinylcaprolactam-co-N-vinylpyrrolidone)* — *P(VCL-co-NVP)* [2]. As mentioned above, the LCST of *PVCL* is around 35 °C. On the other hand, the LCST of this heteropolymer can range from 40 to 75 °C. *NVP* is hydrophilic, so it stabilizes the hydrated state of the polymer, thus leading to a higher transition temperature.

Copolymers with UCST-type transition are insoluble below UCST and are soluble above this temperature. By adding hydrophilic or hydrophobic functional groups to such copolymers,

their UCST can be tuned to lower or higher values.

A representative example of a copolymer exhibiting this type of UCST behavior is *poly(N-acryloylglycinamide-co-acrylonitrile)*, *P(NAGA-co-AN)* [3]. This copolymer consists of thermoresponsive *NAGA* and hydrophobic *AN*. UCST of this copolymer can be tuned from below 5 °C to 45 °C. When the acrylonitrile content exceeds 45 mol%, the copolymer becomes insoluble due to its increased hydrophobicity.

Copolymers with enhanced CST transition often have sharper or more intense transitions when compared to homopolymers. *Poly(2-(2-methoxyethoxy)ethyl methacrylate-co-acrylamide)* – *P(OEGMA-co-AAm)* [4] is one of the copolymers with such quality. Polymer brushes containing more than 44% Aam exhibit a significantly more pronounced transition compared to the POEGMA homopolymer, as evidenced by a substantially larger increase in water contact angle ($\approx 45^\circ$ versus $17\text{--}18^\circ$). The mechanism of this transition is considerably more complex than in POEGMA, as it involves not only polymer–water hydrogen bonding but also intricate intermolecular and intramolecular hydrogen bonding between different functional groups along the polymer chain.

Copolymers with pH-tunable CST typically incorporate ionizable groups that undergo protonation or deprotonation in response to changes in pH. These ionization changes alter intermolecular interactions and hydration, allowing the polymer to exist in distinct states that exhibit different temperature-induced phase transitions—or, in some cases, suppress the transition entirely. *Poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate)-b-poly(acrylic acid)* – *(PDMAEMA-b-PAA)* [5] is one of the polymers that react to both temperature and pH changes. If the content of *PAA* is high, then the polymer shows strong responses to pH changes, but it is weakly thermoresponsive. On the other hand, *PDMAEMA*-rich polymers are completely opposite – strong temperature-induced transition and weak pH-induced transition. This is governed by the ionization of carboxylic acid and tertiary amine groups, which in turn control hydration of polymer chains and hydrogen bonding.

Polymers that can “switch” between LCST and UCST change their response behavior based on some other factors, like pH or composition. *Poly(oligo(ethylene glycol) methyl ether methacrylate-co-2-hydroxyethyl methacrylate)* – *P(OEGMA-HEMA)* [6] can change its properties based on monomer composition. Equimolar *P(OEGMA-co-HEMA)* is only weakly sensitive to temperature changes and does not go through pronounced phase transitions. When the content of *OEGMA* is much higher than *HEMA* (90/10), the polymer exhibits an LCST-type transition at temperatures slightly shifted from the LCST of *POEGMA*. In this case, hydrogen bonding happens between the ether oxygen and water molecules, and it is disrupted with temperature increase. When the content of *HEMA* is slightly higher (70/30, for example), copolymers exhibit UCST-type transitions. In this case, at low temperature, ether groups of *OEGMA* create hydrogen bonds with hydroxyl groups of *HEMA*, which are also disrupted at higher temperatures, so *HEMA* bonds with water molecules. When *HEMA* is in excess, the polymer is water-soluble.

Sometimes non-thermoresponsive monomers, when combined, result in a thermoresponsive heteropolymer. This behavior arises from intra- and intermolecular interactions between distinct monomer units within the copolymer. One such polymer is *poly(acrylamide-co-acrylic acid)* – *P(AAm-co-AA)* [7]. Although *AAm* can exhibit LCST-type behavior under very specific conditions, it is generally not considered a temperature-responsive monomer. This heteropolymer, on the other hand, is water-soluble only in neutral and alkali pH, and in acid pH ($\text{pH} < 3$) it exhibits UCST-type behavior. Below the critical temperature, interactions between amide and

carboxylic groups promote polymer–polymer hydrogen bonding, leading to an insoluble state. Upon increasing temperature, these interactions are disrupted, and the polymer becomes water-soluble. The transition temperature depends on the relative composition of the copolymer, but the variation in UCST is non-linear. At low AAm content (0–44 mol%), increasing AAm leads to a rise in UCST; however, beyond this range, further addition of AAm results in a decrease in UCST. This behavior indicates an unequal contribution of the two components to intermolecular hydrogen bonding, with a higher acrylamide content required to maximize the strength of these interactions.

Collected data indicate that heterofunctional copolymers exhibiting a critical solution temperature enable precise tuning of thermoresponsive behavior. This capability makes them highly suitable for applications in biomedical materials design, cell engineering, targeted drug delivery, and the development of “smart” surfaces.

References

- [1] Zuber, S., Landfester, K., Crespy, D. and Popa, A.-M. (2013), Temperature responsive copolymers of N-vinylcaprolactam and di(ethylene glycol) methyl ether methacrylate and their interactions with drugs. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 51: 3308-3313. <https://doi.org/10.1002/pola.26727>
- [2] Popkov, Y.M., Nakhmanovich, B.I., Chibirova, F.K. et al. Copolymerization in N-vinylcaprolactam-N-vinylpyrrolidone and N,N-diethylacrylamide-N,N-dimethylacrylamide systems: The effect of composition and spatial structure of copolymers on their thermal sensitivity. *Polym. Sci. Ser. B* 49, 155–158 (2007). <https://doi.org/10.1134/S1560090407050120>
- [3] Käfer, F., Lerch, A. and Agarwal, S. (2017), Tunable, concentration-independent, sharp, hysteresis-free UCST phase transition from poly(N-acryloyl glycineamide-acrylonitrile) system. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 55: 274-279. <https://doi.org/10.1002/pola.28374>
- [4] Yana Shymborska, Yuriy Stetsyshyn, Kamil Awsiuk, Joanna Raczowska, Andrzej Bernasik, Natalia Janiszewska, Paweł Dąbczyński, Andrij Kostruba, and Andrzej Budkowski. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023 15 (6), 8676-8690. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c20395>
- [5] Xia Han, Xuxia Zhang, Hongfan Zhu, Quanyi Yin, HongLai Liu, and Ying Hu. Effect of Composition of PDMAEMA-b-PAA Block Copolymers on Their pH- and Temperature-Responsive Behaviors. *Langmuir* 2013 29 (4), 1024-1034. <https://doi.org/10.1021/la3036874>
- [6] Svitlana Tymetska, Yana Shymborska, Yuriy Stetsyshyn, Andrzej Budkowski, Andrzej Bernasik, Kamil Awsiuk, Volodymyr Donchak, and Joanna Raczowska. Thermoresponsive Smart Copolymer Coatings Based on P(NIPAM-co-HEMA) and P(OEGMA-co-HEMA) Brushes for Regenerative Medicine. *ACS Biomaterials Science & Engineering* 2023 9 (11), 6256-6272. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.3c00917>
- [7] Guillaume Beaudoin, Anne Lasri, Chuanzhuang Zhao, Benoît Liberelle, Gregory De Crescenzo, and Xiao-Xia Zhu. Making Hydrophilic Polymers Thermoresponsive: The Upper Critical Solution Temperature of Copolymers of Acrylamide and Acrylic Acid. *Macromolecules* 2021 54 (17), 7963-7969. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c00952>

POLYACRYLAMIDE–COLLAGEN COMPOSITE HYDROGELS: SYNTHESIS AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

***Nataliia Nosova¹, Semen Khomyak², Dmytro Ostapiv³, Serhii Tsykunkov¹,
Volodymyr Samaryk¹***

¹ Department of Organic Chemistry, Lviv Polytechnic National University

*² Department of Technology of Biologically Active Substances, Pharmacy and Biotechnology,
Lviv Polytechnic National University*

12 Stepan Bandera St., Lviv, 79013, Ukraine

³ Institute of Animal Biology of NAAS

38 Vasyl Stus St., Lviv, 79034, Ukraine

nataliia.h.nosova@lpnu.ua

The use of collagen-based hydrogels in regenerative medicine is determined by their unique biomimetic ability to replicate the architecture of the natural extracellular matrix, providing an optimal microenvironment for cell adhesion, proliferation, and differentiation. However, the limited mechanical properties and rapid degradation of pure collagen matrices stimulate the development of hybrid systems that combine the synergistic properties of natural and synthetic polymers. The combination of the bioactivity and low immunogenicity of natural gel-forming agents with the high mechanical strength and swelling capacity of synthetic components enables the development of promising next-generation hydrogels. Such composite hydrogels exhibit improved functional characteristics, ensuring effective regeneration of damaged tissues while maintaining the structural integrity of the material throughout the entire period of use.

Hybrid polyacrylamide–collagen hydrogels based on copolymers of acrylamide, acrylic acid, and N,N'-methylenebisacrylamide were synthesized and investigated using a polymeric structuring agent. The formation of a three-dimensional polymer network was carried out through polycondensation of macromolecules in an acidic medium (pH = 2–3) at elevated temperature (70–80 °C). The effect of collagen content on the structure, degree of cross-linking, mechanical properties, swelling behavior, and collagen release kinetics was studied. It was found that the incorporation of collagen into the hydrogel matrix leads to a decrease in gel fraction content and effective cross-link density, which is reflected in a reduction of Young's modulus (1–7 kPa) and the formation of softer and more elastic materials suitable for soft tissue regeneration. This indicates that collagen does not form part of a continuous polymer network, thereby enabling its release from the matrix. Collagen release studies at physiological temperature (36 °C) demonstrated that the release rate depends on the nature of the medium: up to 90 % of collagen is released into water, whereas up to 75 % is released into a model exudate.

For the application of the obtained polyacrylamide–collagen hydrogels as wound dressings, it was important to evaluate their cytotoxicity. Since hydrogels synthesized at pH = 2 contain residual acid, it was necessary to remove it by partial collapse in isopropanol. It was established that after the washing procedure, the hydrogels can be considered non-cytotoxic and safe.

The obtained results demonstrate the potential of polyacrylamide–collagen hydrogels as a basis for the development of wound dressings with controlled mechanical properties and prolonged release of biologically active components.

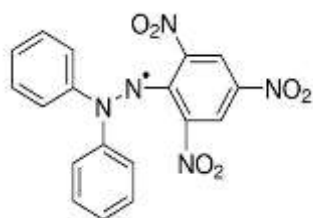
REACTION KINETIC FEATURES OF POLAR STABLE RADICALS WITH MALEIC ANHYDRIDE

Lubov Opeida, Larysa Volkova

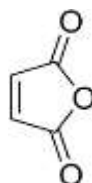
*L. M. Lytvynenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv highway 50, 02155 Kyiv, Ukraine,
opeida_l@yahoo.com, volkovalk@gmail.com*

Maleic anhydride (MA) copolymers are versatile functional polymers widely used as dispersants, antiscalants, modifiers, and thickeners in the production of plant growth inhibitors. They are used in water purification, the production of detergents, paper, paints, and also in medicine as containers for targeted drug delivery due to amphiphilicity – the property of molecules to have both hydrophilic and hydrophobic parts, which allows them to interact with various environments, both aqueous and non-aqueous. The composition of the copolymer macromolecules and, accordingly, its properties are determined by the kinetic features of copolymerization, which can be purposefully regulated. Therefore, the study of the processes of radical chain polymerization of monomer mixtures, in particular the participation of maleic anhydride in radical reactions to obtain its copolymers with unique characteristics, is an important and rather complex task.

The radical stages of the multi-stage copolymerization process are studied using stable radicals, in particular 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) – $C_{18}H_{12}N_5O_6$, the consumption of which can be easily monitored by a change in optical density. The aim of this work was to study the reaction of the DPPH radical with maleic anhydride in a polar solvent – methyl ethyl ketone (MEK) using UV-visible spectroscopy.



DPPH



Maleic anhydride

It can be expected that the reaction of the electron-withdrawing-stable DPPH radical with the electron-withdrawing-maleic anhydride at room temperatures will proceed slowly or not at all due to the lack of polar stabilization in the transition state. It has been experimentally shown that the optical density of a solution of 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl, with a concentration of $7.3 \cdot 10^{-4}$ M, in methyl ethyl ketone in the region of 520 nm (A^{520}), which corresponds to the absorption region of the DPPH solution, at 25 °C is 1.65 and remains practically constant for a long time (Table 1; 1, 2), decreasing by less than 5% of the initial value in 24 hours. When maleic anhydride at a concentration of 1.0 M is added to the DPPH solution, the optical density of the reaction mixture immediately decreases to 1.4. Subsequently, the optical density decreases with time to 1.14 in 20 min (Table 1, 3). This is evidence that a chemical reaction occurs between DPPH and MA, as a result of which a stable radical is consumed.

It is noteworthy that the optical density of the DPPH+MA solution decreased to 1,4 from 1.65 for the DPPH solution in MEK, since according to the Bouguer-Lambert-Beer law, when diluting the DPPH solution with a maleic anhydride solution by 2 times, the radical concentration

drops by 2 times, and the optical density should be 0.82. So this observation indicates that the system does not behave as a simple mixture of non-interacting components. A value of 1.4 instead of 0.82 indicates that the system absorbs light more intensely than the sum of its parts. This may be a consequence of the formation of complexes that absorb in this region.

Table 1. Change in optical density of DPPH, DPPH+MA, DPPH +MA+QCT solutions with time (t). Concentrations, M: [DPPH] = $3.5 \cdot 10^{-4}$ (3), $3.2 \cdot 10^{-4}$ (5); [MA] = 1.0; [QCT] = $3.2 \cdot 10^{-3}$. Solvent – MEK, cuvette – 5 mm, $\lambda = 520$ nm, 25 °C

Time <i>t</i> , min	DPPH, A_0	DPPH +MA, $A_{(DPPH+MA)}$	$\Delta A_{MA},$ $A_0 - A_{(DPPH+MA)}$	DPPH +MA+QCT, $A_{(DPPH+MA+QCT)}$	$\Delta A_{QCT},$ $A_{(DPPH+MA)} - A_{(DPPH+MA+QCT)}$
1	2	3	4	5	6
0	1.65	–	–	–	–
0	1.65	1.4	0.25	1.15	0.25
1	1.65	1.4	0.25	1.02	0.38
5	1.65	1.35	0.30	0.90	0.45
10	1.65	1.28	0.37	0.80	0.48
20	1.65	1.14	0.51	0.77	0.37

The interaction of a stable radical with a concentration of $5.93 \cdot 10^{-5}$ M in a solution of MEK, which has a purple color due to the presence of an unpaired electron, with the electron donor quercetin (QCT) - a strong antioxidant, plant flavonoid (vitamin P) at its concentration of $2.96 \cdot 10^{-3}$ M, is accompanied by a decrease in the optical density of the reaction mixture already at the moment of merging the solutions and a subsequent transition of its color to light yellowish, due to the reduction of DPPH to the non-radical form DPPH-H.

The kinetic curves of changes in optical density (A^{520}) of DPPH+MA, DPPH+QCT and DPPH+MA+QCT solutions are presented in Fig. 1. The data in the figure show that A^{520} decreases maximally in the first minutes of the reaction for all three solutions and subsequently slows down, which is due in particular to the products of the reaction with the radical. The decrease in the A^{520} value during the interaction of DPPH with QCT (Fig. 1, line 2) and DPPH+MA+QCT (Fig. 1, line 3) is rapid at the beginning of the process, but then the rate of decline in the optical density of the DPPH+MA+QCT (Fig. 1, line 3) solution decreases compared to the DPPH+QCT solution.

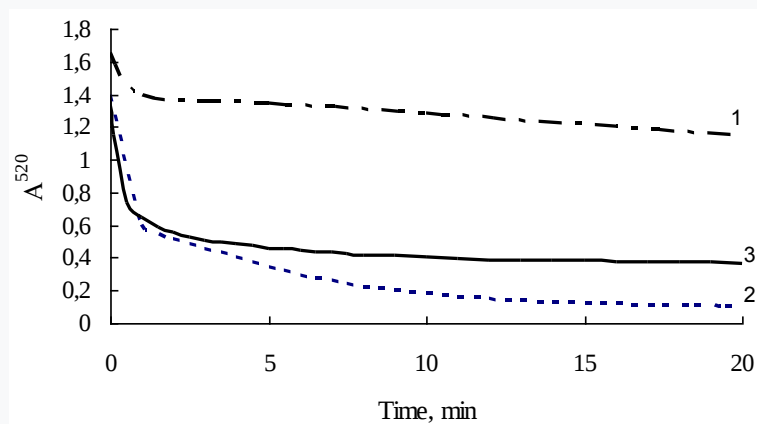


Fig. 1. Time-dependent change in the optical density of A^{520} solutions: DPPH+MA (1), DPPH+QCT (2), DPPH+MA+ QCT (3). Concentration, M: DPPH – $3.5 \cdot 10^{-4}$ (1), $3.2 \cdot 10^{-4}$ (2, 3); MA – 1.0; QCT – $3.0 \cdot 10^{-3}$. Solvent – MEK, cuvette – 5 mm, $\lambda = 520$ nm, 25 °C

The data in Table 1 and Table 2 indicate that the electron acceptor radical 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl reacts with maleic anhydride, which is a strong electron acceptor, much worse than with the strong electron donor quercetin. According to the data in Table 1; 3,4,5,6, its relative reactivity towards MA may be estimated as $(\Delta A_{\text{QCT}}/[\text{QCT}])/(\Delta A_{\text{MA}}/[\text{MA}])$ (Table 2, 4).

Table 2. Kinetics of DPPH consumption in the reaction with MA and the MA+QCT system.
Concentrations, M: [DPPH] = $3.2 \cdot 10^{-4}$; [MA] = 1.0; [QCT] = $3.2 \cdot 10^{-3}$. Solvent – MEK,
cuvette – 5 mm, λ = 520 nm, 25 °C

Time, min	$\Delta A_{\text{MA}}/[\text{MA}]$	$\Delta A_{\text{QCT}}/[\text{QCT}]$	$\Delta A_{\text{QCT}}/[\text{QCT}]:$ $\Delta A_{\text{MA}}/[\text{MA}]$
1	2	3	4
0	0.25	78	312
1	0.25	119	476
5	0.30	141	470
10	0.37	156	422
20	0.51	116	227
			$\bar{x} = 381$

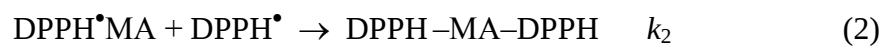
The relative reactivity of MA and QCT in their reactions with DPPH (MA in the addition reaction and QCT in Hydrogen Atom Transfer, HAT reactions), can be estimated by calculating the ratio of the difference in optical density of DPPH+MA and DPPH+MA+QCT ($\Delta A_{\text{QCT}} / [\text{QCT}]$) to the difference in optical density of DPPH and DPPH+MA ($\Delta A_{\text{MA}} / [\text{MA}]$) (Tables 2, 4). This relative reactivity is 381. Therefore, QCT, which reacts with DPPH via the HAT mechanism, is significantly more reactive than MA.

DPPH• reacts with maleic anhydride via the HAT mechanism very slowly for two reasons. The first is that both reactants are electron-withdrawing. The second is that the dissociation energies of C–H bonds in maleic anhydride are high $\sim 100 - 105$ kcal/mol, which makes them poorly reactive in reactions of H-atom abstraction by radicals. The heat of addition of DPPH• to the double bond of MA is weakly exothermic ($\sim -10 \dots -20$ kcal/mol), while the removal of the H-atom with the formation of the radical $-\text{HC}=\text{C}\cdot-$ is strongly endothermic, so the addition reaction is thermodynamically much more favorable. Therefore, DPPH• enters into an addition reaction to the C=C bond of MA, which is analogous to the chain growth reaction during its polymerization.

The dependence of the change in the rate of DPPH depletion on time for mixtures containing DPPH and MA in MEK was investigated, depending on the initial concentrations of MA in the range of 0.1–1.6 M. Since $[\text{DPPH}]_0 \ll [\text{MA}]_0$, the results obtained can be considered within the framework of first-order reaction kinetics with respect to the DPPH radical, which, as a result of the addition reaction, gives products that absorb with a much lower intensity of A^{520} . The plots in first order coordinates ($\ln A$ vs t), derived from kinetic data, do not exhibit linearity, which indicates a more complex reaction mechanism than a simple addition to the double bond. Therefore, it should be assumed that at the first stage, the equilibrium interaction of DPPH with MA with the formation of the DPPH•MA adduct (1) and its decomposition (1a):



with the subsequent reaction of this adduct with another DPPH• radical (2), which proceeds with the formation of a compound DPPH–MA–DPPH:



The rate of change in DPPH• concentration in reaction (2) is described by the equation:

$$1/[\text{DPPH}^\bullet] = K \cdot k_2 \cdot [\text{MA}] \cdot t + \text{const}, \quad (3)$$

where K (k_1/k_{-1}) is the equilibrium constant. The linearization of kinetic curves in the coordinates $1/(A_t - A_{\text{end}})$ ($R^2 = 0.98 - 0.99$) supports the assumption of the formation of the DPPH•MA adduct.

BIODEGRADABLE AMIDE-ALDEHYDE OLIGOMERS FOR SEED ENCAPSULATION AND CONTROLLED-RELEASE FERTILIZERS

Givi Papava, Ia Chitrekashvili, Eter Gavashelidze, Ketevan Ebralidze, Nazi Gelashvili, Nora Dokhturishvili, Lali Tabatadze, Shorena Gvachliani

*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, Tbilisi, 0186, Georgia
E-mail: ia.chitrekashvili@tsu.ge*

Nitrogen fertilizers play a fundamental role in modern agriculture by significantly increasing crop productivity and supporting global food security. Nitrogen is an essential macronutrient required for plant growth and development, as it is involved in the synthesis of amino acids, proteins, nucleic acids, enzymes, and chlorophyll [1-4].

Despite their agronomic importance, conventional mineral nitrogen fertilizers are characterized by relatively low utilization efficiency. A considerable fraction of applied nitrogen is lost through volatilization, leaching, and surface runoff before it can be absorbed by plants. These losses lead not only to economic inefficiency but also to significant environmental problems⁵⁻⁷. According to numerous studies, only 30-50% of applied nitrogen is effectively utilized by plants, while the remaining portion enters natural biogeochemical cycles and contributes to environmental pollution [8-11].

In recent decades, the development of controlled-release and long-acting nitrogen fertilizers has become a key direction in fertilizer technology aimed at improving nitrogen use efficiency and reducing environmental impact. Controlled-release fertilizers gradually supply nutrients over an extended period of time, thereby synchronizing nutrient availability with plant demand [12-15].

This study investigates the synthesis of amide-aldehyde oligomers based on urea-melamine-formaldehyde systems and their application in innovative seed pelleting and encapsulation technologies. The research focuses on the kinetic regularities of polycondensation, the role of specific microbial strains in biodegradation, and the agronomic efficiency of encapsulated winter wheat seeds. Results demonstrate that controlled synthesis parameters allow for the creation of biodegradable polymer coatings that significantly enhance field germination and reduce nitrogen loss.

The first stage of the research involved a detailed study of the physicochemical regularities of oligomer formation. The influence of various factors on the course of the reaction between melamine and formaldehyde—such as reaction time, temperature, the molar ratio of the initial components, the structure and composition of the amide component, and concentration—was investigated.

It was established that the interaction between melamine and formaldehyde proceeds through a multi-stage polycondensation mechanism. In the initial stage, the formation of methylol derivatives (mono- and dimethylolmelamine) is the decisive factor.

The stability and subsequent transformation of these methylol groups are critically dependent on the pH of the reaction medium and the temperature. To evaluate the efficiency of the process, a kinetic study was conducted to analyze the degree of conversion under various thermal regimes. The results are presented in Tables 1 and in Figure 1.

Table 1. Depending on the degree of transformation and reaction rate on the temperature and duration of the reaction during the interaction of melamine with formaldehyde

Reaction time, min	Degree of transformation, %			Reaction rate, %/min		
	323K	333K	343K	323K	333K	343K
1	2.71	5.12	14.35	2.71	5.12	14.35
3	7.69	13.33	33.33	2.56	4.44	11.11
5	12.30	20.51	45.64	2.46	4.10	9.12
10	21.53	33.84	62.56	2.15	3.38	6.25
15	29.23	43.58	71.79	1.94	2.90	4.78
20	35.38	50.76	76.92	1.76	2.53	3.84
25	41.02	55.89	81.01	1.64	2.23	3.24
30	45.12	60.51	83.58	1.50	2.01	2.78
45	55.38	69.74	-	1.23	1.54	-
60	62.56	75.38	-	1.04	1.25	-

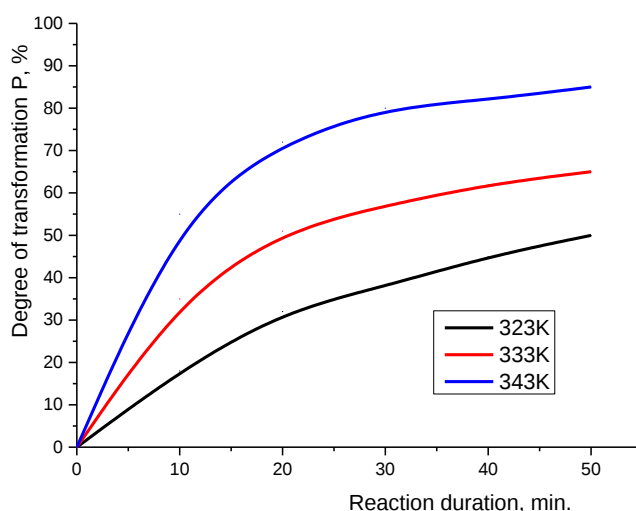


Fig.1. Dependence of the degree of conversion on temperature during the interaction of melamine with formaldehyde (the melamine-to-formaldehyde molar ratio is 1:1, concentration is 0.1 mol/L)

Kinetic analysis revealed that increasing the temperature from 323K to 343K significantly accelerates the conversion process, which practically reaches completion within 60 minutes. The reaction follows second-order kinetics. The optimal synthesis conditions were determined to be a temperature of 333-343K and a weakly alkaline medium (pH 7.5-8.0). Structural modification of the polymer is directly related to its solubility: intense condensation in acidic media (pH < 7) leads to the formation of methylene bridges and complex three-dimensional networks, which markedly reduce the rate of nitrogen release.

Experimental data confirmed that melamine exhibits lower reactivity toward formaldehyde compared to urea, which allows for the fine-tuning of the copolymerization process to achieve specific structural properties. The results are shown in Figure 2.

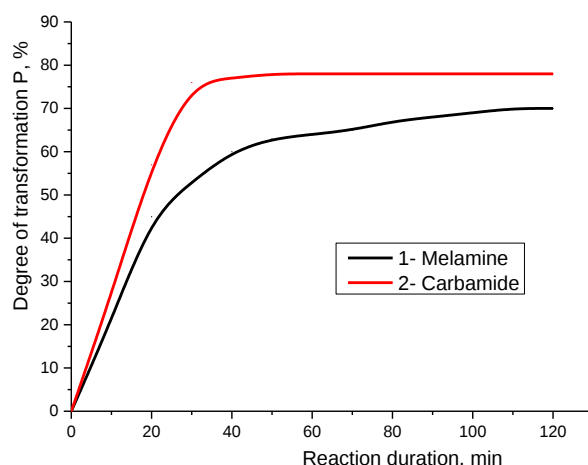


Fig.2 Dependence of the degree of conversion on the chemical structure of the amide component during interaction with formaldehyde (1-melamine; 2- urea). Initial amide concentration: 1:4 mol/L; reaction temperature: 323K; amide-to-formaldehyde molar ratio: 1:2.

Particular attention was paid to the biodegradation mechanisms of the synthesized polymers. Since the efficiency of the fertilizer depends on its biological availability, large-scale microbiological studies were conducted. Specific microorganisms, namely strains of the genus *Urobacterium*, were isolated from soil samples. These strains were found to possess the ability to hydrolyze amide bonds effectively.

Microbiological investigations confirmed that the synthesized amide-aldehyde systems do not exhibit biocidal effects on beneficial soil microflora. On the contrary, studies showed a significant increase in biomass for bacteria of the *Azotobacteraceae* and *Urobacillaceae* families, indicating that these microorganisms utilize the polymer as both an energy and nitrogen source.

The rate of biodegradation correlates with the degree of polymer cross-linking: linear structures are much more susceptible to microbial attack than rigid, three-dimensional networks. By adjusting synthesis parameters, fertilizers can be tailored to the specific vegetation periods of different crops.

The efficiency of the controlled-release mechanism is significantly influenced by the physicochemical properties of the soil, particularly its moisture content, temperature, and pH. Experimental observations indicate that biodegradation of the amide-aldehyde coating proceeds most actively in soils with a moisture capacity of 60-70% and temperatures ranging from 293K to 298K, which are optimal for the metabolic activity of *Urobacterium* and *Azotobacteraceae*. In heavy clay soils with restricted aeration, the degradation rate of highly cross-linked polymers slows down due to limited microbial penetration into the polymer matrix. Conversely, in well-aerated sandy loam soils, the transformation of linear oligomers into plant-available nitrogen forms is accelerated. Furthermore, the soil's buffering capacity plays a role in stabilizing the peptide-type linkages within the polymer chain; in slightly acidic soils, the hydrolytic cleavage of methylene bridges is slightly enhanced, whereas in alkaline environments, the polymer maintains its structural integrity for a longer duration, providing a more extended release profile. This environmental adaptability ensures that the encapsulation system can be calibrated for diverse agro-climatic conditions.

In the practical phase of the study, a novel method for seed pelleting and encapsulation was developed. Melamine-formaldehyde oligomers were utilized as multifunctional fixing agents. Unlike traditional adhesives (such as starch or molasses), these oligomers inherently function as a nitrogen source, increasing the economic efficiency of the technology. The developed compositions ensure the formation of a strong, elastic, and biodegradable coating on the seed surface, protecting it from mechanical damage, pathogens, and pests while creating an optimal microenvironment for early germination.

Field experiments were conducted using the winter wheat cultivar "Bezostaya-1". The results are presented in Tables 2.

Table 2. Germination of seeds of winter wheat "bezostaya-1" in the first year

#	Naming options	Naming options			
		Germination, %		Deviation, %	
		Laboratory	Field	Laboratory	Field
1	Encapsulation-free control	93.8	77.1	-	-
2	# 90 encapsulation	92.6	91.8	-1.2	14.7
3	# 80 encapsulation	92.4	92.0	-1.4	14.9
4	# 70 encapsulation	92.2	92.2	-1.6	15.1
5	# 60 encapsulation	92.8	92.6	-1.0	15.5
6	# 60 encapsulation	93.0	92.8	-0.8	15.7
7	# 40 encapsulation	93.4	92.7	-0.1	15.6
8	# 30 encapsulation	93.5	93.0	-0.3	16.0

The experimental data clearly demonstrate the advantages of the encapsulation method. While a minor decrease in laboratory germination (0.6-1.8%) was observed due to mechanical stress during processing, the field performance of the encapsulated seeds was exceptional.

Analysis of the data shows that the field germination rate of encapsulated seeds exceeds the control by 11.2-17.9%. The best results were achieved under relatively low nitrogen dosages (variants #7 and #8), as a thinner polymer layer does not hinder the diffusion of water and oxygen to the seed embryo. The economic impact includes a reduction in the seeding rate by 40-50 kg per hectare, leading to substantial grain savings in large-scale agricultural operations.

The controlled synthesis of amide-aldehyde oligomers allows for the creation of environmentally safe and agronomically highly efficient systems. The developed encapsulation method represents a comprehensive solution for modern agro-technologies, combining resource conservation with increased crop productivity. The results of this study provide a solid foundation for the wide-scale implementation of these technologies to support sustainable agriculture and environmental protection.

Acknowledgement: The abstract was prepared within the framework of the project № FR-23-29704 - "A method for obtaining polymer nitrogen fertilizers of prolonged action containing a functional group", funded by the Shota Rustaveli National Science Foundation of Georgia.

References

- [1] Tyagi, J., Ahmad, S., Malik, M.; Nitrogenous Fertilisers: Impact on Environment Sustainability, Mitigation Strategies and Challenges; *Int J Environ Sci Technol.*, **2022**, 19, 11649, <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04027-9>
- [2] Ahmed, M., Rauf, M., Mukhtar, Z.; Excessive Use of Nitrogenous Fertilisers: an Unawareness Causing Serious Threats to Environment and Human Health; *Environ Sci Pollut Res.*, **2017**, 24, 26983, <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0589-7>
- [3] Sarathchandra, S. U., Ghani, A., Wyeates, G., Burch, G., Cox, N. R.; Effect of Nitrogen and Phosphate Fertilizers on Microbial and Nematode Diversity in Pasture Soils; *Soil Biol Biochem.*, **2001**, 33 (7-8), 953, [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(00\)00245-5](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(00)00245-5).
- [4] Chen, J., Lü, S., Zhang, Z., Zhao, X., Li, X., Ning, P.; Environmentally friendly fertilizers: A review of materials used and their effects on the environment; *Science of the Total Environment*, **2018**, 829-839, DOI: [10.1016/j.scitotenv.2017.09.186](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.186)
- [5] Shaviv, A.; Controlled release fertilizers; *Fertilizer Research.*, **2005**, 71, 1-9.
- [6] Chitrekashvili, I. A., Papava, G. SH., Gurgenshvili, M. B., Lomtadze, Z. SH., Gavashelidze, E. A., Gelashvili, N. S., Archvadze, K. T., Liparteliani, R. G.; Development of compositions containing environmentally safe long-acting Nitrogen fertilisers and nitrogen-fixing microorganisms; *Journal of Environmental Protection and Ecology*, **2024**, 25, 6, 1969-1979.
- [7] Cioroianu, T., Sirbu, C., Birescu, G., Burtan, L., Lungu, M., Constantin, C.; Fertilisers with Natural Organic Substances, Physicochemical and Agrochemical Characteristics. *J Environ Prot Ecol.*, **2017**, 18 (4), 1668.
- [8] Bittman, B., Forge, T. A., Kowalenko, C. G.; Response of the Bacterial and Fungal Biomass in a Grassland Soil to Multiyear Applications of Dairy Manure Slurry and Fertiliser; *Soil Biol Biochem.*, **2005**, 37, 613, [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(00\)00245-5](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(00)00245-5).
- [9] Konorev, P. M.; Nitrogen-fixing Capacity of Blue Lupine Varieties with Different Branching Types; *Oxid Commun.*, **2021**, 44 (3), 686.
- [10] Maksimova, Y.; Polymer hydrogels in agriculture (review); *Agricultural biology.*, **2023**, 58 (1), 23-42. DOI: [10.15389/agrobiol.2023.1.23eng](https://doi.org/10.15389/agrobiol.2023.1.23eng)
- [11] Papava, G. SH., Sarjeladze, I. V., Chitrekashvili, I. A., Medoidze, S. A., Gelashvili, N. S., Liparteliani, R. G., Papava, SH. R., Khotenashvili, N. S.; Study of the Effect of Polymerised Urea on the Yield of Grass Mixtures in the Field; *Oxid Commun.*, **2024**, 47 (2), 383.
- [12] Yamamoto, C. F., Pereira, E. I., Mattoso, L. H. C., Matsunaka, T., Ribeiro, C.; Slow Release Fertilisers Based on Urea/Urea-Formaldehyde Polymer Nanocomposites; *Chem Eng J.*, **2016**, 287, 390.
- [13] Guo, M., Liu, M., Rui, L., Niu, A.; Granular Urea-Formaldehyde Slow-release Fertiliser with Superabsorbent and Moisture Preservation; *J Appl Polym Sci.*, **2006**, 99, 3230.
- [14] Nagursky, O., Vgumnitsky, Y.; Release of Capsulated Mineral Fertilizers Components. Process Simulation; *Chem Chem Technol.*, **2012**, 6, 3. DOI: <https://doi.org/10.23939/chcht06.03.321>.
- [15] LUBKOWSKI, K.; Controlled-release fertilizers - environmental and agricultural benefits; *Polish Journal of Environmental Studies*, **2016**, 25(4), 1-8.

GOLD NANOPARTICLE-LOADED CHOLESTERIC LIQUID CRYSTAL NANOCOMPOSITE FOR THE DETECTION OF BENZENE CONCENTRATION

***Gia Petriashvili¹, Tamara Tatrishvili^{2,3}, Nino Ponjavidze¹, Ketevan Chubinidze¹,
Tamar Makharadze^{1,3}, Elene Kalandia¹, Andro Chanishvili¹***

¹*Institute of Cybernetics of the Georgian Technical University, 5, Z. Andzaparidze str., Tbilisi, 0186, Georgia, www.gtu.edu.ge/*

²*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, Department of Macromolecular Chemistry, 1, I. Chavchavadze Ave., Tbilisi, 0179, Georgia, www.tsu.ge*

³*Institute of Macromolecular Chemistry and Polymeric Materials, Tbilisi State University, 2, University St, Tbilisi, 0186, Georgia*

Among the best materials for modifying the selective reflection of light are cholesteric liquid crystals (CLCs), whose selective reflection band (SRB) typically falls within the visible range of the optical spectrum. The SRB of a CLC can be altered by numerous external and internal stimuli, including light, temperature, mechanical deformation, electric fields, chemical substances, pH changes, humidity, and biomolecules[1]. Organic molecules, such as volatile organic compounds (VOCs), can diffuse into CLC materials and alter the order parameter [2]. Notably, nanoparticle-doped CLCs are a promising platform for chemical sensing because the SRB is highly sensitive to various chemical reagents.

In this work, we used a CLC doped with gold nanoparticles (GNPs) to detect VOCs, including benzene. The GNPs/CLC nanocomposite was prepared by doping capped GNPs into CLC at the isotropic phase and stirring at 600 rpm for 12 h at room temperature to prevent aggregation and achieve homogeneity. Initially, 1 milliliter of the CLC/GNPs mixture was prepared, to which 10 microliters of benzene was added. After vigorous stirring, the spectral shift of CLC/GNP to SRB was measured using a spectrometer. Then, 10 microliters of benzene was added to the CLC/GNPs mixture each time. The GNP/Benzene nanocomposite self-assembles into defect structures of CLC and interacts strongly with the CLC periodicity, which is exactly what makes the optical response so sensitive to chemical changes (Figure 1). As a result of the experiments, we determined the dependence of the SRB spectral shift on benzene concentration. Using the spectrometer, we found that the SRBs of the GNPs and benzene-doped mixtures were red-shifted by 60 nm relative to the pure CLC at $\lambda = 550$ nm, and that the shift was approximately proportional to the benzene concentration. In the experiments, we determined that in CLC structures, benzene interacts with the GNPs primarily through its aromatic π system, leading to adsorption on the GNPs and measurable changes in their electronic structure and vibrational modes. Based on the method we developed, it is possible to detect key chemicals derived from benzene, including cyclohexane, aniline, and maleic anhydride.

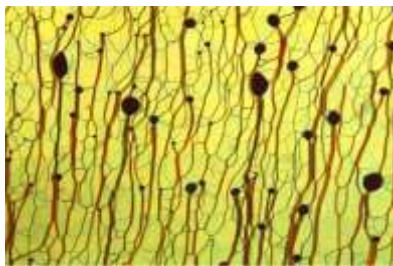


Fig. 1. Micrometer-sized droplets in CLC/GNP nanocomposite using an optical polarized microscope

Acknowledgments: This work was supported by the Shota Rustaveli National Science Foundation of Georgia, project number YS-24-783.

References:

- [1] Petriashvili1 G., Sulaberidze T, Tavkhelidze D., Janikashvili M., Ponjavidze N., Chanishvili A., Chubinidze K., Tatrishvili T., Makharadze T., Kalandia E., et all. Cholesteric Liquid Crystal Mirror-Based Smart Window Controlled with Ambient Temperature. Chem. Chem. Technol., 2024, 8(3), 401–408. <https://doi.org/10.23939/chcht18.03.401>
- [2] Kashyar B., Saini A., and Rastogi A.: Enhancing Liquid Crystal Properties through Nanoparticle Doping: A Mini Review. Asian Journal of Chemistry, 2024, 36(3). <https://doi.org/10.14233/ajchem.2024.31058>

APPLICATION POTENTIAL OF HIGHLY FILLED EPOXY COMPOSITES IN 3D PRINTING TECHNOLOGIES

Oleh Pomirko, Anna Pokhmurska, Bohdan Riaboshapka, Viktoriia Svystun,

Volodymyr Moravskyi

Lviv Polytechnic National University, 12 Bandery St., Lviv, Ukraine,

volodymyr.s.moravskyi@lpnu.ua

3D printing technologies require materials with controllable rheological properties that can ensure a stable product formation process. In this context, highly filled epoxy composites are promising systems due to the combination of high performance characteristics and the ability to regulate their flow by varying the composition.

The work investigated epoxy composites based on ED-20 resin, modified with epoxidized soybean oil and a mixture of polyvinyl butyral with epoxidized soybean oil, using copper polyvinyl chloride and aluminum oxide as fillers. It was shown that such systems exhibit complex non-Newtonian behavior, which is determined by the nature of the binder and the concentration of the filler.

It was found that the studied compositions are characterized by pseudoplastic properties, i.e., a decrease in effective viscosity with increasing shear rate. Such rheological behavior is critically important for extrusion 3D printing technologies, as it provides a combination of good fluidity of the material during passage through the nozzle with its ability to maintain its shape after application. Analysis of flow curves shows the presence of structural transitions in the systems, which manifest themselves in the form of inflections of the dependences of shear stress on shear rate. This indicates the destruction of internal structures under load and their existence in a state of rest, which is a necessary condition for the formation of self-supporting layers in 3D printing.

It has been shown that the degree of filling significantly affects the suitability of the material for additive manufacturing. At high filling (up to 100 wt. parts), a stabilization or decrease in shear stress is observed, which may be associated with the destruction of the structure or the effect of sliding of the material layer. This helps to reduce the extrusion effort, but may negatively affect the geometric stability of the printed products. It has been established that modification of the binder allows you to regulate the interfacial interactions and adhesive properties of the system. In particular, the use of a modifier contributes to increased adhesion and efficient transfer of shear stresses in the bulk of the material, which is critically important for ensuring interlayer adhesion in 3D printing.

Microstructure studies have shown a uniform distribution of the filler in the polymer matrix, which ensures the stability of the extrusion process, the absence of local defects and the uniformity of the properties of the finished products. This is especially characteristic of modified systems.

Therefore, highly filled epoxy composites are promising materials for additive manufacturing, primarily for extrusion 3D printing technologies. The ability to purposefully regulate their rheological properties by changing the compliance provides the conditions for

creating materials with specified technological and operational characteristics.

STUDY OF THE INFLUENCE OF FLY ASH AND MODIFIED METAKAOLIN ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF GEOPOLYMER MATERIALS

Elena Shapakidze¹, Marina Avaliani², Marina Nadirashvili¹, Vera Maisuradze¹, Ioseb Gejadze¹, Tamar Petriashvili¹

¹Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, Alexander Tvalchrelidze Caucasian Institute of Mineral Resources, 11 Mindeli str., 0186, Tbilisi, Georgia. elena.shapakidze@tsu.ge

²Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, Raphael Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry, 11 Mindeli str., 0186, Tbilisi, Georgia

The production of ordinary Portland cement (OPC) is associated with a huge amount of CO₂ emissions (approximately 8% of the world total), the use of non-renewable natural resources and the low durability of concrete made from OPC [1].

Alkaline-activated cements, which were developed almost 70 years ago thanks to the research of V. D. Glukhovsky [2], can serve as an alternative to OPC. Subsequently, J. Davidovits developed geopolymer material compositions [3] based on alkali-activated binders with low calcium content.

Geopolymers (GPM) are inorganic materials with a polymer structure. They are the product of a reaction between aluminosilicate-rich sources, such as kaolin clay, fly ash, and metallurgical slag, and an alkaline or alkali silicate solution, typically at room temperature.

The advantage of GPM over OPC is low CO₂ emissions, low energy consumption, high mechanical strength and durability, and the fact that the production of geopolymers mainly recycles various production wastes.

Metakaolin (Al₂O₃•2SiO₂) is one of the essential precursors for the production of alkali-activated geopolymer materials. Commercial metakaolin, which is obtained by calcining natural kaolin clays at 600–850°C, is primarily used for the synthesis of high-strength geopolymers [4].

The main mineral of kaolin clays is kaolinite - Al₂Si₂O₅(OH)₄, i.e. 2SiO₂ · Al₂O₃ · 2H₂O, the rest are quartz, mica and feldspar. Under normal natural conditions it is quite stable, but in the temperature range of 550-850°C it loses 14% of its mass, which was present in the form of hydroxyl ions. As a result of heat treatment, the structure of kaolin is destroyed and amorphous metakaolin is formed: 2SiO₂•Al₂O₃.

Kaolin clays are characterized by a high Al₂O₃ content (35-45%). Global reserves of these clays are extremely limited. Georgia only has kaolinized clays, in which the Al₂O₃ content ranges from 20-30%. Therefore, it is advisable to develop an energy-saving technology for modifying substandard raw materials - kaolinized clay to produce high-quality metakaolin.

We have previously investigated several deposits of kaolinized clays in Georgia as a pozzolanic additive to cement [5]. A technology for the synthesis of modified metakaolin (MKM) has been developed, which involves the combined thermal treatment of kaolinized clay and 10-20% FA.

During thermal treatment, coal particles contained in fly ash are burned, which generates additional heat and reduces the formation temperature of metakaolin to 550-590°C. Furthermore, fly ash has a high Al₂O₃ content, which serves as an additional source for metakaolin synthesis [5, 6].

This technology for producing a pozzolanic additive based on metakaolin, synthesized from kaolinized clay and fly ash, was patented [7].

This work is devoted to the study of the influence of activated fly ash (**AFA**) and modified metakaolin (**MKM**) on the mechanical properties of geopolymer materials.

Fly ash from the Kutaisi Thermal Power Plant was used as AFA, and kaolinized clay from the Makvaneti deposit was used as MKM.

Sodium hydroxide and liquid glass were used as alkaline activators. The chemical composition of the Kutaisi Thermal Power Plant fly ash and the kaolinized clay from the Makvaneti deposit are presented in Table 1.

Table 1. The chemical composition of raw materials (% wt.)

№	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
*1	1.47	52.14	31.59	1.32	5.17	-	0.69	0.74	0.07	0.99	0.29
**2	4.14	57.70	27.80	-	1.14	1.15	0.99	1.97	0.54	2.01	2.05

* - fly ash, ** - kaolinized clay.

Fly ash from the Kutaisi Thermal Power Plant is characterized by low activity due to the fact that it was in the ground for several decades, under the influence of high humidity, it aggregated and the glassy (active) component partially crystallized.

To improve the quality of the ash, it was activated: thermally – heating to 600°C (with a holding time of 1 hour) and rapid cooling, as well as mechanically – grinding to a specific surface area of 8000-10000 cm²/g [8]. In this way, activated ash (**AFA**) was obtained.

Heat treatment breaks down agglomerated particles and promotes their activation. Mechanical activation of ash also results in the dispersion and destruction of aggregated particles. All of this contributes to an increase in the amount of the glassy phase and the specific surface area of quartz and mullite, which ultimately leads to an intensification of the reactivity of fly ash [9].

To synthesize **MKM**, kaolinized clay (85%) and FA (15%) were co-fired at 570°C for 1 hour. For comparison, the same clay was fired at 700°C for 1 hour without the addition of FA - the synthesis of conventional MK.

X-ray diffraction patterns of kaolinized clays (Fig. 1) show, primarily, the crystalline phases of quartz (Q) and feldspar (F).

As can be seen, firing kaolinized clay at 700°C leads to the formation of a certain amount of an amorphous phase - metakaolin (Fig. 1a). When kaolinized clay and FA are fired together (Fig. 1b), the increase in the amount of the amorphous phase (halo) compared to the previous firing indicates an increase in the amount of metakaolin in MKM, i.e., metakaolin modification occurs.

At the same time, for comparison, commercial metakaolin from Bulgaria (**MKC**) with the chemical composition: SiO_2 - (52–55) %, Al_2O_3 - (42–45) % (Fig. 2) was studied.

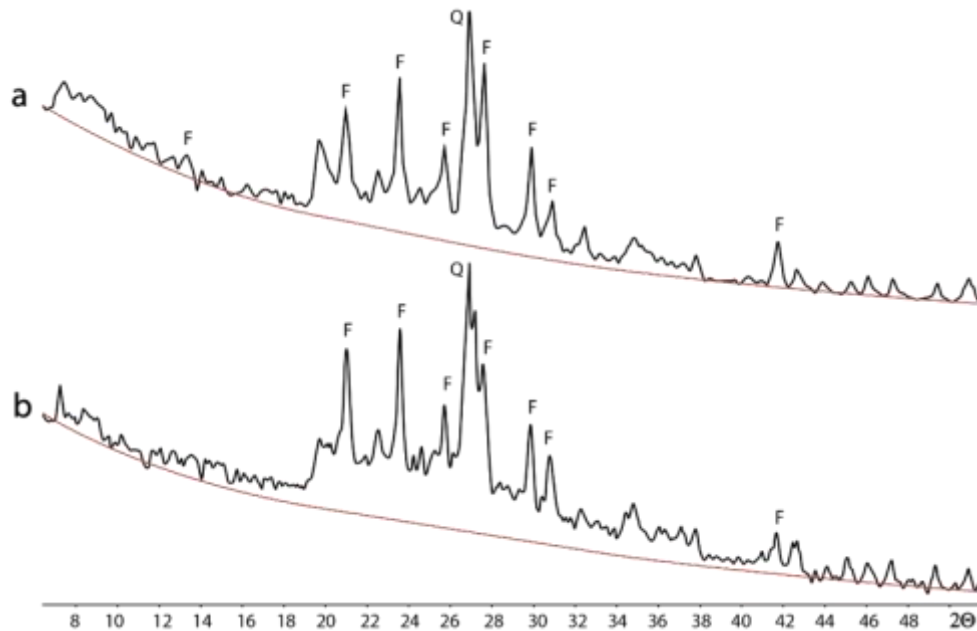


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of kaolinized clays: (a) - fired at 700 °C without the addition of FA (MK) and (b) - fired at 570°C with the addition of 15% FA (MKM).

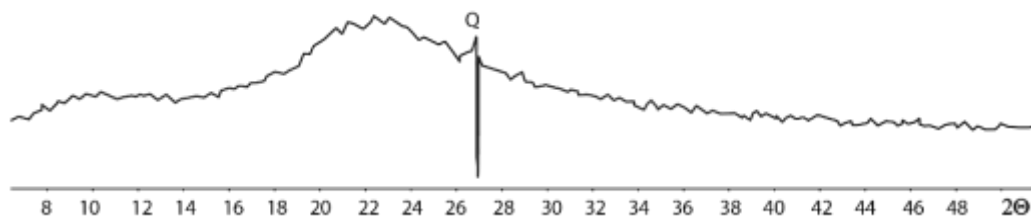


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of commercial metakaolin (MKC)

The GPM were prepared according to the following scheme: modified metakaolin (MKM) and activated fly ash (AFA) (composition No.1), as well as MKC and FA (composition No.2) in specified proportions, were thoroughly mixed dry for 3 minutes. An alkaline activator was prepared separately: alkali – NaOH – 5%, liquid glass – $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$ – 25%, and water in a specified quantity were added to the resulting powder until a dough of normal consistency was obtained. The dough was mixed for another 6 minutes, and small samples measuring 2 x 2 x 2 cm were molded. The molds, together with the samples, were wrapped in polyethylene film to prevent the binder from drying out. Some samples hardened at room temperature at an air temperature of 20°C, while others were heat-treated at 60°C for 24 hours.

The mechanical properties of the GPM produced under laboratory conditions are shown in Table 2.

According to the data in Table 2, the mechanical strength of GPM obtained using modified metakaolin synthesized from substandard raw materials and activated ash (composition No.1) is

only slightly lower than that of GPM based on commercial metakaolin and ash (composition No.2).

Commercial metakaolin is a relatively expensive material produced from scarce raw materials. Replacing it with a cheaper, readily available alternative would make it possible to produce high-quality GPM in regions that lack kaolin clay reserves.

Table 2. Compositions of GPM and their mechanical properties

No.	Components, % wt.	Alkaline component, % wt.		Compressive strength, MPa		
				Curing conditions		
				At room temperature, 20°C		After heat treatment at 60°C during 24 h.
	FA	NaOH	Na ₂ O(SiO ₂) _n	After 14 days	After 28 days	
1	MKM – 60 AFA - 40	5	25	28.6	64.7	68.2
2	MKC – 60 FA - 40	5	25	30.4	66.8	70.0

In addition, we have developed an energy-efficient technology for the production of metakaolin: calcination of kaolinized clay together with fly ash at a temperature of 550-590°C, instead of 600-850°C [7].

This study shows that activated fly ash (AFA) combined with modified metakaolin (MKM) demonstrate promising performance in terms of GPM mechanical strength, while using non-standard raw materials and industrial waste. Future studies are expected to investigate their durability and corrosion resistance, as well as environmental and economic aspects.

Acknowledgments: The authors are grateful to the Shota Rustaveli National Science Foundation of Georgia [grant number FR-25-2526].

References:

- [1] A. Palomo, P. Krivenko, I. Garcia-Lodeiro, E. Kavalerova, O. Maltseva, A. Fernandez-Jimenez. A review on alkaline activation: new analytical perspectives, *Constr. Mater.* 6 (2014) 315, <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2014.00314>. e022.
- [2] V.D. Glukhovskiy, (1957) Soil silicate-based products and structures. Gosstroizdat Publish. Kiev, USSR.
- [3] Davidovits J. Soft Mineralurgy and Geopolymers // In proceeding of Geopolymer 88 International Conference, the Université de Technologie, Compiègne, France. 1988. p. 49 – 56.
- [4] A. Palomo, M.W. Grutzeck, M. T. Blanco, Alkali-activated fly ash cement for future, *Cement and Concrete Research.* 29 (1999) 1323–1329.
- [5] E. Shapakidze, T. Petriashvili, I. Kamushadze, L. Gabunia, I. Gejadze, E. Khuchua. On Possibility of Regulating Parameters of Metakaolin Synthesis Using Clay Rocks of Georgia. *Key Engineering Materials Vol. 1027.* (2025) 123-129. <https://doi.org/10.4028/p-tSV9tC>.
- [6] E. Shapakidze, M. Avaliani, M. Nadirashvili, V. Maisuradze, I. Gejadze, T. Petriashvili. Synthesis and study of properties of geopolymer materials developed using local natural raw materials and industrial waste. *Chem. Chem. Technol.* 17(4) (2023) 711–718. <https://doi.org/10.23939/chcht17.03>
- [7] E. Shapakidze, I. Kamushadze, T. Petriashvili, L. Gabunia. Patent of Georgia: “Raw material mixture for producing pozzolanic additive to cement”. AU 2024 2197 Y.
- [8] E. Shapakidze, M. Avaliani, M. Nadirashvili, V. Maisuradze, I. Gejadze, T. Petriashvili. Optimization of Properties of Geopolymer Materials Using Fly Ash. *Key Engineering Materials Vol. 1027.* (2025) 117-122. <https://doi.org/10.4028/p-zp5YJt>
- [9] L. Parfenova, V. Bozylev, A. Shvedov, M. Vysotskaya. Modes and Methods for Activation Ash Waste Thermal Power Plants, *Bulletin of Polotsk State University. Series F.* 8 (2016) 57–60.

OPTIMIZATION OF REACTION MEDIUM COMPOSITION FOR SUSPENSION POLYMERIZATION OF METHACRYLIC MONOMERS

Volodymyr Skorokhoda, Nataliya Semenyuk, Galyna Dudok, Nazar Shalata, Andrii Pakosh

Lviv Polytechnic National University

Department of Chemical Technology of Plastics Processing,

12 Bandery str., 79013 Lviv, Ukraine, e-mail: nataliia.b.semeniuk@lpnu.ua

Suspension polymerization is an efficient and promising method for obtaining spherical particles with controlled size, structure, and chemical composition. Such polymer suspensions with a narrow particle size distribution form the basis for the development of modern drug delivery systems and biologically active compounds. Considerable scientific and practical interest is focused on spherical polymer particles synthesized by suspension homopolymerization of methacrylic monomers, particularly 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and glycidyl methacrylate (GMA), as well as by their graft copolymerization with polyvinylpyrrolidone (PVP) in the presence of crosslinking agents in inert solvent media.

One of the key challenges of the polymerization process is the selection of an inert organic solvent that simultaneously ensures dissolution of the monomer–polymer composition components while limiting their diffusion into the aqueous phase. It has been established that the determining criterion for solvent efficiency is the solubility parameter, which characterizes the polarity of the system and affects interfacial interactions, critical molecular weight, and polymerization kinetics.

Studies of diffusion processes showed that the transfer of monomer components (particularly 2-HEMA) and PVP into the aqueous phase occurs mainly at the initial stages of the process and strongly depends on the nature of the solvent and the composition of the organic phase. It was found that the addition of PVP to the monomer mixture reduces the diffusion rate of the monomer into the aqueous phase, thereby contributing to stabilization of the dispersed system. For the 2-HEMA-based system, optimal solvents are mixtures of higher alcohols, particularly cyclohexanol and decanol, which ensure minimal diffusion of the components and promote the formation of spherical particles. For GMA-based compositions, the use of individual solvents (dioxane, toluene, or cyclohexanol) was found to be ineffective due to intensive diffusion of PVP or destabilization of the system. Instead, solvent mixtures, particularly toluene/decanol systems, were shown to be optimal.

It was demonstrated that the nature of the monomer significantly affects polymerization kinetics: compositions containing glycidyl methacrylate exhibit a higher reaction rate compared to HEMA-based systems, which is associated with a lower solubility parameter and specific features of interfacial interactions. An extreme dependence of polymer particle size and polydispersity index on the solubility parameter was established. An optimal value (approximately $42.3 \text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$) was identified at which the smallest and most homogeneous particles are formed. Deviation of the solubility parameter from this optimal value leads to an increase in particle size, higher polydispersity, or even agglomerate formation. It was proven that the solubility parameter is an effective tool for controlling the structure, size, and homogeneity of polymer particles during suspension polymerization.

The obtained results provide a basis for the targeted selection of reaction medium composition for the synthesis of polymer materials with predetermined properties. Polymer suspensions with controlled particle size distribution and structure are promising materials for drug delivery systems and biologically active compounds.

FORMATION OF FIRE-RESISTANT GLASS STRUCTURES USING POLYMER–MINERAL HYDROGELS

Anna Stasiuk, Olha Maikovich, Yuliia Cherkas, Nataliia Bukartyk, Serhii Varvarenko

Lviv Polytechnic National University, 12 Stepana Bandery St, Lviv, 79013, Ukraine

anna.v.stasiuk@lpnu.ua

Fires pose one of the greatest threats to human life and health and cause significant material losses [1]. Modern architectural solutions involve the use of large glazing areas to provide natural lighting and visual openness of space. To limit the spread of fire in the event of a fire in adjacent premises, doors and windows are designed with fire-resistant properties, since conventional glass quickly fails under high temperatures, creating danger for people and promoting fire spread. In accordance with current building regulations, this necessitates the use of insulated glass units with fire-resistant properties. Such products must meet established criteria of fire resistance, integrity, and thermal insulation capacity [2]. Fire-resistant glazing units are used in fire partitions, doors, windows, and evacuation routes to block the spread of flames and smoke. One of the main functions of such structures is to maintain integrity and, for a specified period, prevent the penetration of fire and combustion products into adjacent spaces [3].

Considerable scientific and practical attention is drawn to composite fire-resistant glazing units manufactured by introducing a fire-protective hydrogel interlayer between glass panes. Under the influence of high temperatures, the hydrogel layer forms a carbonized xerogel that acts as a barrier to fire spread, thermal radiation, and oxygen access (fig.1). At the same time, insufficient resistance of hydrogel interlayers to ultraviolet radiation and atmospheric factors may lead over time to deterioration of the optical properties of glazing units, which limits their wide industrial application.



Fig. 1. Effect of fire on the hydrogel structure

The development of a new generation of transparent hydrogel-based mineral–polymer fire-protection materials and fire-resistant glass structures based on them is important for improving civil and fire safety at industrial facilities. The use of such solutions increases the time available for safe evacuation, limits fire spread, and minimizes its consequences, thereby directly contributing to the preservation of human life.

This study proposes the formation of fire-resistant glazing units using a polymer–mineral (hybrid) hydrogel. Under the influence of extremely high temperatures (above 100 °C), this material changes its structure, forming a porous layer. This technology effectively prevents the spread of fire and high temperatures, ensuring a reliable level of fire protection and compliance with modern safety standards.

The technology for obtaining the fire-resistant layer is based on the synthesis of a hybrid hydrogel that combines the properties of a mineral polysilicate hydrogel and a polymer hydrogel. The formation of a transparent, shape-stable hybrid mineral–organic hydrogel occurs due to the simultaneous parallel reactions of interchain condensation of reactive polymers.

For the synthesis of the polymer hydrogel, a method for the controlled synthesis of branched copolymers of acrylamide, acrylic acid, and N,N-methylenebisacrylamide was developed. Their aqueous solutions over a wide concentration range (up to 30%) follow the flow laws of Newtonian fluids, which allows the creation of low-viscosity casting compositions. The obtained copolymers were characterized by IR and NMR spectroscopy, and it was established that copolymers containing no more than 15 mol.% of acrylic acid units are suitable for producing transparent solutions in the presence of polyvalent metal cations (magnesium, aluminum).

Based on the selected copolymers, a structuring agent is obtained through polymer transformation reactions. Due to intermolecular crosslinking reactions, polymer hydrogels of various compositions were synthesized, and the patterns of their synthesis were studied along with the characterization of the resulting material. A correlation analysis of experimental data (crosslinking density, light transmittance, swelling behavior, gel fraction, mechanical properties) was performed. Graphical and mathematical relationships describing polycondensation reactions in the selected system and the properties of polymer hydrogels were obtained.

The conditions for producing polymer hydrogels with optimal properties for their use as a component of the polymer phase of a hybrid hydrogel composition in the production of fire-resistant glazing units were determined.

In parallel, the synthesis parameters were studied and optimal conditions were established for obtaining polysilicic acid hydrogels. These are used as the mineral component for preparing hybrid hydrogel composites, in which the sol of metal silicate and silicic acid is stabilized by a hydrogel based on an organic polymer. This system is used to obtain a transparent, shape-stable hybrid mineral–organic hydrogel for filling the space between glass panels of insulated glass units with special properties. In the event of a fire, under high temperature, water is removed from the composite, which slows down the rapid temperature rise across the entire hydrogel layer. After water removal, due to the presence of the mineral component, a continuous layer of inorganic xerogel forms on the surface near the radiation source. This layer delays heat flux propagation and preserves the integrity of the entire structure, preventing the spread of both fire and smoke. Tests of the obtained fire-resistant glazing units filled with hybrid hydrogel demonstrate increased fire resistance compared to existing analogues.

The creation of a new generation of transparent hybrid fire-resistant hydrogel materials, particularly fire-resistant glass structures based on polymer–mineral systems, has significant social importance, as does the establishment of their production and implementation in practice. This class of materials makes it possible to increase evacuation time and save the most valuable asset—human life—in the event of a fire.

Acknowledgements.

The results were obtained with the funding of the National Research Fund of Ukraine within the framework of the competition “Science for the reconstruction of Ukraine in the war and post-war periods” during the project 2022.01/0091, “Development of a hydrogel composition for refractory double-glazed windows and the technology of its manufacture”.

References:

- [1] DSTU 8828:2019 Fire Safety. General Provisions.
- [2] Hassanain, M. A., Al-Harogi, M., & Ibrahim, A. M. (2022). Fire safety risk assessment of workplace facilities: a case study. *Frontiers in Built Environment*, 8, 861662.
- [3] Ballo, Y. V., Yakovchuk, R. S., Nizhnyk, V. V., & Kahitin, O. I. (2022). Analysis and systematization of types of facade systems of buildings as a prerequisite for improvement of fire-fighting measures. *Fire Safety*, 40, 5-15.

SYNTHESIS OF SILICONORGANIC POLYMER ELECTROLYTES FOR ELECTROSTORAGE DEVICES IN LITHIUM BATTERIES

Tamara Tatrishvili

¹ *Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, Department of Macromolecular Chemistry, 3 I. Chavchavadze Ave., Tbilisi, 0179, Georgia*

² *Institute of Macromolecular Chemistry and Polymeric Materials, Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, 13 University Street, Tbilisi, 0186, Georgia*

✉ tamar.tatrishvili@tsu.ge

The wide application of organosilicon polymers in many fields of techniques pushed the development of organosilicon chemistry and increased application-oriented research in the above-mentioned field¹⁻³.

Nowadays, development of new and more efficient methods of energy storage and conversion is one of the major problems facing scientists. This includes the efficient storage of electricity. Therefore, development of batteries and other energy storage devices with high energy density, low energy losses during operation, low cost, and long lifetime is one of the most important challenges.

During the last decade, several different types of secondary (rechargeable) battery systems have been studied, among which are the nickel-metal hydride, the sodium-sulfur and the lithium-ion systems. However, Nickel-metal hydride batteries suffer from relatively low energy density and higher self-discharge (up to 30% per month), and the main disadvantages of sodium-sulfur batteries are higher operating temperature (up to 350 °C) and corrosive nature of sodium sulfides. Lithium is the most attractive choice because of its low equivalent weight and high standard potential.

Therefore, the lithium-ion (Li-ion) system is the most promising and thus its development is considerably supported. Li-ion polymer (Li-Pol) batteries are also widely used in portable electronic devices from cell phones to laptop computers and have proved their economical viability and convenience^{4,5}. Even though this type of batteries are widely used and quite well developed, its further improvement is still one of the major challenges for scientists⁶⁻¹³.

Among the few rare publications wherein the cycling behavior of solid polymer electrolytes was tested under either galvanostatic or voltammetric conditions, decent cycle life was obtained only when low-potential cathodes such as V₂O₅, TiS₂, or polymeric electroactive materials – solid polymer electrolytes were used¹⁴.

Solid polymer electrolytes are materials that can serve as ionic conductors in such devices. They act as separators in Li-ion polymer batteries through which lithium ions move from anode to cathode during discharge and vice versa. They are unusual solids in the sense that they allow ions to pass through them as if they were liquids. Polysiloxanes⁶⁻⁹ and polyphosphazenes¹⁰⁻¹³ are the most promising materials for such electrolytes because their physical and chemical properties can be easily adjusted over a broad range by varying substituents attached to them.

Since the pioneering work by Fenton et al., it has been known that alkali metal salt complexes with poly(ethylene oxide) (PEO) act as conductors¹⁴. Although the etheric oxygen of the polymer chains provides a good solvation of lithium ions, crystalline domains in the PEO-based polymer electrolytes present at temperatures below 60 °C permit only low conductivities¹⁵.

Polymer electrolytes based on poly[bis(methoxyethoxyethoxy)phosphazene] (MEEP), which was studied as a polymer electrolyte by Shriver, Allcock and their coworkers, was a breakthrough in this area¹⁶⁻²⁰

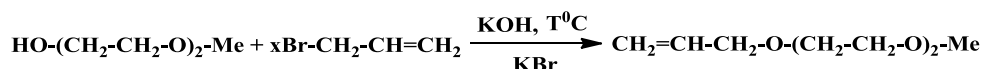
The polysiloxanes with very low glass transition temperatures $T_g = -123\text{ }^{\circ}\text{C}$ for poly (dimethylsiloxane), extremely high free volumes and a high segmental mobility are expected to be good hosts for Li^+ transport.

As it is known from the above-mentioned literature data, polymerelectrolytes are obtained via hydrosilylation reaction of methylhydrosiloxane with allyl or vinyl-containing organic compounds in the presence of a catalyst. It must denote that the reaction at this time proceeds in time with the obtaining of various linking systems, and often cross-linking and branching processes take place, which is undesirable technologically.

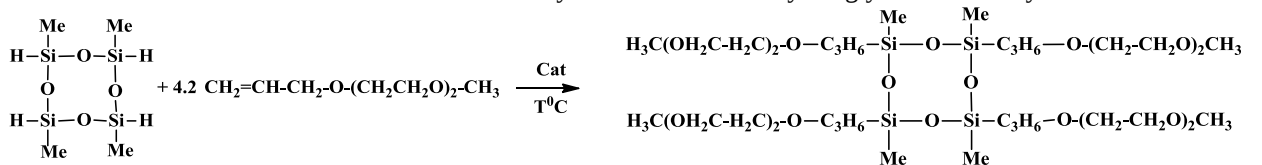
So, elaboration of a new approach to the synthesis of new polysiloxane-based polymer electrolytes with enhanced characteristics for Electrostorage Devices in Lithium Batteries is important.

The objective of the research is to synthesise organocyclosiloxanes with various surrounding groups, their polymerisation and copolymerization reactions for obtaining new siliconorganic polymer electrolytes for electrostorage devices in lithium batteries.

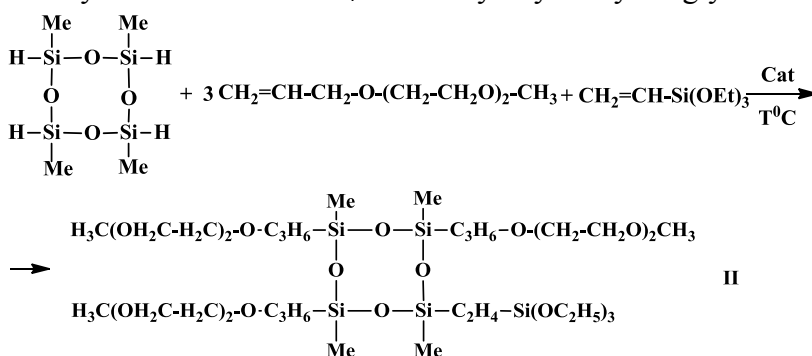
According to our work plan, we have obtained allyloxydiethyleneglycolmonomethyl ethers via condensation reactions of allyl bromide with diethyleneglycolmonomethyl ether at a 1.5:1 ratio of initial compounds, in the presence of excess potassium hydroxide, in dry toluene solution. The reaction proceeds by the following scheme 1:



Scheme 1. Condensation reactions of allyl bromide with diethyleneglycolmonomethyl ether



Scheme 2. Hydrosilylation reaction of D_4^{H} with allyloxydiethyleneglycolmonomethylethers



Scheme 3. Polymerization reactions of 2.4.6.8-tetra (propyldiethyleneglycol monomethyl ether)- 2.4.6.8-tetramethylcyclotetrasiloxane in the presence of a catalyst

Obtained D_4^{R} and $\text{D}_4^{\text{R, R'}}$ compounds are yellow type viscous, transparent compounds well soluble in ordinary organic solvents. The structure and composition of compounds were proved via FTIR, ^{29}Si , ^1H and ^{13}C NMR spectra data.

In the FTIR spectra of compounds I and II (Figure 1), one can observe absorption bands at 1079 cm^{-1} characteristic for asymmetric valence oscillation of $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ in the cyclotetrasiloxane ring. In the spectra, there are absorption bands at: 1257 cm^{-1} for $\equiv\text{Si-CH}_3$ bonds, $2869\text{-}2923\text{ cm}^{-1}$ for CH bonds, 1199 cm^{-1} characteristic for ethereal C-O-C bonds in a repeated $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ring.

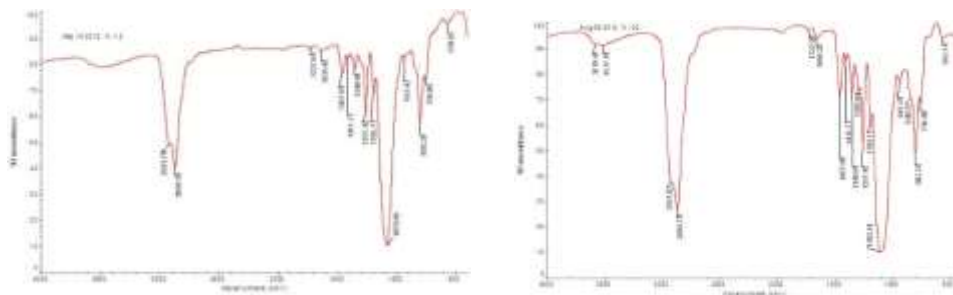
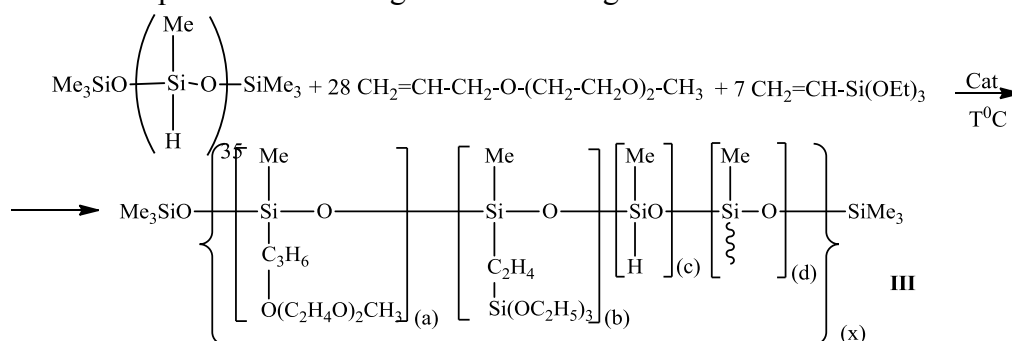


Fig. 1. FTIR spectra of compounds I and II

Via sol-gel reactions of compounds I and II, solid transparent films have been obtained. These sol-gel processes have been used for obtaining PE membranes.

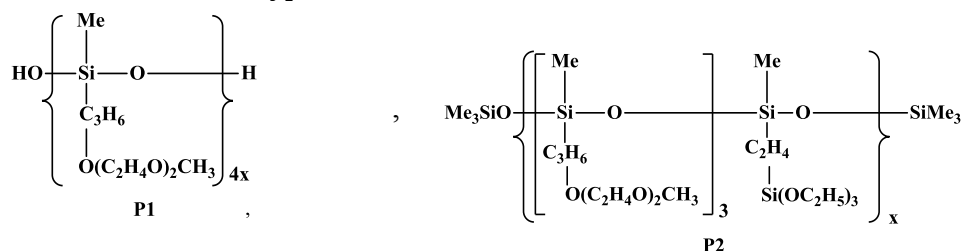
We tried to obtain such oligomers from the PMHS matrix via hydrosilylation reaction of PMHS ($n \approx 35$) with allyl biethyleneglycolmonomethyl ether and vinyltriethoxysilane at a 1:28:7 ratio of initial compounds in the presence of Karstedt's catalyst in 50% solution of anhydrous toluene. The reaction proceeds according to the following scheme 4:

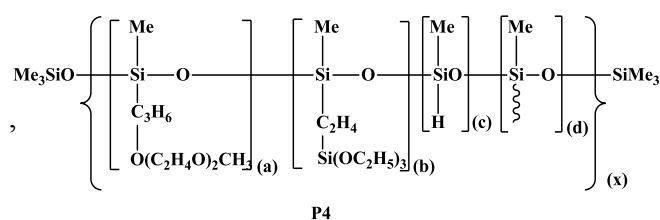
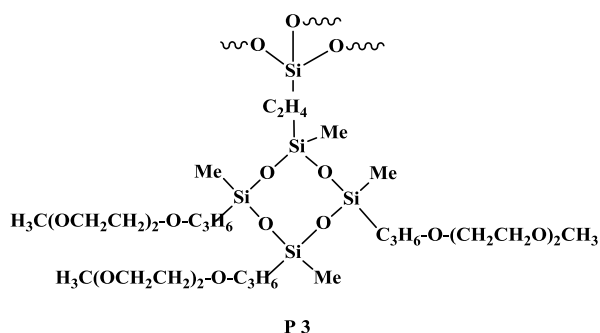


Scheme 4. Hydrosilylation reaction of PMHS with allylbiethyleneglycol monomethyl ether and vinyltriethoxysilane at 1:28:7 ratio of initial compounds

Polymer electrolyte membranes doped with lithium trifluoromethylsulfonate (triflate) or lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide salts by us have been obtained in three ways.

1. To the oligomers which were obtained via polymerisation reaction without the use terminated agent (hexamethyldisiloxane) in the sol-gel reaction, was added tetraethoxysilane and one or two drops of 0.01M solution of hydrogen chloride in ethyl alcohol.
2. Oligomers with an ethoxyl group in the chain are directly subjected to sol-gel processes using only a drop of 0.01M solution of hydrogen chloride in ethyl alcohol. There were investigated electro physical properties of the membranes based on polymers P1, P2, P3, P4 and lithium salts of two types.





In our work, the conductivity of obtained membranes (thickness ~ 0.5 mm) was measured using a bridge-type scheme under conditions of permanent and 36 W frequency electrical current over a temperature range 30–110 °C at a constant rate of temperature change both at increasing and decreasing the temperature. The membranes were sandwiched between two cylindrical brass electrodes in a PTFE cell. This cell was also used for voltammetry measurements operating at a 20 mV /s scan rate in the potential range of 1 to 20 V.

The electrode area was 3.14 cm². Experiments on voltammeter analysis were performed at room temperature. Some experiments were provided for the establishment of the effect of pressure on the electrical volumetric specific resistance of ion complexes obtained by us.

References:

1. Khananashvili L.M., Mukbaniani O.V., and Zaikov G.E. The book, New Concepts in Polymer Science, «Elementorganic Monomers: Technology, Properties, Applications». Printed in Netherlands, VSP, Utrecht, 2006.
2. Logar N.Z, and Kaučič V. *Acta Chim. Slov.* 2006, 53, 117.
3. Mukbaniani O.V., and Zaikov G.E. The book, New Concepts in Polymer Science, «Cyclolinear Organosilicon Copolymers: Synthesis, Properties, Application». Printed in Netherlands, VSP, Utrecht, Boston – 2003, pp. 1-499
4. Meyer W.H. *Advanced materials*. 1998, 10, No. 6
5. Brandt K. *Solid State Ionics*. 1994, 69, 173.
6. Karatas Y., Kaskhedikar N., Burjanadze M., Wiemhöfer H.-D. *Macromol. Chem. Phys.* 2006, 207, 419–425
7. Hooper R., Lyons L. J., Mapes M. K., Schumacher D., Moline D.A., and West R. *Macromolecules* 2001, 34, 931.
8. Zhengcheng Zhang, Ann Simon, Jin J.J., Lyons L.J., Amine K., and West R. *Polymeric Materials: Science & Engineering* 2004, 91, 587
9. Kanga Y., Lee W., Dong Hack Suh, Changjin Lee. *Journal of Power Sources* 119–2003, 121, 448.
10. Kaskhedikar N., Paulsdorf J., Burjanadze M., Karatas Y., Wilmer D., Roling B., Wiemhöfer H.-D. *Solid State Ionics* 2006, 177, 703.
11. Kaskhedikar N., Paulsdorf J., Burjanadze M., Karatas Y., Roling B., Wiemhöfer H.-D. *Solid State Ionics* 2006, 177, 2699.
12. Paulsdorf J., Kaskhedikar N., Burjanadze M., Obeidi S., Stolwijk N.A., Wilmer D., and Wiemhöfer H.-D. *Chem. Mater.* 2006, 18, 1281.
13. Kaskhedikar N., M. Burjanadze, Y. Karatas, H.-D. Wiemhöfer. *Solid State Ionics* 2006, 177, 3129.
14. Fenton D.E., Parker J.M., Wright, P. V. *Polymer* **1973**, 14, 589.
15. Fertoni P.G., Chiodelli G., Magistris A., Sanesi M. *Solid State Ionics* 1986, 18-19, 265.
16. Blonski P.M., Shriver D.F., Allcock H.R., Austin P. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 6854.
17. Allcock H.R., Napierala M.E., Cameron C.G., O'Connor S.J.M. *Macromolecules* 1996, 29, 1951.
18. Allcock H.R., O'Connor S.J.M., Olmeijer D.L., Napierala M.E. *Macromolecules* 1996, 29, 7544.
19. Allcock H.R., Ravikiran R., O'Connor S.J.M. *Macromolecules* 1997, 30, 3184.
20. Allcock H.R., Olmeijer D.L., O'Connor S.J.M. *Macromolecules* 1998, 31, 753.

EFFECT OF THE NATURE OF MODIFIED POLYMER-SILICATE FILLERS ON THE MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF POLYPROPYLENE COMPOSITES

Yurii Tsyupka, Andrii Masyuk, Oleksandr Grytsenko, Diana Katruk

*Lviv Polytechnic National University, 79013, Lviv, st. S. Bandery, 12,
andrii.s.masiuk@lpnu.ua*

The creation of new polymer composite materials (PCMs) based on thermoplastic matrices and inorganic fillers is currently one of the most promising fields in the technology of polymer and composite materials. Among a wide range of engineering thermoplastic polymers, polypropylene (PP) has become widely used. Typically, the technological and performance properties of PCMs are effectively improved when the filler exhibits enhanced technological compatibility with the polymer matrix while maintaining intermolecular and interfacial interaction between the composite ingredients during the operation of products based on it.

The main problem in the creation of PCMs is the low compatibility between the filler and the polymer matrix; to improve this, methods involving the preliminary modification of inorganic fillers with functionally active high-molecular-weight compounds are widely used.

For filling "Moplen" grade PP, a Ni-containing polymer-silicate material (Ni-PSM) was used, obtained by the co-precipitation of sodium liquid glass and polymer modifiers – polyvinyl alcohol (PVA) and polyvinylpyrrolidone (PVP) – in the presence of nickel chloride.

The morphology of PCMs significantly depends on the nature of the initial components, technological mixing parameters, interfacial interaction at the phase boundary, the crystallization ability of the components, the conditions under which it occurs, the presence of other compounds, etc. Therefore, establishing the morphological features of the studied composites makes it possible not only to determine the factors affecting the compatibility of components in these materials but also to predict their technological and operational properties. It was established that the introduction of a filler, regardless of its nature, leads to a change in the morphology of the developed composites. It was found that the introduction of the filler and its nature positively affect the physical and mechanical properties of the obtained composites. The greatest impact is observed for composites with modified fillers, since, along with the change in the morphology of the materials, an increase in the technological compatibility of the components is recorded.

It should be noted that the introduction of filler into PP promotes an increase in Vicat softening temperature. The highest heat resistance value was observed for composites with a filler based on Ni-containing PVP-silicate material. One of the significant disadvantages of polymers is their high coefficient of thermal expansion, which causes substantial dimensional changes in parts under significant temperature fluctuations. It was found that the introduction of Ni-PSM reduces the value of the thermal expansion coefficient. At the same time, the lowest values of thermal expansion coefficients are characteristic of unmodified fillers. The observed regularities are confirmed by the lower processing shrinkage of the obtained composites. Thus, PP-based composites are characterized by a 10–15% higher degree of crystallinity. Simultaneously, filled PP-based composites exhibit a smaller average crystallite size. It was established that the introduction of modified fillers contributes to the improvement of the technological and operational properties of filled thermoplastics. The tensile strength of the composites increases by 10–20%, the elastic modulus by 20–30%, the Vicat softening temperature by 10–20 K, and surface hardness by 30–35%, while the coefficient of linear thermal expansion decreases by 3–5 times.

ORGANO-MINERAL SORBENTS BASED ON BENTONITE AND ORGANIC POLYMER BEARING SALICYLALDEHYDE DERIVATIVE

L. Vretik¹, V. Evstyfeeva¹, O. Kychkyruk², D. Sternik³, I. Savchenko¹, E. Yanovska¹

¹*Taras Shevchenko National University of Kyiv, 01601, , Kyiv, Ukraine, Volodymyrs'ka Str.,
lvretik@gmail.com*

²*Ivan Franko Zhytomyr State University, 10008 Zhytomyr, Ukraine, Pushkina Str., 42,
panova_o_yu@ukr.net*

³*Maria Curie-Skłodowska University, 20-031 Lublin, Poland, Maria Curie-Skłodowska Sq.,
dariosternik@gmail.com*

Introduction. One of the most effective methods for purifying the aquatic environment from heavy metal ions is adsorption [1]. Among the wide range of adsorption materials, organic-inorganic composites combine the structural stability and high specific surface area of inorganic carriers (e.g., silica gel, bentonite) with the chemical functionality and possibility of modification of polymer matrices. A characteristic feature of a polymer composite with an inorganic carrier is a significant increase in the interfacial surface area compared to traditional composites [2].

In the presented work, the synthesis and properties of two organo-mineral composites based on the silica gel and a natural mineral bentonite were investigated. An organic copolymer poly(2-[(4-ethenylphenyl)iminoethyl]phenol)-co-styrene was immobilized on the carriers during in situ formation (Figure 1) as a result of precipitation copolymerization of comonomer 2-[(4-ethenylphenyl)iminoethyl]phenol with styrene in solution. As we believe, the presence of monomer units (2-[(4-ethenylphenyl)iminoethyl]phenol) with functional OH and =CH–N– groups in the o-position would provide chelation of metal ions. Taking into account our previous studies [3,4], silica gel and bentonite were previously activated with ultrasound US and further organic polymer formation was made on the US-activated carriers silica gel US and bentonite US.

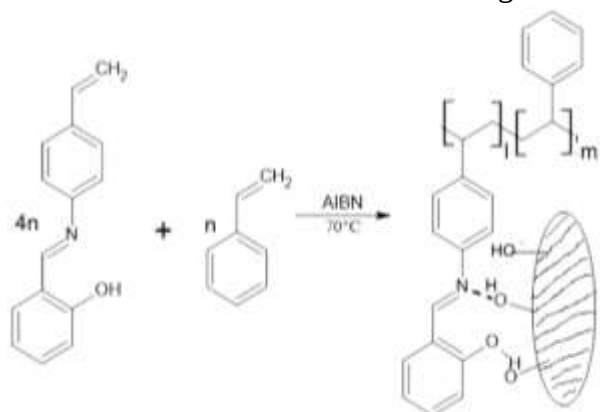


Fig. 1. General scheme for the synthesis of organo-mineral sorbents 1 and 2

Copolymerization with the such active monomer as styrene ensured polymerization of inactive monomer 2-[(4-ethenylphenyl)iminoethyl]phenol. In addition, the introduction of styrene also contributed to the formation of a polymer layer that is insoluble in water [5,6].

For the obtained organo-mineral composites silica gel US/poly(2-[(4-ethenylphenyl)iminoethyl]phenol)-co-styrene 1 and bentonite US/poly(2-[(4-

ethenylphenyl)iminoethyl]phenol)-co-styrene 2, the surface parameters were determined and the sorption capacity for heavy metal ions was investigated (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+}).

Materials and methods. Ultrasonic treatment of silica gel and bentonite (obtained sample Bentonite US) was carried out using an ultrasonic bath "ULTRASONIC CLEANER SET" (model WUC-A03Hb, ultrasound power — 170 W, operating frequency — 40 kHz) for 20 min without heating. Composites 1 and 2 were synthesized by precipitation copolymerization of the Schiff base monomer 2-[(4-ethenylphenyl)iminoethyl]phenol and styrene in ethanol (10 wt.% in ethanol) during 18 hours at 70 °C. The mol.% fraction of 2-[(4-ethenylphenyl)iminoethyl]phenol in the in situ immobilized copolymers in the composites 1 and 2 was estimated ~85% using ^1H -NMR spectroscopy.

FTIR spectra were recorded using an IR spectrometer with Fourier transformation (Thermo Nicolet Nexus FT-IR, USA) in KBr. Thermogravimetric analysis was performed on a synchronous TG/DTA analyzer "Shimadzu DTG-60 H" (Shimadzu, Japan), heating rate 10 °C/min. The values of the specific surface area and the average pore diameter were calculated from the isotherms of low-temperature adsorption-desorption of nitrogen using sorbometer software "ASAP 2420 V1.01" (Micromeritics, USA). Before measurement, the samples were degassed at 100 °C for 24 hours.

Adsorption behavior was studied in a static mode. Working nitrate solutions of Cu(II), Fe(III) and Pb(II) were prepared with the sets of "standard sample solutions" of the corresponding salts on 1 M HNO_3 background (produced by A.V. Bogatsky FHI in Odesa) with concentrations of 1 and 10 mg/ml. The interaction with the composites was proceeds while the flasks were shaken mechanically. Equilibrium concentrations of ions were measured using atomic absorption methods.

Results and discussion. Polymers' *in situ* immobilization of on the silica gel surface was confirmed by IR spectra comparative analysis of the composites and parent silica gel or bentonite (Figure 2). In the FTIR spectra of the composites, the signals present at 1390 cm^{-1} and 1590 cm^{-1} are associated with stretching vibrations of the C-O and C=N groups, respectively. In addition, the presence of absorption bands in the region of 2900 cm^{-1} indicates stretching vibrations of aliphatic C-H bonds [7].

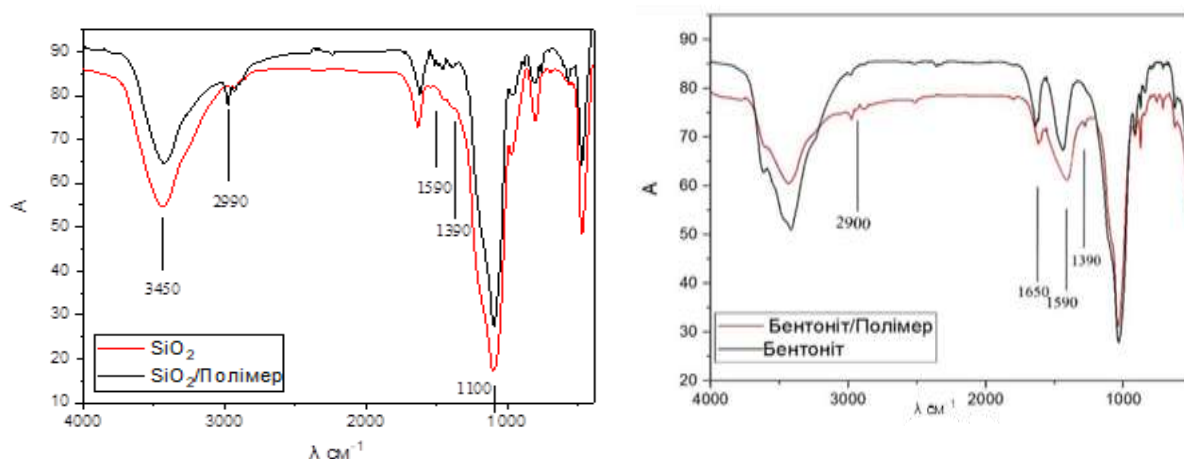


Fig. 2. IR spectra of: parent silica gel (curve A) and Composite 1 (curve B) and parent bentonite (curve A) and Composite 2 (curve B)

From the thermogravimetric analysis data the mass fraction of the organic polymer component in composites based on silica gel and bentonite was calculated. In particular, the mass

fraction of the organic polymer in SiO₂-based composite is about 30.5%, and in the bentonite-based composite is 18.0%.

For the composites silica gel US/poly(2-[(4-ethenylphenyl)iminoethyl]phenol)-co-styrene **1** and bentonite US/poly(2-[(4-ethenylphenyl)iminoethyl]phenol)-co-styrene **2**, the sorption capacity for Fe(III), Cu(II) and Pb(II) ions was estimated. Adsorption isotherms of Cu²⁺, Pb²⁺, Fe³⁺ adsorption from aqueous solutions of the corresponding nitrates were constructed and the efficiency of metal ion extraction was assessed.

Sorption studies revealed a significant increase in the ability of the composites to trap Fe(III) ions compared to unmodified silica gel or bentonite. The bentonite-based composite **2** demonstrated a higher sorption capacity for Fe(III) (see Table 1). Generally, the ultrasonic treatment and subsequent chemical modification of silica gel and bentonite surface mostly improves the adsorption capacity of the parent mineral for Fe(III) ions.

Table 1. Sorption capacity assessment of the parent minerals and organic-mineral composites for Fe(III), Cu(II) and Pb(II) ions

Sample	Sorption capacity, mmol/g		
	Fe(III)	Cu(II)	Pb(II)
Silica gel [8]	0.008	0.006	0.002
Silica gel US/poly(2-[(4-ethenylphenyl)iminoethyl]phenol)-co-styrene	0.031	0.005	0.005
Bentonite [9]	0.036	0.101	0.036
Bentonite US [4]	0.15	0.091	0.03
Bentonite US/poly(2-[(4-ethenylphenyl)iminoethyl]phenol)-co-styrene	0.196	0.083	0.004

A low-temperature adsorption-desorption method was applied to estimate the specific surface area as well as average pore volume and average pore diameter using the BJH method (Table 2). From the data presented in Table 2, it is clear that polymer immobilization on the surface of a mineral carrier significantly reduces the specific surface area (from 3.5 times to almost 12 times) and the average pore volume decreases by 2.8-5.3 times. Instead, the average pore diameter practically does not change in the case of the silica gel-based composite **1** and increases by 1.4 times in the case of composite **2** compared to the parent bentonite.

Table 2. Comparison of surface parameters of parent minerals and composites 1, 2

Sample	Specific surface area (BET), m ² /g	Average pore volume (BJH), cm ³ /g	Average pore diameter (BJH), nm
Parent silica gel [8]	464	0.68	5.9
Silica gel US/poly(2-[(4-ethenylphenyl)iminoethyl]phenol)-co-styrene	130	0.24	6.2
Parent bentonite [9]	43	0.08	13
Bentonite US [4]	45	0.08	12
Bentonite US/poly(2-[(4-ethenylphenyl)iminoethyl]phenol)-co-styrene	4	0.015	18.4

Conclusions. Ultrasonication and chemical modification of the bentonite surface with organic copolymer bearing Schiff-base moieties generally improves the adsorption capacity of the parent inorganic carrier for Fe(III) ions by more than 5 times. However, chemical modification of the bentonite surface with in situ formed polymer leads to a deterioration of the adsorption capacity for Cu(II) and Pb(II) ions. For the silica gel-based model composite **1**, a similar trend is observed in the case of Fe(III) and Pb(II) ions. Surprisingly, ultrasonication and chemical modification of silica gel leads to a deterioration of the adsorption capacity for Cu(II) ions.

References:

- [1] Zhang, T., Wang, W., Zhao, Y. (2020). Removal of heavy metals and dyes by clay-based adsorbents: From natural clays to 1D and 2D nano-composites. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2020.127574>
- [2] Mohamed S. A. Darwish, Mohamed H. Mostafa (2022) Polymeric Nanocomposites for Environmental and Industrial Applications <https://doi.org/10.3390/ijms23031023>
- [3] Savchenko I., Yanovska E., Kryzhanivskyi M., Vretik L., Sternik D., Kychkyruk O. (2026) Increasing the sorption capacity of Ukrainian clinoptilolite by ultrasonic activation and chemical modification of its surface with polymers toward Fe(III), Cu(II), Pb(II), and Cd(II) ions Molecular Crystals and Liquid Crystals (In print).
- [4] O. Oleksyshyna, E. Yanovska, I. Savchenko Increase of the sorption capacity of Ukrainian clay saponite for Fe(III), Cu(II), Pb(II), Cd(II) ions by ultrasound activation and subsequent chemical modification with polymers // Composit materials: proceedings of XIV International Scientific and Practical WEB-conference (Kyiv, April, 24–25, 2025) / P. 169–176 (in Ukrainian).
- [5] Yanovska E.S., Vretik, L.O., Kondratenko, O.U., Nikolaeva, O.A., Sternik, D. Adsorption properties of silica gel in situ modified with copolymers of 4-vinylpyridine and styrene towards ions of toxic metals (2019). <https://doi.org/10.15407/fm27.01.210>
- [6] Yanovska E.S., Vretik L.O., Kondratenko O., Nikolaeva O.A., Sternik D. and Kichkiruk O.Yu. (2018). Synthesis and Adsorption Properties of 4-Vinylpyridine, Styrene and Maleic Anhydride Copolymer In Situ Immobilized on Silica Surface. <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542112>
- [7] H. Gunzler and H.-U. Gremlich, IR Spectroscopy. An Introduction (Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002).
- [8] I. Savchenko, E. Yanovska, L. Vretik, D. Sternik, O. Kychkyruk Syntheses, characterization, and adsorption properties for metal ions of silica-gel functionalized by poly[8-methacroyloxy-quinoline]. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1862466>
- [9] Kychkyruk O.Yu., Yanovska E.S., Savchenko I. O., Sternik, D. Synthesis and adsorption properties of bentonite-based hybrid materials for Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions with in situ immobilized poly[5-(4-nitrofeniazo)-8-methacroyoxyquinoline] and adsorbed copolymer. Ukrainian Chemical Journal. 2025. V. 91. № 12. P. 289–300. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.91.12.2025.14-32> (in Ukrainian).

CROSS-LINKED MICROHYDROGEL PARTICLES: STRUCTURAL FEATURES, COLLOIDAL STABILITY, AND APPLICATION PROSPECTS

Oleksandr Zaichenko¹, Nataliya Mitina¹, Nataliya Finiuk², Khrystyna Harhay¹, Mariya Kozak³, Oleh Izhyk⁴, Iryna Petruh³, Vasil M. Garamus⁵, Roman Nebesnyi¹, Rostyslav Stoika², Sebnem Ercelen Ceylan⁶

¹Lviv Polytechnic National University, Institute of Chemistry, Department of Organic Chemistry, 12, Stepan Bandera Str, 79013, Lviv, Ukraine

²Institute of Cell Biology of the National Academy of Sciences of Ukraine, Department of Regulation of Cell Proliferation and Apoptosis, 16, Drahomanov Str., 79005, Lviv, Ukraine

³Institute of Animal Biology NAAS Ukraine, Laboratory of Molecular Biology and Genetics, 38, V. Stus str., Lviv, 79034, Ukraine.

⁴Ivan Franko National University of Lviv, Department of Optoelectronics and Information Technologies, 1, Universytetska St., 79000, Lviv, Ukraine.

⁵Helmholtz Zentrum Hereon, Max-Planck-Str. 1, 21502 Geesthacht, Germany

⁶University of Health Sciences, Hamidiye Faculty of Medicine, Department of Biophysics, Selimiye Mah. Tıbbiye Cad.38, 34668, Istanbul, Türkiye

Novel microgel particles were developed that are capable of forming stable complexes with proteins and low-molecular-weight drugs. In addition, these hydrogel-based systems effectively encapsulate and retain hydrophobic compounds, including water-insoluble luminescent europium complexes.

The interaction of the microgel particles with albumin demonstrates their potential as vaccine adjuvants. Albumin incorporation occurs within the hydrogel network, as evidenced by the preservation of the particles' hydrodynamic size (confirmed by DLS and SAXS) alongside pronounced changes in internal morphology. These findings indicate strong intermolecular interactions between the protein and the anionic polymer matrix. The resulting hydrogel–protein complexes exhibit long-term stability, which is a critical parameter for vaccine formulation and storage.

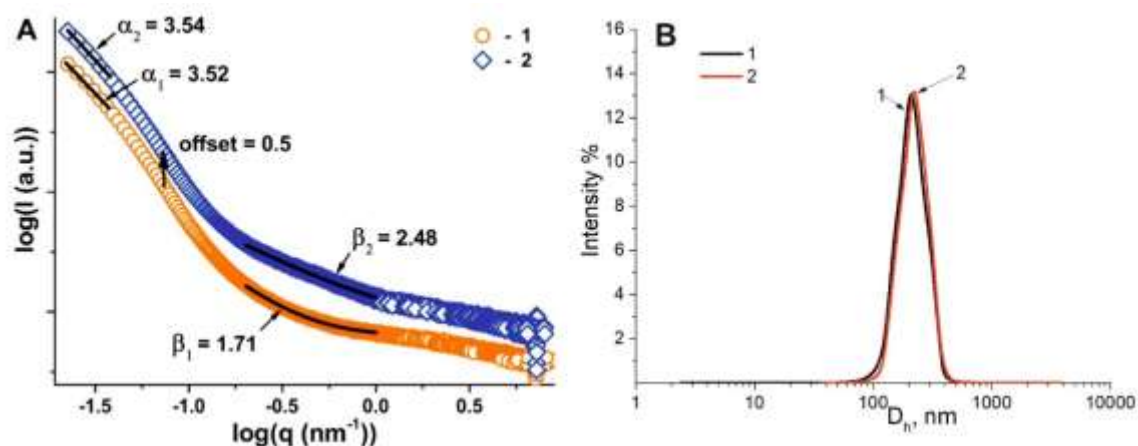


Fig. 1. (A) SAXS profiles of the pristine microhydrogel (1) and the corresponding microhydrogel–BSA complex (2). (B) Hydrodynamic diameter of the microhydrogel particles (1) and its complex with BSA (2) (pH 7.4)

The inherent porosity, functional versatility, and biocompatibility of these materials provide promising prospects for biomedical applications. The hydrogel microparticles were systematically evaluated in terms of stability, hemolytic activity, albumin loading efficiency, cytotoxicity, and immunopotentiating properties. Furthermore, the microgels were evaluated as drug delivery carriers using doxorubicin as a model compound. The microgel-based delivery system resulted in a significant enhancement of the drug's biological activity, demonstrating their effectiveness as polymer carriers.

Exploiting their capacity to encapsulate hydrophobic substances, the microgels were also used to incorporate luminescent, water-insoluble dyes to generate fluorescent markers for cellular imaging. The successful internalization of these labeled particles into cells was confirmed, highlighting their applicability in bioimaging.

Overall, the developed microgel system represents a versatile and multifunctional platform with potential applications in drug delivery, vaccine development, and cellular labeling.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНОГО ОЛІГОМЕРУ НАПОВНЕНОГО ДІОКСИДОМ ТИТАНУ

Михайло Братичак, Юрій Боліновський.
Національний університет "Львівська політехніка"
mmbratych@gmail.com

Епоксидні олігомери широко використовуються в якості плівкоутворюючих матеріалів, однією із сферою застосування яких, є захист металевих виробів та конструкцій, а також захист бетону, дерев'яних виробів тощо.

Регулювання декоративних властивостей покриттів - кольору та непрозорості, а також захисних властивостей, здійснюється введенням пігментів і наповнювачів у полімерну матрицю. В результаті адсорбційних явищ, хімічної та фізичної взаємодії поверхні дисперсних частинок з плівкоутворювальною речовиною, має місце модифікація плівкоутворювача поблизу поверхні пігментних частинок, яка є причиною значної зміни деформаційно-міцнісних, ізолюючих, адгезійних та інших властивостей лакофарбових покриттів при введенні пігментів і наповнювачів.

Проводилось дослідження процесу формування полімерного покриття на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 у присутності пігментного наповнювача - діоксиду титану з різними поверхневими властивостями в присутності різних затверджувачів:

- лінійний не модифікований діамін - гексаметилендіамін (ГМД)
- розгалужений діамін - 2-метил-1,5-пентаметилендіамін (МПМД)
- ароматичний діамін - н-крезилетилендіамін (АФ-2)

Як розчинник застосовували: етилцелозоль та ацетон

Пігментний наповнювач - діоксид титану використовували різних марок, які значно відрізняються один від одного по властивостям поверхні, степені дисперсності: діоксид титану рутильної модифікації марок R-02, R-706 і Kronos 2310, а також діоксид титану анатазної форми марки АО-1.

Композиції на основі епоксидної смоли ЕД-20 готували шляхом перемішування компонентів при кімнатній температурі з подальшим додаванням до однорідних сумішей затверджувача. Суміші наносили наливом на попередньо обезжирені ацетоном стандартні скляні або металеві пластинки і проводили затвердження композицій спочатку при кімнатній температурі впродовж 24 год, а потім при нагріванні 60°C 180хв.

Контроль за структурними змінами проводили шляхом визначення визначення гел-фракції подрібнених зразків в апараті Сокслета, шляхом екстракції ацетоном 10-12 год.

Швидкість затвердіння всіх пігментованих композицій значно нижча, ніж для непігментованих. Мінімальну швидкість затвердіння має композиція, пігментована діоксидом титану Kronos 2310.

З вищою швидкістю затверджується композиція, наповнена АО-1, швидкості затвердіння композицій у присутності діоксиду титану марок R-02 і R-706 співмірні зі швидкістю затвердіння непігментованої композиції, однак, утворення тривиміру в них починається значно пізніше (через 135 хв для композиції з R-02 та через 175 хв для R-706).

Глибина затвердіння відповідно знижується від 86% для непігментованої композиції до 70-75% для композицій, пігментованих R -02 та R-706. Більш низьку глибину затвердіння мають зразки, що містять діоксид титану марки АО-1 (60%) та Kronos 2310 (51%).

При використанні як затверджувача н-крезилетилендіаміну (затверджувач АФ-2) для всіх пігментованих композицій, крім композиції, що містить діоксид титану марки R-706, спостерігається зворотня картина.

Найбільший вплив на швидкість і глибину затвердіння епоксидної композиції досліджуваними затверджувачами здійснює пігментування діоксидом титану марки АО-1: при використанні затверджувача ГМД вміст гель-полімеру 60% досягається через 3 годин витримки при температурі 60°C, тоді як композиції, що містить КЕДА (АФ-2), така глибина затвердіння досягається через 1,5 години.

Такі ефекти можуть бути пов'язані з яскраво вираженим кислим характером поверхні діоксиду титану анатазної модифікації, що прискорює реакцію між епоксидною та аміногрупою, що в свою чергу прискорюють затвердіння.

При використанні в якості затверджувача 2-метил-1,5-пентаметилендіаміну (МПМД), утворення тривиміру починається не раніше ніж через 80 хвилин. При цьому для пігментованих композицій цей період зберігається лише для системи, пігментованої діоксидом титану марки АО-1 з яскраво вираженим кислим характером поверхні, і зростає у ряді Kronos 2310, R-706, R-02, збільшуючись до 180 хвилин. Максимальний ступінь затвердіння для всіх досліджуваних композицій досягає близько 90%, причому, нижчі значення відмічені для непігментованої композиції та наповненої АО-1.

НОСІЙ ІОНІВ КАЛЬЦІЮ ЯК РЕГУЛЯТОР АБСОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА ДЖЕРЕЛО ПОХИБКИ В ОЦІНЦІ РОЗМІРУ КОМІРОК АЛЬГІНАТНИХ ГІДРОГЕЛІВ

Соломія Капаціла, Катерина Бородюк, Наталія Носова, Володимир Самарик

*Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери 12, м. Львів,
Україна*

solomiia.m.kapatsila@lpnu.ua

Альгінатні гідрогелі з Ca^{2+} формуються за моделлю яєчної коробки, де Ca^{2+} координується з гулуриновими блоками. Утворені таким чином сітки часто неповністю однорідні та містять дефекти. Керування абсорбційними властивостями, механічною стабільністю та архітектурою пор є важливим завданням для проектування полімерних медичних виробів, сорбентів, матриць доставки та систем з керованою пористістю. На даний час існує недостатня кількість робіт із систематичним порівнянням низькомолекулярних, органічних і полімерних форм носія Ca^{2+} [1,2].

Кальцій вводили у вигляді гліцеринових дисперсій різних солей (цитрат кальцію (CIT) як еталон і поліакрилові солі: STR — рідкоструктурована, CAR — карбомер- 940, HLIN/LLIN — лінійна PAA високої/низької молекулярної маси). Усі кінцеві зразки гідрогелів містили 2.20% альгінату натрію (АН). Змішування виконували двошприцевою системою (6.00 г розчину альгінату натрію+ 1.00 г дисперсії) до однорідності $\approx 10\text{--}15$ с, зразки дозрівали 24 години.

Набрякання зразків визначали після 72 годин у дистильованій воді, нормуючи значення до суми вмісту альгінату натрію та кальцієвої солі. Кількість гелевої фракції визначали промиванням 24 год у воді при $30\text{--}35^\circ\text{C}$ із заміною води кожні 8 год та наступним висушуванням. Реологію оцінювали за частотною розгорткою $0.015\text{--}15$ Гц при 20° із $\tau_0 = 500$ Па (вибрано всередині ЛВЕО). SEM виконували після дворазового набрякання, заморожування, ліофілізації та напилення золотом, зображення аналізували в ImageJ.

У всіх серіях зі зростанням співвідношення між Ca^{2+} /АН абсорбційна здатність знижується, але носій Ca^{2+} визначає максимальні рівноважні значення. При співвідношенні Ca^{2+} /АН=0.5 ммоль·г⁻¹ CIT поглинає до 125 г/г, тоді як поліакрилові солі — 300–450 г/г, при тім HLIN дає на 10–120% більше набухання, ніж LLIN при однакових співвідношеннях.

Усі системи є фізично зшитими ($G' > G''$) із плато G' на $0.2\text{--}15$ Гц. Для співвідношень ≈ 1.45 та ≈ 2.37 ммоль·г⁻¹ поліакрилові серії демонструють вищі G' і G'' , а найбільший приріст (3–4 рази) отримано для CAR і HLIN; при цьому G'/G'' зменшується з 6–8 (CIT) до 1.5–2.0 (HLIN/LLIN), що вказує на зростання дисипативності. Серія STR морфологічно гетерогенна: SEM виявляє мікросфери $1.5\text{--}2.0$ μm дисперсної поліакрилової солі; для LLIN включень не зафіксовано. Кількість гелевої фракції становить загалом 50–80%, але для HLIN і CAR вона зростає зі збільшенням Ca^{2+} /SA, тоді як для CIT і STR істотного зростання не спостерігали.

Розбіжність оцінок розміру комірки зшитого гідрогелю ζ впливає з різної природи експериментальних підходів. У теорії Флорі-Ренера ключовим параметром є рівноважне

набрякання та апроксимація параметра χ ($-0.510 \dots -0.501$), тому він відображає макроскопічний об'ємний стан разом із дефектами та неоднорідностями. Теорія гумоподібної пружності отримує розмір комірки ζ через модуль зсуву і описує лише ефективну несучу сітку. Для поліакрилових серій додаткові іонні асоціати та фізичні взаємодії підсилюють набрякання і завищують розмір пор ζ за теорією Флорі-Ренера, але не беруть участі у передаванні еластичної напруги. Доцільно вважати оцінки ζ з теорії гумоподібної пружності більш точними для таких умов [3].

Таблиця 1. Порівняння характеристик еталонного зразка гідрогелю з характеристиками гідрогелів із поліакрилатами кальцію

Характеристика	Еталон (CIT)	Полімерні носії Ca^{2+}
Рівноважне набрякання при Ca^{2+} /SA=0.5 ммоль $\cdot$ г $^{-1}$	125 г/г	300-450 г/г
Співвідношення G'/G'' (1 Hz)	6-8	1.5-4.0
Кількість гелевої фракції	50-65 %	50-85%
Розмір комірки (оцінка за набряканням)	59-222 нм	687-708 нм
Розмір комірки (оцінка за пружністю)	86-169 нм	54-322 нм

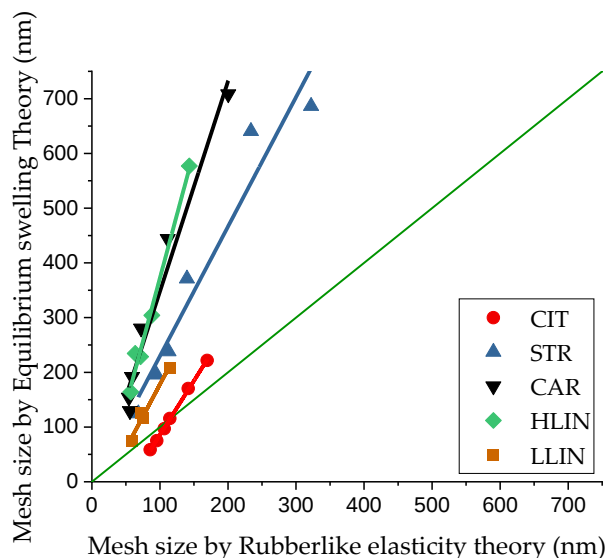


Рис.1. Діаграма розсіювання значень ζ , обчислених двома теоретичними підходами, для п'яти серій зразків

Вищенаведений рисунок узагальнює, що розмір комірок ζ за теорією набрякання Флорі-Ренера систематично більший за ζ за теорією гумоподібної пружності. Це є наслідком різкого підвищення абсорбційної здатності матеріалу при заміні низькомолекулярного носія кальцію на полімерний. Практично це означає, що носій іонів кальцію у такій системі є важелем проектування властивостей матеріалу. STR може максимізувати сорбцію через гетерогенну морфологію, але потенційно створює більш варіабельні дифузійні траєкторії. CAR/HLIN дають найбільше посилення модулів і тренд росту кількості гелевої фракції, що має перспективу для гідратованих матриць, де потрібна механічна цілісність.

Форма введення іонів кальцію істотно впливає на набрякання, реологічну поведінку, морфологію та кількість гелю фракції альгінатних гідрогелів. Введення у систему зшивачів на полімерній основі підвищує набрякання до 300–450 г/г і здатні збільшувати G' , G'' до 3–4 разів (у випадку CAR, HLIN) порівняно з CIT. Для інтерпретації розміру пор критично вказувати метод оцінки, адже ζ за теорією рівноважного набрякання систематично більший за ζ з теорії гумоподібної пружності.

Подяка. Представлені результати дослідження отримані за грантового фінансування Національного фонду досліджень України в рамках конкурсу «Дослідницькі інфраструктури для проведення передових наукових досліджень» в рамках проекту 2023.05/0015 «Розробка гідрогелевих засобів надання невідкладної допомоги при проникних пораненнях черевної порожнини в межах створення центру досліджень нових полімерних матеріалів для медицини».

Література:

- [1] Liu B, Chen K. Advances in Hydrogel-Based drug delivery systems. Gels. 2024 Apr 13;10(4):262. Available from: <https://doi.org/10.3390/gels10040262>
- [2] Tomić SLj, Radić MMB, Vuković JS, Filipović VV, Nikodinovic-Runic J, Vukomanović M. Alginate-Based hydrogels and scaffolds for biomedical applications. Marine Drugs. 2023 Mar 13;21(3):177. Available from: <https://doi.org/10.3390/md21030177>
- [3] Lee KY, Rowley JA, Eiselt P, Moy EM, Bouhadir KH, Mooney DJ. Controlling mechanical and swelling properties of alginate hydrogels independently by Cross-Linker type and Cross-Linking density. Macromolecules . 2000 Apr 22;33(11):4291–4. Available from: <https://doi.org/10.1021/ma9921347>

ОСОБЛИВОСТІ ПРУЖНО-ДЕФОРМАЦІЙНОЇ ПОВЕДІНКИ ГІДРОФОБІЗОВАНИХ ПОЛІМЕРНИХ ПОКРИТТІВ В УМОВАХ ВІБРАЦІЙНИХ НАВАНТАЖЕНЬ

Діана Катрук, Андрій Масюк, Дмитро Кечур

Національний університет "Львівська політехніка",

Кафедра хімічної технології переробки пластмас

м. Львів, пл. Св. Юра, 3/4, diana.s.katruk@lpnu.ua

Сучасний розвиток матеріалознавства, зокрема у сфері оборонних технологій, зумовлює підвищену увагу до функціональних властивостей полімерних покриттів, що застосовуються у військовій техніці. Гідрофобізовані полімерні покриття на основі ненасичених поліестерних смол відіграють важливу роль у забезпеченні захисту озброєння та технічних систем від впливу вологи, агресивних середовищ і температурних коливань. В умовах експлуатації військової техніки такі покриття зазнають вібраційних навантажень, що можуть істотно впливати на їхню пружно-деформаційну поведінку та довговічність. Це зумовлює необхідність дослідження механізмів деформації, накопичення пошкоджень і релаксаційних процесів у матеріалі. Тому, доцільним є встановлення закономірностей зміни механічних характеристик покриттів під дією вібраційних навантажень.

Оцінювання пружно-деформаційних властивостей проводили за показниками поверхневої твердості, еластичності та здатності покриттів до релаксації механічних напружень під дією навантажень, а також методом побудови кривих навантаження-деформація, що є важливим інструментом для дослідження фізико-механічних властивостей полімерних та композиційних матеріалів.

Встановлено, що зміни пружно-деформаційних характеристик досліджуваних покриттів зумовлені особливостями міжмолекулярної взаємодії компонентів, рухливістю полімерних ланцюгів та формуванням надмолекулярної структури композиції. Поряд з цим, оптимальне співвідношення компонентів дозволяє досягти балансу між твердістю поверхні та пружною деформацією без утворення мікротріщин, що є важливим для їхньої стійкості в умовах вібраційних навантажень.

Виявлено, що введення модифікаторів призводить до деякого зменшення поверхневої твердості досліджуваних матеріалів, що пов'язано з утворенням перехідних шарів модифікатор - поліестерна матриця, однак залишається високою і становить 218-230 МПа.

Додавання 5 мас. ч. полівінілхлориду (ПВХ), епоксидованої соєвої олії (ЕСО) та графіту у поліестерну матрицю має вплив на жорсткість і пружність матеріалів. Так, модифікування ПВХ супроводжується формуванням двофазної структури, що зумовлює зниження модуля деформації з $2,14 \cdot 10^3$ до $1,89 \cdot 10^3$ ГПа та рівноважного модуля пружності на $1,5-1,6 \cdot 10^3$ ГПа. Такі особливості властивостей обумовлені наявністю в ПВХ полярних груп, які здатні впливати на міжмолекулярні диполь-дипольні взаємодії та підвищення рухливості макромолекулярних сегментів, що сприяє релаксації напружень. Введення ЕСО також знижує модулі, але менш інтенсивно, що свідчить про м'який пластифікуючий ефект, обумовлений зростанням вільного об'єму та частковою взаємодією епоксидних груп із матрицею.

Графіт як шаруватий наповнювач зменшує жорсткість і підвищує пластичність за рахунок слабкої міжфазної взаємодії та здатності частково демпфувати вібраційні навантаження у приповерхневих шарах, що впливає на опір втомному руйнуванню. Найбільше зниження модуля високоеластичності спостерігається для систем із ЕСО та

графітом (модуль високоеластичності зменшується з $22,5 \cdot 10^3$ ГПа до $15,3 \cdot 10^3$ і $14,2 \cdot 10^3$ ГПа відповідно), що свідчить про підвищену здатність матеріалу до деформацій.

Загалом зменшення модулів свідчить про підвищення здатності матеріалів до релаксації напружень; при цьому ПВХ найсильніше знижує жорсткість, а ЕСО забезпечує більш рівномірне пластифікування системи. Ці спостереження підтверджуються даними, представленими на рис, які вказують на те, що додавання ПВХ, ЕСО та графіту впливає на співвідношення пластичної та пружної деформації.

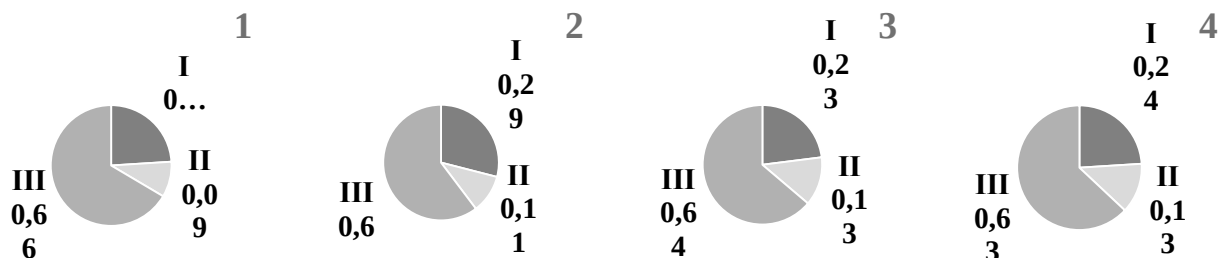


Рис. Частки пружної (I), високоеластичної (II) та пластичної (III) складової деформації композитів залежно від природи модифікатора:

1 - без модифікатора; 2 - ПВХ; 3 - ЕСО; 4 - графіт. Вміст модифікатора – 5 мас.ч.

Втомну міцність матеріалів оцінювали шляхом побудови кривих навантаження–розвантаження, які дозволяли визначити характер розвитку деформаційних процесів за механічних впливів. За результатами аналізу кривих інструментованого ідентифікування встановлено, що введення модифікаторів різної природи істотно впливає на механіку деформування поліестерної матриці. Виявлено, що отримані криві навантаження деформації характерні для пружно пластичних матеріалів, які відрізняються нахилом кривої завантаження. Збільшення навантаження призводить до зміни кута нахилу кривої, значення якого залежить від природи модифікатора. Для поліестерних композитів з ПВХ характерні більші значення деформації та збільшення площі гістерезису, що свідчить про зростання частки пластичної та в'язкопружної деформації, а також про зниження густини структурної сітки. Найбільші значення проникнення індентора та найширша петля гістерезису спостерігаються для графітовмісних композитів, що характеризує матеріал як найбільш пластичний, з мінімальним опором локальному деформуванню та найнижчим ступенем структурної організації.

Отримані результати підтверджують, що комплексне модифікування ненасиченої поліестерної смоли полівінілхлоридом, епоксидованою соєвою оливою та графітом дозволяє цілеспрямовано регулювати структурно-механічні властивості покриттів, забезпечуючи оптимальне поєднання поверхневої твердості та пружно-деформаційних властивостей. Це створює передумови для розроблення ефективних вібростійких захисних покриттів для військової техніки, здатних працювати в умовах тривалого впливу механічних коливань.

Фінансування. Роботу виконано за рахунок конкурсу Національного Фонду Досліджень України коштами гранту Президента України для підтримки наукових досліджень і розробок молодих вчених-докторів філософії/кандидатів наук (до 35 років включно) 2025.05/0041 «Вібростійкі гідрофобізовані полімерні покриття для військової техніки».

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ВИВІЛЬНЕННЯ ЛІКАРСЬКИХ РЕЧОВИН ІЗ ЖЕЛАТИН-АЛЬГІНАТНИХ ГІДРОГЕЛІВ

***Ольга Майкович, Соломія Капаціла, Оленка Борденюк, Наталія Носова,
Сергій Варваренко***

*Кафедра органічної хімії Національного університету “Львівська політехніка”,
вул. Степана Бандери, 12, м. Львів, Львівська обл., 79013*

olha.v.maikovich@lpnu.ua

Анотація. У роботі досліджено кінетику вивільнення лідокаїну гідрохлориду, новокаїну гідрохлориду та диклофенаку натрію з желатин-альгінатних гідрогелів, зшитих дигліцидиловим етером поліетиленгліколю (PEGDE-500). Процес вивільнення вивчали у фосфатно-сольовому буфері (PBS) та середовищі з додаванням протеолітичного ферменту. Встановлено, що кінетика процесу найкраще описується моделлю Хігучі, що вказує на дифузійний механізм. Желатин-альгінатні матриці є перспективними носіями для контрольованої доставки препаратів при лікуванні ран.

Ключові слова: желатин, альгінат натрію, гідрогель, місцеві анестетики, дифузія, вивільнення ліків, лікування ран.

Вступ. Гідрогелі на основі природних полімерів (желатину, альгінату натрію) привертають значну увагу в біомедицині, зокрема як матеріали для покриття ран. Вони забезпечують оптимальне зволоження, є біосумісними та здатні слугувати ефективними матрицями для контрольованого вивільнення лікарських засобів. Місцеві анестетики (лідокаїн гідрохлорид, новокаїн гідрохлорид) широко застосовуються для знеболення ран, проте їх традиційні форми мають короткочасну дію та можуть викликати системну токсичність. Включення цих препаратів, а також протизапальних засобів (диклофенак натрію), у полімерну матрицю дозволяє досягти пролонгованого та локалізованого терапевтичного ефекту. Метою роботи було встановлення кінетичних закономірностей вивільнення цих препаратів із синтезованих желатин-альгінатних гідрогелів.

Матеріали та методи. Гідрогелеві матриці отримували шляхом змішування водних розчинів желатину (20 мас. %) та альгінату натрію (4 мас. %) у співвідношенні 10:1 із подальшим додаванням зшиваючого агента – дигліцидилового етеру поліетиленгліколю (PEGDE-500) та нагріванням при 80 °C протягом 4 годин. Імобілізацію лікарських речовин (лідокаїну гідрохлориду, новокаїну гідрохлориду, диклофенаку натрію) здійснювали методом вичерпного набрякання. Дослідження кінетики вивільнення проводили *in vitro* з використанням вертикальної дифузійної комірки Франца за температури 37 °C у двох модельних середовищах: фосфатно-сольовому буфері (PBS, pH = 7.4) та PBS із додаванням 0.001 % розчину протеази. Концентрацію препаратів визначали спектрофотометричним методом.

Результати та обговорення. Для визначення механізму вивільнення лікарських засобів експериментальні дані були проаналізовані за допомогою математичних моделей нульового та першого порядків, а також моделей Хігучі, Гіксона-Кроуелла та Корсмейєра-Пепаса. Кінетичні параметри наведено у Таблиці 1.

На основі значень коефіцієнта детермінації (R^2) встановлено, що процес вивільнення всіх трьох препаратів найкраще описується моделлю Хігучі ($R^2 > 0.88$), що свідчить про дифузійний контроль процесу. Значення показника дифузії (n) за моделлю Корсмейєра-Пепаса для лідокаїну та новокаїну становить менше 0.5, що відповідає класичній

фіківській дифузії. Натомість для диклофенаку значення $n > 0.5$, що вказує на аномальний механізм транспорту, який залежить як від дифузії, так і від релаксації полімерного ланцюга.

Таблиця 1. Кінетичні параметри вивільнення препаратів у PBS

Препарат	k (Хігучі), $\text{год}^{-0.5}$	R^2 (Хігучі)	n (Корсмейєр-Пеппас)	Механізм дифузії
Лідокаїн	7.3607	0.8821	0.2984	Фіківська ($n < 0.5$)
Новокаїн	9.3101	0.9364	0.3548	Фіківська ($n < 0.5$)
Диклофенак	7.2941	0.9733	0.6109	Аномальна ($0.5 < n < 1$)

Додавання протеолітичного ферменту до середовища вивільнення призвело до зростання констант швидкості та збільшення показника n . Це пояснюється частковим ферментативним гідролізом желатинового компонента гідрогелю, що сприяє швидшому вивільненню інкапсульованих речовин і моделює поведінку матеріалу в реальному середовищі інфікованої або хронічної рани.

Висновки. Синтезовані желатин-альгінатні гідрогелі є ефективними системами для іммобілізації та пролонгованого вивільнення місцевих анестетиків та протизапальних засобів. Встановлено, що домінуючим механізмом вивільнення є дифузія (модель Хігучі), при цьому наявність ферментів у середовищі пришвидшує цей процес через деградацію матриці. Отримані результати підтверджують перспективність використання таких гідрогелів для створення сучасних ранових покриттів із контрольованим вивільненням ліків, що дозволить знизити ризик системної токсичності препаратів та підвищити ефективність терапії.

Подяки. Представлені результати дослідження отримано за фінансової підтримки Національного фонду досліджень України в межах конкурсу «Дослідницькі інфраструктури для проведення передових наукових досліджень» у рамках проєкту 2023.05/0015 «Розробка гідрогелевих засобів надання невідкладної допомоги при проникних пораненнях черевної порожнини в межах створення центру досліджень нових полімерних матеріалів для медицини»

РОЗРОБЛЕННЯ ДВОШАРОВИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ ІЗ КЕРОВАНИМИ ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНИМИ, АНТИКОРОЗІЙНИМИ ТА ПОВЕРХНЕВИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Андрій Масюк¹, Діана Катрук¹, Дмитро Кечур¹, Девід Кисіль¹

¹Національний університет «Львівська політехніка»
Україна, 79013, м. Львів. вул. Степана Бандери, 12
andrii.s.masiuk@lpnu.ua

Сучасні умови експлуатації військової, транспортної та спеціалізованої техніки висувають підвищені вимоги до захисних полімерних покриттів, які повинні забезпечувати не лише антикорозійний захист, високу адгезію та механічну стійкість, але й здатність регулювати теплові та поверхневі властивості матеріалів. Особливої актуальності набуває створення багатофункціональних покриттів для техніки, що працює в умовах маскування, і як наслідок підвищеної вологості, агресивних атмосферних середовищ та циклічних температурних впливів. Традиційні полімерні покриття часто не забезпечують достатньої терморегуляції поверхні та швидко втрачають захисні властивості в умовах тривалої експлуатації. У зв'язку з цим перспективним напрямком є створення багатошарових композиційних систем, у яких кожен шар виконує окрему функціональну роль, що дозволяє оптимізувати експлуатаційні характеристики покриття в цілому.

Розроблено двошарові поліестерні захисні покриття з поєднанням адгезійних, теплоізоляційних маскувальних, антикорозійних та функціонально-поверхневих властивостей з розподілом властивостей між шарами покриття. Нижній шар сформований на основі ненасиченої поліестерної смоли, модифікованої порожнистими скляними мікросферами, полівінілбутиралем та антикорозійним наповнювачем на основі фосфату цинку. Скляні мікросфери забезпечують зниження теплопровідності, зменшення густини покриття та підвищення бар'єрних властивостей. Полівінілбутираль використовується як адгезійний модифікатор і компатибілізатор, що сприяє зниженню внутрішніх напружень та покращенню змочування металевої поверхні. Для підвищення технологічної сумісності антикорозійного пігменту передбачено його синтез методом співсаджень у середовищі полівінілбутиралю з формуванням частинок контрольованої дисперсності. Верхній функціональний шар сформований на основі поліестерного гелькоуту, модифікованого графітом і технічним вуглецем. Використання графіту дозволяє підвищити теплопровідність у площині покриття та забезпечити рівномірніший розподіл теплової енергії по поверхні, що сприяє вирівнюванню температурного поля. Додавання технічного вуглецю дозволяє формувати додаткові міжчастинкові контакти між графітовими пластинами, покращуючи електрофізичні характеристики композиції та підвищуючи стабільність функціонального шару.

Встановлено, що зі збільшенням вмісту порожнистих скляних мікросфер у нижньому поліестерному шарі в межах 5–20 мас.% спостерігається поступове зниження густини та ефективної теплопровідності композиції внаслідок зростання частки газонаповнених ізолюваних об'ємів у структурі покриття. При концентраціях понад 15–20 мас.% можливе локальне зниження механічної міцності та адгезії через підвищення неоднорідності структури та концентрації міжфазних дефектів.

Введення полівінілбутиралу у кількості 1–3 мас.% сприяє підвищенню адгезійної міцності та ударної в'язкості покриття за рахунок формування додаткових полярних міжмолекулярних взаємодій у системі «полімер–наповнювач–метал». Оптимальний ефект спостерігається в області концентрацій 2–3 мас.% полівінілбутиралу, де досягається баланс між підвищенням адгезії та збереженням технологічної в'язкості композиції.

Зі збільшенням концентрації фосфату цинку в межах 5–10 мас.% підвищується антикорозійна ефективність покриття за рахунок зростання кількості активних пасивувальних центрів, здатних формувати захисні фосфатні шари на поверхні металу. Надлишковий вміст антикорозійного пігменту може призводити до зростання крихкості композиції та локального зниження когезійної міцності.

Для верхнього шару встановлено, що зі збільшенням вмісту графіту в межах 5–10 мас.% підвищується теплопровідність у площині покриття, що сприяє більш рівномірному розподілу теплової енергії по поверхні. Додавання технічного вуглецю в кількості 1–5 мас.% забезпечує формування додаткових міжчастинкових провідних контактів, знижує перколяційний поріг та підвищує структурну стабільність графітової системи.

Таким чином, оптимізація концентраційного співвідношення мікросфер, полівінілбутиралу, фосфату цинку, графіту та технічного вуглецю дозволяє цілеспрямовано регулювати теплофізичні, антикорозійні та адгезійні властивості двошарового поліестерного покриття.

Розроблене двошарове покриття характеризується підвищеною адгезійною міцністю до металевої поверхні, покращеними теплоізоляційними характеристиками, підвищеною корозійною стійкістю та стабільністю до впливу агресивних середовищ. Використання багатокомпонентного нижнього шару дозволить мінімізувати проникнення вологи та агресивних агентів до металевої поверхні, а верхній графітовмісний шар сприятиме стабілізації теплового режиму поверхні та підвищенню експлуатаційної довговічності покриття.

Таким чином, запропонований підхід до формування двошарових поліестерних покриттів є перспективним для створення нових багатофункціональних захисних систем із регульованими теплофізичними, антикорозійними та поверхневими властивостями. Завдяки поєднанню теплоізоляційного нижнього шару та функціонального верхнього шару з керованою теплопровідністю розроблені покриття забезпечують регулювання процесів акумулювання, розподілу та відведення теплової енергії в поверхневому шарі матеріалу. Це сприяє зменшенню локальних температурних градієнтів, вирівнюванню температурного поля поверхні та зниженню інтенсивності теплового контрасту відносно навколишнього середовища, що може зменшувати інформативність термографічної реєстрації.

Фінансування

Робота виконана за рахунок коштів гранту Президента України для підтримки наукових досліджень і розробок молодих учених-докторантів (до 35 років включно) 2025.04/0002 «Нові багатошарові композиційні покриття для маскування військової техніки» Національного фонду досліджень України.

АДСОРБЦІЯ ОЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТИ НА ІОНООБМІННИХ СМОЛАХ

Олександр Черніченко, Юрій Мельник

Національний університет «Львівська політехніка», вул. Степана Бандери, 12

yurii.r.melnyk@lpnu.ua

Трансестерифікацією олій одержують естери вищих жирних кислот та метанолу, пропан-2-олу, сахарози тощо. Метиллові естери вищих жирних кислот знаходять застосування як біодизель та проміжні продукти у процесах одержання алканоламідів, синтезу вищих жирних спиртів тощо. Наразі, як промислові каталізатори процесу використовують гідроксиди або метилати натрію чи калію. Перевагами цих каталізаторів є висока швидкість реакції та м'які умови реакції. Однак каталітична активність гомогенних каталізаторів залежить від вмісту води та вільних жирних кислот у реакційній суміші. За вмісту у рослинних оліях понад 0,5 % води або понад 1% вільних жирних кислот крім значного зниження активності каталізатора також відбувається процес сапоніфікації. Тому до якості олій висувають жорсткі вимоги, які звужують асортимент сировини для трансестерифікації [1].

Для усунення цих недоліків запропоновано використовувати кислотні каталізатори, які менш чутливі до високого вмісту вільних жирних кислот у рослинних оліях та здатні одночасно каталізувати їх естерифікацію. Однак недоліком кислотних каталізаторів є їх низька активність у реакції трансестерифікації [2, 3].

Гетерогенний основний або кислотний каталіз – це ще один метод трансестерифікації олій з високим вмістом вільних жирних кислот. Гетерогенні каталізатори також мають перевагу в тому, що їх легко відділити від реакційної суміші та використовувати повторно [4, 5].

Для забезпечення можливості трансестерифікації олій із підвищеним вмістом вільних кислот пропонують попередню обробку сировини, яка полягає у вилученні вільних жирних кислот із сировини. Ефективними адсорбентами для видалення вільних жирних кислот є іонообмінні смоли, цеоліти тощо [6, 7].

Вилучення вільних жирних кислот з олій адсорбцією перед здійсненням реакції трансестерифікації дає змогу використовувати як сировину нерафіновані або відпрацьовані олії. Застосування таких адсорбентів також може бути доцільним для вилучення непрореагованих вільних жирних кислот із продуктів трансестерифікації та максимального зниження їх кислотного числа [8, 9].

Досліджено адсорбцію олеїнової кислоти з соняшникової олії на аніонообмінній смолі АВ-17-8 та катіонообмінній смолі КУ-2-8 за температури 303–343 К та вмісту смоли від 2 до 6 мас. %.

Встановлено, що адсорбція олеїнової кислоти в дослідженому інтервалі температури на обох досліджених іонообмінних смолах відбувається за схожими закономірностями. Показано, що при використанні повітряно-сухої іонообмінної смоли рівноважна концентрація олеїнової кислоти досягається повільніше, ніж при здійсненні адсорбції на попередньо висушеній іонообмінній смолі. Для досягнення рівноважної концентрації олеїнової кислоти при адсорбції на попередньо висушеній іонообмінній смолі необхідно

від 60 до 90 хв. залежно від температури процесу, тоді як тривалість досягнення рівноважної концентрації кислоти при використанні повітряно-сухої смоли становить не менше 120 хв. При застосуванні попередньо висушеної іонообмінної смоли нижчим є також значення рівноважної концентрації олеїнової кислоти.

Ступінь адсорбції олеїнової кислоти при застосуванні аніонообмінної смоли АВ-17-8 становить до 30 %, а при застосуванні як адсорбенту смоли КУ-2-8 – до 42 %. Збільшення кількості адсорбенту закономірно призводить до зниження рівноважної концентрації олеїнової кислоти в розчині у всьому досліджуваному діапазоні температур, незалежно від вологості іонообмінної смоли. Збільшення температури адсорбції дещо знижує рівноважну концентрацію олеїнової кислоти.

Кінетичні криві адсорбції олеїнової кислоти були оброблені за допомогою моделей адсорбції Ленгмюра, Фрейндліха та Дубініна-Радускевича.

Встановлено, що адсорбція олеїнової кислоти задовільно описується рівнянням Ленгмюра. Розраховані за моделлю Фрейндліха значення константи адсорбції свідчать, що адсорбція олеїнової кислоти на аніонообмінній смолі АВ-17-8 та катіонообмінній смолі КУ-2-8 є фізичною. Цей висновок підтверджується значенням середньої енергії адсорбції, розрахованим за допомогою моделі адсорбції Дубініна-Радускевича. Також було визначено термодинамічні показники адсорбції олеїнової кислоти на іонообмінних смолах. Від'ємні значення вільної енергії Гіббса та додатне значення ентропії адсорбції свідчать про те, що адсорбція олеїнової кислоти відбувається спонтанно.

Отримані термодинамічні показники адсорбції олеїнової кислоти на іонообмінних смолах добре корелюють з даними адсорбції карбонових кислот на різних типах адсорбентів [10, 11].

Література:

- [1] Vicente, G., Martínez, M., Aracil, J. (2004). Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology*, 92(3), 297–305.
- [2] Canakci, M., Van Gerpen, J. (1999). Biodiesel production via acid catalysis. *Transactions of the ASAE*, 49(5), 1203–1210.
- [3] Berrios, M., Siles, J., Martin, M., Martin, A. (2007). A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. *Fuel*, 86(15), 2383–2388.
- [4] Feng, Y., Zhang, A., Li, J., He, B. (2011). A continuous process for biodiesel production in a fixed bed reactor packed with cation-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, 102(3), 3607–3609.
- [5] Wen, G., Yan, Z. (2011) Transesterification of soybean oil to biodiesel over kalsilite catalyst. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 5(3), 325–329.
- [6] Khedkar, M. A., Satpute, S. R., Bankar, S. B., Chavan, P. V. (2020). Adsorptive Removal of Unsaturated Fatty Acids Using Ion Exchange Resins. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 66(1), 308–321.
- [7] Jamal, J., Boulanger, B. O. (2010). Separation of Oleic Acid from Soybean Oil Using Mixed-bed Resins. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(7), 2405–2409.
- [8] Prateepchaikul, G., Allen, M. L., Leevijit, T., Thaveesinsopha, K. (2007). Methyl ester production from high free fatty acid mixed crude palm oil. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 29(6), 1552–1561.
- [9] Yang, L., Lv, P., Wang, Z., Yuan, Z., Luo, W., Li, H., Yu, L., Sun, H. (2017). Promotional effect of transition metal doping on the properties of KF/CaO catalyst for biodiesel synthesis. *Int. J. Green Energy*, 14(9), 784–791.
- [10] Ilgen, O., Dulger, H. S. (2016). Removal of oleic acid from sunflower oil on zeolite 13X: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Industrial Crops and Products*, 81, 66–71.
- [11] Ilgen, O., Tümkor, E. (2023). Kinetics, Equilibrium and Thermodynamic Studies on Removal of Oleic Acid from Sunflower Oil onto Amberlyst A21. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 67(3), 407–415.

ТЕМПЕРАТУРНА СЕЛЕКТИВНІСТЬ ПІРОЛІЗУ ВІДПРАЦЬОВАНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ ШИН

¹Андрій Гелеш, ²Назар Лисий, ²Василь Попович, ¹Іван Сухомлин

¹Національний Університет «Львівська політехніка» м. Львів 79013, вул. С. Бандери 12,
andrii.b.helesh@lpnu.ua

²Львівський державний університет безпеки життєдіяльності, м. Львів 79007, вул.
Клепарівська, 35, lysyyr@gmail.com

Відпрацьовані автомобільні шини є складною системою полімер-композитних відходів, оскільки поєднують натуральний і синтетичний каучук, технічний вуглець, мінеральні наповнювачі, сірковмісні вулканізаційні системи, текстильний та металевий корд. Після завершення життєвого циклу така будова ускладнює повторне використання шин, сприяє їх накопиченню, а частинки зносу шин розглядають як суттєве джерело мікропластикового забруднення довкілля [1].

Механічне подрібнення, застосування гумової крихти у дорожніх матеріалах і девулканізація є важливими напрямками рециклінгу, однак вони не завжди забезпечують повне ресурсне відновлення: перший підхід переважно змінює дисперсний стан матеріалу, а другий обмежується неоднорідністю шинної сировини та неповним відновленням властивостей каучуку [2].

Піроліз є перспективним термохімічним методом, який дає змогу одночасно отримувати рідкі вуглеводневі продукти, піролізний газ, металевий корд і твердий карбонізований залишок [3-6]. Водночас його екологічна ефективність залежить від герметичності реактора, температурного режиму, якості конденсації, очищення газів і подальшого очищення і модифікування рідких та твердих продуктів.

Метою роботи було встановлення впливу температури піролізу відпрацьованих шин на склад твердої та рідкої фаз і визначення технологічно доцільних напрямів використання одержаних продуктів. Об'єктами дослідження були тверді залишки, отримані при 380, 450, 530, 650 та 860 °C, а також рідкі продукти піролізу в температурних інтервалах 250–350, 350–450 і 450–550 °C.

Експериментальні дослідження процесу піролізу проводили на напівпромисловій установці «Малий Піролізний Комплекс» продуктивністю 0,2 м³/год за органічними відходами, яка складається з двох технологічних ліній. Робота комплексу базується на низькотемпературному піролізі вуглецевмісних відходів (450–650 °C). Синтез «водяного газу» відбувається під час взаємодії вуглецю з перегрітою водяною парою за температури близько 850°C. Піроліз і синтез газів здійснювали в герметичних ретортах, які нагрівають топковими газами, що циркулюють через секції печі.

Елементний склад твердої фази визначали методом EDXRF на спектрометрі ElvaX Light SDD. Для зменшення впливу неоднорідності проб і залишків металевого корду зразки прокалювали при 550°C протягом 48 год; тому результати інтерпретували як склад золи або мінерального залишку. Рідкі продукти фракціонували перегонкою, а компонентний склад легких і середніх фракцій визначали методом GC–MS на системі Agilent 8890/5977 MSD із бібліотечною ідентифікацією за NIST23 [7].

Фракційний склад дистилату (табл. 1) показав, що найбільший вихід легкої фракції до 200 °C характерний для інтервалу піролізу 350–450 °C і становить 32,86 %. Саме у цій зоні зразок рідкої фази містив підвищені кількості D-лімонену (16,4 %) та p-цимену (14,9 %),

тобто компонентів, які є маркерами деполімеризації поліізопренової складової та подальших реакцій ароматизації. За підвищення температури до 450–550°C частка важкого залишку зростала до 66,60 %, що свідчить про посилення вторинної поліконденсації та утворення важчих ароматизованих продуктів.

Таблиця 1. Фракційний склад рідких продуктів піролізу шин

Показник процесу дистиляції	Температурний інтервал піролізу, °C		
	«250–350»	«350–450»	«450–550»
Початок кипіння (ПК), °C	35	37	55
Кінець перегонки (КП), °C	295	240	245
Фракція 1 (ПК –200°C), %	25,17	32,86	24,85
Фракція 2 (200°C –КП), %	39,78	15,01	6,80
Фракція 3 Залишок (>КП), %	33,26	50,22	66,60
Втрати, %	1,76	1,90	1,71

У процесі піролізу тверда фаза формується внаслідок деполімеризації, дегідрування, ароматизації, карбонізації та часткової графітизації органічної матриці шин. У температурному інтервалі 350–550°C відбувається інтенсивне руйнування каучукової складової з виділенням летких речовин. За температур понад 600 °C активізуються вторинні процеси карбонізації та ущільнення вуглецевої структури [3, 6].

Для твердої фази встановлено нелінійний характер перерозподілу мінеральних елементів (табл.2).

Таблиця 2. Елементний склад твердого залишку після піролізу шин

Елемент	Температура піролізу зразків шин, °C					
	20 (гума)	380	450	530	650	860
	Концентрація, %					
Al	0,0842	0,0478	0,0292	0,0841	0,1025	0,7767
Si	5,0091	4,4850	1,6743	3,4334	5,3670	2,2858
P	0,0300	0,0215	0,1035	0,0579	0,0569	0,0318
S	0,3358	0,4970	0,7810	0,6383	0,8939	0,3989
K	0,0254	0,0156	0,0280	0,0253	0,0212	0,0238
Fe	0,0050	0,0076	0,0230	0,0207	0,1422	0,0201
Co	0,0004	0,0100	0,0037	0,0057	0,0027	0,0020
Ni	0,0002	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010
Cu	0,0010	0,0011	0,0009	0,0018	0,0009	0,0014
Zn	0,3665	0,3743	0,6738	0,4284	0,4693	0,3055

Вміст сірки зростав від 0,3358 % у вихідній гумовій складовій до максимуму 0,8939 % при 650 °C, після чого знижувався до 0,3989 % при 860 °C. Таку зміну доцільно пов'язувати не з повним вилученням сірки, а з її перерозподілом між твердою, рідкою та газовою фазами у вигляді сульфідів, органосульфурних сполук і летких продуктів. Максимум Zn при 450 °C (0,6738 %) відображає концентрування вулканізаційних компонентів після видалення легкої органічної частини.

Окремо досліджували властивості високотемпературного твердого продукту як потенційного сорбенту. Встановлено, що він характеризується низьким вмістом золи та води (по 1,9 %), високим йодним числом 944 мг/г. Такі показники дають підстави розглядати його як перспективний напівпродукт для сорбентів у водо- та газоочищенні. Однак для практичного застосування необхідно визначити питому поверхню ВЕТ, розподіл пор, механічну міцність, вилуговування Zn, S та інших металів, а також регенераційну здатність матеріалу.

Отже, температурний режим має визначатися цільовим продуктом. Інтервал 350–450 °C є найбільш доцільним для одержання легкої органічної фракції з підвищеним вмістом терпенових і алкілароматичних сполук. Інтервал 450–550 °C формує переважно важкі продукти, які можуть бути сировиною для паливного або бітумомодифікаційного напрямку лише після очищення. Режим 650–860 °C доцільніше орієнтувати на формування карбонізованих матеріалів, проте їхня цінність визначається не самим фактом піролізу, а якістю подальшої активації та демінералізації.

Практична реалізація піролізу шин повинна бути інтегрована у систему циркуляційної економіки: стандартизоване сортування сировини, контроль вмісту корду, очищення газової фази, використання піролізного газу для власних енергетичних потреб, повернення металевого корду в металургійний цикл, фракціонування та очищення олії, а також екологічна верифікація твердого залишку. За відсутності цих елементів технологія ризикує залишитися лише енергетичною утилізацією, а не повноцінним ресурсним рециклінгом.

Таким чином, результати дослідження підтверджують, що піроліз відпрацьованих шин є перспективним, але технологічно вимогливим напрямом перероблення. Найбільш раціональним є не універсальний режим піролізу, а температурно селективне керування процесом залежно від бажаного продукту: легкої хімічної сировини, важких паливно-хімічних фракцій або сорбційно активного карбонізованого матеріалу.

Література

- [1.] Kole, P. J., Löhr, A. J., Van Belleghem, F. G. A. J., & Ragas, A. M. J. (2017). Wear and tear of tyres: A stealthy source of microplastics in the environment. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(10), 1265. <https://doi.org/10.3390/ijerph14101265>
- [2.] Bockstal, L., Berchem, T., Schmetz, Q., & Richel, A. (2019). Devulcanisation and reclaiming of tires and rubber by physical and chemical processes: A review. *Journal of Cleaner Production*, 236, 117574. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.07.049>
- [3.] Williams, P. T. (2013). Pyrolysis of waste tyres: A review. *Waste Management*, 33(8), 1714–1728. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.003>
- [4.] Martínez, J. D., Puy, N., Murillo, R., García, T., Navarro, M. V., & Mastral, A. M. (2013). Waste tyre pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23, 179–213. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.038>
- [5.] Pyshyev S., Lypko Y., Demchuk Y., Kukhar O., Korchak B., Pochapska I., Zhytnetskyi I. Characteristics and applications of waste tire pyrolysis products: A review. *Chemistry & Chemical Technology*, 2024, 18(2), 244–257. <https://doi.org/10.23939/chcht18.02.244>
- [6.] Han, W., Han, D., & Chen, H. (2023). Pyrolysis of Waste Tires: A Review. *Polymers*, 15(7), 1604. <https://doi.org/10.3390/polym15071604>
- [7.] National Institute of Standards and Technology. (2023). NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library 2023 (NIST 23). <https://www.nist.gov/programs-projects/nist23-updates-nist-tandem-and-electron-ionization-spectral-libraries>

ЗМІСТ

CONTENTS

Програмний комітет конференції	3
Scientific committee	4
Організаційний комітет конференції	5
Organizing committee	6
ІНФОРМАЦІЙНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ INFORMATION SUPPORT	7
ПЕРЕРОБЛЕННЯ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН. НАФТОХІМІЯ ТА ВУГЛЕХІМІЯ. OIL AND GAS PROCESSING. PETROCHEMISTRY AND COAL CHEMISTRY	8
КОМБІНОВАНЕ ОКИСНЕННЯ ГУДРОНУ ЯК МЕТОД ФОРМУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ БІТУМІВ	8
<i>Olena Tertyshna, Vasyl Bohun, Dmytro Sheremeta, Oleh Tertyshnyi, Ksenia Hrynyshyn, Volodymyr Ivasiv</i>	
ШИННА ПІРОЛІЗНА ОЛИВА ЯК АЛЬТЕРНАТИВНИЙ КОМПОНЕНТ СИРОВИНИ ДЛЯ ВИРОБНИЦТВА ТЕХНІЧНОГО ВУГЛЕЦЮ МАРКИ N660	
<i>Olena Tertyshna, Dmytro Sheremeta, Vasyl Bohun, Oleh Tertyshnyi</i>	13
INTEGRATED PHYTOREMEDIATION OF HEAVY METAL-CONTAMINATED SOILS USING LIGNITE-DERIVED HUMATES	
<i>Maryna Zhylina, Livija Zarina, Denis Miroshnichenko, Liudmyla Lysenko, Pavlo P. Karnozhytskyi</i>	18
РОЛЬ СТАБІЛЬНОСТІ МІКРОМОРФОЛОГІЇ БІТУМУ, МОДИФІКОВАНОГО ПОЛІМЕРОМ, У ВИЗНАЧЕННІ СТАНДАРТНИХ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ	
<i>Андрій Галкін, Ян Пиріг</i>	23
МОДИФІКОВАНИЙ ПРОЦЕС ТЕРМІЧНОГО КРЕКІНГУ ЗАЛИШКУ ПАРАФІНИСТОЇ НАФТИ	
<i>Василь Коник, Юрій Хлібишин</i>	28
ВПЛИВ ГУМАТІВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ДОРОЖНЬОГО БІТУМУ	
<i>Сергій Пиш'єв, Анатолій Гордієнко, Юрій Липко, Марія Швед, Денис Мірошніченко, Павло В. Карножицький, Павло П. Карножицький</i>	30
ВИЗНАЧЕННЯ МІЖФАЗНОГО НАТЯГУ ДЛЯ СИСТЕМИ ОРХОВИЦЬКА НАФТА-ГАЗОВИЙ КОНДЕНСАТ-НОВІ КОМПОЗИЦІЇ ДЕЕМУЛЬГАТОРІВ	
<i>Максим Шицак, Петро Топільницький</i>	32
ВПЛИВ РЕЖИМУ ОХОЛОДЖЕННЯ НА ЕФЕКТИВНІСТЬ ДЕПРЕСОРІВ	
<i>Олег Шицак, Петро Топільницький</i>	34
ДОСЛІДЖЕННЯ ВИКОРИСТАННЯ КИСЛИХ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА ЖИРНИХ КИСЛОТ У ДОРОЖНЬОМУ БУДІВНИЦТВІ	
<i>Юрій Демчук</i>	36
COKING OF PETROLEUM SLUDGE IN SMALL-SCALE INDUSTRIAL REACTORS	
<i>Vladyslav Sokil, Nataliia Khimach, Dmytro Kamenskykh, Tetiana Tkachenko, Vitalii Yevdokymenko</i>	42
МІНЕРАЛЬНА СКЛАДОВА ВУГІЛЛЯ РІЗНИХ ФРАКЦІЙ КРУПНОСТІ, ЗА РЕЗУЛЬТАТАМИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛІЗУ	
<i>Олександр Борисенко, Наталія Зеленська, Леонід Банніков</i>	47
ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМУ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ АЛКАНІВ І ЦИКЛОАЛКАНІВ: ГОМОЛІЗ ЧИ ВІДРИВ ЕЛЕКТРОНА	
<i>Лариса Волкова, Любов Опейда</i>	51
НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИЙ ПІРОЛІЗ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ОЛИВ	
<i>Олег Гринишин, Андрій Копач, Сергій Дутчин</i>	56
ВПЛИВ ТРИВАЛОСТІ ЗМІШУВАННЯ КОМПОНЕНТІВ ПРИ РОЗРОБЛЕННІ СКЛАДУ	

ЛІГНІН-БІТУМНИХ МАСТИК ДОРОЖНЬОГО ЗАСТОСУВАННЯ	59
<i>Мирослава Донченко</i>	
ОЦІНКА СТАБІЛЬНОСТІ ПІД ЧАС ЗБЕРІГАННЯ ДОРОЖНЬОГО БІТУМУ, МОДИФІКОВАНОГО ЛІГНІНОМ	
<i>Андрій Думич, Мирослава Донченко, Юрій Присяжний</i>	62
ПЕРЕРОБКА ТВЕРДИХ НАФТОВИХ ВІДКЛАДІВ З МЕТОЮ ОДЕРЖАННЯ КОМПОНЕНТІВ МОТОРНИХ ПАЛИВ	
<i>Павло Німець, Олег Гринишин</i>	66
ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ УНІВЕРСАЛЬНОЇ ГІДРОІЗОЛЯЦІЙНОЇ СИСТЕМИ COMB-IS НА ОРТОТРОПНІЙ ПЛИТІ ВАНТОВОГО МОСТОВОГО ПЕРЕХОДУ	
<i>Артур Онищенко</i>	67
ВПЛИВ БІОДОБАВОК НА АДГЕЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ БІТУМНИХ В'ЯЖУЧИХ	
<i>Ольга Поляк</i>	73
ВУЛКАНІЗАЦІЯ КАУЧУКУ В СЕРЕДОВИЩІ НАФТОВОГО ГУДРОНУ	
<i>Юрій Присяжний, Святослав Максимів</i>	77
ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ АСПЕКТИ ТА МЕХАНІЗМ ЗАХИСНОЇ ДІЇ ОРГАНІЧНИХ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ СТАЛІ	
<i>Олександр Романчук, Петро Топільницький</i>	80
КИСЛОТНІ ЧИСЛА ТА МАРКА PG ДОРОЖНІХ БІТУМІВ ІЗ РІЗНИХ НАФТ	
<i>Юрій Сідун, Олена Астахова, Даниїл Куліков, Яромир Баранович</i>	82
ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ПЕРЕРОБКИ ВАЖКИХ ВИСОКОСІРЧИСТИХ НАФТ	
<i>Юрій Хлібишин, Олег Сало</i>	85
ОДЕРЖАННЯ КОМПОНЕНТІВ МОТОРНИХ ПАЛИВ ПІРОЛІЗОМ НАФТОВИХ ШЛАМІВ	
<i>Володимир Юзифишин, Олег Гринишин</i>	88
ПРОДУКТИ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ. ORGANIC SYNTHESIS PRODUCTS	89
HOW TO CHARACTERIZE A CROSSLINK REACTION? THEORY & APPLICATION	
<i>Marc Jean Médard Abaide</i>	89
EFFICIENT SYNTHESIS OF ADAMANTANE-CONTAINING DERIVATIVES VIA ISOCYANIDE-BASED MULTICOMPONENT STRATEGIES	
<i>Tinatin Bukia, Tamar Tabatadze, Tamara Tatrishvili, Sophio Khazalia</i>	90
ENZYMATIC DEGUMMING OF VEGETABLE OILS USING PURIFINE® SYSTEMS AS A FEEDSTOCK PREPARATION STAGE FOR BIOFUEL PRODUCTION	
<i>Taras Havrak, Andriy Karkhut, Olha Poliak, Yuriy Demchuk, Yuriy Prysiazhnyi, Yurii Lypko, Iurii Sidun, Volodymyr Gunka, Sviatoslav Polovkovych</i>	94
USING DS AND ML TO PREDICT CATALYST ACTIVITY	
<i>Yurii Kurtash, Nazar Kushnir, Olexiy Franchuk, Iryna Kirina, Yevhenii Zhuravskyi, Volodymyr Ivasiv, Roman Nebesnyi</i>	96
THE INFLUENCE OF MICROWAVE IRRADIATION ON THE TRANSESTERIFICATION OF RAPESEED OIL	
<i>Katarzyna Pstrowskaa, Rafał Łużnya, Karol Postawaa, Sylwia Hulla, , Karolina Jaroszewskaa, Hanna Fałtynowicza, Marek Kulażyńska</i>	97
COMPARISON OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF METHYL AND ISOPROPYL ESTERS OF VEGETABLE OILS	
<i>Stepan Zubenko, Mykola Saienko</i>	102
CONVERSION OF FRUIT WASTE AS FUEL IN SOLID OXIDE FUEL CELLS	
<i>Anita Zych, Myroslava Donchenko, Bartosz Adamczyk, Magdalena Dudek</i>	106

ЕПОКСИДУВАННЯ ВІДПРАЦЬОВАНОЇ РОСЛИННОЇ ОЛІЇ ДЛЯ МОДИФІКУВАННЯ ДОРОЖНІХ БІТУМІВ	
<i>Володимир Гринчук, Володимир Старчевський, Володимир Реутський, Юрій Гринчук</i>	108
НЕКАТАЛІТИЧНА ВЗАЄМОДІЯ МІЖ МОНОЕТАНОЛАМІНОМ ТА ОЦТОВОЮ КИСЛОТОЮ	
<i>Назар Захарко, Степан Мельник</i>	110
ВИКОРИСТАННЯ ХІТОЗАН-ГЛЮКАНОВОГО КОМПЛЕКСУ ЯК ОСНОВИ КАТАЛІТИЧНИХ СИСТЕМ ДЛЯ ОКИСНЕННЯ ЦИКЛОГЕКСАНУ	
<i>Ю. Я. Ластов'як, В.В.Реутський</i>	112
МОЛЕКУЛЯРНО-МАСОВИЙ РОЗПОДІЛ C9 ВУГЛЕВОДНЕВИХ СМОЛ C9 ЗА ДВОСТАДІЙНОЇ ОЛІГОМЕРИЗАЦІЇ	
<i>Роман Субтельний, Володимир Сціра, Ігор Баліцький, Дарія Кічура</i>	115
ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЦЕСУ ОЛІГОМЕРИЗАЦІЇ СУМІШІ НЕНАСИЧЕНИХ ВУГЛЕВОДНІВ ФРАКЦІЙ C5 І C9	
<i>Ольга Федотова, Володимир Романів, Богдан Дзіняк</i>	117
ОКИСНЕННЯ НЕНАСИЧЕНИХ АЛЬДЕГІДІВ НАДКИСЛОТАМИ	
<i>Тарас Чайківський, Роман Бень</i>	119
АДСОРБЦІЯ ОЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТИ НА ІОНООБМІННИХ СМОЛАХ	
<i>Олександр Черніченко, Юрій Мельник</i>	122
ГІДРОГЕНІЗАЦІЯ БІОДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА, ОДЕРЖАНОГО ІЗ СОЄВОЇ ОЛІЇ	
<i>Тетяна Ярмола, Віталій Гапон, Іван Сухомлин, Володимир Гунька</i>	123
ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ДІЯЛЬНОСТІ НАФТОПЕРЕРОБНИХ ЗАВОДІВ І НАФТОХІМІЧНИХ ПІДПРИЄМСТВ. ECOLOGICAL ASPECTS OF PETROLEUM INDUSTRY AND PETROCHEMISTRY	129
FEASIBILITY OF SMALL-SCALE INDEPENDENT BIOHYDROGEN PRODUCTION USING LOCALLY AVAILABLE RESOURCES	
<i>Bartosz Adamczyk, Myroslava Donchenko, Magdalena Dudek, Anita Zych</i>	129
OPTIMIZATION OF THE DIESEL FUEL DESULFURIZATION PROCESS WITH ARTIFICIAL INTELLIGENCE MODELS	
<i>Natela Khetsuriani, Giorgi Ananiashvili</i>	132
ACID TAR AS A COMPONENT OF BITUMEN	
<i>Yurii Khlibyshyn, Iryna Pochapska, Oleh Hrynyshyn</i>	137
LVIV POLYTECHNIC DEEP TECH CENTER: TEST-BEFORE-INVEST INFRASTRUCTURE FOR DEEP-TECH DEVELOPMENT IN CHEMTECH AND BIOTECH	
<i>Roman Nebesnyi</i>	140
RATIONAL UTILIZATION OF PETROLEUM WASTES	
<i>Iryna Pochapska, Yurii Khlibyshyn</i>	141
WATER PURIFICATION FROM OIL AND PETROLEUM PRODUCTS USING PERLITE FROM GEORGIA	
<i>Giorgi Tsintskaladze, Teimuraz Kordzakhia, Marine Zautashvili, Tinatin Sharashenidze, Nino Pirtskhalava, Maia Dzagania, Amiran Chkonja, Mikhail Parulava</i>	143
СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ЗНИЖЕННЯ ВИКИДІВ ЛЕТКИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК НА АЗС	
<i>Валентин Бойко</i>	147
ІНТЕНСИФІКАЦІЯ СОРЕБЦІЇ CO ₂ СОДОВИМ РОЗЧИНОМ	
<i>Павло Голубєв, Андрій Слюзар</i>	151
ПЛАЗМОХІМІЧНЕ МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ПІРОКАРБОНУ ЯК СОРЕБЕНТУ ЕМУЛЬСІЙ ВОДА-НАФТА/НАФТОПРОДУКТ	
<i>Зеновій Знак, Станіслав Гринишин, Роман Мних</i>	156

ВИКОРИСТАННЯ ГЛАУКОНІТУ ТА БІОСУРФАКТАНТУ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ІНЖЕНЕРНО-ГЕОХІМІЧНИХ БАР'ЄРІВ НА ШЛЯХУ МІГРАЦІЇ НАФТОВИХ ЗАБРУДНЕНЬ <i>Тетяна Покиньюброда, Юлія Волошина, Олександра Пертко, Андрій Баня, Олена Карпенко, Юрій Козуб</i>	158
РОЗРОБЛЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВІБРАЦІЙНОГО ВНУТРІШНЬОТРУБНОГО РОБОТА ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ТРУБОПРОВІДНИХ СИСТЕМ <i>Анна Похмурська, Віталій Корендій, Максим-Павло Зелінський, Любомир Угрин, Наталія Гембара</i>	162
МОДЕЛЮВАННЯ РЕЖИМІВ РУХУ ВІБРАЦІЙНОГО ВНУТРІШНЬОТРУБНОГО РОБОТА ДЛЯ ДІАГНОСТИКИ ТРУБОПРОВІДІВ НАФТОГАЗОВОЇ ТА НАФТОХІМІЧНОЇ ГАЛУЗІ <i>Анна Похмурська, Віталій Корендій, Максим-Павло Зелінський, Любомир Угрин, Наталія Гембара</i>	164
ПІРОЛІЗ ВІДХОДІВ ПОЛІСТИРОЛУ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ КОМПОНЕНТІВ МОТОРНИХ ПАЛИВ <i>Тарас Червінський, Андрій Радух, Ксенія Гринишин, Юрій Мельник, Марія Четвертак</i>	166
ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ВПЛИВУ ЗАБРУДНЕННЯ ТРАДИЦІЙНИМИ ТА АЛЬТЕРНАТИВНИМИ МОТОРНИМИ ПАЛИВАМИ НА ЕКОЛОГІЧНИЙ СТАН ҐРУНТУ <i>Лариса Черняк, Ольга Грама, Томаш Манецькі, Радослав Чешельські</i>	168
ХІММОТОЛОГІЯ ГОРЮЧО-МАСТИЛЬНИХ РЕЧОВИН І ТЕХНІЧНИХ РІДИН. CHEMMOTOLOGY OF LUBRICANTS AND TECHNICAL LIQUIDS	169
THE EVOLUTION OF SUSTAINABLE AVIATION FUELS: FROM EARLY CONCEPTS TO GLOBAL DEPLOYMENT <i>Anna Yakovlieva, Sergii Boichenko</i>	169
ЕНЕРГЕТИЧНИЙ ПЕРЕХІД У МАЛІЙ АВІАЦІЇ: ПОРІВНЯЛЬНИЙ БЕНЧМАРК НАПІВТВЕРДОТІЛЬНИХ БАТАРЕЙ, PEMFC ТА МІКРО-ДВЗ <i>Сергій Бойченко, Віталій Коровушкін, Ірина Шкільнюк, Леонід Лістовицик, Віктор Студенець, Єгор Бродніковський</i>	173
АЛЮМІНІЙОВІ КОМПЛЕКСНІ МАСТИЛА – ОТРИМАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ <i>Олена Боляча</i>	177
ПЕРСПЕКТИВИ ТА ВИКОРИСТАННЯ СПИРТОВМІСНИХ БІОДОБАВОК ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ АЛЬТЕРНАТИВНИХ ПАЛИВ <i>Валерій Єфименко, Олександр Єфименко</i>	179
КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ БІОМЕТАНУ ХРОМАТОГРАФІЧНИМ МЕТОДОМ <i>Олександр Єфименко, Валерій Єфименко</i>	183
МАСТИЛА – РЕТРОСПЕКТИВНИЙ ПОГЛЯД, СУЧАСНІСТЬ І ВИКЛИКИ ЧАСУ <i>Йосип Любінін</i>	187
ЗАКОНОМІРНОСТІ НАБРЯКАННЯ ПОЛІМЕРІВ РІЗНОЇ ХІМІЧНОЇ ПРИРОДИ В СЕРЕДОВИЩІ СУМІШЕВОГО ПАЛИВА <i>Олена Шевченко, Дарина Попитайленко, Костянтин Замікула</i>	188
НАУКОВІ АСПЕКТИ КОНВЕРСІЇ ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ ДО МОТОРНИХ ПАЛИВ <i>Вікторія Рібун, Сергій Бойченко, Ірина Тарасюк</i>	191
ЗМІНА ВЛАСТИВОСТЕЙ ОЛИВИ Т-1500 ПІСЛЯ ВИКОРИСТАННЯ ЇЇ В ТРАНСФОРМАТОРАХ <i>Червінський Тарас, Білоус Ігор, Казимирів Петро, Григораши Микола</i>	193
ПОЛІМЕРИ, КОМПОЗИТИ І НАНОКОМПОЗИТИ. POLYMERIC MATERIALS, COMPOSITES AND NANOCOMPOSITES	195
ANALYSIS OF THE PRESENCE AND CHARACTERISTICS OF MICROPLASTICS IN SELECTED SURFACE WATERS OF THE POMERANIAN PROVINCE	

<i>Magdalena Bąk, Janusz Datta</i>	195
SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE POLYMERIZATION CHARACTERISTICS OF METHACRYLOYL-FUNCTIONALIZED 2,3,5-TRIIODOBENZOIC ACID DERIVATIVES	
<i>Dobrovolska A.V., Tanasiichuk Y. V., Vretik L.O.</i>	198
EXTRUDER-BASED LOW-TEMPERATURE DEVULCANIZATION AS A ROUTE TO VALORISING WASTE TYRE RUBBER AND ADVANCING CIRCULAR ELASTOMERIC MATERIALS	
<i>Józef T. Haponiuk, Paulina Wiśniewska, Agata Rodak, Julia Zienkiewicz, Krzysztof Formela</i>	201
MODIFIED POLYVINYLPIRROLIDONE-CONTAINING HYDROGELS WITH A COMBINED MATRIX BASED ON POLYAMIDE	
<i>Taras Hrytsenko, Nataliia Baran, Volodymyr Moravskyi, Ludmila Dulebova, Ivan Gajdoš</i>	206
POLYLACTID-CONTAINING FUNGICIDAL AND BACTERICIDAL COMPOSITES MODIFIED WITH SILVER NANOPARTICLES	
<i>Nazarii Lylo, Galyna Dudok, Nataliya Semenyuk, Volodymyr Malynovskyi, Volodymyr Skorokhoda</i>	207
HUMIC AND FULVIC ACIDS IN WATER SUSPENDED SOLIDS AND BOTTOM SEDIMENTS	
<i>Tamar Makharadze, Sesili Rogava, Tamara Tatrishvili, Gia Petriashvili, Giorgi Makharadze, Natela Ananiashvili</i>	209
MECHANISMS OF TEMPERATURE-INDUCED TRANSITIONS OF HETEROFUNCTIONAL POLYMERS WITH SINGLE CRITICAL TRANSITION TEMPERATURE AND THEIR CLASSIFICATION	
<i>Volodymyr Melnyk, Yuriy Stetsyshyn</i>	213
POLYACRYLAMIDE–COLLAGEN COMPOSITE HYDROGELS: SYNTHESIS AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES	
<i>Nataliia Nosova, Semen Khomyak, Dmytro Ostapiv, Serhii Tsykunkov, Volodymyr Samaryk</i>	216
REACTION KINETIC FEATURES OF POLAR STABLE RADICALS WITH MALEIC ANHYDRIDE	
<i>Lubov Opeida, Larysa Volkova</i>	217
BIODEGRADABLE AMIDE-ALDEHYDE OLIGOMERS FOR SEED ENCAPSULATION AND CONTROLLED-RELEASE FERTILIZERS	
<i>Givi Papava, Ia Chitrekashvili, Eter Gavashelidze, Ketevan Ebralidze, Nazi Gelashvili, Nora Dokhturishvili, Lali Tabatadze, Shorena Gvachliani</i>	221
GOLD NANOPARTICLE-LOADED CHOLESTERIC LIQUID CRYSTAL NANOCOMPOSITE FOR THE DETECTION OF BENZENE CONCENTRATION	
<i>Gia Petriashvili, Tamara Tatrishvili, Nino Ponjavidze, Ketevan Chubinidze, Tamar Makharadze, Elene Kalandia, Andro Chanishvili</i>	226
APPLICATION POTENTIAL OF HIGHLY FILLED EPOXY COMPOSITES IN 3D PRINTING TECHNOLOGIES	
<i>Oleh Pomirko, Anna Pokhmurska, Bohdan Riaboshapka, Viktoriia Svystun, Volodymyr Moravskyi</i>	228
STUDY OF THE INFLUENCE OF FLY ASH AND MODIFIED METAKAOLIN ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF GEOPOLYMER MATERIALS	
<i>Elena Shapakidze, Marina Avaliani, Marina Nadirashvili, Vera Maisuradze, Ioseb Gejadze, Tamar Petriashvili</i>	229
OPTIMIZATION OF REACTION MEDIUM COMPOSITION FOR SUSPENSION POLYMERIZATION OF METHACRYLIC MONOMERS	
<i>Volodymyr Skorokhoda, Nataliya Semenyuk, Galyna Dudok, Nazar Shalata, Andrii Pakosh</i>	233
FORMATION OF FIRE-RESISTANT GLASS STRUCTURES USING POLYMER–MINERAL HYDROGELS	
<i>Anna Stasiuk, Olha Maikovych, Yuliia Cherkas, Nataliia Bukartyk, Serhii Varvarenko</i>	234
SYNTHESIS OF SILICONORGANIC POLYMER ELECTROLYTES FOR ELECTROSTORAGE DEVICES IN LITHIUM BATTERIES	
<i>Tamara Tatrishvili</i>	237
EFFECT OF THE NATURE OF MODIFIED POLYMER-SILICATE FILLERS ON THE MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF POLYPROPYLENE COMPOSITES	

<i>Yurii Tsyupka, Andrii Masyuk, Oleksandr Grytsenko, Diana Katruk</i>	241
ORGANO-MINERAL SORBENTS BASED ON BENTONITE AND ORGANIC POLYMER BEARING SALICYLALDEHYDE DERIVATIVE	
<i>L. Vretik, V. Evstyfeeva, O. Kychkyruk, D. Sternik, I. Savchenko, E. Yanovska</i>	242
CROSS-LINKED MICROHYDROGEL PARTICLES: STRUCTURAL FEATURES, COLLOIDAL STABILITY, AND APPLICATION PROSPECTS	
<i>Oleksandr Zaichenko, Nataliya Mitina, Nataliya Finiuk, Khrystyna Harhay, Mariya Kozak, Oleh Izhyk, Iryna Petruh, Vasil M. Garamus, Roman Nebesnyi, Rostyslav Stoika, Sebnem Ercelen Ceylan</i>	246
ДОСЛІДЖЕННЯ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНОГО ОЛІГОМЕРУ НАПОВНЕНОГО ДІОКСИДОМ ТИТАНУ	
<i>Михайло Братичак, Юрій Боліновський</i>	248
НОСІЙ ІОНІВ КАЛЬЦІЮ ЯК РЕГУЛЯТОР АБСОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА ДЖЕРЕЛО ПОХИБКИ В ОЦІНЦІ РОЗМІРУ КОМІРОК АЛЬГІНАТНИХ ГІДРОГЕЛІВ	
<i>Соломія Капаціла, Олена Борденюк, Наталія Носова, Володимир Самарик</i>	250
ОСОБЛИВОСТІ ПРУЖНО-ДЕФОРМАЦІЙНОЇ ПОВЕДІНКИ ГІДРОФОБІЗОВАНИХ ПОЛІМЕРНИХ ПОКРИТТІВ В УМОВАХ ВІБРАЦІЙНИХ НАВАНТАЖЕНЬ	
<i>Діана Катрук, Андрій Масюк, Дмитро Кечур</i>	253
КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ВИВІЛЬНЕННЯ ЛІКАРСЬКИХ РЕЧОВИН ІЗ ЖЕЛАТИН-АЛЬГІНАТНИХ ГІДРОГЕЛІВ	
<i>Ольга Майкович, Соломія Капаціла, Оленка Борденюк, Наталія Носова, Сергій Варваренко</i>	255
РОЗРОБЛЕННЯ ДВОШАРОВИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ ІЗ КЕРОВАНИМИ ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНИМИ, АНТИКОРОЗІЙНИМИ ТА ПОВЕРХНЕВИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ	
<i>Андрій Масюк, Діана Катрук, Дмитро Кечур, Девід Кисіль</i>	257
АДСОРБЦІЯ ОЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТИ НА ІОНООБМІННИХ СМОЛАХ	
<i>Олександр Черніченко, Юрій Мельник</i>	259
ТЕМПЕРАТУРНА СЕЛЕКТИВНІСТЬ ПРОЛІЗУ ВІДПРАЦЬОВАНИХ АВТОМОБІЛЬНИХ ШИН	
<i>Андрій Гелеш, Назар Лисий, Василь Попович, Іван Сухомлин</i>	261
ЗМІСТ CONTENTS	264

ЕЛЕКТРОННЕ НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ХІІІ МІЖНАРОДНА НАУКОВО-ТЕХНІЧНА КОНФЕРЕНЦІЯ

**«Поступ
в нафтогазопереробній
та нафтохімічній промисловості»**

МАТЕРІАЛИ КОНФЕРЕНЦІЇ

Львів, 18–22 травня 2026 р.

XIII INTERNATIONAL SCIENTIFIC-TECHNICAL CONFERENCE

**«Advance
in Petroleum and Gas Industry
and Petrochemistry»**

PROCEEDINGS

Lviv, May 18–22, 2026

APGIP-13

Режим доступу:

Відповідальний за випуск – Юрій Демчук
Комп'ютерне верстання – Олена Астахова
Художник-дизайнер – Уляна Келеман

Видавець і виготівник: Видавництво Львівської політехніки
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4459 від 27.12.2012 р.

вул. Ф. Колесси, 4, Львів, 79013
тел. +380 32 2584103, факс +380 32 2584101
vlp.com.ua, ел. пошта: vmrvgp.dept@lpnu.ua