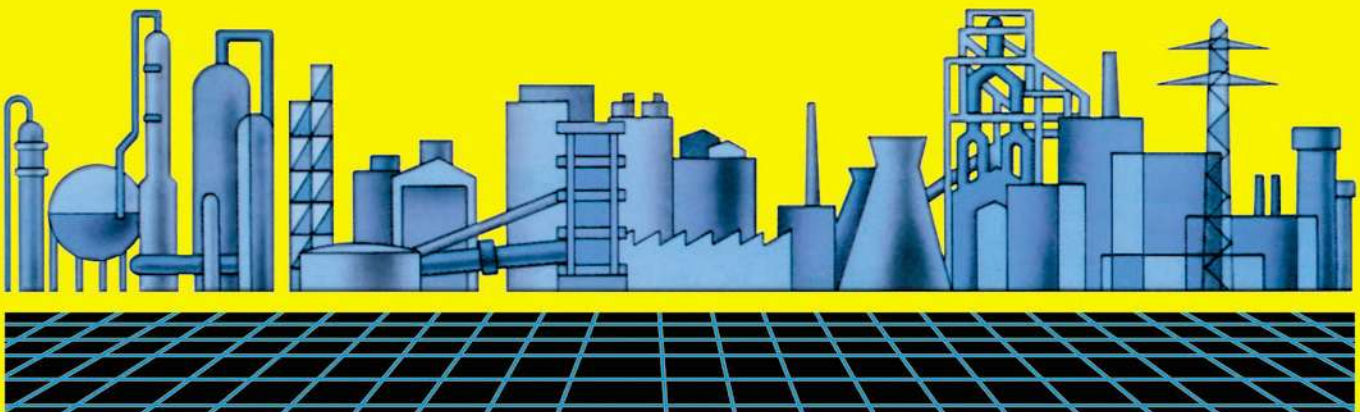


ІНТЕГРОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ЕНЕРГОЗБЕРЕЖЕННЯ

ЩОКВАРТАЛЬНИЙ НАУКОВО-ПРАКТИЧНИЙ ЖУРНАЛ



ІТЕ ІНТЕГРОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ЕНЕРГОЗБЕРЕЖЕННЯ

Щоквартальний науково-практичний журнал

1'2026

Видання засновано Харківським державним політехнічним університетом у 1998 році (від листопада 2000 р. – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»)

Держвидання
Свідоцтво Міністерства інформації України
КВ № 3427 від 18.08.1998 р.
Свідоцтво перереєстровано у Міністерстві юстиції України
КВ № 24313-ПР від 06.02.2020 р.
Ідентифікатор медіа R30-02564, згідно з рішенням Національної ради України з питань телебачення і радіомовлення від 11.01.2024 №33

Журнал включений
до переліку наукових фахових видань України
(Наказ Міністерства освіти та науки України №886 від 02.07.2020)
Категорія журналу «Б»

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

Головний редактор
Л. Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, член-кор. НАН України
Технічний редактор
К. О. ГОРБУНОВ, канд. техн. наук, доц., зав. каф. ІТПА НТУ "ХПІ"

ЧЛЕНИ РЕДКОЛЕГІЇ:

О. П. Арсеньєва, д-р техн. наук, професор, професор каф. АКІТ ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
В. Є. Вель, д-р техн. наук, професор, професор каф. ІТПА НТУ "ХПІ"
П. О. Некрасов, д-р техн. наук, професор, проф. каф. ТЖПБ НТУ "ХПІ"
П. О. Качанов, д-р техн. наук, професор, зав. каф. АУТС НТУ "ХПІ"
М. П. Кунденко, д-р техн. наук, професор, зав. каф. Теплотехніки та енергоефективних технологій НТУ "ХПІ"
В. В. Стариков, д-р техн. наук, доцент, зав. каф. Технічної кріофізики НТУ "ХПІ"
Г. Л. Хавін, д-р техн. наук, професор, професор НТУ "ХПІ"
А. М. Ганжа, д-р техн. наук, професор, професор каф. ТЕТ НТУ "ХПІ"
О. Б. Аніпко, д-р техн. наук, професор каф. інженерно-авіаційного забезпечення, Харківський національний університет Повітряних сил ім. І.Кожедуба
В. А. Маляренко, д-р техн. наук, професор, професор каф. СЕЕМ ХНУМГ
В. В. Лебедєв, д-р техн. наук, доцент, доцент каф. ТПМ і БАП НТУ "ХПІ"
П. О. Капустенко, канд. техн. наук, професор, акад. Академії будівництва України
Ференс Фридлер, PhD, professor, Pázmány Péter Katolikus egyetem, Budapest, Magyarország
Шарифа Рафидан Ван Алві, PhD, professor, Малайзійський університет технологій
Девид Дж. Куккулька, PhD, професор, Державний університет Нью-Йоркського коледжу у Буффало, США
Євген Кеніг, д-р техн. наук, професор, Падерборнський університет, Німеччина
Мартін Пікон-Нуньєс, PhD, professor, Університет Гуанахуато, Мексика
Петар Варбанов, старший науковий співробітник NETME Center - SPIL, Технологічний університет Брно, Чеська республіка
Майкл Уолмслі, BE, PhD ChemEng, Університет Вайкато, Окленд, Нова Зеландія
П. Стехлік, PhD, проф., Директор Технологічного університету Брно (Чеська республіка)
Панос Сеферліс, PhD, проф., університет Арістотеля в Салоніках, Греція

Журнал включений до зовнішніх інформаційних систем, у тому числі до бібліографічної бази даних OCLC WorldCat (США), індексується пошуковими системами Google Scholar і Crossref; зареєстрований у світовому каталозі періодичних видань бази даних Ulrich's Periodicals Directory (New Jersey, USA).

Офіційний сайт видання: <http://ite.khpi.edu.ua>

EDITORIAL BOARD

The editor-in-chief

L. L. Tovazhnyanskyi, Corresponding Member of the NAS of Ukraine, Doctor of Technical Sciences, Professor, NTU "KhPI"

Technical editor

K. O. Gorbunov, PhD, Assistant Professor, professor NTU "KhPI"

THE MEMBERS OF THE EDITORIAL BOARD:

O. P. Arsenyeva, Doctor of Technical Sciences, Prof., O. M. Beketov National University of Urban Economy in Kharkiv
V. E. Ved, Doctor of Technical Sciences, Prof., NTU "KhPI"
P. O. Nekrasov, Doctor of Technical Sciences, Prof., NTU "KhPI"
P. O. Kachanov, Doctor of Technical Sciences, Prof., NTU "KhPI"
M. P. Kundenko, Doctor of Technical sciences, Prof., Head of Heat engineering and energy efficient technologies department NTU "KhPI"
V. V. Starikov, Doctor of Technical sciences, Assistant Professor, Head of Technical Cryophysics Department NTU "KhPI"
G. L. Khavin, Doctor of Technical Sciences, Prof., NTU "KhPI"
A. M. Hanzha, Doctor of Technical Sciences, Prof., NTU "KhPI"
O. B. Anipko, Doctor of Technical Sciences, Prof., Kozhedub Kharkiv Air Force University
V. A. Malyarenko, Doctor of Technical Sciences, Prof., Kharkov National University of Municipal Economy named after O. M. Beketova
V. V. Lebediev, Doctor of Technical Sciences, Assistant Professor, NTU "KhPI"
P. O. Kapustenko, PhD, professor NTU "KhPI"
Ferenc Friedler, PhD, professor, Pázmány Péter Catholic University, Budapest, Hungary
Sharifah Rafidah Wan Alwi, PhD, professor, Universiti Teknologi Malaysia
David J. Kukulka, PhD, professor, State University of New York College at Buffalo, USA
Eugeniy Kenig, prof., dr.-ing., Paderborn University, Germany
Martin Picón Núñez, PhD, professor, university of Guanajuato, Mexico
Petar Sabevarbanov, Senior Researcher, NETME Centre - SPIL, BRNO University of Technology, Czech Republic
Michael Walmsley, BE, PhD ChemEng, University of Waikato, New Zealand
Petr Stehlik, PhD, professor, Director of Institute Brno University of Technology, Czech Republic
Panos Seferlis, PhD, professor, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece

АДРЕСА РЕДКОЛЕГІЇ:

61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2
Тел. 70-76-958

ЗМІСТ

ЕНЕРГЕТИКА ТЕПЛОТЕХНОЛОГІЇ ТА ЕНЕРГОЗБЕРЕЖЕННЯ

<i>Селіхов Ю. А., Льченко М. В., Перемот К. В., Нагорний Е. Р., Пільник І. В., Рись В. Г.</i> Інтеграція теплообміну високотемпературних поверхонь при охолодженні поверхнево-активними речовинами.....	3
<i>Шевченко К. В., Григоров А. Б.</i> Гідрогенезаційна переробка відпрацьованих змащувальних оливо в компоненти автомобільних бензинів.....	19

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ПРОМИСЛОВОГО ОБЛАДНАННЯ

<i>Безкоровайний В. В., Ганжа А. М., Кошельник О. В., Марченко Н. А.</i> Математичне моделювання роботи регенеративних повітрянагрівачів металургійного виробництва на основі CFD методу.....	32
--	----

ІНТЕГРОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

<i>Шкарлат П. А., Гармаш С. М.</i> Дослідження умов культивування <i>Bacillus subtilis</i> як продуцента протеолітичних ферментів.....	42
<i>Гонтарь Т. Б., Котляр О. В., Омельченко С. Б., Варипаєв О. М., Сушко Л. Ф., Звягінцева О. В.</i> Розробка дресінгу з покращеним антиоксидантним потенціалом та збалансованим жирнокислотним складом.....	52
<i>Копилов С. О., Черкашина Г. М., Близнюк О. В., Лебедев В. В., Деріус Д. В.</i> Використання нового наповнювача при виготовленні деревинно-полімерного композиту на основі вторинного термопласту.....	62
<i>Пугановський О. В., Красніков І. Л., Лобойко В. О.</i> Гібридна система керування розпилювальним сушінням екстракту з нейро-нечіткою корекцією завдань.....	72
<i>Лаврова І. О., Грубник М. І., Владимиренко В. В., Грубник В. І.</i> Технологічні аспекти виробництва гірського воску з бурого вугілля Александрійського родовища з метою отримання сировини для хімічної та фармацевтичної промисловості.....	84
<i>Невлюдов І. Ш., Овчаренко В. Є., Токарева О. В.</i> Система моніторингу та контролю напружено-деформованого стану полімерних композитних конструкцій.....	91
<i>Свіщова Я. О., Галєсний І. В., Діхтярь А. М., Бакіров Мюшфік Панах огли, Новікова В. Є., Пономарьова М. С., Аштаєв О. С.</i> Оптимізація окисної стабільності емульсійних жирових систем з високим вмістом Ω-3 ПНЖК для харчових продуктів функціонального призначення.....	102
<i>Борисенко О. М., Горбунов К. О., Шабанова Г. М., Логвінков С. М.</i> Сучасні діелектричні керамічні матеріали на основі титанатів барію.....	112

СИСТЕМИ УПРАВЛІННЯ ТА ОБРОБКИ ІНФОРМАЦІЇ

<i>Гетьман П. В., Півень О. М.</i> Ефективність застосування надкритичної CO ₂ -екстракції прянощів для використання у харчовій промисловості.....	124
---	-----

Затверджено Вченою радою НТУ «ХПІ» (протокол № 3 від 26.02.2026 р.)

Інтегровані технології та енергозбереження : щоквартальний науково-практичний журнал / Нац. техн. ун-т «Харків. політехн. ін-т». – Харків : НТУ «ХПІ», 2026. – № 1. – 140 с.

Журнал наукових та науково-практичних статей з питань енергозбереження та сучасних технологій різноманітних галузей промисловості.

© Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 2026

Ю. А. Селіхов, канд. техн. наук, професор, М. В. Ільченко, канд. техн. наук, доцент,
К. В. Перемот, студентка, Е. Р. Нагорний, аспірант, І. В. Пільник, аспірант,
В. Г. Рись, аспірант

ІНТЕГРАЦІЯ ТЕПЛООБМІНУ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ПОВЕРХОНЬ ПРИ ОХОЛОДЖЕНІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИМИ РЕЧОВИНАМИ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків

Ключові слова: термозміцнений прокат, охолодження водою, екологоенергетична ефективність, плівкове охолодження газові турбіни, диспергована вода, диспергований розчинник, поверхнево-активні речовини (ПАР), поверхневі явища, контактуючі фази, поверхнева енергія, адсорбція, десорбція, гетерогенна система, вільна поверхнева енергія.

Постановка задачі

У металургії при виробництві термозміцненого прокату широкого поширення набули системи, в яких необхідний тепловий стан виробів забезпечується за рахунок охолодження високотемпературних поверхонь розпиленою водою. Світовий досвід по застосуванню засобів підвищення екологоенергетичної ефективності в газотурбобудуванні на прикладі плівкового охолодження лопаток високотемпературних газових турбін та теплоенергетиці на прикладі охолодження високотемпературних поверхонь стінок ванни скловарної печі також ґрунтується на охолодженні поверхонь розпиленою водою.

Очевидно, що в цих випадках забезпечення заданих механічних характеристик прокату, зниження енерговитрат та витрати охолоджувача, вибір режимно-геометричних характеристик системи термозміцнення визначається достовірністю відомостей про щільність теплового потоку в процесі нестационарного теплообміну диспергової води з поверхнею охолодження [1].

Основним охолоджувачем вище названих процесів є вода. В науковій літературі багато публікацій про охолодження високотемпературної поверхні дисперговою водою. Але ніяких наукових досліджень охолодження високотемпературної поверхні диспергованим розчинником, в склад якого входить вода з різною концентрацією поверхнево-активних речовин (ПАР) в науковій літературі ми не знайшли.

Тому, актуальність подальших досліджень теплообміну високотемпературної поверхні диспергованим розчинником, в склад якого входить вода з різною концентрацією (ПАР) стосовно теплових процесів в енергетичному обладнанні та металургійному виробництві визначила зміст цієї статті [2].

Краплі води на високотемпературній поверхні мають круглу форму тому, що у воді самий великий поверхневий натяг на межі вода – поверхня. Всі поверхневі явища пов'язані з особливостями поверхні поділу фаз і виникають на межі розподілу між двома або більшою кількістю двох контактуючих фаз [3]. Вони обумовлені поверхневою енергією і властивостями дисперсних систем. Ці явища відповідальні за протікання безлічі природних та технологічних процесів – змочування, адсорбції, десорбції, жив-

лення рослин, нанесення покриттів, просочування, уловлювання цінних або шкідливих компонентів [4].

Будь-яка гетерогенна система на межі розподілу фаз має певний запас вільної поверхневої енергії. Властивості молекул на поверхні розподілу рідина-газ (повітря) відрізняються від властивостей молекул в об'ємі рідкої фази [5].

Молекули всередині рідини рівномірно притягуються з усіх боків такими самими за природою молекулами, і силове поле міжмолекулярної взаємодії скомпенсоване (рівнодійна сил дорівнює нулю).

Якщо молекула рідини знаходиться на поверхні поділу фаз, сили міжмолекулярної взаємодії не врівноважуються, оскільки інтенсивність взаємодії між молекулами рідини значно вища, ніж між молекулами рідини та газу; рівнодійна сил F не дорівнює нулю і направлена всередину рідкої фази. Це зумовлює втягування поверхневих молекул углиб рідини. Таким чином, молекули, розташовані на поверхні, мають певний надлишок енергії, який називають вільною поверхневою енергією G_s . Відношення надлишку вільної поверхневої енергії Гіббса до площі поверхні поділу фаз називають поверхневим натягом [6]:

$$\sigma = \frac{G_s}{S}, \quad (1)$$

де G_s – вільна поверхнева енергія; S – площа поверхні поділу фаз; σ – поверхневий натяг. Його можна визначити як роботу при оборотному ізотермічному процесі, яку потрібно виконати для збільшення поверхні поділу фаз на 1 м^2 . Виражають в одиницях сили на одиницю довжини (Н/м) або величиною енергії на одиницю площі (Дж/м²) [7].

Величину поверхневого натягу визначають експериментально кількома методами: капілярного підняття, максимального тиску бульбашок повітря (метод Ребіндера), сталагмометричним, відриву кільця, втягування пластинки (метод Вільгельмі) та ін.

Поверхневий натяг – характерна фізична константа будь-якої чистої рідини за сталої температури. Він тим більший, чим більші полярність молекул рідини і здатність їх утворювати водневі зв'язки. Порівняно з іншими рідинами, поверхневий натяг води є найбільшим.

Мета статті. Визначити теоретично та експериментально ознаки як поверхневий натяг диспергованого розчинника, в склад якого входить вода з різною концентрацією (ПАР) впливає на теплообмін при охолодженні високотемпературної поверхні стосовно теплових процесів в енергетичному обладнанні та металургійному виробництві.

Останнім часом широко впроваджується система випарного охолодження металургійних печей (доменних, мартенівських, електроплавильних, нагрівальних і вагранок). При випарному охолодженні тепло від нагрітих елементів печі відводиться водою, нагрівається до утворення пароводяної емульсії. При цьому використовується прихована теплота пароутворення, тобто тепло, що вбирається охолоджуючою водою, витрачається на її випаровування [8]. У холодильники печі подається вода, звільнена від солей жорсткості і позбавлена корозійних властивостей. Одержуваний пар використовується на технологічні потреби заводу.

При випарному охолодженні 1 кг води, випаровуючись, відбирає у охолоджуваної деталі 539 ккал. Крім того, вода, що надходить до системи, нагріваючись до кипіння, відбирає ще 70 ккал. Щоб відібрати таку ж кількість тепла при водяному охоло-

дженні при підвищенні температури води на 10 °С було б потрібно (539 +70) / 10 ~ 60 кг води, тобто в 60 разів більше, ніж при випарному охолодженні.

Випарне охолодження має такі переваги: 1) вода необхідна на охолодження деталей лише нижньої будови металургійних печей, т. е. потрібно приблизно 30 % її загальної витрати при водяному охолодженні, 2) забезпечується надійність роботи печі і скорочуються її простої для ремонту охолоджуваних деталей; 3) використовується тепло охолоджуючого середовища у вигляді пару, 4) зменшуються в три рази обсяг споруд і потужність системи водопостачання.

Охолодження вузлів устаткування широко застосовується в самих різних областях техніки. За своїм призначенням його можна поділити на два види: охолодження з метою зниження температури в робочому об'ємі обладнання та охолодження з метою забезпечення стійкості конструкції власне охолоджуваного вузла. У ряді випадків ці дві мети фактично збігаються. Так, в компресорі з водяним охолодженням останнє, з одного боку, знижує показник політропи стиснення, роблячи процес стиснення більш економічним, а, – з іншого, запобігає небезпечному перегріву конструктивного обрамлення робочого простору машини. Навпаки, при охолодженні, наприклад, псевдорідного шару в печах випалу в киплячому шарі з зануреними в нього холодильниками - теплообмінниками метою є лише зниження температури робочого об'єму (самого шару); якщо ця мета не ставиться, холодильники просто не потрібні.

В даний час переважна більшість металургійного обладнання – металургійних печей – тією чи іншою мірою відноситься до агрегатів, що охолоджуються. У деяких з них – шахтних, Ванюкова, ф'юмінгових та деяких інших – охолоджувані вузли є основою конструкції печі. В інших печах ці вузли становлять невелику частину конструкції, однак при цьому можуть відігравати досить значну роль в роботі агрегату, у багато разів збільшуючи його міжремонтну кампанію або роблячи можливим здійснення в печі таких технологічних функцій, які в відсутність охолодження вузла були б практично неможливі.

У вітчизняній металургії виробництва металів використання охолодження в печах особливо поширене в порівнянні із зарубіжною практикою. Це пояснюється тим, що до останнього часу одним з генеральних напрямків розвитку нашого металургійного виробництва було форсування печей, прагнення підвищити їх питому продуктивність. Це давало можливість знизити капітальні витрати при будівництві та реконструкції металургійних об'єктів або підвищити потужність діючих перероблених печей без значних капіталовкладень. Оскільки збільшення питомої продуктивності веде до підвищеного зносу конструкції печі, насамперед її вогнетривкої футеровки, форсований режим роботи стає можливим тільки при захисті конструкції шляхом використання охолодження.

Внаслідок цього вітчизняна металургія має безсумнівний пріоритет в плані використання в різних печах охолоджуваних вузлів різних конструкцій, а також щодо застосування в них різних систем охолодження.

На закордонних підприємствах питома потужність пічних агрегатів при інших рівних умовах зазвичай істотно (іноді в 2–3 рази) менша, ніж на вітчизняних. Відповідно, відпадає потреба і в охолодженні багатьох вузлів і корпусу печей в цілому. Тим не менше, і в даному випадку повністю відмовитися від охолодження найчастіше не представляється можливим. Однак використовується охолодження при цьому зазвичай тільки для обмежених за площею вузлів, які працюють у важких умовах навіть при невеликій питомій продуктивності печі.

Робота охолоджуваного вузла або елемента в печі характеризується рядом показників, які визначаються трьома групами величин. Перша група – це характеристика впливу на охолоджуваний елемент з боку робочого простору печі. До цієї групи відносяться температура робочого простору, теплофізичні та фізико-хімічні властивості пічного середовища, яке контактує з елементом, показники гідро-аеродинамічного впливу середовища на елемент і ряд інших. Друга група – це характеристика стінки охолоджуваного елемента, що розділяє пічний простір і середовище, що охолоджує елемент. До цієї групи відносяться конструкція стінки елемента і теплофізичні та фізико-хімічні властивості матеріалу стінки. Нарешті, третя група, – це характеристики середовища, що охолоджує елемент. До них відносяться температура середовища, його теплофізичні та фізико-хімічні властивості, показники гідро-аеродинамічного впливу охолоджуючого середовища на стінку елемента і деякі інші.

Спосіб (система) охолодження безпосередньо визначає інтенсивність процесу відведення тепла до охолоджувача, хоча в тій чи іншій мірі впливає і на характеристики стінки, а через останні – на інтенсивність впливу пічного середовища на елемент. Все ж, оскільки система охолодження найбільшою мірою визначає інтенсивність охолодження, саме з точки зору останньої зазвичай в першу чергу характеризують різні системи. В даний час для охолодження вузлів металургійних печей переважно використовують три системи: повітряну, холодною водою під позитивним надлишковим тиском (її називають просто водним охолодженням) та випарна. Повітряне охолодження з огляду на, перш за все, особливі теплофізичні властивості охолоджувача повітря характеризується досить низькою інтенсивністю охолодження, в силу чого може застосовуватися і застосовується тільки для обмеженого кола умов, в яких працюють охолоджувані вузли. Інтенсивність охолодження холодною водою, щонайменше, на два порядки вище, ніж при повітряному охолодженні; ще більше, як правило, інтенсивність при випарній системі охолодження. Ці дві системи охолодження і застосовуються для пічних вузлів, що працюють у важких умовах [9].

Згідно з другим законом термодинаміки, поверхнева енергія рідини прагне досягти мінімуму. У чистих рідинах такий стан забезпечується зменшенням площі поверхні S . Цим пояснюють кулясту форму крапель води, оскільки поверхня кулі мінімальна. Проте форма крапель у різних рідинах різна. У ртуті при температурі 20 °С, поверхневий натяг дуже великий (485,1 мН/м), краплі мають форму ідеальної кулі. У воді при температурі 20 °С притягання молекул слабше, поверхневий натяг менший (72,75 мН/м) і краплі мають овальну (витагнуту) форму. А спирт, бензин, у яких поверхневий натяг ще менший, розтікаються по поверхні у вигляді плівки [10].

Із формули (1) випливає, що поверхнева енергія системи залежить від поверхневого натягу та площі поверхні поділу фаз. Було зазначено, що запас вільної поверхневої енергії чистої рідини можна змінити, змінюючи її поверхню. Для розчинів цього можна досягти лише зміною поверхневого натягу. Отже, надлишок вільної поверхневої енергії на межі поділу фаз у розчинах компенсується самочинним зменшенням поверхневого натягу, яке відбувається під час адсорбції – самочинному процесі зміни концентрації компонентів у поверхневому шарі C_s порівняно з їх концентрацією в об'ємі фази C_v . Загалом залежно від природи розчиненої речовини поверхневий натяг розчину може зменшуватись, збільшуватись або не змінюватись, порівняно з поверхневим натягом розчинника.

Тому саме стосовно води усі речовини поділяють на поверхнево-активні, поверхнево-неактивні (поверхнево-інактивні) та поверхнево-індиферентні. Такий поділ умо-

вний, оскільки значна кількість речовин, які є поверхнево-активними у водних розчинах, – поверхнево-неактивні в інших розчинниках [11].

Поверхнево-активні речовини (ПАР) – це сполуки, що адсорбуються на поверхні поділу фаз ($C_s > C_v$) і зменшують поверхневий натяг води ($\sigma_{\text{р-ну}} < \sigma_{\text{води}}$).

ПАР поділяють на аніонактивні, катіонактивні, неіоногенні та амфолітні (амфотерні).

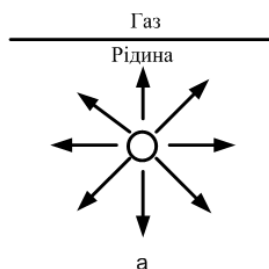


Рисунок 1 – Міжмолекулярні сили, що діють на молекули в об'ємі рідини

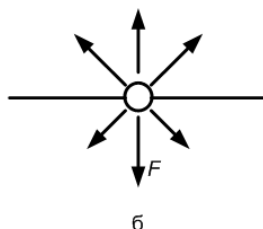


Рисунок 2 – Міжмолекулярні сили, що діють на молекули у поверхневому шарі

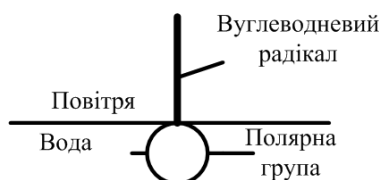


Рисунок 3 – Схема будови і орієнтація молекули ПАР на поверхні води

Така властивість ПАР визначається особливістю їх будови.

У молекулі ПАР розрізняють дві частини: неполярну (вуглеводневий ланцюг) та полярну (функціональна група, наприклад $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$ та ін.). Тому до ПАР належать спирти, жирні кислоти та їх солі (мила), сульфокислоти та інші класи органічних сполук. Вуглеводнева частина молекули гідрофобна (відштовхує воду), а полярна група, яка має значний дипольний момент і інтенсивно взаємодіє з водою, є гідрофільною (тобто притягує воду). Молекули, що мають таку будову, називають дифільними. Найвигіднішим положенням дифільних молекул є їх розміщення на межі поділу фаз, оскільки полярна група втягується водою, а неполярний вуглеводневий радикал виштовхується з неї [12].

У дифільних молекул з короткою гідрофобною частиною (нижчі представники наведених гомологічних рядів) переважають гідрофільні властивості, тому вони легко розчиняються у воді. Зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу посилюються

гідрофобні властивості речовин, знижується їх розчинність у воді і зменшується власний поверхневий натяг.

Поверхнево-неактивними (ПНР) називають речовини, які збільшують поверхневий натяг води ($\sigma_{p-ny} > \sigma_{води}$) і концентруються в об'ємі розчину ($C_S < C_V$). До поверхнево-неактивних речовин належать неорганічні кислоти, основи, солі та деякі дуже полярні органічні сполуки (гліцерол, амінокислоти тощо).

Поверхнево-індиферентними (ПІР) називають речовини, що не змінюють поверхневий натяг розчинника ($\sigma_{p-ny} = \sigma_{води}$) оскільки їх поверхнева й об'ємна концентрації однакові ($C_S = C_V$). Прикладом таких речовин є сахароза та інші вуглеводи, форміатна кислота НСООН (містить полярну групу, але не має вуглеводного радикалу).

Якщо концентрація дифільних молекул ПАР невелика, то всі вони розміщуються на межі поділу так, що вуглеводні радикали знаходяться на поверхні води і орієнтовані щодо неї під кутом, близьким до 10° . Таке розміщення можливе завдяки гнучкості вуглеводного ланцюга [13].

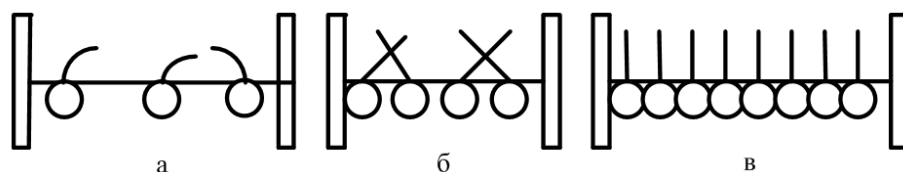


Рисунок 4 – Схема орієнтації молекул ПАР у поверхневому шарі

При збільшенні концентрації молекули ПАР набувають чіткішої орієнтації, за певної їх концентрації розміщуються чітко вертикально, утворюючи насичений мономолекулярний адсорбційний шар. Висновок про те, що в мономолекулярному поверхневому шарі вуглеводні радикали ПАР орієнтовані вертикально, було підтверджено рентгенографічними дослідженнями.

Поверхневу плівку з одного шару молекул ПАР, що утворюється на межі між водним розчином ПАР і повітрям, органічною рідиною або твердою поверхнею, називають **моношаром**.

Графіки залежності $\sigma = f(C)$ називають **ізотермою поверхневого натягу** і можуть мати вигляд, зображений на рис. 5. Для поверхнево-неактивних речовин зі збільшенням концентрації поверхневий натяг зростає (крива 1), для поверхнево-індиферентних – не змінюється (крива 2), а для поверхнево-активних – зменшується (крива 3).

Аналіз ізотерм поверхневого натягу свідчить, що всі криві починаються з однієї точки, яка відповідає поверхневому натягу води. При добавлянні до води перших порцій ПАР останні майже повністю розподіляються у поверхневому шарі і поверхневий натяг різко зменшується. Момент утворення насиченого мономолекулярного шару ПАР відповідає мінімуму поверхневого натягу [14].

Здатність поверхнево-активних речовин знижувати поверхневий натяг кількісно виражають поверхневою активністю. Її визначають як відношення зміни поверхневого натягу до зміни концентрації ПАР і на честь Гіббса позначають буквою G :

$$G = \pm \frac{d\sigma}{dC}$$

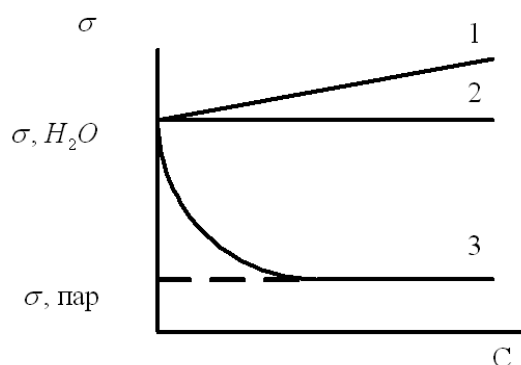


Рисунок 5 – Залежність поверхневого натягу від концентрації речовин у водних розчинах: 1 – поверхнево-неактивних; 2 – поверхнево-індіферентних; 3 – поверхнево-активних

У Міжнародній системі одиниць (СІ) поверхневу активність вимірюють у Дж·м/моль або Н·м²/моль. Вона показує зменшення поверхневого натягу розчину при зміні концентрації ПАР на одиницю і характеризує адсорбційну здатність речовини.

Якщо поверхневий натяг зі збільшенням концентрації розчиненої речовини зменшується, то:

$$\frac{d\sigma}{dC} < 0,$$

що спостерігається для ПАР. Для ПНР поверхнева активність є додатною величиною:

$$\frac{d\sigma}{dC} > 0,$$

оскільки зі зростанням концентрації таких речовин поверхневий натяг також збільшується.

Активність дифільних молекул залежить від довжини вуглеводневого радикалу. Біолог П. Дюкло та фізіолог **Ж. Траубе** (1831) сформулювали таке правило: у певному гомологічному ряду (жирних кислот, спиртів та інших дифільних сполук) у водних розчинах однакової концентрації зі збільшенням довжини вуглеводневого радикалу на одну групу —CH₂— поверхнева активність збільшується у 3–3,5раза, тобто:

$$\frac{G_{n+1}}{G_n} = \beta \approx 3 - 3,5,$$

де G – поверхнева активність; n – число груп —CH₂—; β – коефіцієнт Траубе.

Правило Дюкло-Траубе найточніше виконується за низьких концентрацій розчинених речовин. Із нього випливає важливий висновок: площа, яка припадає на одну молекулу максимально насиченого ПАР адсорбційного шару, залишається сталою в межах гомологічного ряду. Наприклад, для спиртів вона становить 0,25 нм², для кислот – 0,205 нм². Згідно з правилом Дюкло-Траубе змінюється анальгетична та наркотична дія відповідних лікарських препаратів [15].

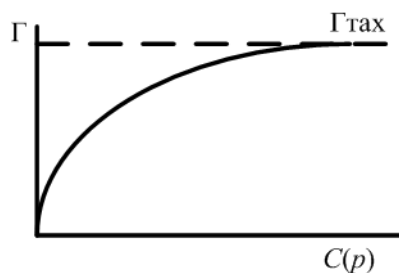


Рисунок 6 – Загальний вигляд ізотерми адсорбції

Мінімальне значення поверхневого натягу на ізотермах відповідає моменту повного насичення поверхневого шару молекулами ПАР, тобто максимальній адсорбції (Γ_{TAX}). Графік залежності величини адсорбції від концентрації $\Gamma = f(C)$ називають **ізотермою адсорбції**.

Наведені графіки показують, що зі збільшенням концентрації ПАР адсорбція зростає, причому за малих концентрацій залежність пропорційна, а за високих – адсорбція досягає свого граничного значення Γ_{TAX} і потім не змінюється. Величина Γ_{TAX} є сталою для всіх членів гомологічного ряду, оскільки визначається тільки природою функціональних груп.

На сьогодні ще не розроблено надійних методів визначення надлишку розчиненої речовини у поверхневому шарі, проте можна експериментально точно виміряти поверхневий натяг розчинів ПАР різних концентрацій, а потім обчислити величину адсорбції за **рівнянням Гіббса** (1878):

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \quad (2)$$

де Γ – величина адсорбції розчиненої речовини, моль/м, C – загальна концентрація розчину, моль/м³; R – газова стала; T – абсолютна температура, К; $\pm \frac{d\sigma}{dc}$ – поверхнева активність G , Н·м²/моль.

Рівняння Гіббса є математичним обґрунтуванням загального правила: речовина, що зменшує поверхневий натяг, концентрується у поверхневому шарі.

Аналіз рівняння Гіббса (1) підтверджує, що оскільки для ПАР $\frac{d\sigma}{dc} < 0$ то адсорбція є додатною величиною ($\Gamma > 0$); для ПНР $\frac{d\sigma}{dc} > 0$ і адсорбція є від'ємною ($\Gamma < 0$), тобто поверхнево-неактивні речовини не адсорбуються на межі поділу, а розподіляються в усьому об'ємі розчину.

Поверхневий натяг залежить від температури і для багатьох рідин лінійно зменшується з її підвищенням. Це пояснюють тим, що через прискорений рух молекул послаблюються сили тяжіння молекул і за певної критичної температури (температура кипіння) поверхневий натяг дорівнюватиме нулю – зникне межа поділу, система стане гомогенною, рідина перейде у газуватий стан.

Незважаючи на велику передісторію дослідження кризових режимів кипіння, це питання стосовно термічної взаємодії розпиленої води з високотемпературною поверх-

нею вивчено дуже докладно. За даними дослідників [16–22] в умовах теплообміну при кипінні кількість тепла, що відводиться за рахунок процесу фазового перетворення частини води, виявляється дуже малим порівняно з конвективною складовою теплового потоку. Ця особливість повинна зберігатися при охолодженні високотемпературної поверхні розпиленою водою. Разом з тим, крім турбулізуючого впливу бульбашок парової фази, що утворюються, конвективне тепловідведення від поверхні визначається, мабуть, ступенем прогрівання натікаючої на неї води за час перебування на поверхні. З цього погляду збільшення густини зрошення, за інших рівних умов, має призводити (при початковій температурі поверхні) до зниження середньої температури, до якої прогриваються пристінні шари рідини, тобто. до збільшення температурного напору між поверхнею та охолоджувальною водою. Останнє і визначає інтенсифікацію теплообміну. А збільшення густини зрошення g пов'язано зі збільшенням товщини плівки води, що екранує (на наш погляд) прикордонний парорідкісний шар від турбулізуючого впливу потоку крапель диспергованого охолоджуючого середовища, що в результаті послаблює процес перенесення тепла. Тому для практичних інженерних розрахунків було запропоновано наступні апроксимаційні залежності для визначення густини теплового потоку:

у докритичній області теплообміну ($100\text{ }^\circ\text{C} \leq t_i \leq t_{\text{кр}}$)

$$q = 0,63 \cdot 10^{-6} \cdot g^{0,14} \cdot t_i^{2,83}, \quad (3)$$

у закритичній області ($t_{\text{кр}} \leq t_i \leq 450\text{ }^\circ\text{C}$)

$$q = 7,1 \cdot 10^3 \cdot g^{0,32} \cdot t_i^{-1,58}, \quad (4)$$

в області ($450 \leq t_i \leq 600\text{ }^\circ\text{C}$)

$$q = 0,456 \cdot g^{0,32}, \quad (5)$$

тут q – густина теплового потоку в МВт/м², $t_{\text{кр}}$ – критична температура поверхні, що відповідає максимальному значенню q ; t_i – температура охолоджуваної поверхні.

Тепловіддача при кипінні рідин відрізняється високою інтенсивністю і часто зустрічається у промисловій технології: випарювання, перегонка рідин, випарники тощо. Для виникнення кипіння необхідно, щоб температура рідини була вищою за температуру насичення та наявність центрів пароутворення (мікроскопічні западини).

Розрізняють кипіння на поверхні нагріву та кипіння в обсязі рідини. Кипіння на поверхні обумовлено підведенням теплоти до рідини від поверхні, що стикається з нею. Кипіння в обсязі рідини обумовлено наявністю внутрішніх джерел теплоти або значного перегріву рідини, що виникає, наприклад, при раптовому зниженні тиску (нижче за рівноважний). Найбільш поширеним видом кипіння є кипіння на поверхні. Розглянемо цей вид кипіння.

Для передачі теплоти від стінки до окропу необхідний перегрів стінки щодо температури насичення $\Delta T = T_{\text{ст}} - T_{\text{кш}}$.

На рис. 7 показано типову залежність коефіцієнта тепловіддачі та питомого теплового навантаження від температурного напору ΔT .

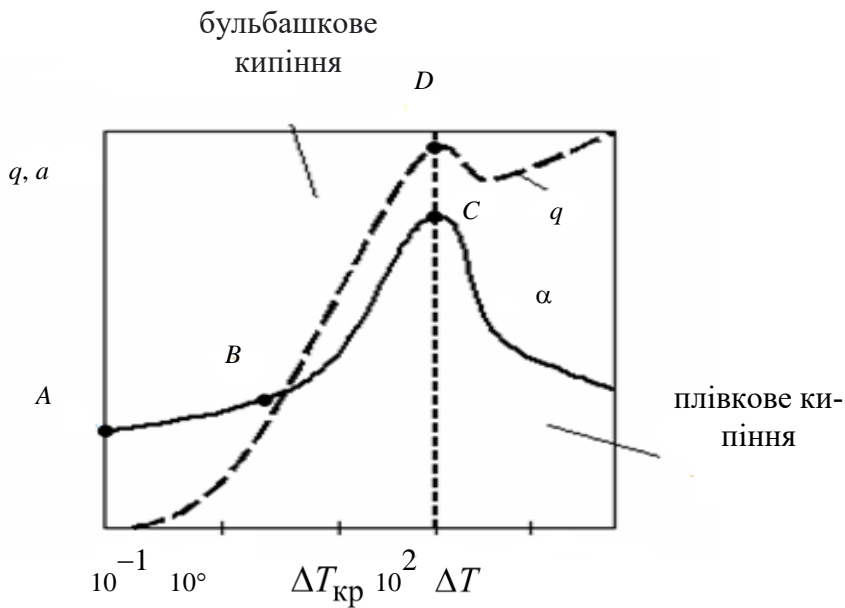


Рисунок 7 – Залежність коефіцієнта тепловіддачі α та питомого теплового навантаження q при кип'ятінні води від температурного напору ΔT

В області АВ перегрів малий, мало активних центрів пароутворення, теплообмін визначається законами вільної конвекції біля стінки $\alpha \sim \Delta T^{1/3}$. В області ВС перегріву більше, більше центрів пароутворення α різко зростає. Відбувається турбулізація прикордонного шару біля стіни. Бульбашки, піднімаючись і збільшуючись в обсязі, захоплюють значні маси рідини. На це місце надходить нова порція рідини, таким чином реалізується циркуляція рідини. Тут $\alpha \sim \Delta T^{1/3}$.

При $\Delta T \geq T_{кр}$ відбувається злиття близько утворюваних бульбашок. Якщо $l < d$ бульбашки, то на поверхні стінки утворюється парова плівка, що створює додатковий термічний опір процесу тепловіддачі. Такий режим кипіння називається плівковим (див. рис. 7).

Для води

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta T = 25 \text{ } ^\circ\text{C}; \\ \alpha_{кр} = 4,5 \cdot 10^4 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}; \\ q_{кр} = 10^6 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2}. \end{array} \right.$$

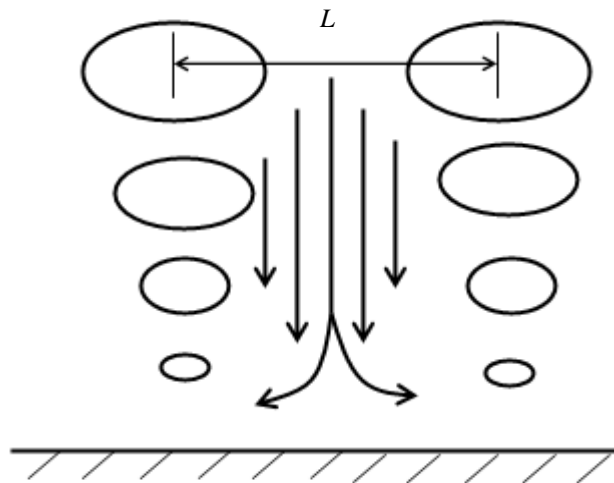


Рисунок 8 – Схема бульбашкового кипіння

Розглянемо рух бульбашки. Досягши певного діаметра d_0 , бульбашка відривається від високотемпературної поверхні.

$$d_0 = 0,02 \cdot \beta \cdot \sqrt{\frac{\sigma}{g \cdot (\rho - \rho_{\text{п}})}} \quad (6)$$

Тут ρ та $\rho_{\text{п}}$ – щільність відповідно води та пари, β – крайовий кут змочування, σ – коефіцієнт поверхневого натягу. У момент відриву бульбашки сила поверхневого натягу води, яка утримує бульбашку, дорівнює Архімедовій підйомній силі. Піднімаючись, бульбашка збільшується в обсязі за рахунок випаровування рідини всередині бульбашки, сплющується і набуває форми гриба. Гриб має складну траєкторію, дробиться на дисперсні каплі.

Таким чином, транспорт теплоти при бульбашковому кипінні складається з перенесення теплоти від стінки до води, а потім теплою води передається внутрішній поверхні бульбашок у вигляді теплоти випаровування. Передача теплоти від стінки безпосередньо бульбашці мізерно мала. Для того, щоб теплота від води передавалася бульбашкам пари, вода повинна мати T трохи вище температури пари. Тому вода трохи перегріта щодо температури насиченої пари над поверхнею киплячої води. Швидкість перенесення теплоти при кипінні залежить від фізичних властивостей води, тиску, ΔT , властивостей матеріалу стінки і т.д.

Врахувати це важко, важко пропонувати єдину залежність. Тому для визначення α у літературі пропонуються різні фізичні моделі. Але загальноприйнятої моделі немає. Формальний вигляд наступний:

$$\alpha = A \cdot q^n, \quad (7)$$

де A – складний комплекс багатьох величин, що впливають на інтенсивність перенесення теплоти під час кипіння, а $0,6 < n < 0,7$. Іноді пропонують критеріальне рівняння наступного виду:

$$\text{Nu} = A \cdot \text{Re}^m \cdot \text{Pr}^n, \quad (8)$$

значення A , m , n зазвичай визначають експериментально.

Висновки

Було частково визначено теоретично та експериментально ознаки впливу поверхневого натягу диспергованого розчинника, в склад якого входить вода з різною концентрацією поверхнево-активних речовин (ПАР) на процес охолодження високотемпературної поверхні. Далі треба буде провести експериментальні та розрахункові роботи для визначення густини теплового потоку у процесі нестационарного теплообміну диспергованого розчинника з високотемпературною поверхнею виробу.

Застосування диспергованого розчинника, в склад якого входить вода з різною концентрацією поверхнево-активних речовин (ПАР) в якості охолоджувача високотемпературної поверхні у теплоенергетичній установці дозволить: знизити енерговитрати і витрати охолоджувача; зменшити собівартість теплової енергії за рахунок зниження матеріаломісткості та витрат на обладнання; виробляти теплову енергію; зменшити теплове навантаження та забруднення навколишнього середовища.

Література

1. Селіхов Ю. А., Рищенко І. М., Горбунов К. О. Інтеграція теплообміну високотемпературної поверхні. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2024. № 3. С. 3–11.
2. Селіхов Ю. А., Горбунов К. О., Пільник І. В. Методика експериментального дослідження локальних умов нестационарного теплообміну. *Інтегровані технології та енергозбереження*. 2024. № 3. С. 12–19.
3. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества. Ленинград. 1981. 304 с.
4. Глосарій термінів з хімії. Укладачі Й. Опейда, О. Швайка. Ін-т фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Донецький національний університет. Донецьк. Вебер. 2008. 738 с.
5. ДСТУ ISO/TR 896:2007. Речовини поверхнево-активні. Наукова класифікація.
6. Айвазов В. В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. Москва. Высшая школа. 1973. 206 с.
7. Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ, применение. Санкт-Петербург. 2005. 240 с.
8. Айрапетян Т. С. Водне господарство промислових підприємств. Навчальний посібник. Харків. ХНАМГ. 2010. 280 с.
9. Бредихін В. М., Маняк М. О., Смирнов В. О., Пожуєв В. І., Червоний І. Ф., Грицай В. П. Металургія кольорових металів. Підручник. Частина 7. Вторинна металургія кольорових металів. Запоріжжя. ЗДІА. 2009. 452 с.
10. Эйсмондт К. А., Шустов А. В. Получение и применение жидкостно-воздушных закалочных сред. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1980. № 11. С. 43–45.
11. Шинода К., Накагава Т., Тамамуши Б. Коллоидные поверхностно-активные вещества. Москва. 1966. 276 с.
12. Поверхностно-активные вещества. Справочник. Под ред. А. А. Абрамзона, Г. М. Гаевого. Ленинград. 1979. 754 с.

13. Киенская К. И., Сардушкин М. В., Яровая О. В., Авраменко Г. В. Свойства и применение поверхностно-активных веществ. Курс лекций. Москва. РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2016. 136 с.
14. Мчедлов-Петросян Н. О., Лебедь А. В., Лебедь В. И. Коллоидные поверхностно-активные вещества. Учебно-методическое пособие. Харків. ХНУ імені В. Н. Каразіна. 2009. 72 с.
15. Белоусов В. П., Морачевский А. Г. Теплоты смешения жидкостей. Москва. *Химия*. 1970. 256 с.
16. Mizikar E. A. Spray cooling investigation for continuous casting of billets and blooms. *Iron and Steel Engineer*. 1970. Vol. 47. No. 6. P. 53–60.
17. Долженков И. Е., Верболоз В. Д. Спрейерное охлаждение фасонных профилей проката при термическом упрочнении. *Металлургия и коксохимия*. 1973. Вып. 36. С. 90–92.
18. Боришанский В. М. Вопросы теплоотдачи двухфазных сред. Москва. ГЭИ. 1961. 392 с.
19. Yuen M. C., Chen L. W. Heat transfer measurements of evaporating liquid droplets. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 1978. Vol. 21. No. 5. P. 537–542.
20. Динер А. Обзор литературы по теплопередаче при струйном охлаждении. *Черные металлы*. 1976. № 4. С. 26–29.
21. Heat transfer in two-phase flows. Karman Institute for Fluid Dynamics. Rhode-Saint-Genèse. 1971. P. 452–463.
22. Jang W. J. Vaporization and combustion of binary liquid drops on heated surface. Tokyo Joint Gas Turbine Congress. 1977. P. 77.

Bibliography (transliterated)

1. Selikhov Yu. A., Ryshchenko I. M., Gorbunov K. O. Intehratsiia teploobminu vysokotemperaturnoi poverkhni. *Intehrovani tekhnologii ta enerhozberezhennia*. 2024. No. 3. P. 3–11.
2. Selikhov Yu. A., Gorbunov K. O., Pilnyk I. V. Metodyka eksperymentalnoho doslidzhennia lokalnykh umov nestatsionarnoho teploobminu. *Intehrovani tekhnologii ta enerhozberezhennia*. 2024. No. 3. P. 12–19.
3. Abramzon A. A. Poverkhnostno-aktyvnye veshchestva. Leningrad. 1981. 304 p.
4. Hlosarii terminiv z khimii. Ukladachi Y. Opeida, O. Shvaika. In-t fizyko-orhanichnoi khimii ta vuhlekhimii im. L. M. Lytvynenka NAN Ukrainy, Donetskyi natsionalnyi universytet. Donetsk. Veber. 2008. 738 p.
5. DSTU ISO/TR 896:2007. Rechovyny poverkhnevo-aktyvni. Naukova klasyfikatsiia.
6. Aivazov V. V. Praktykum po khymii poverkhnostnykh yavleniy u adsorbtsyy. Moskva. Vysshaia shkola. 1973. 206 p.
7. Lange K. R. Poverkhnostno-aktyvnye veshchestva. Syntez, svoistva, analiz, pry-meneniye. Sankt-Peterburg. 2005. 240 p.
8. Airapetian T. S. Vodne hospodarstvo promyslovykh pidpriemstv. Navchalnyi posibnyk. Kharkiv. KhNAMH. 2010. 280 p.
9. Bredykhin V. M., Maniak M. O., Smyrnov V. O., Pozhuiev V. I., Chervonyi I. F., Hrytsai V. P. Metalurhiia kolorovykh metaliv. Pidruchnyk. Chastyna 7. Vtorynna metalurhiia kolorovykh metaliv. Zaporizhzhia. ZDIA. 2009. 452 p.

10. Eismondt K. A., Shustov A. V. Polucheniye y pryimeneniye zhydkostno-vozdushnykh zakalochnykh sred. *Metallovedeniye i termycheskaia obrabotka metallov*. 1980. No. 11. P. 43–45.
11. Shynoda K., Nakahava T., Tamamusy B. Kolloydnye poverhnostno-aktyvnye veshchestva. Moskva. 1966. 276 p.
12. Poverkhnostno-aktyvnye veshchestva. Spravochnyk. Pod red. A. A. Abramzona, H. M. Gaevogo. Leningrad. 1979. 754 p.
13. Kyenskaia K. Y., Sardushkyn M. V., Yarovaia O. V., Avramenko H. V. Svoistva i pryimeneniye poverkhnostno-aktyvnykh veshchestv. Kurs lektsiy. Moskva. RKhTU im. D. I. Mendeleeva. 2016. 136 p.
14. Mchedlov-Petrosian N. O., Lebed A. V., Lebed V. Y. Kolloydnye poverkhnostno-aktyvnye veshchestva. Uchebno-metodycheskoe posobyе. Kharkov. KhNU imeni V. N. Karazyna. 2009. 72 p.
15. Belousov V. P., Morachevskiy A. H. Teploty smesheniya zhydkostei. Moskva. *Khymiya*. 1970. 256 p.
16. Mizikar E. A. Spray cooling investigation for continuous casting of billets and blooms. *Iron and Steel Engineer*. 1970. Vol. 47. No. 6. P. 53–60.
17. Dolzhenkov Y. E., Verboloz V. D. Spreiernoє okhlazhdeniє fasonnykh profylei prokata pry termycheskom uprochnenyy. *Metallurgiya y koksokhymiya*. 1973. Vyp. 36. P. 90–92.
18. Boryshanskyi V. M. Voprosy teplootdachy dvuhfaznykh sred. Moskva. GEI. 1961. 392 p.
19. Yuen M. C., Chen L. W. Heat transfer measurements of evaporating liquid droplets. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 1978. Vol. 21. No. 5. P. 537–542.
20. Dynier A. Obzor lyteratury po teploperedache pry struinom okhlazhdenyy. *Chernye metally*. 1976. No. 4. P. 26–29.
21. Heat transfer in two-phase flows. Karman Institute for Fluid Dynamics. Rhode-Saint-Genèse. 1971. P. 452–463.
22. Jang W. J. Vaporization and combustion of binary liquid drops on heated surface. Tokyo Joint Gas Turbine Congress. 1977. P. 77.

УДК 621.016

Ю. А. Селіхов, канд. техн. наук, професор, М. В. Ільченко, канд. техн. наук, доцент,
К. В. Перемот, студент, Е. Р. Нагорний, аспірант, І. В. Пільник, аспірант,
В. Г. Рись, аспірант

ІНТЕГРАЦІЯ ТЕПЛООБМІНУ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ПОВЕРХОНЬ ПРИ ОХОЛОДЖЕНІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИМИ РЕЧОВИНАМИ

Впровадження нових технологій та штучного інтелекту змусило передові країни подивитися по-новому на такі проблеми. У металургії при виробництві термозміцненого прокату широкого поширення набули системи, в яких необхідний тепловий стан виробів забезпечується за рахунок охолодження високотемпературних поверхонь розпиленою рідиною. У перехідних режимах роботи турбоустановок АЕС у проточній частині турбін має місце нестационарна теплова взаємодія поверхонь корпусних елементів з

диспергованою рідкою фазою вологої насиченої пари. При цьому точність розрахунків термічних напруг та деформацій у зазначених елементах корпусу турбіни, виконаних на стадії проектування, а, отже, забезпечення надійності роботи турбоустановки в умовах її експлуатації істотно визначається повнотою інформації про граничні умови теплообміну.

Вочевидь, що у разі забезпечення заданих механічних характеристик прокату, зниження енерговитрат і витрати охолоджувача, вибір режимно-геометричних характеристик системи зміцнення визначається достовірністю відомостей про густину теплового потоку у процесі нестационарного теплообміну диспергованої рідини з поверхнею виробу.

Основним охолоджувачем вище названих процесів є вода. В науковій літературі багато публікацій про охолодження високотемпературної поверхні диспергованою водою. Але ніяких наукових досліджень охолодження високотемпературної поверхні диспергованим розчинником, в склад якого входить вода з різною концентрацією поверхнево-активних речовин (ПАР) ми не знайшли.

Краплі води на високотемпературній поверхні мають круглу форму тому, що у воді найбільший поверхневий натяг на межі вода – поверхня. Всі поверхневі явища пов'язані з особливостями поверхні поділу фаз і виникають на межі розподілу між двома або велику кількість двох контактуючих фаз. Вони обумовлені поверхневою енергією та властивостями дисперсних систем.

Було частково визначено теоретично та експериментально ознаки впливу поверхневого натягу диспергованого розчинника, в склад якого входить вода з різною концентрацією поверхнево-активних речовин (ПАР) на високотемпературну поверхню.

Далі треба буде провести експериментальні та розрахункові роботи для визначення густини теплового потоку у процесі нестационарного теплообміну диспергованого розчинника с поверхнею виробу.

Ключові слова: термозміцнений прокат, охолодження водою, екологоенергетична ефективність, плівкове охолодження газів турбіни, диспергована вода, диспергований розчинник, поверхнево-активні речовини (ПАР), поверхневі явища, контактуючі фази, поверхнева енергія, адсорбція, десорбція, гетерогенна система, вільна поверхнева енергія.

Yu. A. Selikhov, M. V. Pchenko, K. V. Peremot, E. R. Nagorniy, I. V. Pilnyk, V. G. Rys

INTEGRATION OF HEAT TRANSFER OF HIGH-TEMPERATURE SURFACES WITH COOLING BY SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES

The introduction of new technologies and artificial intelligence has forced advanced countries to take a fresh look at the following problems. In metallurgy, in the production of heat-strengthened rolled products, systems have become widely used in which the required thermal state of products is ensured by cooling high-temperature surfaces with a sprayed liquid. In transient operating modes of nuclear power plants turbine units, non-stationary thermal interaction of the surfaces of the housing elements with the dispersed liquid phase of wet saturated steam occurs in the flow path of the turbines. At the same time, the accuracy of calculations of thermal stresses and deformations in the specified elements of the turbine housing, carried out at the design stage, and, consequently, ensuring the reliability of the turbine unit under its operating conditions, is largely determined by the completeness of information on the boundary conditions of heat exchange. It is obvious that in the case of ensuring the speci-

fied mechanical characteristics of the rolled product, reducing energy costs and coolant consumption, the choice of the regime-geometric characteristics of the hardening system is determined by the reliability of the information on the density of the heat flow in the process of non-stationary heat exchange of the dispersed liquid with the surface of the product.

The primary coolant for the above processes is water. There are numerous publications in the scientific literature on cooling high-temperature surfaces with dispersed water.

However, we did not find any scientific studies on cooling a high-temperature surface with a dispersed solution containing water with varying concentrations of surfactants. Water droplets on a high-temperature surface have a round shape because in water the surface tension is greatest at the water-surface interface. All surface phenomena are associated with the features of the phase separation surface and arise at the boundary of distribution between two or more contacting phases. They are determined by surface energy and properties of dispersed systems.

The influence of surface tension of a dispersed solution containing water with different concentrations of surfactants on a high-temperature surface was partially determined theoretically and experimentally. Next, it is necessary to conduct experimental and computational work to determine the heat flow density in the process of non-stationary heat exchange of the dispersed solution with the surface of the product.

Keywords: heat-strengthened rolled products, cooling, efficiency in gas, turbine engineering, glass furnace bath walls, dispersed concentration (surfactant), surface phenomena, distribution boundary, surface energy, properties of dispersed systems, adsorption, desorption, heterogeneous system, free surface energy.

Отримано редколегією 27.09.2025

Селіхов Юрій Анатолійович (Yurii Selikhov), канд. техн. наук, доцент, професор Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», <https://orcid.org/0000-0002-8679-2752>;

Льченко Марія Володимирівна (Mariia Ilchenko), канд. техн. наук, доцент, доцент Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», <https://orcid.org/0000-0002-1353-2108>;

Перемот Карина Віталіївна (Karyna Peremot), студентка Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»;

Нагорний Ельдар Рамісович (Eldar Nagorniy), аспірант Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», <https://orcid.org/0009-0001-9652-5252>;

Пільник Іван Вадимович (Ivan Pilnyk), аспірант НТУ «ХПІ», <https://orcid.org/0009-0003-0583-0353>;

Рись Віталій Григорович (Vitalii Rys), аспірант Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», <https://orcid.org/0009-0007-7638-0504>.

К. В. Шевченко, PhD, А. Б. Григоров, д-р. техн. наук, професор

ГІДРОГЕНЕЗАЦІЙНА ПЕРЕРОБКА ВІДПРАЦЬОВАНИХ ЗМАЩУВАЛЬНИХ ОЛИВ В КОМПОНЕНТИ АВТОМОБІЛЬНИХ БЕНЗИНІВ

*Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут",
Харків, Україна*

Ключові слова: гідрогенізація, гідрокрекінг, піроліз, вторинна сировина, відпрацьовані оливи, біфункціональний каталізатор, промивання, фільтрування, бензинова фракція, октанове число.

Вступ. Відпрацьовані змащувальні оливи (ВЗО) є складною сумішшю вуглеводнів, присадок, продуктів окиснення вуглеводнів, продуктів неповного згоряння палива – сажі, води, продуктів зносу металевих поверхонь тертя та частинок запиленості повітря. Через високий вміст вуглеводневої основи, ВЗО можуть розглядатися в якості цінної сировини для вторинних термокаталітичних процесів переробки, спрямованих на виробництво легкокиплячих паливних фракцій, включаючи компоненти автомобільного бензину. Одним із найефективніших способів глибокої переробки відпрацьованих змащувальних олив з одночасною стабілізацією рідких продуктів – паливних фракцій, виступають гідрогенізаційні процеси, зокрема гідрокрекінг [1]. Переробка відпрацьованих змащувальних олив завдяки застосуванню гідрокрекінгу у компоненти автомобільного бензину, у довгостроковій перспективі, слід розглядати як перспективний напрямок вторинного використання вуглеводневих ресурсів, який дозволяє зменшити їх шкідливий вплив на довкілля та частково замінити викопне паливо.

Мета та постановка завдання дослідження. Відомо, що завдяки своїм експлуатаційним властивостям змащувальні оливи відносяться до числа найпоширеніших у світі змащувальних матеріалів які досить ефективно застосовуються в промисловості, енергетиці, автомобільному транспорті, приладобудуванні тощо. Що річне світове споживання змащувальних олив можна оцінити в 40–50 млн. тон. Враховуючи їх хімічний склад, який негативно впливає на навколишнє середовище [2, 3], після втрати їх експлуатаційних властивостей під час використання, повстає досить гостре питання про їх утилізацію. На сьогоднішній день основні напрямки утилізації ВЗО можна представити у вигляді схеми, наведеної на рис. 1.

Захоронення відноситься до неприпустимих та економічно невіправданих методів утилізації, що призводять до значного забруднення ґрунту, води, повітря за рахунок важких металів, токсичних продуктів окиснення та деструкції вуглеводнів олив.

Регенерацію можна розглядати як відновлення властивостей базових олив. При цьому, відбувається очищення ВЗО від забруднюючих домішок (фракцій палива, води, механічних домішок) для їх повторного використання [4]. Задля регенерації прийнято використовувати наступні процеси: випаровування (дистиляція); електростатичне очищення, очищення адсорбентами [5, 6]. Регенерація дозволяє отримати в якості продуктів – базові оливи групи I або II [7], а також газойлеві фракції, що, в цілому, сприяє високому ступеню повернення вихідного продукту та зниження потреби у первинних нафтопродуктах.

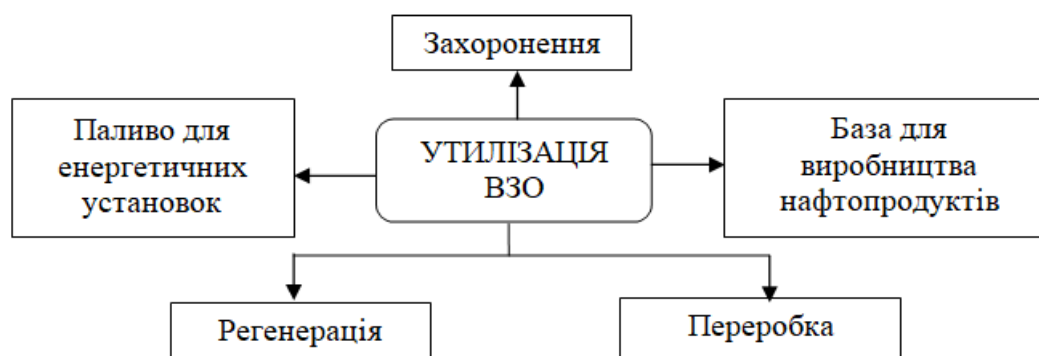


Рисунок 1 – Основні напрямки утилізації ВЗО

Використання ВЗО як палива для енергетичних установок. ВЗО завдяки їх хімічному складу, часто використовують в якості палива у різних енергетичних установках, зокрема, теплогенераторах [8]. При цьому, виділяється значна кількість теплової енергії (біля 40 МДж/кг) [9], яка витрачається на забезпечення різних технологічних процесів. Для цього, ВЗО необхідно очистити від важких металів і галогенів.

База для виробництва нафтопродуктів передбачає застосування ВЗО без регенерації та переробки для виробництва технологічного та котельного палив [10], пластичних мастил [11] тощо.

Переробка ВЗО спрямована на отримання легких паливних фракцій (бензин, дизель, газ). Основними процесами переробки виступають термічний та каталітичний піроліз [12–14]. При реалізації цих процесів, разом з вуглеводневими газами (C₁-C₄), бензиною фракцією (C₅-C₁₂), газово-газойлевою фракцією (C₁₂-C₂₂), отримують і коксовий залишок [15]. При цьому, виникає необхідність в очищенні отриманих бензинових фракцій від забруднень (див. табл.1), які накопичуються у них після піролізу.

Таблиця 1 – Основні забруднення бензинової фракції після піролізу ВЗО

Забруднення	Джерело забруднення	Небезпечність в експлуатації
Сірковмісні сполуки	Присадки до олів	Викликають корозію, забруднення SO ₂
Азотовмісні сполуки	Продукти деградації присадок	Утворення NO _x при згорянні
Кисневмісні сполуки (спирти, кислоти)	Окислення ВЗО	Знижують стабільність палива
Ароматичні сполуки (бензол, толуол, ПАВ)	Термічний розпад молекул ВЗО	Токсичність, канцерогенність
Смолисто-асфальтенові речовини	Процеси окиснення, полімеризації та поліконденсації	Відкладення в паливній системі
Механічні домішки	Залишки каталізаторів, присадок	Пошкодження двигуна, каталізатора
Ненасичені вуглеводні	Термічний розклад молекул ВЗО	Схильні до полімеризації, окислення

Основними методами очищення бензинової фракції можна вважати сорбційне очищення (видалення ПАВ, кольорових домішок за рахунок використання активованого вугілля, глини, цеолітів), гідроочищення (видалення сірки, азоту, кисню; зменшення вмісту ненасичених сполук); дистиляція (відділення летких фракцій та залишків смол, води, важких залишків) [16, 17]. На практиці задля підвищення ефективності очищення, використовують поєднання декількох методів в загальний технологічний ланцюг, що у поєднанні разом з піролізом, суттєво підвищує складність та вартість виробництва.

Таким чином, очищення бензину після термічного або каталітичного піролізу ВЗО є обов'язковим та критично важливим етапом у виробництві товарних палив, оскільки: без очищення бензин характеризується підвищеною токсичністю, нестабільністю, корозійною-активністю; такий бензин може пошкодити двигун; він не відповідає стандартам екологічної безпеки (Євро-4 та Євро-5) та є нестабільним, що впливає на зниження строків його зберігання [18]. Разом з цим, застосовуючи технологію гідрокрекінгу ВЗО можна позбутися витрат, пов'язаних з додатковою очисткою отриманої бензинової фракції, підвищити енергоефективність процесу та отримати стабільний продукт, що відповідає вимогам діючих на території України стандартів. Отже, метою даної роботи є дослідження можливості переробки ВЗО методом гідрокрекінгу в високоякісні компоненти автомобільних бензинів, які, сьогодні, користуються підвищеним попитом через дефіцит власної якісної сировинної бази та зниження потужностей переробки через бойові дії. Реалізувати означену мету дослідження можна за рахунок детального аналізу специфічного хімічного складу ВЗО та пов'язаних з ним особливостей переробки з урахуванням технологічних параметрів діючих виробництв.

Результати та їх обговорення. Правильний вибір сировини являється ключом до ефективного гідрокрекінгу та отримання компонентів автомобільних бензинів високої якості. Отже, при виборі ВЗО як сировини для гідрокрекінгу, слід враховувати наступне: вміст води (<1 %); вміст механічних домішок (< 0,5 %); вміст Zn, Ca, Pb, Al (< 0,01 %); вміст вуглеводневої основи – C₁₅–C₃₅ (> 90 %); теплота згоряння (> 40 МДж /кг); вміст смол і асфальтенів (< 3 %). Типи ВЗО та їх придатність в якості сировини для гідрокрекінгу, спрямованого на отримання компонентів автомобільного бензину, наведено у табл. 2.

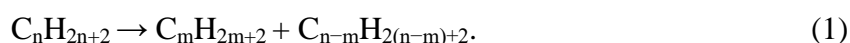
Таблиця 2 – Типи ВЗО та їх придатність для гідрокрекінгу

Тип оливи	Склад	Придатність	Характеристика
Моторні мінеральні оливи (на базі олив групи I–II)	Насичені вуглеводні, присадки	Висока	Легко очистити, високий вихід продукту
Гідравлічні оливи	Насичені вуглеводні, мало присадок	Висока	Менше забруднень, висока якість продукту
Трансмісійні оливи	Високомолекулярні вуглеводні, сірка, хлор	Середня	Можливі труднощі в очищенні, сірка переходить до продукту
Синтетичні оливи (поліальфаолефіни, естери)	Складні синтетичні молекули, присадки	Обмежено	Мало прогнозований вихід та якість продукту

Підсумовуючі дані, наведені в табл. 2 зазначимо, що відпрацьовані моторні мінеральні оливи групи I або II після попередньої очистки (відстоювання, фільтрації, центрифугування) виступають оптимальною сировиною для гідрокрекінгу. Це пов'язано, насамперед, з високим вмістом насичених вуглеводнів (парафіни, нафтени), мінімальним вмістом смолисто-асфальтенових речовин; продукти розкладу легко стабілізуються воднем; молекулярна маса більшості рідких продуктів відповідає молекулярній масі бензинової фракції (100–120 г/моль). Окрім цього, вони забезпечують високий вихід паливних фракцій, стабільну якість продукту та ефективність процесу.

При гідрокрекінгу ВЗО, протікає комплекс хімічних реакцій, які умовно можна поділити на:

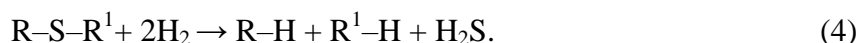
1. Реакції крекінгу (розщеплення вуглеводнів). Великі молекули (переважно парафіни, циклопарафіни та ароматичні вуглеводні) розщеплюються на легші – бензинові або газові фракції за загальним механізмом:



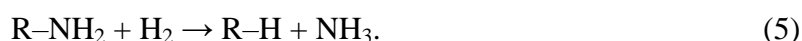
2. Гідрування ненасичених сполук. Подвійні або ароматичні зв'язки насичуються воднем, що призводить до утворення стабільних насичених вуглеводнів:



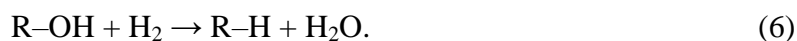
3. Гідродесульфуризація (видалення сірки). Органічні сірковмісні сполуки реагують із воднем з утворенням H_2S :



4. Гідроденітрогенізація (видалення азоту). Азотисті органічні сполуки (аміни, нітрогрупи) реагують із воднем з утворенням NH_3 :



5. Гідродексигенізація (видалення кисню). Кисневмісні сполуки (спирти, кислоти, естери) реагують з воднем, утворюючи H_2O і насичені вуглеводні:



6. Ізомеризація. Лінійні алкани перетворюються на розгалужені ізомери з вищим октановим числом:



7. Побічні реакції. Коксування (утворення вуглецевих залишків) є небажаною реакцією, що дезактивує каталізатор. Реакції полімеризації також небажані, вони потребують гідрування або постійного контролю.

Переробка ВЗО в компоненти автомобільних бензинів шляхом гідрокрекінгу має свої особливості, відмінні від класичного гідрокрекінгу важких нафтових залишків (мазутів, гудронів). Ці особливості пов'язані з наступним:

1) Специфічний хімічний склад сировини (значний вміст домішок – метали, фосфор, сірка, присадки; наявність продуктів окиснення) в наслідок якого, вона є нестабільною у порівнянні з класичною сировиною.

2) Підвищена небезпека отруєння каталізатора – присадки до моторних оливо (наприклад, Zn, Ca, P, Pb) перетворюються на золу або солі, які отруюють каталізатор (Ni, Mo, W). Внаслідок чого, необхідна глибока попередня очистка ВЗО.

3) Високий вихід газів та коксу при порушенні умов проведення гідрокрекінгу. Якщо не підтримується високий тиск водню, процес переходить у «піролізоподібний» режим при якому зростає коксоутворення.

4) Зменшена вихідність цільових фракцій без оптимізації. Через присутність нестабільних компонентів може бути знижений вихід бензинової фракції.

5) Необхідність у використанні каталізаторів з високою гідрувальною активністю та термічною стабільністю (робочі температури до 450 °С), стійкі до отруєнь металами, з високою площею поверхні.

Таким чином, гідрокрекінг ВЗО потребує жорсткого контролю технологічних умов, ефективного попереднього очищення та спеціалізованих каталізаторів, щоб компенсувати велику кількість домішок і високомолекулярних нестабільних сполук. Отже гідрокрекінг ВЗО доцільно проводити при раціональних технологічних режимах, наведених у табл. 3.

Таблиця 3 – Раціональні технологічні режими гідрокрекінгу ВЗО

Параметр	Одиниці вимірювання	Значення параметру
Температура	°С	350–450
Тиск водню	МПа	8–20
Об’ємна швидкість подачі (LHSV)	год ⁻¹	0,2–1,0
Кратність циркуляції водню (H ₂ /олива)	Нм ³ /м ³	500–2000
Час контакту	Год.	1–2 (залежно від температури та LHSV)
Схема процесу	–	Двоступенева схема: I ступінь – підготовка сировини; II ступінь – гідрокрекінг

Запропоновані досить широкі діапазони значень параметрів гідрокрекінгу (див. табл. 3) дозволяють підібрати параметри для кожного типу ВЗО або їх сумішей, а застосування двоступінчатої схеми переробки – критично важлива для досягнення високого виходу бензинової фракції й довговічності каталізатора.

Враховуючи особливості сировини та технологічні режими її переробки, найбільш ефективні комерційні каталітичні системи гідрокрекінгу ВЗО, які забезпечать високий вихід цільового продукту та його якість, представлені у табл. 4.

Для переробки складних важких фракцій, зокрема ВЗО, досить ефективними є біфункціональні каталізатори, які представлені металами (Ni, Mo, W, Pt) – гідрування, десульфурація та основою (цеоліти, γ -Al₂O₃) – кислотні центри забезпечують крекінг [19, 20].

Для гідрокрекінгу ВЗО найкраще підходять каталізатори основи Ni-Mo або Ni-W на γ -Al₂O₃ або цеолітах, які: стійкі до отруєння домішками з оливо, працюють у жорстких умовах температури і тиску, забезпечують високу конверсію та якісний продукт.

Каталізатор Ni-W / γ -Al₂O₃ або цеоліт (нікель-вольфрам) має вищу активність до крекінгу, ніж Ni-Mo, більш стійкий до отруєння фосфором, кальцієм, цинком, можна використовувати в двоступеневих схемах (спочатку Ni-Mo – гідроочищення, потім Ni-W – гідрокрекінг).

Таблиця 4 – Основні комерційних каталізаторів для гідрокрекінгу ВЗО

Назва	Тип	Виробник	Коментар
Criterion DN-190	Ni-Mo/Al ₂ O ₃	Shell Catalyst	Стійкий до Zn, Ca
TK-607 / TK-747	Ni-W / Al ₂ O ₃	Haldor Topsoe	Висока активність до крекінгу
ACT 452	Ni-W/Zeolite	Albemarle	Для глибокого гідрокрекінгу
HRK-103	Pt/USY	Axens	Платиновий, висока селективність, вимагає очищення сировини

Каталізатор Pt / цеоліт (наприклад, USY, ZSM-5) має дуже високу активність, але є дорогою, чутливою до отруєння металами, фосфором, потребує високого ступеня попередньої очистки ВЗО. Таку систему доцільно застосовувати на фінальному етапі для глибокого крекінгу/ізомеризації

Реалізація технології переробки ВЗО в компоненти автомобільного бензину шляхом гідрокрекінгу в умовах нафтопереробного підприємства дозволить отримувати бензинову фракцію (C₅–C₁₂) з хімічним складом, наведеним в табл. 5 та фізико-хімічними показниками, наведеними в табл. 6.

Таблиця 5 – Хімічний склад бензинової фракції

Компонент	Одиниці вимірювання	Вміст компоненту
Парафіни (н-, ізо-)	%	40–50
Циклопарафіни (нафтени)		10–25
Ізопарафіни		10–20
Ароматичні вуглеводні		10–20
Олефіни		< 5
Сірка	ppm	< 10
Азот/кисень		< 1

Таблиця 6 – Фізико-хімічні показники бензинової фракції

Показник	Одиниці вимірювання	Значення показника
Октанове число (MON)	Пунктів	60–70
Питома густина (15 °C)	кг/м ³	720–760
Тиск насичених парів	кПа	40–60
Температура кипіння (початок)	°C	35–40
Теплота згорання	МДж/кг	43–45

Порівняно не високе октанове число бензинової фракції гідрокрекінгу ВЗО пояснюється високим вмістом (40–50 %) нормальних алканів (н-парафінів) які мають низьке октанове число (до 30 пунктів), вмістом ароматичних вуглеводнів в межах 10–20 % та низьким вмістом ізопарафінів (10–20 %) і олефіни (< 5 %).

Таким чином, бензинова фракція гідрокрекінгу представляє собою стабільний, малосірчистий продукт з низьким октановим числом, який вимагає подальшої модифікації або змішування для використання в якості товарного автомобільного бензину.

Загальна технологія виробництва товарних автомобільних бензинів з ВЗО, використовуючи процес гідрокрекінгу, з урахуванням наведеної вище інформації, можна представити у вигляді структурної схеми, наведеної на рис. 2.

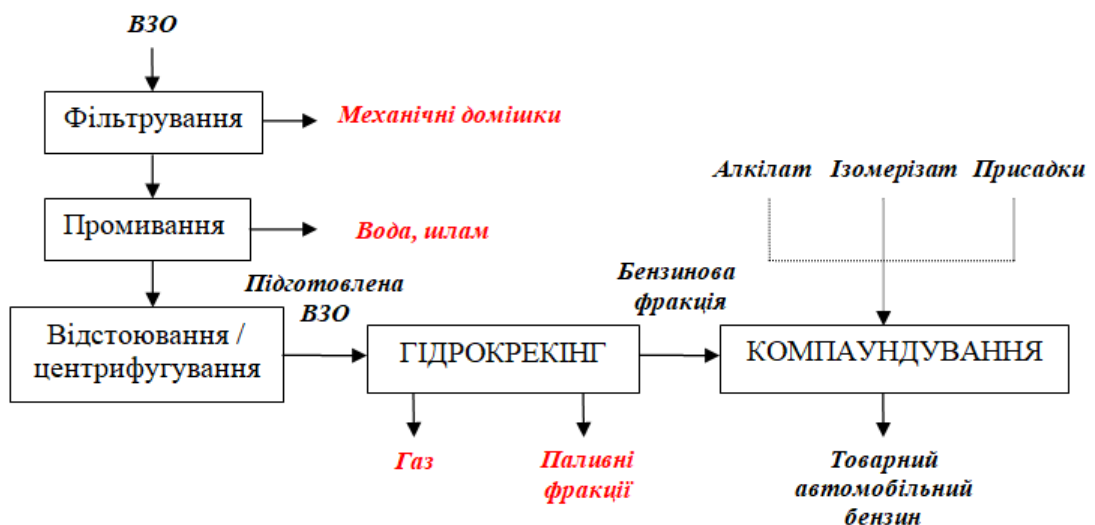


Рисунок 2 – Схема виробництва товарного автомобільного бензину з ВЗО

Схема для отримання товарного автомобільного бензину з ВЗО (див. рис. 2), складається з трьох взаємопов'язаних блоків: підготовки ВЗО; переробки та компаундування.

Блок підготовки ВЗО поєднує в себе такі стадії підготовки як фільтрування, промивання та відстоювання /центрифугування. Фільтрування це первинний етап підготовки ВЗО до подальшої глибокої переробки, спрямований на видалення твердих домішок (> 50 мкм), таких як: металеві частинки зносу поверхонь тертя; сажа; частинки запиленості; продукти корозії та окиснення. Для очищення ВЗО можуть бути застосовані механічна фільтрація (використовують тканини, сітки та картриджі), фільтрація під тиском (використання фільтр-пресів або картриджів під тиском), вакуумна (при пониженому тиску, ефективна для в'язких оливо) та магнітна (вилучення феромагнітних частинок) фільтрація. Вибір способу фільтрації залежить від в'язкості ВЗО, ступеня забруднення та потужності установки. Іноді при фільтрації, задля зменшення в'язкості ВЗО та підвищення ефективності процесу, здійснюють нагрівання ВЗО до 50–70 °С. Промивання ВЗО гарячою водою – це допоміжна операція, яка використовується для видалення водорозчинних домішок, перш ніж ВЗО піде на глибоку очистку або переробку. При цьому з складу ВЗО вимиваються солі (наприклад, NaCl, Ca²⁺, Mg²⁺), кислоти та луки (залишки охолоджуючих рідин, мийних засобів), миючі та диспергуючі присадки (частково водорозчинні), сульфати (переходять у водну фазу). Для промивання ВЗО водою її підігривають до 50–70 °С для зменшення в'язкості та додають нагріту до

70–80 °С воду (бажано демінералізовану), у співвідношенні 1:1 або 1:2. Для утворення емульсії та кращого контакту фаз суміш інтенсивно перемішують протягом 60 хв. Та відокремлюють воду і шлам, шляхом відстоювання або центрифугування (температура 70–80 °С; швидкість обертання ротору центрифуги – 5000–6000 об/хв.). Після цього, за потреби, проводять повторне промивання до досягнення прозорості водної фази або стабільного рН.

Блок переробки ВЗО. Підготовлена ВЗО надходить на установку гідрокрекінгу де власне і відбуваються усі наведені вище перетворення, у результаті яких утворюється продуктова суміш. Далі продуктова суміш поділяється у сепараторі та ректифікаційній колоні на газ (C_1 – C_4), бензинову фракцію (C_5 – C_{12}) та інші паливні фракції ($> C_{13}$).

Блок компаундування призначений для приготування товарного автомобільного бензину, шляхом змішування отриманої бензинової фракції – базового компоненту з високооктановими компонентами (алкілат (MON 92–95), ізомерізат (MON 80–85) та риформат (MON 85–92)) та присадками (октанопідвищуючими, мийними, антиокислювальними тощо).

Також у процесі виробництва отримують побічні продукти (вода, шлам, механічні домішки, газ, паливні фракції, які також знаходять своє застосування. Так, вода після біохімічної очистки надходить до замкнутого циклу води на установку гідрокрекінгу, механічні домішки та шлами використовують у будівництві, газу для отримання теплової енергії, а паливні фракції для виробництва моторних та котельних палив.

З економічної та технологічної точки зору, виробництво компонентів автомобільних бензинів з ВЗО доцільно прив'язувати до діючих установок гідрокрекінгу, використовуючи загальний виробничий майданчик, комунікаційні мережі та засоби нейтралізації шкідливих викидів до навколишнього середовища. Іноді, задля забезпечення загрузки установки за сировиною, доцільно змішувати ВЗО з класичними нафтовими залишками, що надходять на переробку.

Висновки. Гідрогенізаційна переробка відпрацьованих змащувальних олив в компоненти автомобільних бензинів дозволяє значно розширити сировинну базу процесу за рахунок залучення промислових відходів – дешевої та небезпечної для навколишнього середовища сировини. Основним технологічним процесом такої переробки виступає гідрокрекінг, який є один з основних гідрогенізаційних процесів, який поєднує властивості глибокого очищення та структурної модифікації вуглеводнів. У контексті переробки відпрацьованих змащувальних олив він є ключовим етапом для отримання бензинових фракцій (C_5 – C_{12}), придатних для виробництва товарного автомобільного бензину.

Особливості обраної сировини (нестабільність, вміст забруднюючих домішок – води, продуктів зношування та окиснення, пилу, присадок) зумовлюють необхідність використання блоку підготовки олив. Цей блок поєднує у себе фільтрування, промивання водою та відстоювання/центрифугування задля максимального доведення відпрацьованої змащувальної оливи до норм класичної нафтової сировини: вміст води ($< 1\%$); вміст механічних домішок ($< 0,5\%$); вміст Zn, Ca, Pb, Al ($< 0,01\%$); вміст вуглеводневої основи – C_{12} – C_{35} ($> 90\%$); вміст смол і асфальтенів ($< 3\%$). Гідрокрекінг відпрацьованих змащувальних олив, потребує застосування стійких до отруєння металами та закоксуванню каталізаторів – біфункціональних каталізаторів з металів (Ni, Mo, W, Pt) та основи (цеоліти, γ - Al_2O_3). Так, наприклад такими каталізаторами виступають наступні комерційні каталізатори: Criterion DN-190 (Ni-Mo/ Al_2O_3), ТК-607 / ТК-747 (Ni-W / Al_2O_3), АСТ 452 (Ni-W/*Zeolite*) або HRK-103 (Pt/USY).

Хімічний склад отриманої в процесі гідрокрекінгу бензинової фракції та пов'язані з ним властивості, зокрема невисоке октанове число (MON 60–70), передбачає подальше компаундування цієї фракції з високооктановими компонентами (алкілат (MON 92–95), ізомерізат (MON 80–85) та риформат (MON 85–92)) задля підвищення октанового числа (до $\geq 82,5$ MON) згідно вимог ДСТУ 7687:2015 «БЕНЗИНИ АВТОМОБІЛЬНІ ЄВРО. Технічні умови».

Література

1. Склабінський В. І., Ляпощенко О. О. Технологічні лінії та комплекси нафто- і газопереробних виробництв: навч. посіб. Суми : Сумський державний університет. 2023. 516 с.
2. Червінський Т. І., Корчак Б. О., Когут О. В. Хімічна регенерація відпрацьованих нафтових олів у присутності тіокарбаміду. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2018. № 886. С. 107–112.
3. Armioni D. M., Rațiu S. A., Benea M. L., Puțan V. Overview on the environmental impact of used engine oil. *Journal of Physics: Conference Series*. 2024. Vol. 2927. Art. 012007. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2927/1/012007>.
4. Stan C., Andreescu C., Toma M. Some aspects of the regeneration of used motor oil. *Procedia Manufacturing*. 2018. Vol. 22. P. 709–713. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2018.03.102>.
5. Hybská H., Turčániová E., Krempa M., Timár P., Štibrányi L., Rétfalvi T., Mordáčová M. Regeneration of waste hydraulic oils as a recycling method in relation to the environment. *Archives of Environmental Protection*. 2021. Vol. 49(4). P. 3–10. DOI: <https://doi.org/10.24425/aep.2023.148680>.
6. Hameed T. M., Khudhair M. M., Jafar A. T., Nifal W. Study using different adsorbents materials in purification of waste lubricating oil. *Engineering and Technology Journal*. 2019. Vol. 35(1). P. 183–190. DOI: <https://doi.org/10.30684/etj.35.1C.15>.
7. Whitby R. D. *Lubricant blending and quality assurance*. 1st ed. CRC Press. 2018. 308 p. DOI: <https://doi.org/10.1201/9780429466755-2>.
8. Đorđić D., Milotić M., Čurguz Z., Đurić S., Đurić T. Experimental testing of combustion parameters and emissions of waste motor oil and its diesel mixtures. *Energies*. 2021. Vol. 14(18). Art. 5950. DOI: <https://doi.org/10.3390/en14185950>.
9. Jahirul M. I., Hossain F. M., Rasul M. G., Chowdhury A. A. A review on the thermochemical recycling of waste tyres to oil for automobile engine application. *Energies*. 2021. Vol. 14(13). Art. 3837. DOI: <https://doi.org/10.3390/en14133837>.
10. Liu X.-J., Wang F., Zhai L.-L., Xu Y.-P., Xie L.-F., Duan P.-G. Hydrotreating a waste engine oil and scrap tire oil blend for production of liquid fuel. *Fuel*. 2019. Vol. 249. P. 418–426. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.129>.
11. Григоров А. Б. Виробництво пластичних мастил з вторинної сировини: монографія. Харків–Тернопіль : Крок. 2023. 188 с.
12. Mishra A., Siddiqi H., Kumari U., Behera I. D., Mukherjee S., Meikap B. C. Pyrolysis of waste lubricating oil/waste motor oil to generate high-grade fuel oil: a comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021. Vol. 150. Art. 111446. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111446>.

13. Aburas H. M., Bafail A., Demirbaş A. The pyrolyzing of waste lubricating oil into diesel fuel over a supported calcium oxide additive. *Petroleum Science and Technology*. 2015. Vol. 33(2). DOI: <https://doi.org/10.1080/10916466.2014.973604>.

14. Babatunde E. O., Ebhodaghe S. O., Adekunle J. I. Pyrolysis of spent lubricating oil using simple recycling technique to reduce environmental hazards. *Journal of the Nigerian Society of Chemical Engineers*. 2022. Vol. 37(3). P. 50–59. DOI: <https://doi.org/10.51975/22370307.som>.

15. Jiang P., Yang H., Luan J., Wang M. Coking mechanism and abatement strategy of used lubricating oil resource regenerative utilization. *Chemical Engineering Research and Design*. 2025. Vol. 217. P. 490–501. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2025.03.038>.

16. Pyshyev S., Korchak B., Miroschnichenko D., Lebedev V., Yasinska A., Lypko Y. Obtaining new materials from liquid pyrolysis products of used tires for waste valorization. *Sustainability*. 2025. Vol. 17(9). Art. 3919. DOI: <https://doi.org/10.3390/su17093919>.

17. Лялін В. В., Древницька О. Л. Очистка паливних фракцій нафтопродуктів від сірковмісних органічних сполук. *Праці Одеського політехнічного університету*. 2019. № 3(59). С. 90–95. DOI: <https://doi.org/10.15276/opu.3.59.2019.1>.

18. Сибілева О. В. Якість автомобільних бензинів та дизельного пального на ринку України. *Екологічні науки*. 2022. № 4(43). С. 100–106. DOI: <https://doi.org/10.32846/2306-9716/2022.eco.4-43.16>.

19. Zhang Q., Zhang C., Xiao Y., Li M., Liu J., Meng Z., He Y., Qian J., Zhang H., Deng L., He Y., Yang G., He Z., Wu L. Bifunctional Ni₄MoW PMEC electrocatalyst for efficient overall water splitting. *Advanced Powder Technology*. 2025. Vol. 36(5). Art. 104839. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apt.2025.104839>.

20. Amaya J., Suarez N., Moreno A., Moreno S., Molina R. Bifunctional catalysts supported on modified vermiculite for the hydroconversion of decane. Effect of the metal phase (Mo or W) and promoters (Ni or Co). *Catalysis Today*. 2020. Vol. 356. P. 271–283. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.11.023>.

Bibliography (transliterated)

1. klabinskyi V. I., Liaposhchenko O. O. Tekhnolohichni linii ta kompleksy nafto- i hazopererobnykh vyrobnytstv: navch. posib. Sumy : Sumskyi derzhavnyi universytet. 2023. 516 p.

2. Chervinskyi T. I., Korchak B. O., Kohut O. V. Khimichna reheneratsiia vidpr-?tsovanykh naf-tovykh olyv u prysutnosti tiokarbamidu. *Visnyk Natsionalnoho universytetu «Lvivska politekhnika»*. *Khimiia, tekhnolohiia rehovyn ta yikh zastosuvannia*. 2018. No. 886. P. 107–112.

3. Armioni D. M., Rațiu S. A., Benea M. L., Puțan V. Overview on the environmental impact of used engine oil. *Journal of Physics: Conference Series*. 2024. Vol. 2927. Art. 012007. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2927/1/012007>.

4. Stan C., Andreescu C., Toma M. Some aspects of the regeneration of used motor oil. *Procedia Manufacturing*. 2018. Vol. 22. P. 709–713. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2018.03.102>.

5. Hybská H., Turčániová E., Krempa M., Timár P., Štibrányi L., Rétfalvi T., Mordáčová M. Regeneration of waste hydraulic oils as a recycling method in relation to the environment. *Archives of Environmental Protection*. 2021. Vol. 49(4). P. 3–10. DOI: <https://doi.org/10.24425/aep.2023.148680>.

6. Hameed T. M., Khudhair M. M., Jafar A. T., Nifal W. Study using different adsorbents materials in purification of waste lubricating oil. *Engineering and Technology Journal*. 2019. Vol. 35(1). P. 183–190. DOI: <https://doi.org/10.30684/etj.35.1C.15>.
7. Whitby R. D. Lubricant blending and quality assurance. 1st ed. CRC Press. 2018. 308 p. DOI: <https://doi.org/10.1201/9780429466755-2>.
8. Đorđić D., Milotić M., Čurguz Z., Đurić S., Đurić T. Experimental testing of combustion parameters and emissions of waste motor oil and its diesel mixtures. *Energies*. 2021. Vol. 14(18). Art. 5950. DOI: <https://doi.org/10.3390/en14185950>.
9. Jahirul M. I., Hossain F. M., Rasul M. G., Chowdhury A. A. A review on the thermochemical recycling of waste tyres to oil for automobile engine application. *Energies*. 2021. Vol. 14(13). Art. 3837. DOI: <https://doi.org/10.3390/en14133837>.
10. Liu X.-J., Wang F., Zhai L.-L., Xu Y.-P., Xie L.-F., Duan P.-G. Hydrotreating a waste engine oil and scrap tire oil blend for production of liquid fuel. *Fuel*. 2019. Vol. 249. P. 418–426. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.129>.
11. Hryhorov A. B. Vyrobnystvo plastychnykh mastyl z vtorynnoi syrovyny: monohrafiia. Kharkiv–Ternopil : Krok. 2023. 188 p.
12. Mishra A., Siddiqi H., Kumari U., Behera I. D., Mukherjee S., Meikap B. C. Pyrolysis of waste lubricating oil/waste motor oil to generate high-grade fuel oil: a comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021. Vol. 150. Art. 111446. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111446>.
13. Aburas H. M., Bafail A., Demirbaş A. The pyrolyzing of waste lubricating oil into diesel fuel over a supported calcium oxide additive. *Petroleum Science and Technology*. 2015. Vol. 33(2). DOI: <https://doi.org/10.1080/10916466.2014.973604>.
14. Babatunde E. O., Ebhodaghe S. O., Adekunle J. I. Pyrolysis of spent lubricating oil using simple recycling technique to reduce environmental hazards. *Journal of the Nigerian Society of Chemical Engineers*. 2022. Vol. 37(3). P. 50–59. DOI: <https://doi.org/10.51975/22370307.som>.
15. Jiang P., Yang H., Luan J., Wang M. Coking mechanism and abatement strategy of used lubricating oil resource regenerative utilization. *Chemical Engineering Research and Design*. 2025. Vol. 217. P. 490–501. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2025.03.038>.
16. Pyshyev S., Korchak B., Miroshnichenko D., Lebedev V., Yasinska A., Lypko Y. Obtaining new materials from liquid pyrolysis products of used tires for waste valorization. *Sustainability*. 2025. Vol. 17(9). Art. 3919. DOI: <https://doi.org/10.3390/su17093919>.
17. Lialin V. V., Drevnytska O. L. Ochystka palyvnykh fraktsii naftoproduktiv vid sirkovmisnykh orhanichnykh spoluk. *Pratsi Odeskoho politekhnichnoho universytetu*. 2019. No. 3(59). P. 90–95. DOI: <https://doi.org/10.15276/opu.3.59.2019.1>.
18. Sibilieva O. V. Yakist avtomobilnykh benzyniv ta dyzelnoho palnoho na rynku Ukrainy. *Ekolohichni nauky*. 2022. No. 4(43). P. 100–106. DOI: <https://doi.org/10.32846/2306-9716/2022.eco.4-43.16>.
19. Zhang Q., Zhang C., Xiao Y., Li M., Liu J., Meng Z., He Y., Qian J., Zhang H., Deng L., He Y., Yang G., He Z., Wu L. Bifunctional Ni₄MoW PMEC electrocatalyst for efficient overall water splitting. *Advanced Powder Technology*. 2025. Vol. 36(5). Art. 104839. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apt.2025.104839>.
20. Amaya J., Suarez N., Moreno A., Moreno S., Molina R. Bifunctional catalysts supported on modified vermiculite for the hydroconversion of decane. Effect of the metal phase (Mo or W) and promoters (Ni or Co). *Catalysis Today*. 2020. Vol. 356. P. 271–283. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.11.023>.

УДК 665.637.3:665.73:662.767

К. В. Шевченко, PhD, А. Б. Григоров, д-р. техн. наук, професор

ГІДРОГЕНЕЗАЦІЙНА ПЕРЕРОБКА ВІДПРАЦЬОВАНИХ ЗМАЩУВАЛЬНИХ ОЛИВ В КОМПОНЕНТИ АВТОМОБІЛЬНИХ БЕНЗИНІВ

В статті запропоновано розширення сировинної бази для виробництва автомобільного бензину за рахунок використання такого масового промислового відходу як відпрацьовані змащувальні оливи, які разом з цінним джерелом вуглеводневої сировини є досить небезпечною для навколишнього середовища речовиною. Задля переробки означеної сировини, проаналізовано можливість використання гідрогенізаційних процесів, зокрема гідрокрекінгу, який дозволяє модифікувати хімічний склад вуглеводнів з одночасною його стабілізацією за рахунок присутності водню. Враховуючи особливості хімічного складу відпрацьованих змащувальних олив перед проведенням гідрокрекінгу необхідно проводити спеціальну підготовку сировини, яка полягає в видаленні забруднюючих домішок та продуктів окиснення вуглеводнів до наступного рівня: вміст води (< 1 %); вміст механічних домішок (< 0,5 %); вміст Zn, Ca, Pb, Al (< 0,01 %); вміст вуглеводневої основи – C₁₅–C₃₅ (> 90 %); вміст смол і асфальтенів (< 3 %). Також, для гідрокрекінгу відпрацьованих змащувальних олив необхідно використовувати стійкий до отруєння металами та закоксуванню каталізатор. В якості таких каталізаторів, слід застосовувати біфункціональні каталізатори, що представлені металами (Ni, Mo, W, Pt) та основою (цеоліти, γ -Al₂O₃). Серед комерційних каталізаторів для гідрокрекінгу відпрацьованих олив, доцільно використовувати Criterion DN-190 (Ni-Mo/Al₂O₃), ТК-607 / ТК-747 (Ni-W / Al₂O₃), АСТ 452 (Ni-W/Zeolite) або HRK-103 (Pt/USY). В результаті проведення гідрокрекінгу на означених каталізаторах можна отримати продукт – бензинову фракцію (C₅–C₁₂), яка за хімічним складом та пов'язаними з ним властивостями (наприклад, октановим числом на рівні (MON 60–70), потребує стадії компаундування з високооктановими компонентами (алкілатом, ізомерізатом або риформатом) задля підвищення октанового числа (до \geq 82,5 MON) згідно вимог ДСТУ 7687:2015 «БЕНЗИНИ АВТОМОБІЛЬНІ ЄВРО. Технічні умови».

Ключові слова: гідрогенізація, гідрокрекінг, піроліз, вторинна сировина, відпрацьовані оливи, біфункціональний каталізатор, промивання, фільтрування, бензинова фракція, октанове число.

K. V. Shevchenko, A. B. Hryhorov

HYDROGENATION PROCESSING OF WASTE LUBRICATING OILS INTO COMPONENTS OF AUTOMOTIVE GASOLINES

The article proposes to expand the raw material base for the production of automobile gasoline by using such a massive industrial waste as used lubricating oils, which, together with a valuable source of hydrocarbon raw materials, are a rather dangerous substance for the environment. For the processing of the specified raw materials, the possibility of using hydro-

generation processes, in particular hydrocracking, which allows modifying the chemical composition of hydrocarbons with simultaneous stabilization due to the presence of hydrogen, has been analyzed. Taking into account the peculiarities of the chemical composition of used lubricating oils, before hydrocracking, it is necessary to carry out special preparation of the raw materials, which consists in removing polluting impurities and hydrocarbon oxidation products to the following level: water content ($< 1\%$); mechanical impurities content ($< 0.5\%$); Zn, Ca, Pb, Al content ($< 0.01\%$); hydrocarbon base content $-C_{15}-C_{35}$ ($> 90\%$); content of resins and asphaltenes ($< 3\%$). Also, for hydrocracking of used lubricating oils, it is necessary to use a catalyst resistant to metal poisoning and coking. As such catalysts, bifunctional catalysts represented by metals (Ni, Mo, W, Pt) and a base (zeolites, $\gamma-Al_2O_3$) should be used. Among commercial catalysts for hydrocracking of used oils, it is advisable to use Criterion DN-190 (Ni-Mo/ Al_2O_3), TK-607 / TK-747 (Ni-W / Al_2O_3), ACT 452 (Ni-W/Zeolite) or HRK-103 (Pt/USY). As a result of hydrocracking on the specified catalysts, it is possible to obtain a product – a gasoline fraction (C5–C12), which, in terms of its chemical composition and related properties (for example, octane number at the level of (MON 60–70), requires a compounding stage with high-octane components (alkylate, isomerizate or reformat) to increase the octane number (to ≥ 82.5 MON) in accordance with the requirements of DSTU 7687:2015 "AUTOMOTIVE EURO GASOLINES. Technical conditions".

Keywords: hydrogenation, hydrocracking, pyrolysis, secondary raw materials, waste oils, bifunctional catalyst, washing, filtration, gasoline fraction, octane number.

Отримано редколегією 06.10.2025

Шевченко Кирило Володимирович (Kyrylo Shevchenko) – доктор філософії (PhD), Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4819-4663>;

Григоров Андрій Борисович (Andrey Hrigorov), д-р техн. наук, професор, професор Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», <https://orcid.org/0000-0001-5370-7016>.

В. В. Безкоровайний¹, аспірант, А. М. Ганжа², д-р техн. наук, професор,
О. В. Кошельник², канд. техн. наук, доцент, Н. А. Марченко², канд. техн. наук, доцент

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ РОБОТИ РЕГЕНЕРАТИВНИХ ПОВІТРОНАГРІВАЧІВ МЕТАЛУРГІЙНОГО ВИРОБНИЦТВА НА ОСНОВІ CFD МЕТОДУ

¹компанія M ТЕХНОЛОГІЯ

²Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"

Ключові слова: доменне виробництво, ефективність, паливо, горіння, пальник, повітрянагрівач, теплообмінник, насадка, конструкційний матеріал, металургійна промисловість, математичне моделювання, розподіл температур.

Вступ

Питома частина витрати природного газу в доменному виробництві України складає 70–90 м³ на тону чавуну. Питомі витрати умовного палива – до 550 кг на 1 т чавуну. На закордонних підприємствах в доменному виробництві природний газ практично не використовується, а витрати умовного палива є значно меншими. Частка витрат на паливо та електричну енергію в собівартості товарної продукції металургії складає в Україні 40–60 %, а в США, Німеччині, Японії близько 28–35 % [1–11].

Доля коксу в собівартості металопродукції складає приблизно 20 %. У цей час питома витрата коксу на металургійних підприємствах України становить 400–500 кг/т чавуну. На європейських підприємствах цей показник сягає 300–350 кг/т чавуну. Вихід доменного газу становить у середньому від 2500 до 1500 м³/т чавуну.

Аналіз стану питання

Витрата дуття на 1 м³ корисного обсягу доменної печі становить від 2,2 до 2,6 м³/хв. Продуктивність повітродувки досягає 4000–4300 м³/хв. На спалювання 1 т коксу витрачається приблизно 2880 м³ дуття. Сьогодні для подачі дуття в доменні печі використовують турбоповітродувки. Турбоповітродувка – це багатоступінчастий відцентровий вентилятор. Її ротор має ряд лопаток, що при обертанні направляють повітря до периферії, стискаючи й переганяючи його в наступну ступінь [6–11].

Велика увага приділяється підготовці доменного дуття. Дуттьове повітря спочатку фільтрується, потім стискується до 0,4–0,5 МПа у відцентрових компресорах, збагачується киснем до концентрації 25–32 %. Отримане при цьому холодне дуття по системі трубопроводів відводиться в повітрянагрівачі. Повітря нагрівається до 1150–1300 °С і змішується з певною кількістю пари (до 50–120 г/м³) і холодного повітря, витрата якого автоматично підтримується в залежності від заданої температури дуття.

Вдування природного газу також може призвести до зменшення витрат коксу в доменній печі. Додавка природного газу в горн знижує його температуру. Для її підтримки на високому граничному рівні потрібно підвищувати температуру дуття. Раніше велике поширення одержало вдування в доменні печі мазуту. Питома витрата мазуту сягає до 130 кг на 1 т чавуну. Мазут звичайно подають у горн через повітряні фурми. Добре зарекомендувало себе вдування в горн печі мазуто-водневої емульсії.

Використовуючи природний тиск газу, його подають у піч через фурми в зони горіння разом з нагрітим дуттям. Економія коксу при вдуванні природного газу досягається за рахунок: 1) збільшення непрямого й зменшення прямого відновлення; 2) заміни частини вуглецю коксу вуглецем природного газу; 3) зменшення приходу сірки в піч, виходу шлаків внаслідок зменшення витрати коксу, що викликається першими двома факторами.

Витрата природного газу при виплавці передільного чавуну залежно від умов роботи печей змінюється в межах від 60 до 120 м³ на 1 т чавуну, найчастіше становлячи 70–90 м³/т чавуну. Відносна витрата коксу скорочується на 10–14 %, а іноді й більше. Еквівалент заміни коксу природним газом змінюється в межах від 0,8 до 1,5 кг на 1 м³ газу, становлячи звичайно 0,9–1,1 кг/м³ газу. При виплавці ливарного чавуну витрата природного газу й економія коксу трохи нижче [3–5, 7–11].

Але у зв'язку із значним подорожчанням газоподібного і рідкого палива використання природного газу або мазуту в доменному процесі є на сьогоднішній день недоцільним.

Постановка задачі (проблеми)

Визначальний вплив на вихід доменного газу і його теплоту згоряння має питома витрата коксу на тону чавуну. Вплив основних інтенсифікаторів на зміну витрати коксу та продуктивність доменних печей показано в табл. 1 (дані з джерел РФ). З неї видно, що ефект впливу підвищення температури дуття знижується при збільшенні її на більш високому рівні. Те ж спостерігається при збільшенні вмісту кисню в дуття.

Таблиця 1 – Вплив деяких інтенсифікаторів на техніко-економічні показники доменної печі

Енергетичний параметр	Зміна параметрів, %	
	Продуктивність	Витрата коксу
Підвищення температури дуття, °С:		
1000–1100	+1,2	-2,3
1100–1200	+1,0	-2,0
1200–1300	+0,6	-1,5
Підвищення вмісту кисню в дуття на 1 % в інтервалі, %:		
21–25	+2,5	–
25–30	+2,2	–
31–35	+2,0	–
Підвищення тиску доменного газу на 0,01 МПа	+(0,5–1,5)	-0,1

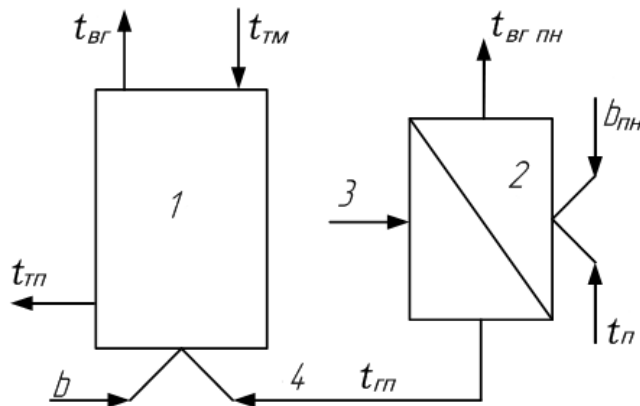
Вдування в повітряні фурми природного газу (на кожні 10 м³ газу, що віднесений до тони чавуну при температурі дуття 1000 °С) знижує витрату коксу на 7–11 кг. Також витрата коксу зменшується на 8–10 кг при вдуванні 10 кг вугільного пилу на тону чавуну (при вмісті золи в вугіллі 15 %).

При одночасному використанні декількох технологічних факторів не можна арифметично підсумувати їх особливі ефекти – загальний ефект завжди виявляється меншим. Вихід газу залежить від різних факторів, зокрема, інтенсифікаторів плавки.

Питомий вихід доменного газу знижується при збільшенні витрати природного газу, поліпшенні якості шихти (відсотка агломерату й окатишів), підвищенні температури дуття. Однак чітку залежність від окремих факторів виявити практично неможливо. Тут спостерігається одночасний вплив всіх взаємозалежних параметрів. Таким чином підвищення температури повітря (дуття) є найбільш визначальним фактором підвищення ефективності доменного виробництва.

У деяких випадках неможливо здійснювати високотемпературний підігрів повітря горіння шляхом установки традиційних рекуперативних і регенеративних теплообмінників (ТО) за технологічним агрегатом. Для шахтних печей доменного виробництва характерний невисокий рівень температур димових газів, що відходять, тому це не дозволяє нагріти повітря до високої температури. Крім того, робота цих печей супроводжується утворенням великої кількості низькокалорійного доменного газу, що може бути використаний як паливо. Тому тут застосовуються автономні регенеративні повітрянагрівачі (ПН).

На рис. 1 показано схему автономного нагрівання дуття шахтної печі доменного виробництва ($t_{вг}$, $t_{вг ПН}$ – температури газів, що відходять, після основного агрегату та ПН відповідно; $t_{тм}$ – температура технологічних матеріалів; $t_{тп}$ – температура технологічного продукту; $t_{гп}$ – температура гарячого повітря; $t_{п}$ – температура повітря горіння ПН; $b_{пн}$, b – питомі витрати палива в печі та ПН).



1 – шахтна піч; 2 – автономний ПН; 3 – подача холодного повітря в ПН;
4 – подача гарячого дуття в піч

Рисунок 1 – Схема автономного нагрівання дуття шахтної печі доменного виробництва

Регенеративні повітрянагрівачі доменних печей призначені для високотемпературного нагріву великих обсягів дуттьового повітря. Вони являють собою споруди висотою до 60 м і діаметром до 9 м. Через періодичність роботи теплообмінників даного типу, для кожної доменної печі використовують декілька ТО, об'єднаних у блок (від трьох до п'яти) [6–11].

Повітрянагрівач складається з камери горіння та насадкової камери. Насадка ПН являє собою покладені один на одного блоки з каналами для проходу теплоносія. Насадка розташовується на піднасадковому пристрої, виконаному з жароміцного чавуну. Зовні ПН закривається кожухом з низьколегованої сталі. Для зменшення теплових втрат у навколишнє середовище використовується футеровка вогнетривкими матеріалами та багатошарова ізоляція.

При переключенні ПН з газового періоду на повітряний припиняється подача палива до пальникових пристроїв і починається подача повітря через клапани холодного дуття в піднасадковий пристрій. Так як температура насадки поступово падає, то кількість теплоти, що віддається гарячому повітрю, також зменшується. Отже, температура підігріву повітря буде знижуватися. Для підтримки температури дуття на певному рівні здійснюється підмішування холодного повітря через змішувальний клапан. Такий режим називається послідовним і тривалість циклів нагрівання при цьому складає до 3 год. Температура повітря на виході із ПН підтримується на мінімальному рівні і такий режим роботи теплообмінника не є досить ефективним. Тому часто використовується паралельний режим роботи, при якому стабілізація температури дуття досягається підмішуванням повітря, що надходить із іншого, менш нагрітого повітрянагрівача. Однак робота в такому режимі дещо ускладнює роботу блоку через необхідність установки додаткових клапанів, крім того, збільшується витрата палива.

Доменні повітрянагрівачі можуть мати внутрішню та виносну камери горіння. Експлуатація теплообмінників з внутрішньою камерою горіння виявила ряд недоліків, пов'язаних з розташуванням камери горіння та камери насадки в одному кожусі.

Повітрянагрівачі з зовнішньою камерою горіння мають більше надійною конструкцією в порівнянні з регенераторами із внутрішньою камерою горіння. Зовнішня камера, укладена в самостійний кожух, усуває вплив двох основних недоліків (прямі перетоки газів між камерою горіння й камерою насадки, нахил камери горіння у бік насадки), однак ускладнює конструкцію повітрянагрівача, збільшує його вартість на 20–30 % і вимагає для свого розміщення значно більше місця.

Найбільш сучасною конструкцією є безшахтні ПН, у яких камера горіння і насадкова камера об'єднані в одному корпусі. Це дозволило значно збільшити обсяг насадки й зменшити габарити теплообмінників.

У безшахтних повітрянагрівачах відсутня окрема камера горіння, що дозволяє запобігти ряду пов'язаних з нею недоліків. Спалювання газу організується в паливній системі, що встановлюється на куполі.

В нижній частині куполу розташована коротка кільцева форкамера, внизу якої встановлено кілька десятків керамічних пальників малого калібру. Кільцеві колектори газу й повітря розташовані усередині кожуха. Дослідження його показали, що практично повне спалювання газу досягається на виході з форкамери, нерівномірність розподілу продуктів горіння по насадці становить $\pm 5\%$. Повітрянагрівач був успішно випробуваний при роботі з температурою гарячого дуття $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ і надійно працює з температурою гарячого дуття до $1220\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Регенеративні теплообмінники такої конструкції можуть перебувати в експлуатації до 25 років без капітального ремонту. Форкамера зі струйно-вихровою подачею газу й повітря встановлена на верху купола і має незалежну опору кладки на кожух. Закручення струменів газу й повітря у форкамері забезпечують їх інтенсивне та повне спалювання газу до входу в насадку, а також рівномірний розподіл продуктів горіння по насадці [1–11].

Мета дослідження

Метою даного дослідження є визначення ефективності підігріву дуття в пристроях доменного виробництва, надійності та працездатності пристроїв, а, отже – є необхідність застосування математичної моделі на основі CFD методу [12].

Математичне моделювання роботи повітрянагрівачів

В даний момент часу на багатьох металургійних заводах застосовуються доменні повітрянагрівачі з внутрішньою камерою горіння, основною особливістю яких є розміщення в одному корпусі паралельно камери насадки та камери горіння. Також у даних повітрянагрівачах застосовується пальник за типом «труба в трубі», в яку подається доменний газ (або суміш доменного газу з природним/коковим газом) та вентиляторне повітря горіння.

Комплекс даних рішень має низку недоліків:

– руйнування футеровки між камерою горіння і камерою насадки, що призводить до змішування холодного і гарячого дуття і, як наслідок, зменшення температури дуття, а також збільшення кількості СО в димових газах.

– застосування пальника «труба в трубі» призводить до неповного згорання, нерівномірного розподілу продуктів згорання по насадці, високотемпературної повзучості вогнетривкої цегли в районі горіння доменного газу під навантаженням футеровки камери горіння і т.д.

– насадкові блоки з каналами діаметром 40 мм мають значно меншу поверхню нагріву, ніж насадки, що застосовуються в сучасних повітрянагрівачах, з діаметрами каналів 30 і 20 мм.

Нижче на рис. 2 наведено ілюстрації описаних недоліків у конструкції доменних повітрянагрівачів.

Ілюстрації зроблені на базі застосування CFD методу чисельного моделювання [12] процесів гідродинаміки і теплообміну при течії середовища у каналах повітрянагрівача. У математичну модель входять рівняння аеродинаміки, термодинаміки, тепломасообміну багатокомпонентного середовища газів або повітря, балансові рівняння, початкові та граничні умови.

Обговорення результатів

Як видно з рис. 2, існує значна нерівномірність фракції залишку горючих компонентів на вході в камеру насадки. Наявне неповне згорання при використанні пальника типу «труба в трубі» та нерівномірність розподілу температур та швидкостей у вертикальному перерізі повітрянагрівача по осі штуцера пальника типу «труба в трубі». Швидкості на виході зі штуцера пальника та протилежній пристінній області повітрянагрівача можуть доходити до 41–43 м/с.

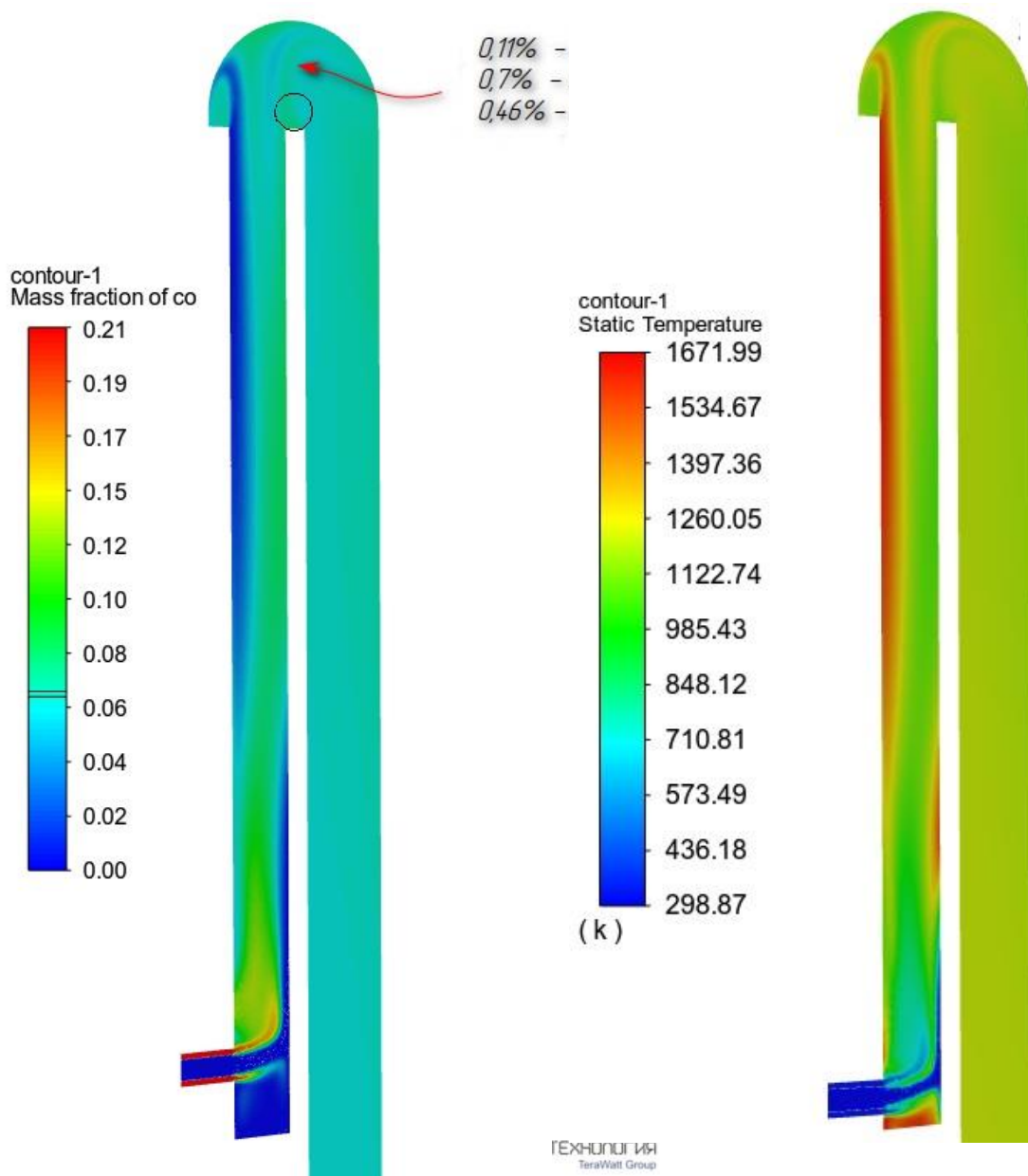
Таким чином раціональним є модернізація доменних повітрянагрівачів із мінімальною зміною існуючого положення (збереження існуючого кожуха, майданчиків обслуговування, арматури тощо). Як пальниковий пристрій тут використовується керамічний пальник. Для збільшення площі поверхні нагрівання камери насадки наша треба здійснити заміну існуючих насадочних блоків діаметром циліндричного каналу 40 мм на насадочні блоки з діаметрами конічних каналів 30 і 20 мм. Дані рішення дозволяють збільшити площу поверхні нагріву насадки практично вдвічі.

Приклад насадочного блоку з конічним каналом діаметром 30 мм. Приведено на рис. 3.

Висновки

У роботі обґрунтована застосування CFD методу чисельного моделювання процесів гідродинаміки і теплообміну при течії середовища у каналах повітрянагрівача. Проілюстровано визначення ефективності підігріву дуття в пристроях доменного виробництва, надійності та працездатності пристроїв, необхідність застосування математи-

чної моделі на основі CFD методу. За допомогою даних методів і засобів можна визначити шляхи модернізації повітрянагрівачів і здійснити аналіз їх ефективності і працездатності.



а) Масові фракції залишку горючих компонентів на вході в камеру насадки. Неповне згоряння при використанні пальника типу «труба в трубі»

б) Нерівномірність розподілу температур у вертикальному перерізі повітрянагрівача по осі штуцера пальника типу «труба в трубі».

Рисунок 2 – Нерівномірність розподілу горючих компонент та температур у вертикальному перерізі повітрянагрівача

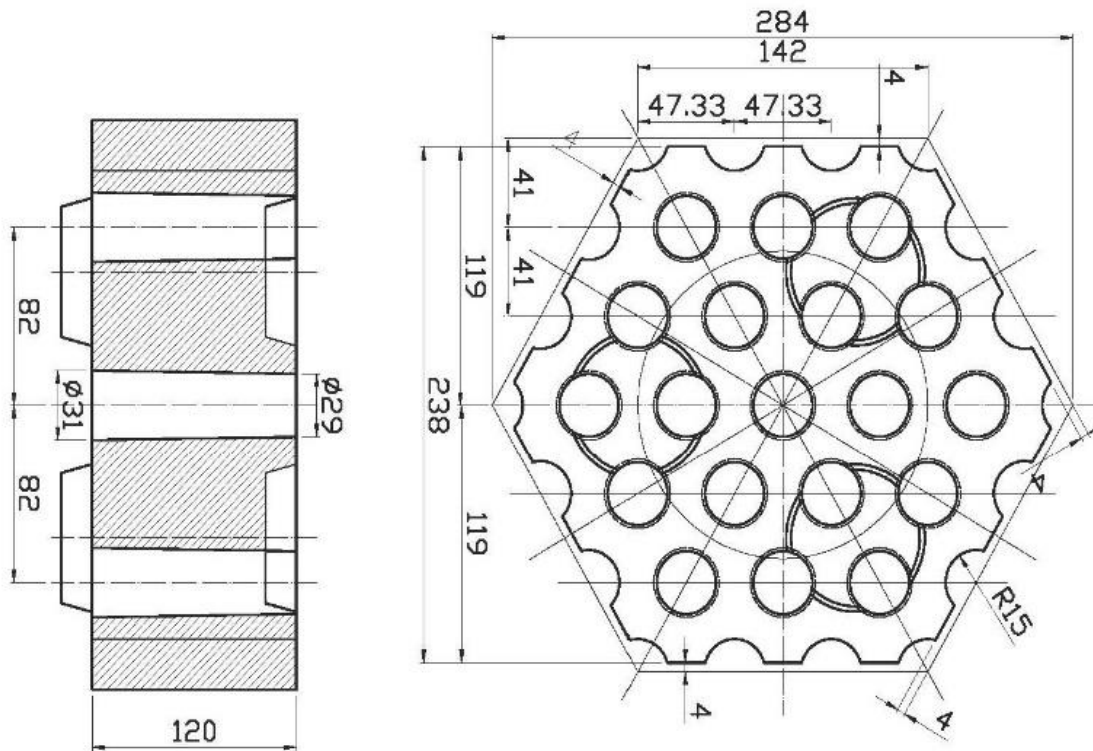


Рисунок 3 – Насадочний блок з конічним каналом діаметром 30 мм

Література

1. Satyendra. Generation of hot air blast and hot blast stoves. *In Technical*. 2015. URL: <http://ispatguru.com/generation-of-hot-air-blast-and-hot-blast-stoves>
2. Hot blast stoves once in a lifetime. *Danieli Corus*. 2007. URL: <http://www.danieli-corus.com/media/Stoves.pdf>
3. Prokofyev B., Kalugina M., Murzin Y., Ivlev S., Subbotin A. Development of hot blast stove design without conventional combustion chamber (Kalugin design). *The METEC and 2nd European Steel Technology and Application Days (ESTAD)*. 2015. URL: <http://www.metec-estad2015.com/papers2015final/P24.pdf>
4. Geach M., Fletcher M., Brown G. Development of the ironmaking furnace hot blast system. *The METEC and 2nd European Steel Technology and Application Days (ESTAD)*. 2015. URL: <http://www.metec-estad2015.com/papers2015final/P252.pdf>
5. Vatanakul M., Cruz E., McKenna K., Hynes R., Sarvinis J., Swanepoel J. Waste heat utilization to increase energy efficiency in the metals industry. *Energize*. 2011. August. P. 72–76. URL: http://www.ee.co.za/wp-content/uploads/legacy/Energize_2011_/09_01_set_waste-heat.pdf
6. Worrell E., Blinde P., Neelis M., Blomen E., Masanet E. Energy efficiency improvement and cost saving opportunities for the U.S. iron and steel industry. *An ENERGY STAR Guide for Energy and Plant Managers*. 2010. October. 85 p.

7. Global warming countermeasures 2008 revised edition. Japanese technologies for energy savings and GHG emissions reduction. New Energy and Industrial Technology Development Organization. 2008. P. 71–72.
8. Waste heat recovery. Technology and opportunities in U.S. industry. BCS Incorporated. 2008. March. P. 12–67.
9. Lin P.-H., Wang P.-H., Chen H.-T., Chung W.-L. Efficiency improvement of the hot blast generating system by waste heat recovery. *Energy and Sustainability*. WIT Press. Southampton, Boston. P. 113–121.
10. Shimamura T. Energy-saving technologies for blast furnaces of Nippon Steel and Sumikin Engineering. *The METEC and 2nd European Steel Technology and Application Days (ESTAD)*. 2015. URL: <http://www.metec-estad2015.com/papers2015final/P318.pdf>
11. Heat recovery from industrial processes. KÜTTNER. 2012. URL: <http://www.kuettner.com/Files/Filer/Downloads/en/E%20Kuettner%20Heat%20Recovery%20120511.pdf>
12. Баранюк О. В., Воробйов М. В., Рачинський А. Ю. CFD-моделювання процесів теплообміну і гідродинаміки засобами програмного комплексу. Київ. КПІ ім. Ігоря Сікорського. Вид-во «Політехніка». 2023. 164 с.

Bibliography (transliterated)

1. Satyendra. Generation of hot air blast and hot blast stoves. *In Technical*. 2015. URL: <http://ispatguru.com/generation-of-hot-air-blast-and-hot-blast-stoves>
2. Hot blast stoves once in a lifetime. *Danieli Corus*. 2007. URL: <http://www.danieli-corus.com/media/Stoves.pdf>
3. Prokofyev B., Kalugina M., Murzin Y., Ivlev S., Subbotin A. Development of hot blast stove design without conventional combustion chamber (Kalugin design). *The METEC and 2nd European Steel Technology and Application Days (ESTAD)*. 2015. URL: <http://www.metec-estad2015.com/papers2015final/P24.pdf>
4. Geach M., Fletcher M., Brown G. Development of the ironmaking furnace hot blast system. *The METEC and 2nd European Steel Technology and Application Days (ESTAD)*. 2015. URL: <http://www.metec-estad2015.com/papers2015final/P252.pdf>
5. Vatanakul M., Cruz E., McKenna K., Hynes R., Sarvinis J., Swanepoel J. Waste heat utilization to increase energy efficiency in the metals industry. *Energize*. 2011. August. P. 72–76. URL: http://www.ee.co.za/wp-content/uploads/legacy/Energize_2011_/09_01_set_waste-heat.pdf
6. Worrell E., Blinde P., Neelis M., Blomen E., Masanet E. Energy efficiency improvement and cost saving opportunities for the U.S. iron and steel industry. *An ENERGY STAR Guide for Energy and Plant Managers*. 2010. October. 85 p.
7. Global warming countermeasures 2008 revised edition. Japanese technologies for energy savings and GHG emissions reduction. New Energy and Industrial Technology Development Organization. 2008. P. 71–72.
8. Waste heat recovery. Technology and opportunities in U.S. industry. BCS Incorporated. 2008. March. P. 12–67.

9. Lin P.-H., Wang P.-H., Chen H.-T., Chung W.-L. Efficiency improvement of the hot blast generating system by waste heat recovery. *Energy and Sustainability*. WIT Press. Southampton, Boston. P. 113–121.

10. Shimamura T. Energy-saving technologies for blast furnaces of Nippon Steel and Sumikin Engineering. *The METEC and 2nd European Steel Technology and Application Days (ESTAD)*. 2015. URL: <http://www.metec-estad2015.com/papers2015final/P318.pdf>

11. Heat recovery from industrial processes. KÜTTNER. 2012. URL: <http://www.kuettner.com/Files/Filer/Downloads/en/E%20Kuettner%20Heat%20Recovery%20120511.pdf>

12. Baraniuk O. V., Vorobiov M. V., Rachynskyi A. Yu. CFD-modeliuvannia protsiv teploobminu i hidrodynamiky zasobamy prohranno ho kompleksu. Kyiv. KPI im. Ihoria Sikorskoho. Vyd-vo «Politekhnik». 2023. 164 p.

УДК 62-681:669.97:669:045

В. В. Безкорвайний, аспірант, А. М. Ганжа, д-р техн. наук, професор,
О. В. Кошельнік, канд. техн. наук, доцент, Н. А. Марченко, канд. техн. наук, доцент

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ РОБОТИ РЕГЕНЕРАТИВНИХ ПОВІТРОНАГРІВАЧІВ МЕТАЛУРГІЙНОГО ВИРОБНИЦТВА НА ОСНОВІ CFD МЕТОДУ

Розглянуто регенеративні повітрянагрівачі доменних печей, які призначені для високотемпературного нагріву великих обсягів дуттьового повітря за рахунок теплоти доменного газу. Вони являють собою споруди висотою до 60 м і діаметром до 9 м. Через періодичність роботи теплообмінників даного типу, для кожної доменної печі використовують декілька апаратів, об'єднаних у блок. Повітрянагрівач складається з камери горіння та насадкової камери. Насадка повітрянагрівача являє собою покладені один на одного блоки з каналами для проходження теплоносія. Насадка розташовується на піднасадковому пристрої, виконаному з жароміцного чавуну. Зовні повітрянагрівач закривається кожухом з низьколегованої сталі. В даний час на багатьох металургійних заводах застосовуються доменні повітрянагрівачі з внутрішньою камерою горіння, основною особливістю яких є розміщення в одному корпусі паралельно камери насадки та камери горіння. Також у даних повітрянагрівачах застосовується пальник за типом «труба в трубі», в яку подається доменний газ (або суміш доменного газу з природним/коксовим газом) та вентиляторне повітря горіння. Мета роботи: у результаті аналізу виконати оцінку ефективності камери горіння. Зроблений аналіз температурного поля всередині шахти та стінки кладки камери горіння на основі CFD моделювання для насадочного блоку з конічним каналом діаметром 30 мм. Виявлено, що снує значна нерівномірність фракції залишку горючих компонентів на вході в камеру насадки. Наявне неповне згоряння при використанні пальника типу «труба в трубі» та нерівномірність розподілу температур та швидкостей у вертикальному перерізі повітрянагрівача по осі штуцера

пальника типу «труба в трубі». Швидкості на виході зі штуцера пальника та протилежній пристінній області повітрянагрівача можуть доходити до 41–43 м/с.

Ключові слова: доменне виробництво, ефективність, паливо, горіння, пальник, повітрянагрівач, теплообмінник, насадка, конструкційний матеріал, металургійна промисловість, математичне моделювання, розподіл температур.

V. V. Bezkorovaynyi, A. M. Ganzha, O. V. Koshelnik, N. A. Marchenko

MATHEMATICAL MODELING OF THE OPERATION OF REGENERATIVE AIR HEATERS IN METALLURGICAL PRODUCTION BASED ON THE CFD METHOD

Regenerative air heaters for blast furnaces are considered, which are designed for high-temperature heating of large volumes of blast air due to the heat of blast furnace gas. They are structures up to 60 m high and up to 9 m in diameter. Due to the periodicity of operation of heat exchangers of this type, several devices are used for each blast furnace, combined into a block. The air heater consists of a combustion chamber and a nozzle chamber. The nozzle of the air heater is a stacked block with channels for the passage of the coolant. The nozzle is located on a sub-nozzle device made of heat-resistant cast iron. The outside of the air heater is covered with a casing made of low-alloy steel. Currently, many metallurgical plants use blast furnace air heaters with an internal combustion chamber, the main feature of which is the placement of the nozzle chamber and the combustion chamber in one housing in parallel. Also, these air heaters use a “tube-in-tube” burner, into which blast furnace gas (or a mixture of blast furnace gas with natural/coke oven gas) and fan combustion air are supplied. Purpose of work: as a result of the analysis, to assess the efficiency of the combustion chamber. An analysis of the temperature field inside the shaft and the combustion chamber masonry wall was performed based on CFD modeling for a nozzle block with a conical channel with a diameter of 30 mm. It was found that there is a significant non-uniformity of the fraction of the remaining combustible components at the inlet to the nozzle chamber. There is incomplete combustion when using a “pipe-in-pipe” burner and non-uniformity of the distribution of temperatures and speeds in the vertical section of the air heater along the axis of the “pipe-in-pipe” burner nozzle. The speeds at the outlet from the burner nozzle and the opposite wall area of the air heater can reach 41–43 m/s.

Keywords: blast furnace production, efficiency, fuel, combustion, burner, air heater, heat exchanger, nozzle, structural material, metallurgical industry, mathematical modeling, temperature distribution.

Отримано редколегією 28.11.2025

Безкоровайний Вадим Володимирович (Vadym Bezkorovainyi), аспірант Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”, <https://orcid.org/0009-0008-2828-6625>;

Ганжа Антон Миколайович (Anton Ganzha), д-р техн. наук, професор, професор Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”, <https://orcid.org/0000-0003-3967-2421>;

Кошельнік Олександр Вадимович (Oleksandr Koshelnik), канд. техн. наук, доцент, доцент Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”, <https://orcid.org/0000-0001-6521-4403>;

Марченко Наталія Андріївна (Natalia Marchenko), канд. техн. наук, доцент, заст. директора ННІ Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”, <https://orcid.org/0000-0001-9889-3713>.

П. А. Шкарлат, аспірант, С. М. Гармаш, канд. с-г. наук, доцент

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ КУЛЬТИВУВАННЯ *BACILLUS SUBTILIS* ЯК ПРОДУЦЕНТА ПРОТЕОЛІТИЧНИХ ФЕРМЕНТІВ

Український державний університет науки і технологій
ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет»,
м. Дніпро, Україна

Ключові слова: культивування, *Bacillus subtilis*, ферменти, протеази, середовище для культивування, біосинтез, технології.

Вступ. У сучасних умовах розвитку промисловості протеолітичні ферменти (протеази) відіграють ключову роль у багатьох галузях, таких як харчова, текстильна промисловості, виробництво мийних засобів, фармацевтика і медицина, де вони використовуються для гідролізу білків, покращення якості продуктів, екологічно чистої обробки матеріалів та створення лікарських препаратів [1]. Слід зазначити, що у ветеринарній медицині особливу увагу приділяють питанням очищення ран від некротичних тканин, боротьби з інфекційними агентами та стимуляції загоєння. Одним із ключових інструментів у цьому процесі є препарати протеолітичних ферментів, які завдяки своїм специфічним властивостям можуть активно використовуватись для прискорення відтогнення некротичних тканин, зниження мікробного навантаження та стимуляції регенеративних процесів. Їхня дія заснована на здатності гідролізувати білкові субстрати, руйнувати некротизовані тканини та стимулювати процеси регенерації шкіри [2]. Аналіз сучасного стану ринку ветеринарних препаратів в Україні показує, що ферментні засоби, створені на основі мікроорганізмів, майже відсутні. Більшість препаратів, що використовуються в Україні, є імпортними і часто обмежено доступними через високу вартість [3]. Створення вітчизняних засобів є актуальним і буде спонукати до імпортозаміщення, що є досить доцільним як для вітчизняних виробників, так і для медичної ветеринарії в цілому.

У сучасних умовах переважно використовують мікробіологічний (біотехнологічний) метод отримання протеаз через його ефективність, низьку вартість, швидкість та можливість генетичної модифікації продуцентів для підвищення біосинтезу ферментів. Хімічний синтез ферментів є складним і малоефективним методом, оскільки ферменти, зокрема протеази, належать до високомолекулярних білків зі складною просторовою організацією. Хімічне отримання таких білків супроводжується значними труднощами, пов'язаними з багатоетапним синтезом довгих поліпептидних ланцюгів, низьким виходом цільового продукту та складністю забезпечення правильного фолдингу молекули, необхідного для збереження каталітичної активності. У зв'язку з цим хімічний синтез практично не використовується для промислового виробництва ферментів, поступаючись мікробіологічним і рекомбінантним методам, які є більш економічно доцільними та масштабованими [1, 4].

Bacillus subtilis, як грам-позитивна спороутворююча бактерія, є одним з найбільш вивчених і безпечних мікроорганізмів для промислового виробництва ферментів, оскільки має статус «загальноновизнано безпечним» (GRAS) за класифікацією Управління продовольства та медикаментів (FDA), що дозволяє її широке застосування без

значних ризиків для здоров'я. Морфологічні особливості роблять *B. subtilis* ідеальним кандидатом для культивування в контрольованих умовах, де оптимізація живильного середовища може значно підвищити продуктивність синтезу протеаз [5, 6].

Аналіз публікацій. У сучасних біотехнологічних дослідженнях значну увагу приділено мікробним протеолітичним ферментам, що зумовлено їхнім широким промисловим застосуванням. Серед мікроорганізмів-продуцентів провідне місце посідають бактерії роду *Bacillus*, зокрема *Bacillus subtilis*, які вирізняються високою здатністю до позаклітинної секреції ферментів та біотехнологічною безпечністю. У роботі [7] здійснено узагальнення сучасних підходів до використання *Bacillus subtilis* як клітинної фабрики для синтезу ферментів, де підкреслено їхню перспективність для промислового отримання протеаз.

Контесіні Ф. Дж., Мело Р. Р. та Сато Х. Х. [8] відзначили, що протеази бактерій роду *Bacillus* належать до найбільш широко використовуваних промислових ферментів. Автори наголошують, що *Bacillus subtilis* є непатогенним мікроорганізмом, здатним до ефективної секреції протеолітичних ферментів безпосередньо в культуральне середовище, що суттєво спрощує процеси виділення та очищення ферментних препаратів.

Дослідження, представлені у роботі [9] показали особливості синтезу та практичного застосування мікробних протеаз, а також відзначили ключову роль умов культивування у формуванні рівня ферментативної активності. Доведено, що умови культивування істотно впливають на інтенсивність біосинтезу протеолітичних ферментів.

Для кількісної оцінки протеолітичної активності у біотехнологічних дослідженнях використовуються різні аналітичні підходи. Класичний метод визначення протеолітичної активності був запропонований Ансоном [10] і ґрунтується на визначенні продуктів гідролізу білкового субстрату. Незважаючи на давність розробки, метод Ансона залишається базовим і широко використовується як еталонний у лабораторній практиці та сучасних дослідженнях протеаз.

У роботі [11] здійснено дослідження продукції протеолітичних ферментів *Bacillus subtilis* із застосуванням оптимізації умов культивування. Авторами показано, що використання методів планування експерименту дозволяє вдосконалити проведення досліджень, що призводить до можливості підвищення рівня протеолітичної активності. Оцінку активності ферментів у роботі проведено з використанням модифікованого методу Ансона.

У дослідженні [12] встановлено, що оптимізація фізико-хімічних параметрів культивування, зокрема температури, рН та тривалості ферментації, є визначальним чинником підвищення ефективності біосинтезу позаклітинних протеаз *Bacillus*.

Авторами роботи [13] продемонстровано ефективність застосування методології поверхні відгуку (RSM) для оптимізації продукції протеази *Bacillus subtilis*. Показано, що багатофакторний підхід дозволяє врахувати взаємодію між окремими параметрами процесу та забезпечує істотне зростання ферментативної активності.

Дослідження [14] наводять приклад комплексної оптимізації ферментаційного процесу отримання лужної протеази *Bacillus subtilis*. Автори показали, що використання статистичних моделей дає змогу визначити оптимальні умови культивування та забезпечити високу відтворюваність експериментальних результатів.

Проведений аналіз сучасних наукових публікацій свідчить про актуальність досліджень, спрямованих на використання бактерій роду *Bacillus subtilis* як продуцента протеолітичних ферментів, вивчення умов культивування, а також їх оптимізацію з метою збільшення біосинтезу ферментів в промислових умовах.

Метою роботи є вивчення умов культивування культури *Bacillus subtilis* як штама-продуцента протеолітичних ферментів в лабораторних умовах.

Матеріали та методи. У дослідженнях використовували штама *Bacillus subtilis* В-7018. Дослідження культурально-морфологічних характеристик штама-продуцента здійснювали із застосуванням загальноприйнятих мікробіологічних методик. Культивування бактеріальних клітин у лабораторних умовах проводили з використанням живильного середовища LB (Іспанія), що містило (%): триптон – 1,0; дріжджовий екстракт – 0,5; натрію хлорид – 0,5; а також м'ясо-пептонного агару (МПА) та м'ясо-пептонного бульйону (МПБ). Об'єм інокуляту для посіву складав 1,0% від загального об'єму живильного середовища. Ферментаційний процес проводили у колбах на термостатованій орбітальній качалці за температури 37 °С та швидкості перемішування 180 об/хв.

Накопичення біомаси оцінювали нефелометричним методом шляхом вимірювання оптичної щільності суспензії клітин на спектрофотометрі ULAB-101 у кюветах з довжиною оптичного шляху 10 мм при довжині хвилі 550 нм (Д550). Визначення концентрації білка та ферментативної активності у культуральній рідині проводили після відокремлення клітин центрифугуванням при 8000 об/хв упродовж 15 хв.

Протеолітичну активність визначали за методом Ансона у модифікованому варіанті з використанням 2,0% розчину казеїну як субстрату. За одну одиницю активності приймали кількість ферменту, що за 15 хв інкубації при температурі 37 °С забезпечує утворення кислоторозчинної фракції, еквівалентної 1 мг тирозину.

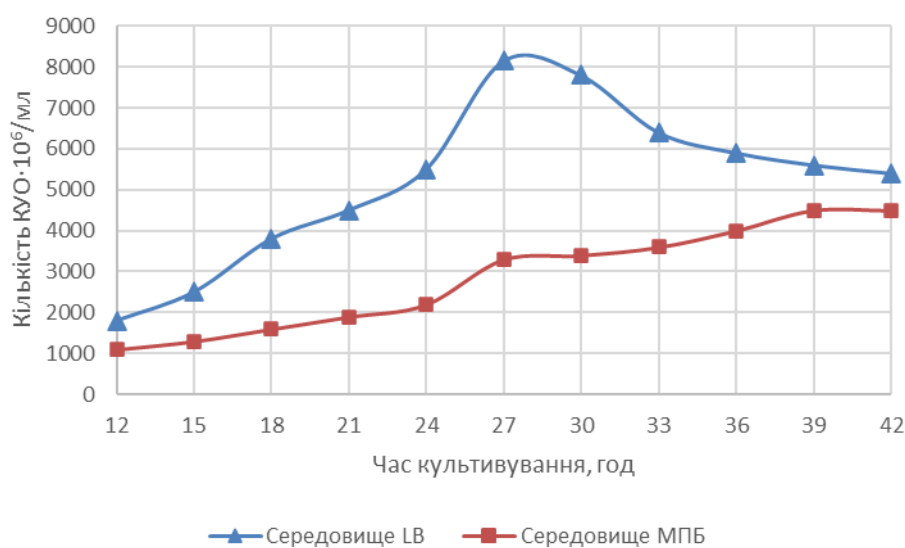
Статистичну обробку експериментальних результатів здійснювали із застосуванням програмного забезпечення Microsoft Excel. Достовірність відмінностей між середніми значеннями оцінювали за критерієм значущості при рівні $p < 0,05$.

Результати та їх обговорення. На початковому етапі досліджень було здійснено вивчення культурально-морфологічних характеристик штама-продуцента *Bacillus subtilis* В-7018. Встановлено, що бактеріальна культура представлена вегетативними клітинами паличкоподібної форми з заокругленими кінцями, середні розміри яких варіювали в межах $(5-9) \times (0,3-0,9)$ мкм. Клітини розміщувалися переважно поодинокі або формували короткі ланцюжки та характеризувалися перитрихіальним типом джгутикового апарату.

При вирощуванні на МПА колонії були плоскими, з незначним блиском, білого забарвлення та рівними краями. Культивування у МПБ за температури 37 °С супроводжувалося формуванням рівномірної мутності середовища через 18–24 год, що свідчило про активну проліферацію клітин і високу життєздатність культури.

Як інокулят використовували 24-годинну культуру клітин, яку вносили до живильного середовища з розрахунку досягнення початкової концентрації $1,0-2,0 \cdot 10^6$ колонієутворюючих одиниць/мл (КУО/мл). Об'єм посівного матеріалу становив 1,0 % від загального об'єму середовища. Процес культивування здійснювали впродовж 48 год з подальшим аналізом ростових показників.

Оцінку ростової активності *B. subtilis* проводили на живильних середовищах LB та МПБ. Отримані результати засвідчили суттєву залежність інтенсивності росту культури від складу живильного середовища. Зокрема, у середовищі LB спостерігалось більш інтенсивне накопичення біомаси порівняно з МПБ, що підтверджувалося динамікою ростових кривих (рис. 1).

Рисунок 1 – Ріст *B. subtilis* на живильних середовищах LB і МПБ

За результатами кількісного обліку життєздатних клітин встановлено, що після 27-годинного вирощування культури показник бактеріального росту у середовищі LB досягав $(8,15 \pm 1,1) \cdot 10^9$ КУО/мл, що більш ніж удвічі перевищувало аналогічне значення, отримане при культивуванні у МПБ – $(3,3 \pm 1,1) \cdot 10^9$ КУО/мл. Виявлена різниця у рівні накопичення біомаси підтверджує вищу поживну ефективність середовища LB та обґрунтовує його вибір як базового для подальших експериментів, спрямованих на дослідження параметрів культивування штаму *Bacillus subtilis* В-7018 з метою одержання протеолітичних ферментів.

Біосинтез метаболітів бактеріальних клітин, зокрема синтез протеолітичних ферментів, визначається не лише складом живильного середовища, але й сукупністю фізико-хімічних параметрів культивування продуцента, серед яких ключову роль відіграють величина рН середовища, температурний режим, рівень аерації, а також кількісні та вікові характеристики інокуляту. Аналіз впливу зазначених факторів на інтенсивність біосинтезу протеаз є необхідним для обґрунтування оптимальних умов вирощування бактеріальної культури з метою підвищення виходу цільового ферментного продукту. У зв'язку з цим подальший етап досліджень був спрямований на культивування штаму-продуцента *Bacillus subtilis* за варійованих умов.

Дослідження кінетики росту культури *B. subtilis* у середовищі LB за значення рН 7,5 та швидкості перемішування 180 об/хв показало, що через 27-30 год культивування клітинна популяція досягає стаціонарної фази розвитку (рис. 2). У зазначений період реєструвався максимальний рівень протеолітичної активності у культуральній рідині. Встановлено, що коливання інтенсивності гойдання в межах ± 20 об/хв не мали істотного впливу ані на ріст біомаси, ані на рівень синтезу ферментів.

Подальші дослідження були спрямовані на оцінку впливу значення рН культурального середовища та поживних субстратів на ріст культури і синтез протеолітичного ферменту. Культивування здійснювали протягом 48 год до досягнення стабілізації показників оптичної щільності, що відповідало виходу на фазу плато.

З метою аналізу залежності рівня продукції протеази від значення рН середовища процес вирощування проводили за варійованих значень рН у діапазоні від 6,0 до 9,0

з кроком 0,5. Отримані експериментальні дані, що відображають вплив кислотно-лужних умов

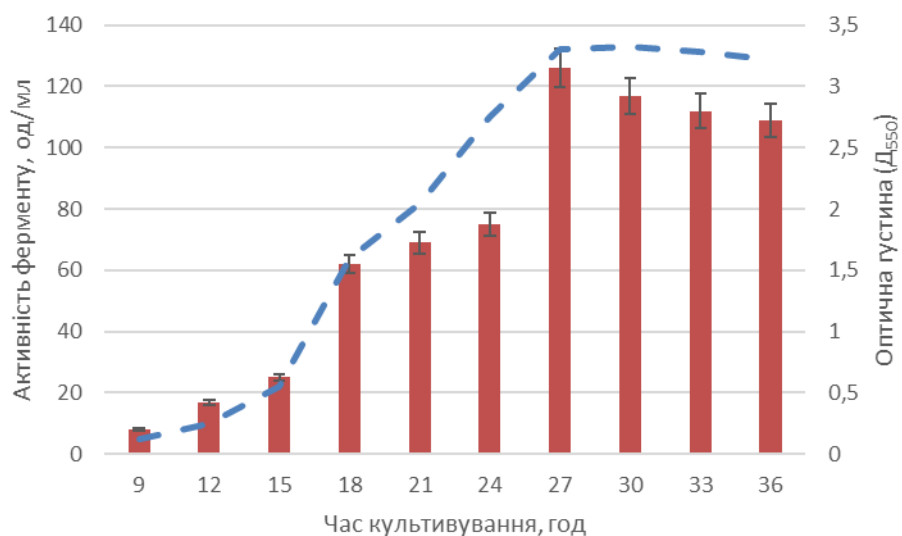


Рисунок 2 – Динаміка зростання культури *B. subtilis* (штрихова лінія) і накопичення протеази в культуральній рідині

на ферментативну активність культуральної рідини, наведено на рисунку 3.

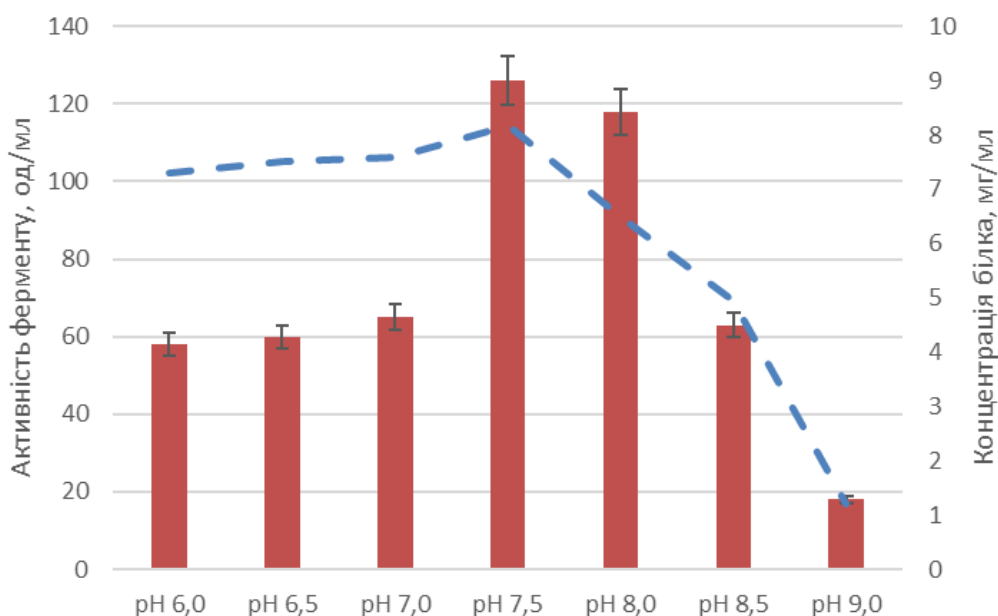


Рисунок 3 – Залежність концентрації білка у культуральній рідині (штрихова лінія) та продукції протеази від значення рН середовища для культивування

Аналіз експериментальних даних, наведених на рисунку 3, показав, що найвищі значення протеолітичної активності реєструвалися за культивування *B. subtilis* у середовищі в інтервалі рН 7,5–8,0. За цих умов також відзначено максимальний вміст білка у культуральній рідині, причому пік накопичення білкових сполук спостерігався при

pH 7,5. Встановлено наявність прямої кореляції між концентрацією білка у супернатанті та кількістю клітин у культурі, що підтверджувалося показниками оптичної щільності при 550 нм. Відповідно до результатів експерименту, була розрахована питома активність протеаз, яка досягала 15,4 од/мг сумарного білка при pH 7,5 та зростала до 18,2 од/мг за умов pH 8,0, тоді як подальше підвищення лужності середовища до pH 8,5 супроводжувалося зниженням цього показника до 12,7 од/мг. Отримані результати свідчать про наявність оптимального інтервалу кислотно-лужних умов для біосинтезу та секреції протеаз досліджуваним штамом.

Оцінку впливу білкових субстратів на синтез протеолітичних ферментів *B. subtilis* проводили шляхом внесення до живильного середовища LB желатину або казеїну у кінцевій концентрації 0,5 %. Культивування здійснювали протягом 48 год за оптимізованого значення pH 7,5 та швидкості гойдання 180 об/хв. Результати дослідження впливу зазначених субстратів на ферментативну активність культуральної рідини наведено на рисунку 4.

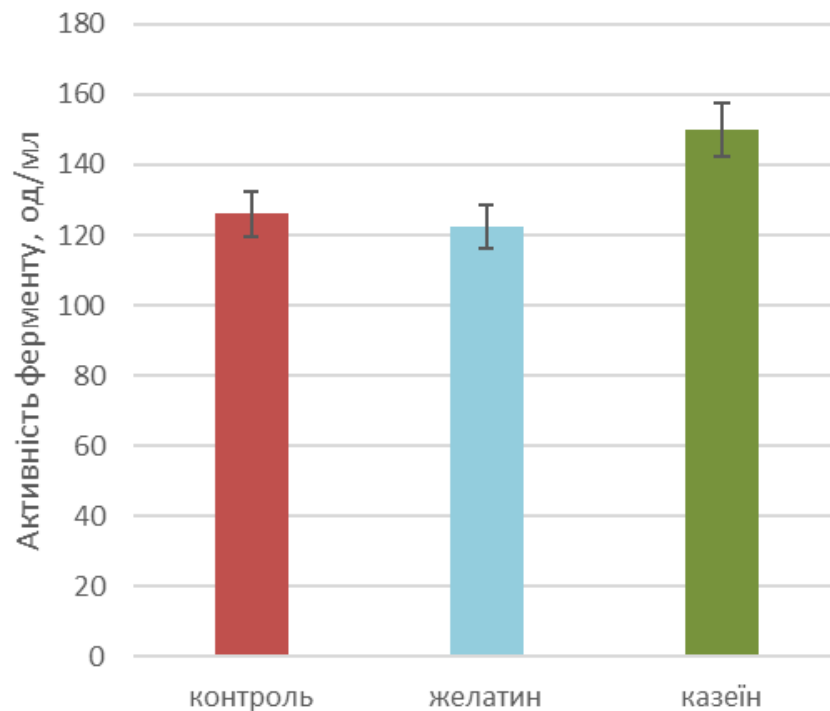


Рисунок 4 – Вплив внесених у культуральне середовище субстратів на продукцію протеази

Як свідчать дані, представлені на рисунку 4, введення желатину до складу живильного середовища супроводжувалося зменшенням рівня продукції протеази до 97 % порівняно з контролем. На відміну від цього, додавання казеїну позитивно впливало на синтез ферменту, забезпечуючи підвищення його виходу до 119 %. Отримані результати вказують на субстратну залежність біосинтезу протеолітичних ферментів *Bacillus subtilis* та підтверджують роль білкових компонентів середовища як регуляторів ферментативної активності.

Висновки. У ході досліджень встановлено, що живильне середовище LB є більш ефективним для культивування штаму *Bacillus subtilis* В-7018 як продуцента протеолі-

тичних ферментів. Експериментально обґрунтовано, що максимальний рівень біосинтезу позаклітинних протеаз досягається за умов культивування при значеннях рН 7,5–8,0, температурі 37 °С та інтенсивності перемішування 180 об/хв протягом 27–30 год. Показано, що додаткове збагачення рідкого живильного середовища ЛВ казеїном у концентрації до 0,5 % сприяє зростанню продуктивності протеолітичних ферментів. Сукупність отриманих результатів підтверджує перспективність подальшої оптимізації складу живильного середовища з метою інтенсифікації біосинтезу протеаз бактеріального походження.

Література

1. Song P. Microbial proteases and their applications. *Frontiers in Microbiology*. 2023. Vol. 14. P. 1–24.
2. Шкарлат П. А., Гармаш С. М. Мікробні протеолітичні ферменти переваги та перспективи застосування у ветеринарії. Належні рішення для прогалин у фармації: відповідно до європейських пріоритетів: збірник наукових праць II Міжнародної студентської науково-практичної конференції, м. Львів, 14–15 листопада 2024 р. Львів. 2024. С. 53.
3. Державна служба України з питань безпечності харчових продуктів та захисту споживачів. Реєстри у сферах ветеринарної медицини та безпечності харчових продуктів. URL: <https://dpss.gov.ua/diyalnist/bezpechnist-harchovih-produktiv-ta-veterinarna-medicina/reyestri> (дата звернення: 04.12.2025).
4. Hou W., Zhang X., Liu C.-F. Progress in chemical synthesis of peptides and proteins. *Transactions of Tianjin University*. 2017. Vol. 23. P. 401–419.
5. Liu Z.-Y., Yu X.-Z. Engineering *Bacillus subtilis* for high-value bioproduction: recent advances and applications. *Microbial Cell Factories*. 2025. Vol. 24. Art. 182.
6. Put H. *Bacillus subtilis* as a host for natural product discovery and engineering of biosynthetic gene clusters. *Natural Product Reports*. 2024. Vol. 41, No. 7. P. 1113–1151.
7. van Dijk J. M., Hecker M. *Bacillus subtilis*: from soil bacterium to super-secreting cell factory. *Microbial Cell Factories*. 2013. Vol. 12. Art. 3.
8. Contesini F. J., Melo R. R. d., Sato H. H. An overview of *Bacillus* proteases: from production to application. *Critical Reviews in Biotechnology*. 2017. Vol. 38, No. 3. P. 321–334.
9. Razzaq A. Microbial proteases applications. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2019. Vol. 7. Art. 110.
10. Anson M. L. The estimation of pepsin, trypsin, papain, and cathepsin with hemoglobin. *Journal of General Physiology*. 1938. Vol. 22, No. 1. P. 79–89.
11. Saeed H. Optimization and characterization studies of poultry waste valorization for peptone production using a newly Egyptian *Bacillus subtilis* strain. *AMB Express*. 2025. Vol. 15. Art. 9.
12. Pan I. Exploration of compost soil for the production of thermo-stable *Bacillus* protease to synthesize bioactive compounds through soy protein hydrolysis. *Agronomy*. 2023. Vol. 13, No. 4. Art. 1019.
13. Shad A. A. Production, partial purification and characterization of protease through response surface methodology by *Bacillus subtilis* K-5. *Brazilian Archives of Biology and Technology*. 2024. Vol. 67. Art. e24210355.
14. Sun B. The fermentation optimization for alkaline protease production by *Bacillus subtilis* BS-QR-052. *Frontiers in Microbiology*. 2023. Vol. 14. P. 1–13.

Bibliography (transliterated)

1. Song P. Microbial proteases and their applications. *Frontiers in Microbiology*. 2023. Vol. 14. P. 1–24.
2. Shkarlat P. A., Harmash S. M. Mikrobni proteolitychni fermenty perevahy ta perspektyvy zastosuvannya u veterynarii. Nalezhni rishennia dlia prohalyn u farmatsii: vidpovidno do yevropeyskykh prioritytiv: zbirnyk naukovykh prats II Mizhnarodnoi studentskoï naukovopraktychnoi konferentsii, m. Lviv, 14–15 lystopada 2024 r. Lviv. 2024. P. 53.
3. Derzhavna sluzhba Ukrainy z pytan bezpechnosti kharchovykh produktiv ta zakhystu spozhyvachiv. Reiestry u sferakh veterynarnoi medytsyny ta bezpechnosti kharchovykh produktiv. URL: <https://dpss.gov.ua/diyalnist/bezpechnist-harchovih-produktiv-ta-veterinarna-medicina/reiestri> (дата звернення: 04.12.2025).
4. Hou W., Zhang X., Liu C.-F. Progress in chemical synthesis of peptides and proteins. *Transactions of Tianjin University*. 2017. Vol. 23. P. 401–419.
5. Liu Z.-Y., Yu X.-Z. Engineering *Bacillus subtilis* for high-value bioproduction: recent advances and applications. *Microbial Cell Factories*. 2025. Vol. 24. Art. 182.
6. Put H. *Bacillus subtilis* as a host for natural product discovery and engineering of biosynthetic gene clusters. *Natural Product Reports*. 2024. Vol. 41, No. 7. P. 1113–1151.
7. van Dijl J. M., Hecker M. *Bacillus subtilis*: from soil bacterium to super-secreting cell factory. *Microbial Cell Factories*. 2013. Vol. 12. Art. 3.
8. Contesini F. J., Melo R. R. d., Sato H. H. An overview of *Bacillus* proteases: from production to application. *Critical Reviews in Biotechnology*. 2017. Vol. 38, No. 3. P. 321–334.
9. Razzaq A. Microbial proteases applications. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2019. Vol. 7. Art. 110.
10. Anson M. L. The estimation of pepsin, trypsin, papain, and cathepsin with hemoglobin. *Journal of General Physiology*. 1938. Vol. 22, No. 1. P. 79–89.
11. Saeed H. Optimization and characterization studies of poultry waste valorization for peptone production using a newly Egyptian *Bacillus subtilis* strain. *AMB Express*. 2025. Vol. 15. Art. 9.
12. Pan I. Exploration of compost soil for the production of thermo-stable *Bacillus* protease to synthesize bioactive compounds through soy protein hydrolysis. *Agronomy*. 2023. Vol. 13, No. 4. Art. 1019.
13. Shad A. A. Production, partial purification and characterization of protease through response surface methodology by *Bacillus subtilis* K-5. *Brazilian Archives of Biology and Technology*. 2024. Vol. 67. Art. e24210355.
14. Sun B. The fermentation optimization for alkaline protease production by *Bacillus subtilis* BS-QR-052. *Frontiers in Microbiology*. 2023. Vol. 14. P. 1–13.

УДК 663.1.579.6

П. А. Шкарлат, аспірант, С. М. Гармаш, канд. с-г. наук, доцент

**ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ КУЛЬТИВУВАННЯ *BACILLUS SUBTILIS*
ЯК ПРОДУЦЕНТА ПРОТЕОЛІТИЧНИХ ФЕРМЕНТІВ**

У статті наведено результати дослідження, присвяченого вивченню умов культивування штаму *Bacillus subtilis* В-7018 як продуцента протеолітичних ферментів у

лабораторних умовах. Обґрунтовано актуальність використання протеаз бактеріального походження у різних галузях промисловості та ветеринарній медицині, зокрема для розробки препаратів, що сприяють очищенню ран і стимуляції процесів регенерації тканин. Показано доцільність використання *Bacillus subtilis* як безпечного та ефективного мікроорганізму-продуцента ферментів.

У роботі досліджено культурально-морфологічні властивості штаму *B. subtilis* B-7018, а також проаналізовано вплив складу живильного середовища та умов культивування на ріст клітин і біосинтез протеаз. Культивування проводили на живильних середовищах LB та м'ясо-пептонному бульйоні (МПБ) за температури 37 °C та різної тривалості ферментації. Приріст біомаси визначали нефелометричним методом, а протеолітичну активність – за модифікованим методом Ансона з використанням казеїну як субстрату.

Експериментально встановлено, що живильне середовище LB забезпечує більш інтенсивний ріст культури та вищу продуктивність протеолітичних ферментів порівняно з МПБ. Показано, що максимальна протеолітична активність культуральної рідини спостерігається через 27–30 год культивування, що відповідає переходу культури у стаціонарну фазу росту. Визначено оптимальні значення рН середовища для синтезу протеаз, які знаходяться в межах 7,5–8,0. Встановлено кореляцію між концентрацією білка, кількістю клітин та рівнем ферментативної активності.

Досліджено вплив додаткових білкових субстратів на біосинтез протеаз. Показано, що внесення казеїну в концентрації 0,5 % стимулює продукцію протеолітичних ферментів, тоді як желатин чинить слабкий інгібуючий ефект. Отримані результати підтверджують перспективність оптимізації складу живильного середовища та умов культивування для інтенсифікації біосинтезу протеаз штамом *Bacillus subtilis* B-7018.

Ключові слова: культивування, *Bacillus subtilis*, ферменти, протеази, середовище для культивування, біосинтез, технології.

P. A. Shkarlat, S. M. Garmash

STUDY OF THE CONDITIONS OF CULTIVATION OF *BACILLUS SUBTILIS* AS PROTEOLITIC ENZYMES PRODUCER

The article presents the results of a study dedicated to investigating the cultivation conditions of the *Bacillus subtilis* B-7018 strain as a producer of proteolytic enzymes under laboratory conditions. The relevance of using bacterial-origin proteases in various industrial sectors and veterinary medicine is substantiated, particularly for the development of preparations that promote wound cleansing and stimulation of tissue regeneration processes. The feasibility of using *Bacillus subtilis* as a safe and effective microorganism-producer of enzymes is demonstrated.

The study examined the cultural and morphological properties of the *B. subtilis* B-7018 strain, as well as analyzed the influence of the nutrient medium composition and cultivation conditions on cell growth and protease biosynthesis. Cultivation was carried out on LB nutrient media and meat-peptone broth (MPB) at a temperature of 37 °C and varying fermentation durations. Biomass growth was determined by the nephelometric method, and proteolytic activity was assessed using the modified Anson method with casein as the substrate.

It was experimentally established that the LB nutrient medium provides more intensive culture growth and higher productivity of proteolytic enzymes compared to MPB. It was shown that the maximum proteolytic activity of the culture liquid is observed after 27-30 hours of cultivation, which corresponds to the culture's transition to the stationary growth phase. The optimal pH values of the medium for protease synthesis were determined to be in the range of 7.5–8.0. A correlation was established between protein concentration, cell count, and the level of enzymatic activity.

The influence of additional protein substrates on protease biosynthesis was investigated. It was shown that the addition of casein at a concentration of 0.5 % stimulates the production of proteolytic enzymes, whereas gelatin exerts a weak inhibitory effect. The obtained results confirm the prospects of optimizing the nutrient medium composition and cultivation conditions for intensifying the biosynthesis of proteases by the *Bacillus subtilis* B-7018 strain.

Keywords: cultivation, *Bacillus subtilis*, enzymes, proteases, cultivation medium, biosynthesis, technologies.

Отримано редколегією 22.12.2025

Шкарлат Павло Анатолійович (Pavlo Shkarlat), аспірант кафедри біотехнології та безпеки життєдіяльності Українського державного університету науки і технологій ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна, <https://orcid.org/0009-0003-5482-1883>;

Гармаш Світлана Миколаївна (Svitlana Garmash), канд. с-г. наук, доцент кафедри біотехнології та безпеки життєдіяльності Українського державного університету науки і технологій ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна, <https://orcid.org/0000-0002-2658-162X>.

Т. Б. Гонтар¹, канд. техн. наук, доцент, О. В. Котляр², канд. техн. наук, доцент,
С. Б. Омельченко², канд. техн. наук, доцент, О. М. Варипаєв², канд. філос. наук,
Л. Ф. Сушко³, ст. викл., О. В. Звягінцева⁴, канд. біол. наук, доцент

РОЗРОБКА ДРЕСІНГУ З ПОКРАЩЕНИМ АНТИОКСИДАНТНИМ ПОТЕНЦІАЛОМ ТА ЗБАЛАНСОВАНИМ ЖИРНОКИСЛОТНИМ СКЛАДОМ

¹Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, Харків

²Державний біотехнологічний університет, Харків

³Дніпровський державний аграрно-економічний університет, Дніпро

⁴Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків

Ключові слова: купажована олія, дресінг, токофероли, сезамол, α -ліноленова поліненасичена жирна кислота, період індукції прискороного окиснення.

Вступ

Актуальність розробки олієвмісних дресінгів (салатних соусів) із покращеними споживчими властивостями обумовлена потребою у збагаченні щоденного раціону корисними продуктами [1, 2]. Ці продукти, ґрунтуючись на оліях, овочевих пюре та молочних компонентах, можуть бути важливим джерелом біологічно активних речовин, включаючи вітаміни, антиоксиданти та поліненасичені жирні кислоти (ПНЖК) [3, 4].

Однак існуюча формула «ідеального жиру» (олеїнова – 50 %, лінолева – 20 %, насичені – ≤ 30 %) не враховує вміст незамінної α -ліноленової кислоти (ω -3) [5, 6]. Оскільки жодна природна олія не має оптимального з фізіологічної точки зору складу, перспективним напрямом є створення багатокомпонентних олійних композицій. Такі композиції мають поєднувати олії лінолево-олеїнової, лінолево-ліноленової та олеопальмітинової груп для досягнення збалансованого співвідношення ПНЖК ω -6 та ω -3 і бути збагачені антиоксидантами [6].

Отже, метою даної роботи є розробка рецептури дресінгу підвищеної харчової цінності на основі композиції цінних олій. Ключовими завданнями є забезпечення збалансованого жирнокислотного профілю з оптимальним вмістом ω -3 ПНЖК, підвищення антиоксидантного потенціалу та окисної стабільності продукту для подовження терміну зберігання. Розв'язання цих задач дозволить розширити асортимент функціональних харчових продуктів.

Дослідження існуючих рішень проблеми

Дослідження в галузі розробки дресінгів з функціональними властивостями зосереджені на трьох ключових аспектах: формуванні збалансованого жирнокислотного складу, підвищенні окисної стабільності та забезпеченні мікробіологічної безпеки.

Розробку олійно-оцтового дресінгу з сумішшю олій, збагачених ω -3 ПНЖК, та різними видами оцту як джерела біофенолів представлено в [7]. Однак співвідношення ω -3: ω -6 ПНЖК у продукті залишалось нераціональним (1:10), а антиоксидантну активність проти окиснення олійної фази виявив лише оцут з оливкового листя. Збагачення ω -3 ПНЖК за рахунок авокадо досліджувалося в [10], де отримано оптимальну рецептуру зі співвідношенням ω -3: ω -6 = 1:6,3. Проте в обох роботах [7, 8] не вирішено проблему стабілізації лабільної до окиснення α -ліноленової кислоти.

Питання підвищення окисної стабільності олійної основи за рахунок рослинних екстрактів розглядалося у наступних роботах: додавання екстракту листя сливи [9], екстракту оливкового листя у вільному та інкапсульованому вигляді [10], а також ефірних олій перцю та імбиру до кокосової олії [11]. Хоча ці дослідження підтвердили ефективність антиоксидантів, вони часто потребують додаткових технологічних операцій (екстрагування, інкапсуляція) або не досліджені на оліях з високим вмістом ПНЖК [12, 13]. Мікробіологічна стабільність, зокрема стійкість до *Zygosaccharomyces parvibailii*, та вплив підкислювачів на реологію вивчалися в [12]. Альтернативний підхід – використання висушених розпиленням порошоків на основі емульгаторів *MG-DG* з олії рисових висівок – запропоновано в [14], але він скоріше придатний для олій з переважанням насичених жирних кислот.

Таким чином, актуальним завданням є комплексна розробка дресінгу, який поєднував би збалансований жирнокислотний склад (з раціональним співвідношенням $\omega-3:\omega-6 < 1:5$) за рахунок джерела $\omega-3$ ПНЖК (наприклад, лляної олії) та високий антиоксидантний потенціал за рахунок синергії з оліями, багатими на природні антиоксиданти. Це дозволить одночасно підвищити харчову цінність продукту та забезпечити його окисну й мікробіологічну стабільність, що й обумовлює мету даного дослідження.

Мета та основні задачі дослідження

Метою дослідження є розробка складу стабільного до окиснення дресінгу підвищеної харчової цінності. Отримані результати роботи дадуть можливість розширення асортименту дресінгів на основі нерафінованих холодного пресування першого віджиму олій, що збагачені на ПНЖК $\omega-3$ групи та одночасно стабільні до окиснення.

Для досягнення поставленої мети вирішено такі задачі:

- дослідження фізико-хімічних показників, вітамінного та жирнокислотного складу обраних олій нерафінованих холодного пресування першого віджиму як олійної основи дресінгу – лляної, кукурудзяної та кунжутної;
- обґрунтування діапазону раціональних співвідношень обраних олій в купажі за показником співвідношення $\omega-3:\omega-6$ ПНЖК та стабільністю до окисного псування.

Матеріали та методи досліджень

Під час досліджень використано такі матеріали:

- олія лляна нерафінована холодного пресування першого віджиму (виробництво Україна), згідно з CAS 8001-26-1;
- олія кукурудзяна нерафінована холодного пресування першого віджиму (виробництво Україна), згідно з CAS 8001-30-7;
- олія кунжутна нерафінована холодного пресування першого віджиму (виробництво Україна), згідно з CAS 8008-74-0;
- олія соняшникова нерафінована холодного пресування першого віджиму (виробництво Україна), згідно з CAS 8001-21-6;
- оцтова кислота (концентрація 9 %, виробництво Україна), згідно з CAS 64-19-7;
- цукор (виробництво Україна), згідно з CAS 57-50-1;
- сіль (виробництво Україна), згідно з CAS 7647-14-5.
- порошок часнику (виробництво Китай), згідно з CAS 539-86-6;
- ксантанова камідь (виробництво Китай), згідно з CAS 11138-66-2.
- сорбат калію (виробництво Китай), згідно з CAS 24634-61-5.

Колірне число зразків олій визначено за йодною шкалою згідно ДСТУ 4568. Масову частку вологи та летких речовин в оліях визначено гравіметрично згідно ДСТУ 4603. Масову частку фосфоровмісних речовин в оліях визначено колориметричним методом згідно ДСТУ 7082. Кислотне та пероксидне числа олій визначено титриметричним методом згідно ДСТУ ISO 660 і ДСТУ ISO 3960. Вміст воскоподібних речовин в оліях визначено методом «холодний тест» згідно з ДСТУ 4492. Вміст токоферолу в зразках досліджуваних олій визначено методом високоефективної рідинної хроматографії згідно ДСТУ EN ISO 9936. Вміст сезамолу і сезамоліну визначено колориметричним методом. Жирнокислотний склад зразків олій визначено хроматографічним методом згідно ДСТУ ISO 5508 на хроматографі Shimadzu (Японія).

Приготування дресінгу проводиться за кімнатної температури наступним чином. Підготовані олії нерафіновані холодного пресування першого віджиму змішуються для створення купажу. В підготовленій воді послідовно розчиняють цукор, сіль, сорбат калію, оцтову кислоту (концентрація 9 %), ксантанову камідь. Потім поступово при ретельному перемішуванні додається часниковий порошок і купаж олій, система піддається гомогенізації (швидкість не менш ніж 1000 об./хв.) протягом 5 хвилин.

Для обробки даних застосовано статистичні методи з використанням програмного пакету Stat Soft Statistica v 6.0 (США). Статистичні моделі означених залежностей (1) і (2) залежності визначено шляхом апроксимації результатів експериментів за допомогою побудови лінії тренду. Дослідження проведені в трикратному повторенні. Перевірку значущості коефіцієнтів рівняння апроксимаційних залежностей (1) і (2) визначено методом найменших квадратів. Повноту впливу співвідношення олій в купажі на співвідношення ω -3: ω -6 ПНЖК (1) і період індукції прискореного окиснення купажу (2) оцінено за допомогою коефіцієнту детермінації R^2 . Значення $R^2=0,993$ для рівняння залежності (1) і $R^2=0,946$ для рівняння залежності (2) доводять високий вплив варіацій співвідношення олій в купажі на варіації співвідношення ω -3: ω -6 ПНЖК та періодів індукції прискореного окиснення. Значущість рівнянь залежностей (1) і (2) встановлено через розрахунок критерію Фішера. Розраховані значення критерію Фішера $F_1(3, 6)=18,527$ і $F_2(3, 6)=12,615$ є більшим за його критичне табличне значення $F_{\text{табл}}(3, 6)=4,76$ при рівні значущості $p=0,05$. Тому отримані результати дозволяють з імовірністю 95 % визнати значення коефіцієнтів детермінації $R^2=0,993$ для залежності (1) і $R^2=0,946$ для залежності (2) суттєвими, а рівняння апроксимаційних залежностей (1) і (2) – значущими.

Результати дослідження

Обґрунтовано складові для стабільного до окиснення дресінгу підвищеної харчової цінності:

- олія нерафінована холодного пресування першого віджиму, що відрізняється високим вмістом ω -3 ПНЖК (ляна);
- олії нерафіновані холодного пресування першого віджиму ω -6-групи, що відрізняються високим вмістом антиоксидантів токоферолів (кукурудзяна) і сезамолу та його похідних (кунжутна).

Варто відзначити, що є доведеною неадитивна взаємодія між антиоксидантами токоферолами та сезамолом [3].

Результати визначення вмісту ізомерів токоферолів, сезамолу його похідних в зразках обраних олій нерафінованих холодного пресування першого віджиму наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Вміст антиоксидантів в зразках олій нерафінованих холодного пресування першого віджиму для олійної основи дресінгу

Антиоксиданти	Досліджувані зразки олій холодного пресування першого віджиму		
	ляна	кукурудзяна	кунжутна
Сума токоферолів, мг/л, з них:	1032,0±42,0	7160,0±286,0	930,0±38,0
α-токоферол	354,0±13,0	3520,0±140,0	318,0±12,0
β-токоферол	277,0±11,0	3025,0±121,0	249,0±10,0
γ-токоферол	363,0±15,0	530,0±22,0	331,0±14,0
δ-токоферол	38,0±1,5	81,0±3,1	57,6±1,3
Сезамол, %	–	–	0,415±0,013
Сезамолін, %	–	–	1,24±0,04

Результати визначення жирнокислотного складу зразків обраних олій нерафінованих холодного пресування першого віджиму наведено в табл. 2.

Таблиця 2 – Жирнокислотний склад зразків олій нерафінованих холодного пресування першого віджиму для олійної основи дресінгу

Жирні кислоти	Вміст в оліях холодного пресування першого віджиму % від загальної суми		
	ляна	кукурудзяна	кунжутна
C _{14:0}	0,050±0,001	0,000	0,000
C _{16:0}	5,400±0,160	12,100±0,360	8,000±0,250
C _{16:1}	0,000	0,240±0,007	0,000
C _{18:0}	3,800±0,110	2,210±0,065	5,800±0,175
C _{18:1}	19,800±0,59	31,300±0,932	37,400±1,120
C _{18:2}	14,100±0,420	52,200±1,570	47,700±1,430
C _{18:3n3}	56,500±1,700	1,400±0,042	0,700±0,021
C _{18:3n6}	0,000	0,000	0,000
C _{20:0}	0,100±0,003	0,300±0,009	0,400±0,012
C _{20:1}	0,100±0,003	0,100±0,003	0,000
C _{22:0}	0,150±0,004	0,150±0,0340	0,000
C _{24:0}	0,000	0,000	0,000
ω-3:ω-6	4,00	0,03	0,01
Разом	100,000	100,000	100,000

Отримані результати свідчать, що зразки обраних олій нерафінованих холодного пресування першого віджиму практично не відрізняються за фізико-хімічними показниками (табл. 1). Відмінності є в антиоксидантному складі олій, зокрема в ізомерному складі токоферолів льняної, кукурудзяної та кунжутної олій (табл. 1). Сума токоферолів в зразках олій нерафінованих холодного пресування першого віджиму є різною.

Досліжено особливості жирнокислотного складу, а також окисної стабільності купажу обраних олій нерафінованих холодного пресування першого віджиму за співвідношень компонентів від 0 до 100 %. А саме, визначено співвідношення ω-3:ω-6

ПНЖК і період індукції прискореного окиснення. Вміст досліджених олій в купажі варіювали з кроком 25,0 %. Розраховані значення співвідношення ω -3: ω -6 ПНЖК в купажі знаходилися в межах 0,01...4,00. Експериментально визначені періоди індукції прискореного окиснення зразків купажу знаходилися в межах 0,6...4,5 годин.

За допомогою рівняння (1) представлено статистичну залежність співвідношення ω -3: ω -6 ПНЖК купажу обраних олій ($P(c_b, c_c, c_s)$, од.) від співвідношення складових:

- лляної олії (c_l , масова частка),
- кукурудзяної олії (c_c , масова частка),
- кунжутної олії (c_s , масова частка).

$$R(c_b, c_c, c_s) = 3,0224 \cdot c_l - 0,2361 \cdot c_c - 0,2225 \cdot c_s \tag{1}$$

Графік отриманої залежності наведено на рис. 1.

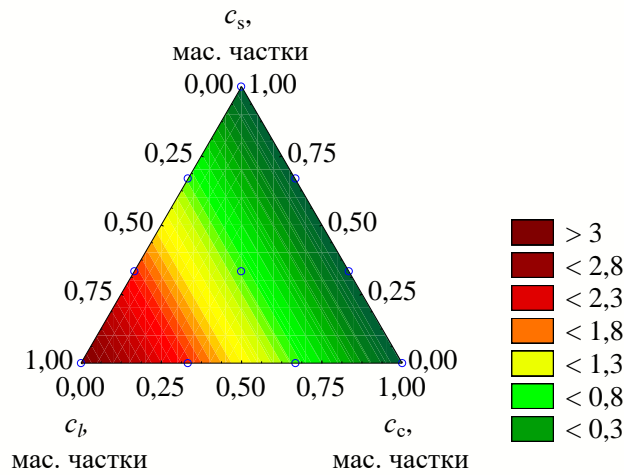


Рисунок 1 – Залежність співвідношення ω -3: ω -6 ПНЖК купажу лляної, кукурудзяної та кунжутної олій нерафінованих холодного пресування першого віджиму від їхнього співвідношення

За допомогою рівняння (2) представлено статистичну залежність величини періоду індукції прискореного окиснення купажу обраних олій ($PI(c_b, c_c, c_s)$, год.) від співвідношення складових:

- лляної олії (c_l , масова частка),
- кукурудзяної олії (c_c , масова частка),
- кунжутної олії (c_s , масова частка).

$$PI(c_b, c_c, c_s) = 0,6 \cdot c_l + 5,4 \cdot c_c + 14,5 \cdot c_s - 5,85 \cdot c_l c_c - 4,275 \cdot c_l c_s + 7,425 \cdot c_c c_s + 4,05 \cdot c_l c_c (c_l - c_c) + 9,675 \cdot c_l c_s (c_l - c_s) + 8,325 \cdot c_c c_s (c_c - c_s) - 76,5 \cdot c_l c_c c_s \tag{2}$$

Графік отриманої залежності наведено на рис. 2.

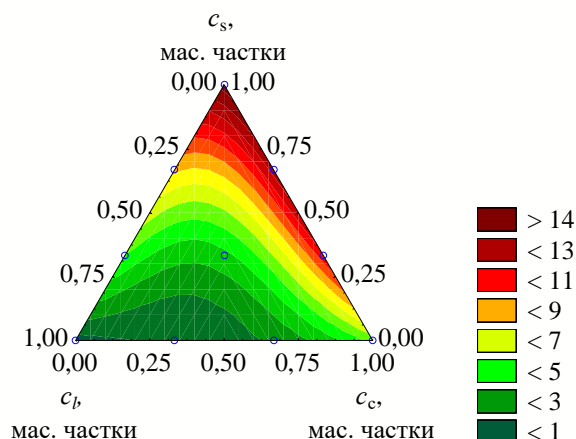


Рисунок 2 – Залежність періоду індукції прискореного окиснення купажу лляної, кукурудзяної та кунжутної олій нерафінованих холодного пресування першого віджиму від їхнього співвідношення

Грунтуючись на результатах експериментів, запропоновано діапазон раціональних співвідношень обраних олій нерафінованих холодного пресування першого віджиму в купажі. У визначеному діапазоні співвідношень олій купаж має жирнокислотний склад, що характеризується співвідношенням ω -3: ω -6 ПНЖК на рівні 0,5 од. (тобто ω -3: ω -6=1:2). Крім того, купаж одночасно має задовільну стабільність до окисного псування (на рівні величини періоду індукції прискореного окиснення 3,0...4,5 год.), а саме:

- вміст лляної олії – 25 ± 1 %;
- вміст кукурудзяної олії – 10...25 %;
- вміст кунжутної олії – 25...65 %;

З огляду на високу вартість кунжутної олії (16 \$/л) [17] порівняно з іншими складовими купажу – кукурудзяної (2,3 \$/л)[18] та лляної (3,75 \$/л) [19] оліями, прийнято рішення знизити її вміст до мінімально можливого в заданому діапазоні:

- вміст лляної олії – 25 ± 1 %;
- вміст кукурудзяної олії – 50 ± 3 %;
- вміст кунжутної олії – 25 ± 1 %.

Споживчі властивості купажованої олії запропонованого складу є наступними:

- співвідношення ω -3: ω -6 ПНЖК – 0,58 од. (тобто ω -3: ω -6=1,0 : 1,7);
- період індукції прискореного окиснення – 4,1 год., тобто в 6,8 разів більше за такий у зразку лляної олії і в 1,3 рази менше за такий у зразку кукурудзяної олії нерафінованих холодного пресування першого віджиму;

Необхідно зазначити, що збільшення вмісту лляної олії в купажі більше, ніж на 30 ± 2 % призводить до погіршення смаку купажу (терпкий з відтінком трав'янистості), це знижує органолептичні характеристики купажу.

Висновки

1. Досліджено фізико-хімічні показники, а також вітамінний та жирнокислотний склад лляної, кукурудзяної та кунжутної олій нерафінованих холодного пресування першого віджиму як сировини для дресінгу. Вказані характеристики зразків обраних

олій відповідають вимогам нормативної документації (CAS 8001-26-1, CAS 8001-30-7, CAS 8008-74-0). Джерелом цінної у харчовому сенсі α -ліноленової ПНЖК (ω -3 група) є лляна олія нерафінована. Джерелом антиоксидантів токоферолів – кукурудзяна олія нерафінована, сезамолу та сезаміну – кунжутна олія нерафінована.

2. Обґрунтовано діапазон раціональних співвідношень обраних олій в купажі за показником співвідношення ω -3: ω -6 ПНЖК як 1:2 та стабільністю до окисного псування. Запропоновано склад олійної основи дресінгу підвищеної харчової цінності, стабільної до окиснення, що містить лляну, кукурудзяну та кунжутну олії нерафіновані холодного пресування першого віджиму відповідно 1:2:1.

Література

1. Kunitsia E., Kalyna V., Haliasnyi I. Development of a flavored oil composition based on hemp oil with increased resistance to oxidation. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2023. Vol. 5, Iss. 11 (125). P. 26–33.

2. Sytnik N., Kunitsa E., Mazaeva V. Determination of the influence of natural antioxidant concentrations on the shelf life of sunflower oil. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. Vol. 4, Iss. 11 (106). P. 55–82.

3. Osaili T. M., Hasan F., Al-Nabulsi A. A. A worldwide review of illness outbreaks involving mixed salads and dressings and factors influencing product safety and shelf life. *Food Microbiology*. 2023. Vol. 112. P. 104238.

4. Papchenko V., Matveeva T., Bochkarev S. Development of amino acid balanced food systems based on wheat flour and oilseed meal. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. Vol. 3, Iss. 11 (105). P. 66–76.

5. Petik P., Stankevych S., Zabrodina I., Zhulinska O. Determination of fat-soluble dyes influence on the oxidation induction period of their oil solutions. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2023. Vol. 3, Iss. 6. P. 13–21.

6. Kovaliova O., Tchoursinov Y., Kalyna V. Identification of patterns in the production of a biologically active component for food products. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. Vol. 2, Iss. 11 (104). P. 61–68.

7. Demydova A., Aksonova O., Yevlash V., Tkachenko O. Antioxidant activity of plant extracts of Ukrainian origin and their effect on the oxidative stability of sunflower oil. *Food Science and Technology*. 2022. Vol. 16, No. 3. P. 55–64.

8. Stoica F., Condurache N. N., Aprodu Iu. Value-added salad dressing enriched with red onion skin anthocyanins entrapped in different biopolymers. *Food Chemistry: X*. 2022. Vol. 15. P. 100374.

9. Meldrum A. D., Ünlü G., Joyner H. The effect of organic acids and storage temperature on lite salad dressing rheology and *Zygosaccharomyces parabailii* growth. *Journal of Food Science and Technology*. 2022. Vol. 59. P. 4075–4084.

10. Mooliani H., Nouri M. Optimization of oxidative, physical stability and microbial characteristics of salad dressing emulsions based on avocado and whey protein combined with mint (*Mentha spicata* L.) extract. *Food Measure*. 2021. Vol. 15. P. 5713–5724.

11. De Leonardis A., Macciola V., Iftikhar A. Antioxidant effect of traditional and new vinegars on functional oil and vinegar dressing-based formulations. *European Food Research and Technology*. 2022. Vol. 248. P. 1573–1582.

12. Kupongsak S., Manomaiwajee M. Oxidative stability of salad dressing with Spanish plum leaf extract. *Food Measure*. 2016. Vol. 10. P. 201–209.
13. Jolayemi O. S., Stranges N., Flamminii F. Influence of free and encapsulated olive leaf phenolic extract on the storage stability of single and double emulsion salad dressings. *Food and Bioprocess Technology*. 2021. Vol. 14. P. 93–105.
14. Chandran J., Nayana N., Roshini N. Oxidative stability, thermal stability and acceptability of coconut oil flavored with essential oils from black pepper and ginger. *Journal of Food Science and Technology*. 2017. Vol. 54. P. 144–152.

Bibliography (transliterated)

1. Kunitsia E., Kalyna V., Haliasnyi I. Development of a flavored oil composition based on hemp oil with increased resistance to oxidation. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2023. Vol. 5, Iss. 11 (125). P. 26–33.
2. Sytnik N., Kunitsa E., Mazaeva V. Determination of the influence of natural antioxidant concentrations on the shelf life of sunflower oil. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. Vol. 4, Iss. 11 (106). P. 55–82.
3. Osaili T. M., Hasan F., Al-Nabulsi A. A. A worldwide review of illness outbreaks involving mixed salads and dressings and factors influencing product safety and shelf life. *Food Microbiology*. 2023. Vol. 112. P. 104238.
4. Papchenko V., Matveeva T., Bochkarev S. Development of amino acid balanced food systems based on wheat flour and oilseed meal. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. Vol. 3, Iss. 11 (105). P. 66–76.
5. Petik P., Stankevych S., Zabrodina I., Zhulinska O. Determination of fat-soluble dyes influence on the oxidation induction period of their oil solutions. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2023. Vol. 3, Iss. 6. P. 13–21.
6. Kovaliova O., Tchoursinov Y., Kalyna V. Identification of patterns in the production of a biologically active component for food products. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. Vol. 2, Iss. 11 (104). P. 61–68.
7. Demydova A., Aksonova O., Yevlash V., Tkachenko O. Antioxidant activity of plant extracts of Ukrainian origin and their effect on the oxidative stability of sunflower oil. *Food Science and Technology*. 2022. Vol. 16, No. 3. P. 55–64.
8. Stoica F., Condurache N. N., Aprodu Iu. Value-added salad dressing enriched with red onion skin anthocyanins entrapped in different biopolymers. *Food Chemistry: X*. 2022. Vol. 15. P. 100374.
9. Meldrum A. D., Ünlü G., Joyner H. The effect of organic acids and storage temperature on lite salad dressing rheology and *Zygosaccharomyces parabailii* growth. *Journal of Food Science and Technology*. 2022. Vol. 59. P. 4075–4084.
10. Mooliani H., Nouri M. Optimization of oxidative, physical stability and microbial characteristics of salad dressing emulsions based on avocado and whey protein combined with mint (*Mentha spicata* L.) extract. *Food Measure*. 2021. Vol. 15. P. 5713–5724.
11. De Leonardis A., Macciola V., Iftikhar A. Antioxidant effect of traditional and new vinegars on functional oil and vinegar dressing-based formulations. *European Food Research and Technology*. 2022. Vol. 248. P. 1573–1582.
12. Kupongsak S., Manomaiwajee M. Oxidative stability of salad dressing with Spanish plum leaf extract. *Food Measure*. 2016. Vol. 10. P. 201–209.

13. Jolayemi O. S., Stranges N., Flamminii F. Influence of free and encapsulated olive leaf phenolic extract on the storage stability of single and double emulsion salad dressings. *Food and Bioprocess Technology*. 2021. Vol. 14. P. 93–105.

14. Chandran J., Nayana N., Roshini N. Oxidative stability, thermal stability and acceptability of coconut oil flavored with essential oils from black pepper and ginger. *Journal of Food Science and Technology*. 2017. Vol. 54. P. 144–152.

УДК 664.6:613.2

Т. Б. Гонтарь, канд. техн. наук, доцент, О. В. Котляр, канд. техн. наук, доцент,
С. Б. Омельченко, канд. техн. наук, доцент, О. М. Варипаєв, канд. філос. наук,
Л. Ф. Сушко, ст. викл., О. В. Звягінцева, канд. біол. наук, доцент

РОЗРОБКА ДРЕСІНГУ З ПОКРАЩЕНИМ АНТИОКСИДАНТНИМ ПОТЕНЦІАЛОМ ТА ЗБАЛАНСОВАНИМ ЖИРНОКИСЛОТНИМ СКЛАДОМ

Розроблено технологію оздоровчого дресингу зі збалансованим жирнокислотним складом та підвищеною окисною стабільністю. Проблема сумісності високого вмісту есенціальних ω -3 поліненасичених жирних кислот (ПНЖК) і довготривалої стабільності олійної основи вирішена шляхом раціонального купажування нерафінованих олій холодного пресування: лляної, кукурудзяної та кунжутної. Обґрунтовано оптимальне співвідношення олій у купажі 1:2:1, що забезпечує фізіологічно досконалий жирнокислотний профіль із співвідношенням ω -3: ω -6 ПНЖК на рівні 1:1,7 та одночасно високий потенціал природної антиоксидантної системи за рахунок токоферолів, сезамолу та сезамоліну.

Метою роботи була комплексна оцінка якості та стійкості створеної олійної основи та модельного зразка дресингу на її базі. Методика дослідження включала газохроматографічний аналіз жирнокислотного складу, визначення антиоксидантної активності та оцінку окисної стабільності за методом прискореного окиснення при 80 °С. Отримані результати доводять ефективність запропонованого підходу. Олійний купаж характеризується тривалим періодом індукції окиснення – 4,1 год, що свідчить про високу власну стабільність, обумовлену синергією антиоксидантів з різних олій. Модельний зразок дресингу демонструє відмінну зберігальну здатність: протягом всього терміну дослідження не зафіксовано суттєвого зростання пероксидного числа, що підтверджує ефективність антиоксидантної системи купажу в реальній емульсійній матриці. Органолептичні властивості продукту залишаються стабільними.

Практична цінність роботи полягає в розробці конкретної рецептури та технології, готової для впровадження, що розширює асортимент конкурентоздатних харчових продуктів підвищеної харчової цінності. Запропонований принцип купажування може бути адаптований для моделювання складу інших олійних продуктів на основі цінної ліпідної сировини.

Ключові слова: комплексний антиоксидант, емульсійна система, поліненасичені жирні кислоти, стабільність до окиснення, термін зберігання.

T. B. Gontar, O. V. Kotliar, S. B. Omelchenko, O. M. Varypaiev, L. F. Sushko,
O. V. Zviahintseva

DEVELOPMENT OF A DRESSING WITH IMPROVED ANTIOXIDANT POTENTIAL AND BALANCED FATTY ACID COMPOSITION

A technology for health dressing with a balanced fatty acid composition and increased oxidative stability has been developed. The problem of compatibility of a high content of essential ω -3 polyunsaturated fatty acids (PUFA) and long-term stability of the oil base has been solved by rational blending of unrefined cold-pressed oils: linseed, corn and sesame. The optimal ratio of oils in the blend of 1:2:1 has been substantiated, which provides a physiologically perfect fatty acid profile with a ratio of ω -3: ω -6 PUFA at the level of 1:1.7 and at the same time a high potential of the natural antioxidant system due to tocopherols, sesamol and sesamolol.

The aim of the work was a comprehensive assessment of the quality and stability of the created oil base and a model sample of dressing based on it. The research methodology included gas chromatographic analysis of fatty acid composition, determination of antioxidant activity and assessment of oxidative stability by the accelerated oxidation method at 80 °C. The results obtained prove the effectiveness of the proposed approach. The oil blend is characterized by a long oxidation induction period of 4.1 h, which indicates high intrinsic stability due to the synergy of antioxidants from different oils. The model dressing sample demonstrates excellent storage capacity: no significant increase in peroxide value was recorded throughout the study period, which confirms the effectiveness of the antioxidant system of the blend in a real emulsion matrix. The organoleptic properties of the product remain stable.

The practical value of the work lies in the development of a specific formulation and technology, ready for implementation, which expands the range of competitive food products with increased nutritional value. The proposed blending principle can be adapted to model the composition of other oil products based on valuable lipid raw materials.

Keywords: blended oil, dressing, tocopherols, sesamol, α -linolenic polyunsaturated fatty acid, accelerated oxidation induction period.

Отримано редколегією 12.11.2025

Гонтар Тетяна Борисівна (Tatiana Gontar), канд. техн. наук, доцент, доцент Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна, <https://orcid.org/0000-0003-0758-1752>;

Котляр Олег Володимирович (Oleh Kotliar), канд. техн. наук, доцент, Державний біотехнологічний університет, Харків, <https://orcid.org/0000-0002-4818-4967>;

Омельченко Світлана Борисівна (Svitlana Omelchenko), канд. техн. наук, доцент, Державний біотехнологічний університет, Харків, <http://orcid.org/0000-0003-3635-6626>;

Варипаєв Олексій Михайлович (Varypaiev Olexii), канд. філос. наук, Державний біотехнологічний університет, Харків, <http://orcid.org/0000-0003-0541-9102>;

Сушко Лариса Федорівна (Sushko Larysa), ст. викл. Дніпровський державний аграрно-економічний університет, <http://orcid.org/0000-0002-7505-9184>;

Звягінцева Оксана Вікторівна (Oksana Zviahintseva), канд. біол. наук, доцент, доцент Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут", <http://orcid.org/0000-0003-1921-4204>.

С. О. Копилов, аспірант, Г. М. Черкашина, канд. техн. наук, доцент, О. В. Близнюк, канд. техн. наук, доцент, В. В. Лебедев, д-р техн. наук, професор, Д. В. Деріус, аспірант

ВИКОРИСТАННЯ НОВОГО НАПОВНЮВАЧА ПРИ ВИГОТОВЛЕННІ ДЕРЕВИННО-ПОЛІМЕРНОГО КОМПОЗИТУ НА ОСНОВІ ВТОРИННОГО ТЕРМОПЛАСТУ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків

Ключові слова: деревинно-полімерний композит, вторинні термопласти, подрібнене скло, неорганічний наповнювач, фізико-механічні властивості, адгезія, експлуатаційні характеристики.

Вступ. Постає питання про залучення до використання нових промислових та побутових відходів при виготовленні композитних матеріалів тоді коли погіршується екологічна обстановка та дефіцит сировини. Відповідно до цього введення в виробництво нових видів відходів потребують удосконалення технології та підвищення глибини вивчення їх властивостей. Сучасні наукові досягнення та світовий досвід свідчать про широке впровадження використання вторинної сировини термопластів [1–5]. Використання вторинних термопластів у складі композиційних матеріалів частково вирішує екологічну проблему і є економічно доцільним [6–7]. Використання скла, як неорганічного наповнювача при виготовленні деревинно-полімерних композитів практично повністю не вивчена. Ці матеріали не мають обмежень за санітарно-технічними нормами в будівельній індустрії, мають комплекс цінних властивостей: хімічну стійкість, значну теплостійкість, морозостійкість та міцність.

У зв'язку з поширенням використання деревинно-полімерних композитів (ДПК) виявляються недоліки при їх використанні, які пов'язані зі зміною властивостей матеріалу в наслідок атмосферного впливу та подальшою руйнацією виробів. Найбільш перспективним напрямом створення ДПК з підвищеною стійкістю до кліматичних впливів є використання вторинної неорганічної сировини у якості подрібненого скла у процесі виробництва [9].

Рецептура виробів безпосередньо залежить від виду та умов експлуатації самих виробів і в кожному випадку підбирається індивідуально. Властивості одержаного композиту визначаються властивостями обраного полімеру та наповнювачів, частинок деревини та скла та характером зв'язкової взаємодії між ними [10–11]. Це визначає підходи в оптимізації властивостей ДПК. А саме: підбір полімерного зв'язуючого та модифікаторів з метою досягнення прийнятних міцнісних характеристик ДПК при максимальному наповненні. Вибір полімеру визначається індивідуальними перевагами та недоліками, властивостями виробів на їх основі [8].

Для управління технологічним процесом і властивостями ДПК до їх складу вводять різні добавки-модифікатори: антиокислювачі, антимікробні засоби, поверхнево-активні речовини-зв'язуючі, протиударні модифікатори, мастильні матеріали, температурні стабілізатори, пігменти, вогнезахисні засоби, світлостабілізатори та ін. З метою поліпшення експлуатаційних характеристик та технології отримання ДПК розробляються нові склади композитів і вносяться зміни в технологію їх отримання [12–14].

Деревинні відходи або утилізуються, або спалюються, що призводить до додаткового виснаження ґрунтів та забруднення повітряного басейну. У країнах, що постійно розвиваються, є підвищена потреба в альтернативних матеріалах вироблених з використанням відходів [15].

ДПК використовуються на відкритому повітрі, де вони піддаються впливу світло-погодних факторів на відміну від виробів з деревини. Вони можуть бути використані у будівельних конструкціях, включаючи настили, паркові лави, черепицю, паркани, ландшафтний дизайн деревини та віконні лиштви [16]. Їх також можна використовувати для внутрішнього застосування, як віконні та дверні рами, меблі та підлогу. Комерційна продукція ДПК має замінити різні продукти у різних галузях, особливо у будівництві.

Мета статті – створення нового складу ДПК з поліпшеним комплексом властивостей та використання інших нових видів відходів у якості подрібненого скла.

Матеріали та методи. Для досягнення поставленої мети у роботі було необхідно:

- визначити оптимальний склад ДПК з підвищеними фізико-механічними властивостями;
- визначити оптимальний вміст подрібненого скла та його вплив на фізико-механічні та експлуатаційні характеристики ДПК;
- дослідити вплив модифікації ДПК на фізико-механічні властивості у порівнянні з відомими промисловими зразками;
- дослідити фізико-механічні та експлуатаційні властивості ДПК і порівняти з раніше запропонованими зразками.

Об'єктами досліджень були: вторинний поліетилен; термопластичний поліуретан, нафто-полімерна смола; деревинні відходи меблевого виробництва; подрібнене скло, бензин.

Приготування ДПК виконували таким чином: до нафто-полімерної смоли додавали розчинник (бензин) і ретельно перемішували до однорідного розчину (модифікуючої суміші) 10–15 хв. В отриману модифікуючу суміш додавали деревинний наповнювач для просочування та перемішували протягом 5–10 хв. до повної гомогенізації суміші. До просоченого гомогенізованого деревинного наповнювача додавали подрібнене скло фракція 40–70 мкм та перемішували 5 хв. Гомогенізовану модифікуючу суміш висушували в лабораторній сушарці протягом 1 години за температури 70 °С, або лишали на 12 годин при кімнатній температурі на повітрі. Під час стадії просочування рідкою фазою деревинного наповнювача та сушки випаровувалося 12–15 % зайвого розчинника. Висушений наповнювач змішували з вторинною термопластичною сировиною (ПЕ та ТПУ) та виготовляли ДПК екструзійним методом на екструдері, відношення довжини до діаметру (L/D) якого становило 40, гвинт діаметром 30 мм зі швидкістю обертання 50 об/хв при температурі 190–195 °С.

Визначення густини зразків проводилося відповідно до ASTM-D-792. Визначення ударної в'язкості (ISO 180:2000), руйнівної напруги при згині (ISO 178:2010), твердості за Брінелем (ISO 2039-2) та міцність при ударі (ISO 6272-1:2002) зразків проводилось відповідно до міжнародних стандартів. Водопоглинання визначали відповідно до ASTM-D-570 [17], зносостійкість та усадку визначали відповідно до DIN 53 516, визначення зміни лінійних розмірів при нагріванні відповідно ISO 11501:1995.

Результати. Використання наповнювачів у вигляді подрібненого скла при виготовленні ДПК це ідеальне рішення. Це дозволяє використовувати переваги цих відходів для виробництва нових матеріалів з бажаними властивостями. Ці композити мають безліч переваг: високу міцність, водостійкість, низькі експлуатаційні витрати, прийнятна висока міцність та жорсткість, стійкість до біологічних впливів та руйнування. Більш того, вони є матеріалами рециклінгу, що дає додаткову екологічну перевагу.

Розроблені та досліджені фізико-механічні та експлуатаційні властивості ДПК, які наповнені подрібненим склом. Склад розроблених ДПК наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Склад розроблених ДПК

Композиція	Вторинний РЕ, %	Вторинний ТПУ, %	Нафто-полімер-на смола, %	Розчинник бензин Б-70, %	Відходи меблевого виробництва, %	Подрібнене скло, %
1	15	10	5	15	45	10
2	15	5	5	15	50	10
3	20	5	5	15	45	10
4	18	7	5	15	40	15
5	18	7	5	15	30	15
6	18	7	5	15	25	20
7	18	7	5	15	45	10
8	20	10	5	15	30	10
9	20	10	5	15	35	5
10	20	10	5	15	25	15

Результати фізико-механічних випробувань досліджуваних зразків ДПК наведено в табл. 2.

З результатів аналізу даних табл. 2 видно, що найбільш високі значення ударної в'язкості досліджених зразків ДПК спостерігаються для композитів № 5–9 (рис. 1).

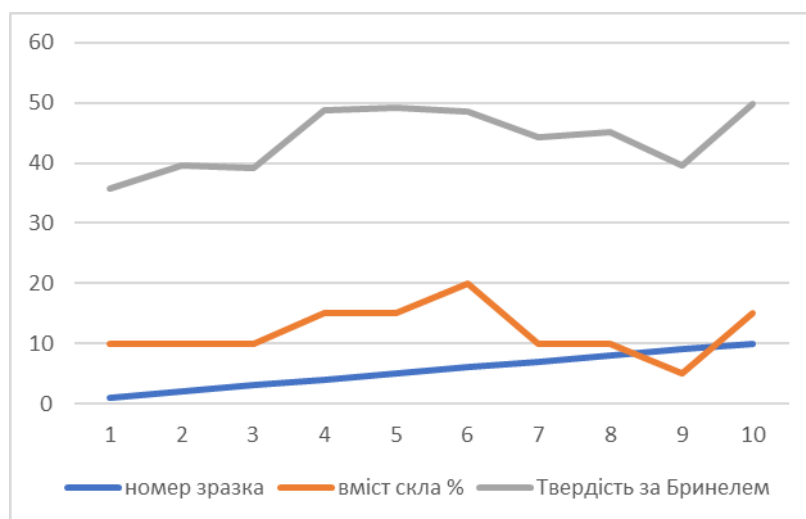


Рисунок 1 – Залежність твердості за Бринелем від вмісту скла

Найбільш високі значення твердості за Бринелем виявлено в досліджених зразках ДПК №5, №6, №8, №10. Це означає, що ефективно додавання відходів скла має бути в діапазоні 10–20 %.

Таблиця 2 – Фізико-механічні властивості зразків розроблених ДПК

Композит	ρ , г/см ³	a , кДж/м ²	σ , МПа	H_c	Міцність при ударі
1	1,28	13,4	35,8	35,8	h=35 розлом h=30 вм'ятина
2	1,31	12,8	36,4	39,6	h=35 вм'ятина h=30 розлом
3	1,26	13,1	31,7	39,2	h=35 роздавлений h=30 вм'ятина
4	1,38	13,8	37,8	48,8	h=35 вм'ятина h=30 розлом
5	1,36	14,9	40,4	49,2	h=35 вм'ятина h=20 розлом
6	1,41	15,6	42,3	48,6	h=35 вм'ятина h=30 розлом
7	1,39	16,5	38,2	44,2	h=35 вм'ятина h=30 розлом
8	1,38	18,2	40,1	45,1	h=35 вм'ятина h=30 розлом
9	1,33	18,4	39,7	39,7	h=35 роздавлений h=30 вм'ятина
10	1,41	18,6	41,5	49,8	h=35 вм'ятина h=30 розлом
Торгівельний зразок ДПК	1,148	2,74	18,2	48,57	h=10 вм'ятина h=15 розлом
Раніше запропонований(оптимізований)	1,143	12,6	15,5	34,8	h=35 роздавлений h=30 вм'ятина

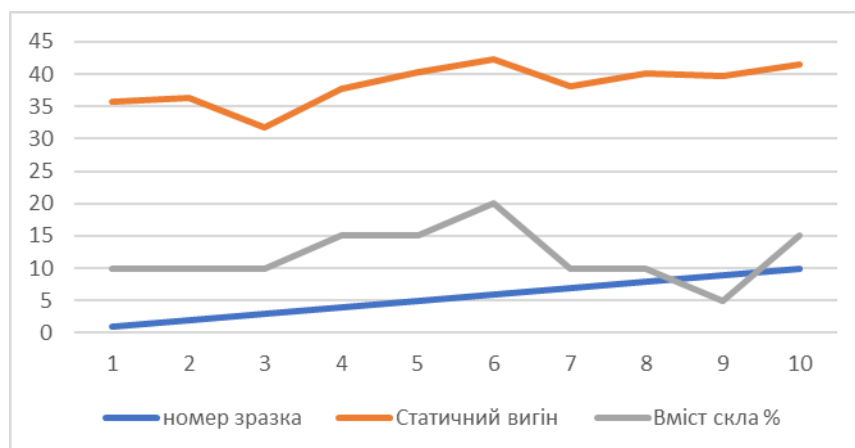


Рисунок 2 – Залежність статичного вигину від вмісту скла

При збільшенні вмісту частинок скла у композиті відзначається підвищення показника ударної в'язкості матеріалу та підвищення показника плинності розплаву [16]. Особливо значне підвищення фізико-механічних властивостей при розмірі частинок подрібненого скла 40–70 мкм. Але треба зазначити, що вміст скла до 5 % дає середні значення властивостей, а при вмісту від 30 % і більше приводить до різкого падіння.

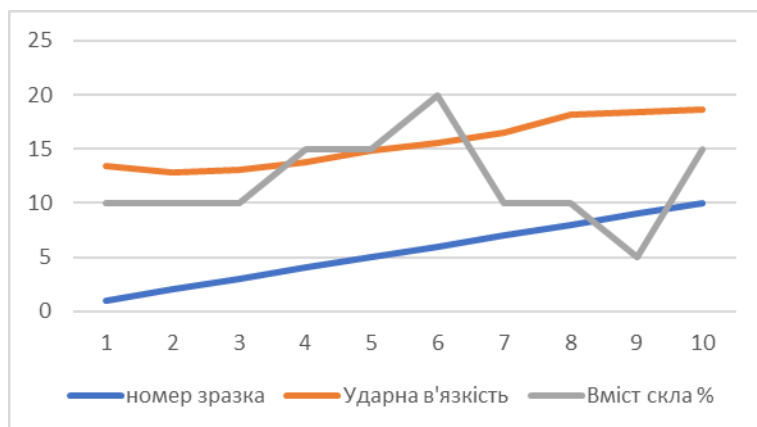


Рисунок 3 – Залежність ударної в'язкості від вмісту скла

Як видно з рис. 3, показник ударної в'язкості приблизно стабільний для всіх зразків в межах його вмісту 10–20 %. Підвищення показника у зразках №8–10 пов'язано скоріш зі збільшеною вагою полімерної матриці, яка в цих зразках становить 30 %.

Результати експлуатаційних випробувань досліджуваних зразків ДПК наведені в табл. 3.

Таблиця 3 – Експлуатаційні властивості розроблених ДПК

Композит	Водопоглинання, W, %	Зносостійкість, м	Зносостійкість, V	Зміна розмірів в інтервалі +30 ⁰ C ;+80 ⁰ C	Зміна розмірів -15 ⁰ C, %
1	+1,11	0,015	0,287	не виявлено	не виявлено
2	+1,12	0,013	0,279	не виявлено	не виявлено
3	+1,12	0,011	0,285	не виявлено	не виявлено
4	+0,98	0,017	0,272	не виявлено	не виявлено
5	+0,96	0,014	0,258	не виявлено	не виявлено
6	+0,9	0,013	0,283	не виявлено	не виявлено
7	+0,96	0,016	0,270	не виявлено	не виявлено
8	+1,02	0,014	0,252	не виявлено	не виявлено
9	+1,18	0,016	0,258	не виявлено	не виявлено
10	+0,93	0,052	0,275	не виявлено	не виявлено
Торгівельний зразок ДПК	+10,8	0,309	0,296	довжина+1,98 товщина+6,78	довжина-0,97 товщина-2,77 ширина -1,22
Раніше запропонований (оптимізований)	+1,13	0,101	0,27	не виявлено	не виявлено

З результатів аналізу даних табл. 3 видно, що при підвищенні вмісту відходів скла зменшується водопоглинення зразків. Найбільш високі значення експлуатаційних характеристик досліджених зразків ДПК спостерігаються для композитів №5–10. З результатів порівняльного аналізу фізико-механічних та експлуатаційних властивостей відомих промислових зразків с запропонованим складом ДПК виявлено, що запропонований композит за показниками на багато доцільніший та має кращі показники ніж промислові зразки. Варто зазначити, що промислові зразки виготовлені з первинної сировини, а запропонований композит з вторинної.

Таблиця 4 – Порівняльна характеристика основних показників запропонованого композиту та промислових зразків

Композит	Водопоглинення, W, %	Зносостійкість, м	α , кДж/м ²	σ , МПа	Зміна розмірів в інтервалі +30°C; +80 °C	H_{δ}	Міцність при ударі
№4	+0,98	0,008	13,8	37,8	не виявлено	48,8	h=35 вм'ятина h=30 розлом
№5	+0,96	0,014	14,9	40,4	не виявлено	49,2	h=35 вм'ятина h=30 розлом
№6	+0,9	0,016	15,6	42,3	не виявлено	48,6	h=35 вм'ятина h=30 розлом
№7	+0,96	0,052	16,5	38,2	не виявлено	44,2	h=35 вм'ятина h=30 розлом
Торгівельний зразок ДПК	+10,8	0,309	2,74	18,2	довжина +1,98 товщина +6,78	48,57	h=10 вм'ятина h=15 розлом
Раніше запропонований (оптимізований)	+1,13	0,101	12,6	15,5	не виявлено		h=35 вм'ятина h=30 розлом

Аналіз результатів комплексу експериментальних досліджень показав, що досліджувані показники якості зразків ДПК, до складу яких запропоновано ввести подрібнене скло, мають поліпшений комплекс як фізико-механічних, так і експлуатаційних характеристик. Це пов'язано з тим, що в результаті взаємодії з модифікованим деревним наповнювачем має місце покращена адгезія з полімерною матрицею. Часточки подрібненого скла виконують роль армуючого агенту.

Таким чином, встановлено, що оптимальний склад для створення ефективного ДПК с підвищеним комплексом фізико-механічних і експлуатаційних характеристик у зразків №8–10, якщо використовувати 30 % полімерної матриці в композит, та у зразків № 5–7, якщо використовувати 25 % полімерної матриці.

Висновки. Таким чином, аналіз накопиченого до цього часу наукового та виробничого досвіду свідчить про переваги введення запропонованого подрібненого скла до складу ДПК з метою отримання виробів з підвищеними експлуатаційними властивостями.

В даній статті наведені дослідження та розробки процесів одержання ДПК, модифікованих неорганічним наповнювачем у вигляді подрібнених скляних відходів.

Досліджено вплив вмісту подрібнених скляних відходів на фізико-механічні та експлуатаційні характеристики зразків ДПК. Визначено оптимальний склад ДПК с підвищеними фізико-механічними, так і експлуатаційними характеристиками.

Література

1. Nicolae M., Camelia M. A meta-synthesis of review studies on wood–polymer composites: Mapping the current research landscape. *Polymers*. 2026. Vol. 18, No. 1. P. 63.
2. Ramli R. A. A comprehensive review on utilization of waste materials in wood plastic composite. *Materials Today Sustainability*. 2024. Vol. 27. 100889.
3. Kaseem M., Hamad K., Deri F., Ko Y. G. Material properties of polyethylene/wood composites: A review of recent works. *Polymer Science Series A*. 2015. Vol. 57, No. 6. P. 689–703.
4. Kopylov S., Cherkashina A., Bliznyuk O., Gorbunov K., Petrov S., Filenko O., Makhonin M., Tsereniuk O. Secondary thermoplastic modified wood-polymer composite with increased technological, mechanical and dielectric properties. *Journal of Research Updates in Polymer Science*. 2024. Vol. 13. P. 112–121.
5. Kopylov S. O., Cherkashina H. M., Lavrova I. O., Chernogor T. T. Wood-polymer composite from secondary thermoplastics with enhanced properties. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2025. No. 2. P. 4–10.
6. Khan A., Mishra A., Thakur V. K., Pappu A. Towards sustainable wood–plastic composites: Polymer types, properties, processing and future prospects. *RSC Sustainability*. 2025. Vol. 3, No. 7. P. 2833–2862.
7. Teacă C. A., Shahzad A., Duceac I. A., Tanasă F. The re-/up-cycling of wood waste in wood–polymer composites for common applications. *Polymers*. 2023. Vol. 15, No. 16. P. 3467.
8. Kuzman M. K., Ayrilmis N., Sernek M., Kariz M. Effect of selected printing settings on viscoelastic behaviour of 3D printed polymers with and without wood. *Materials Research Express*. 2019. Vol. 6, No. 10. 105362.
9. Rajak D. K., Wagh P. H., Linul E. Manufacturing technologies of carbon/glass fiber-reinforced polymer composites and their properties: A review. *Polymers*. 2021. Vol. 13, No. 21. P. 3721.
10. Gallagher L. W., McDonald A. G. The effect of micron sized wood fibers in wood plastic composites. *Maderas. Ciencia y Tecnología*. 2013. Vol. 15, No. 3. P. 357–374.
11. Gardner D. J., Han Y., Wang L. Wood–plastic composite technology. *Current Forestry Reports*. 2015. Vol. 1, No. 3. P. 139–150. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40725-015-0016-6>
12. Близнюк О. В., Черкашина Г. М., Лебедев В. В., Копилов С. О. Технологія одержання виробів із полімерів (лабораторний практикум). Харків. 2023. 258 с.
13. Haggar E., Mokhtar S. M. Wood-plastic composites. *Advanced Composites Materials – Analysis of Natural Fiber Composites*. 2011.
14. Oliveros-Gaviria C., Cumbalaza E., Mina-Hernandez J. H., Valencia-Zapata M. E., Suarez-Bonilla J. N., Martinez-Mera N. Wood plastic composite based on recycled high-density polyethylene and wood waste (sawdust). *Polymers*. 2024. Vol. 16, No. 22. P. 3136.
15. Ayrilmis N., Kuzmin A. M., Masri T., Yagoub M., Sedira L., Pantyukhov P. Effects of reinforcement by both waste glass and barley straw on water resistance, mechanical, and thermal properties of polyethylene composite. *BioResources*. 2025. Vol. 20, No. 3. P. 5967–5987.
16. Jiang Q., Yang F., Nie M., Chen N., Han D., Liu B. Upgrading mixed plastic wastes to prepare wood plastic composites via solid mechanochemical method. *Industrial Crops and Products*. 2024. Vol. 214. 118498.

17. ASTM D570-98. Standard test method for water absorption of plastics. ASTM International. 2010. 4 p.

Bibliography (transliterated)

1. Nicolae M., Camelia M. A meta-synthesis of review studies on wood–polymer composites: Mapping the current research landscape. *Polymers*. 2026. Vol. 18, No. 1. P. 63.

2. Ramli R. A. A comprehensive review on utilization of waste materials in wood plastic composite. *Materials Today Sustainability*. 2024. Vol. 27. 100889.

3. Kaseem M., Hamad K., Deri F., Ko Y. G. Material properties of polyethylene/wood composites: A review of recent works. *Polymer Science Series A*. 2015. Vol. 57, No. 6. P. 689–703.

4. Kopylov S., Cherkashina A., Bliznyuk O., Gorbunov K., Petrov S., Filenko O., Makhonin M., Tsereniuk O. Secondary thermoplastic modified wood-polymer composite with increased technological, mechanical and dielectric properties. *Journal of Research Updates in Polymer Science*. 2024. Vol. 13. P. 112–121.

5. Kopylov S. O., Cherkashina H. M., Lavrova I. O., Chernogor T. T. Wood-polymer composite from secondary thermoplastics with enhanced properties. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2025. No. 2. P. 4–10.

6. Khan A., Mishra A., Thakur V. K., Pappu A. Towards sustainable wood–plastic composites: Polymer types, properties, processing and future prospects. *RSC Sustainability*. 2025. Vol. 3, No. 7. P. 2833–2862.

7. Teacă C. A., Shahzad A., Duceac I. A., Tanasă F. The re-/up-cycling of wood waste in wood–polymer composites for common applications. *Polymers*. 2023. Vol. 15, No. 16. P. 3467.

8. Kuzman M. K., Ayrilmis N., Sernek M., Kariz M. Effect of selected printing settings on viscoelastic behaviour of 3D printed polymers with and without wood. *Materials Research Express*. 2019. Vol. 6, No. 10. 105362.

9. Rajak D. K., Wagh P. H., Linul E. Manufacturing technologies of carbon/glass fiber-reinforced polymer composites and their properties: A review. *Polymers*. 2021. Vol. 13, No. 21. P. 3721.

10. Gallagher L. W., McDonald A. G. The effect of micron sized wood fibers in wood plastic composites. *Maderas. Ciencia y Tecnología*. 2013. Vol. 15, No. 3. P. 357–374.

11. Gardner D. J., Han Y., Wang L. Wood–plastic composite technology. *Current Forestry Reports*. 2015. Vol. 1, No. 3. P. 139–150. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40725-015-0016-6>

12. Blyzniuk O. V., Cherkashyna H. M., Lebediev V. V., Kopylov S. O. Tekhnolohiia oderzhannia vyrobiv iz polimeriv (laboratornyi praktykum). Kharkiv. 2023. 258 p.

13. Haggag E., Mokhtar S. M. Wood-plastic composites. *Advanced Composites Materials – Analysis of Natural Fiber Composites*. 2011.

14. Oliveros-Gaviria C., Cumbalaza E., Mina-Hernandez J. H., Valencia-Zapata M. E., Suarez-Bonilla J. N., Martinez-Mera N. Wood plastic composite based on recycled high-density polyethylene and wood waste (sawdust). *Polymers*. 2024. Vol. 16, No. 22. P. 3136.

15. Ayrlimis N., Kuzmin A. M., Masri T., Yagoub M., Sedira L., Pantyukhov P. Effects of reinforcement by both waste glass and barley straw on water resistance, mechanical, and thermal properties of polyethylene composite. *BioResources*. 2025. Vol. 20, No. 3. P. 5967–5987.

16. Jiang Q., Yang F., Nie M., Chen N., Han D., Liu B. Upgrading mixed plastic wastes to prepare wood plastic composites via solid mechanochemical method. *Industrial Crops and Products*. 2024. Vol. 214. 118498.

17. ASTM D570-98. Standard test method for water absorption of plastics. ASTM International. 2010. 4 p.

УДК 678.046.52:364

С. О. Копилов, аспірант, Г. М. Черкашина, канд. техн. наук, доцент, О. В. Близнюк, канд. техн. наук, доцент, В. В. Лебедєв, д-р техн. наук, професор, Д. В. Деріус, аспірант

ВИКОРИСТАННЯ НОВОГО НАПОВНЮВАЧА ПРИ ВИГОТОВЛЕННІ ДЕРЕВИННО-ПОЛІМЕРНОГО КОМПОЗИТУ НА ОСНОВІ ВТОРИННОГО ТЕРМОПЛАСТУ

У статті представлено результати дослідження створення деревинно-полімерного композиту на основі вторинних термопластів із використанням нового неорганічного наповнювача у вигляді подрібнених скляних відходів. Доведено, що застосування скла фракцією 40–70 мкм сприяє підвищенню адгезії між деревинним наповнювачем та полімерною матрицею, формуючи армувальну структуру з покращеними показниками міцності, твердості та зносостійкості. Показано, що вторинний поліетилен і термопластичний поліуретан у поєднанні з модифікованими деревинними частинками забезпечують формування стабільної матричної фази зі зниженою чутливістю до водопоглинання. Порівняння фізико-механічних характеристик нових композиційних матеріалів з промисловими зразками демонструє значне підвищення ударної в'язкості, міцності при згині та стійкості до термічної деформації. Встановлено, що оптимальна кількість подрібненого скла у складі композиту становить 10–20 %, оскільки це зменшує водопоглинання майже у десять разів порівняно з відомими аналогами. Дослідження також виявили, що перевищення вмісту скла понад 25–30 % призводить до погіршення структурної цілісності та зниження механічних властивостей. Композиції, що містять 25–30 % полімерної матриці та оптимізовану частку неорганічного наповнювача, продемонстрували найкращий комплекс характеристик: ударну міцність до 18,6 кДж/м², міцність при згині до 42,3 МПа та мінімальні розмірні зміни при різких температурних коливаннях. Отримані результати підтверджують, що використання подрібнених скляних відходів у складі деревинно-полімерного композиту є ефективним екологічним рішенням, яке дозволяє утилізувати вторинну сировину, підвищити експлуатаційні властивості композитів і розширити сфери їх застосування в будівництві та зовнішній інфраструктурі.

Ключові слова: деревинно-полімерний композит, вторинні термопласти, подрібнене скло, неорганічний наповнювач, фізико механічні властивості, адгезія, експлуатаційні характеристики.

S. O. Kopylov, G. M. Cherkashina, O. V. Blyznyuk, V. V. Lebedev, D. V. Derius

USE OF A NEW FILLER IN THE PRODUCTION OF A WOOD-POLYMER COMPOSITE BASED ON SECONDARY THERMOPLASTIC

The article presents the results of a study on the creation of a wood-polymer composite based on secondary thermoplastics using a new inorganic filler in the form of crushed glass waste. It is proven that the use of glass with a fraction of 40–70 μm contributes to increasing the adhesion between the wood filler and the polymer matrix, forming a reinforcing structure with improved indicators of strength, hardness and wear resistance. It is shown that recycled polyethylene and thermoplastic polyurethane in combination with modified wood particles provide the formation of a stable matrix phase with reduced sensitivity to water absorption. Comparison of the physical and mechanical characteristics of new composite materials with industrial samples demonstrates a significant increase in impact strength, bending strength and resistance to thermal deformation. It has been established that the optimal amount of crushed glass in the composition of the composite is 10–20%, since this reduces water absorption by almost ten times compared to known analogues. Studies have also shown that exceeding the glass content by more than 25–30% leads to a deterioration in structural integrity and a decrease in mechanical properties. Compositions containing 25–30% of polymer matrix and an optimized proportion of inorganic filler demonstrated the best set of characteristics: impact strength up to 18.6 kJ/m², bending strength up to 42.3 MPa and minimal dimensional changes during sharp temperature fluctuations. The results obtained confirm that the use of crushed glass waste in the composition of wood-polymer composite is an effective environmental solution that allows for the utilization of secondary raw materials, increase the performance properties of composites and expand their scope of application in construction and external infrastructure.

Keywords: wood-polymer composite, secondary thermoplastics, crushed glass, inorganic filler, physical and mechanical properties, adhesion, performance characteristics.

Отримано редколегією 12.11.2025

Копилов Сергій Олександрович (Serhii Kopylov), аспірант Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”, <https://orcid.org/0000-0003-1984-4468>;

Черкашина Ганна Миколаївна (Anna Cherkashina), канд. техн. наук, доцент, завідувач кафедри Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”, <https://orcid.org/0000-0002-5239-6364>;

Близнюк Олександр Вікторович (Oleksandr Blyzniuk), канд. техн. наук, доцент, доцент Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”, <https://orcid.org/0000-0001-7273-5768>;

Лебедєв Володимир Володимирович (Volodymyr Lebedev), д-р техн. наук, професор, професор Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”, <https://orcid.org/0000-0001-6934-2349>;

Деріус Денис Владиславович (Denis Derius), аспірант Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”, <https://orcid.org/0009-0005-8711-2228>.

О. В. Пугановський, ст. викладач, І. Л. Красніков, канд. техн. наук, доцент,
В. О. Лобойко, канд. техн. наук, доцент

ГІБРИДНА СИСТЕМА КЕРУВАННЯ РОЗПИЛЮВАЛЬНИМ СУШІННЯМ ЕКСТРАКТУ З НЕЙРО-НЕЧІТКОЮ КОРЕКЦІЄЮ ЗАВДАНЬ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Ключові слова: розпилювальне сушіння, нейро-нечітка мережа, ANFIS, ПІД-регулятор, корекція завдань, MATLAB/Simulink.

Вступ. Розпилювальне сушіння екстрактів у харчовій промисловості є складним багатопараметричним процесом, у якому якість порошку та стабільність режиму залежать від взаємопов'язаних тепломасообмінних явищ, запізнювань і технічних обмежень обладнання. У публікаціях із технології розпилювального сушіння показано, що вихідні характеристики сушарки, зокрема температура відпрацьованих газів і вологість продукту, мають нелінійний характер і високу чутливість до зміни умов процесу та параметрів середовища [1,2]. Для процесів, де необхідно забезпечити стабільність якості та збереження аромату продукту, важливе точне керування температурними умовами сушіння [3]. Дослідження енергетичних характеристик сушіння показують, що оптимізація керування повинна враховувати не лише якість, а й енергетичну ефективність та витрати виробництва [4].

У сфері автоматичного керування розпилювальними сушарками основним залишається підхід із локальними регуляторами, однак доведено доцільність застосування розширених стратегій керування, орієнтованих на узгодження взаємодіючих контурів [5,6]. Розроблено методи оптимального синтезу регуляторів для процесів сушіння, які враховують взаємозалежність параметрів і запізнювання [5]. Також порівнювалися підходи до керування, спрямовані на підвищення ефективності та стабільності при зміні режимів роботи сушарки [6]. Серед сучасних напрямів відзначається модельно-предиктивне керування, у якому використовується модель сушарки для прогнозування стану системи й формування оптимальних дій у реальному часі [7].

Паралельно розвиваються інтелектуальні методи керування, засновані на нейромережових і нейро-нечітких моделях. Нейромережові системи забезпечують високу здатність до апроксимації, але потребують великих масивів експериментальних даних і мають обмежену інтерпретованість результатів. Нечіткі системи типу Мамдані або Такагі–Сугено дозволяють формувати правила на основі експертних знань, але їх параметри складно оптимізувати вручну. Поєднання цих підходів у вигляді нейро-нечітких систем (Neuro-Fuzzy Systems) забезпечує одночасно адаптивність і пояснюваність моделі [8,9]. Найбільш поширеним варіантом такої структури є ANFIS (Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System), запропонований Дж. Джангом [10], що реалізує нечіткий вивід типу Такагі–Сугено [8] та дозволяє навчати параметри правил і функцій належності за даними. ANFIS продемонстрував ефективність у задачах моделювання та керування технологічними об'єктами з нелінійною динамікою [9–11].

У статті ANFIS застосовано як надбудову верхнього рівня системи керування розпилювальною сушаркою для формування корекцій завдань температури вхідного повітря та витрати сушильного агента. Корекції визначаються на основі температури

вихідних газів, вологості продукту та абсолютної вологості вхідного сушильного агента, що дає змогу узгодити роботу локальних контурів за наявності перехресних зв'язків і збурень без ускладнення структури ПІД-регулювання.

Метою роботи є розроблення гібридної системи керування розпилювальною сушаркою, що поєднує локальні ПІД-регулятори з ANFIS-коректором завдань. Проведення порівняння роботи класичної системи на ПІД-регуляторах та системи з ANFIS-коректором за результатами моделювання шляхом аналізу впливу ANFIS-корекції завдань на показники якості регулювання вологості продукту для заданих сценаріїв збурень. Закон ПІД-регулювання для локальних контурів наведено у формулі (1).

$$u(t) = K_P e(t) + \frac{1}{T_I} \int_0^t e(t) dt + T_D \frac{de(t)}{dt}, \quad (1)$$

де $u(t)$ – керуючий вплив, e – значення розузгодження, t – час, K_P , T_I , T_D – коефіцієнти пропорційної, інтегральної та диференційної складових.

Об'єкт керування та структура системи. Технологічну схему процесу подано на рисунку 1. Екстракт отриманий у блоках екстракції БЕк, подають у змішувач для підвищення концентрації органічних речовин. Додавання сухого екстракту дозволяє з бункеру БСЕК, дозволяє виключити вплив нестабільної концентрації на процес висушування. Готову рідину розпилюють в атомайзері за рахунок тиску, що створює насос НЕ.

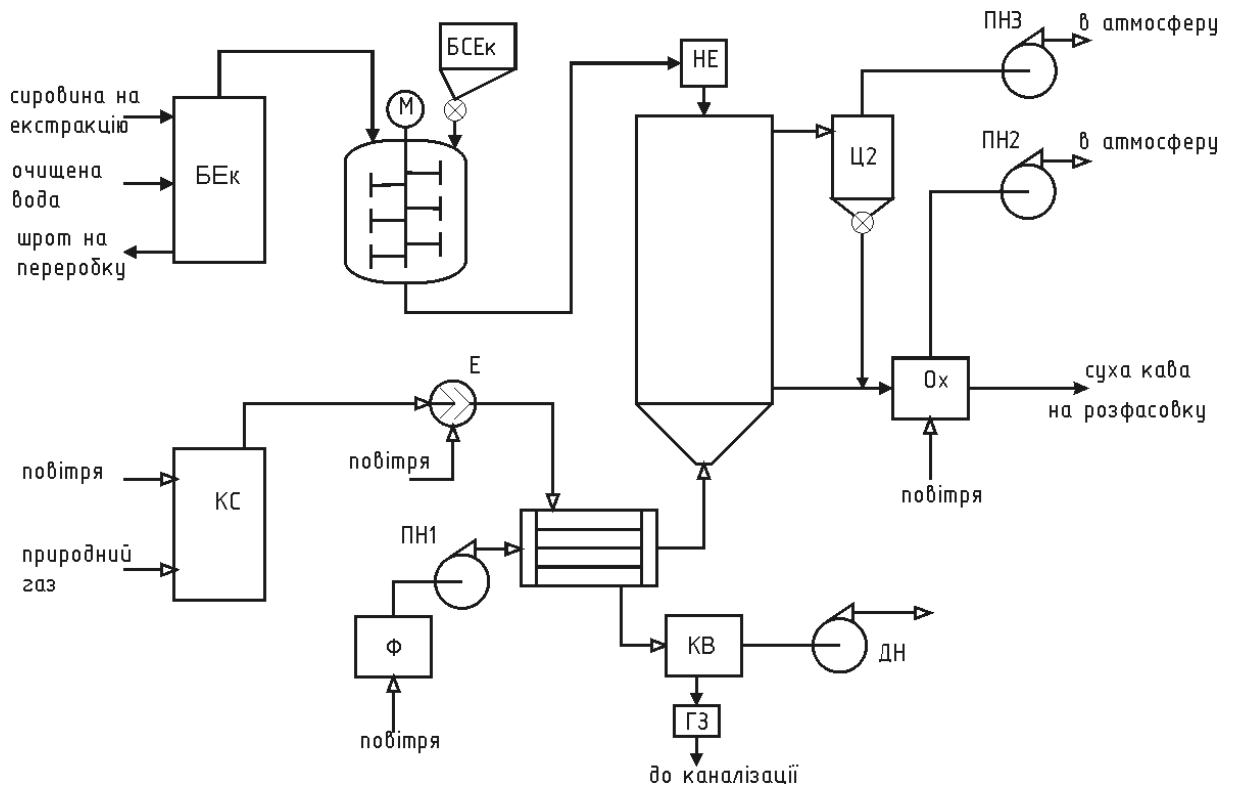


Рисунок 1 – Технологічна схема отримання сухого екстракту

Для підготовки сушильного агента використовують систему нагрівання за рахунок спалювання природного газу в камері спалювання КС. Максимальна температура димових газів підтримується на рівні 350–400 °С. Величина температури повинна бути на 50 °С вище максимальної температури сушильного агента. Кінцеву температуру вхідного сушильного агента підтримують додаванням холодного повітря в димовий газ перед подаванням його у калорифер. Таким чином відбувається теплообмін між сушильним агентом – попередньо фільтрованим атмосферним повітрям та теплоносієм – димовим газом від камери спалювання. Розрідження в димовому каналі підтримується димовим насосом ДН. Повітря через фільтр нагнітається насосом ПН1 у калорифер. Після калориферу сушильний агент подають у сушильну камеру. На рисунку її показано узагальнено, так як реальні конструкції відрізняються одна від одної. Вихідний зволожений сушильний агент видаляється насосом ПН3 через циклон Ц2. В реальних установках перед насосом встановлюють тканинні фільтри. Отриманий сухий екстракт через охолоджувач Ох направляють на фасовку.

Основним параметром при отриманні сипких розчинних екстрактів є вологість готового продукту. Процес висушування лімітується органолептичними показниками та фізико-хімічними перетвореннями. Зокрема, підвищення інтенсивності процесу можливе за рахунок підвищення температури сушильного агента та його витрати. Але це приводить до зниження смакових якостей через окиснення продукту та його збіднення ароматичними речовинами [12]. Також підвищення витрати сушильного агента може приводити до зриву аеродинамічного режиму роботи обладнання і збільшення виносу екстракту з вихідним сушильним агентом. Через це намагаються підтримувати номінальну вологість при мінімальній температурі сушильного агента. Ще одним небезпечним елементом є самозаймання сухого екстракту при перевищенні температури більше 280 °С.

У цій роботі досліджено систему керування розпилювальною сушаркою, призначену для підтримання заданих значень вологості готового продукту та температури вихідних газів. Такі системи побудовані на ПІД-регуляторах є класичними для технологічних ліній, що випускаються. Базова структура містить два локальні контури з ПІД-регуляторами. У моделі керуючими впливами є температура вхідного сушильного агента T_{in} (регулятор RC2) та витрата сушильного агента F_{in} (регулятор RC1). Запропонована система керування не потребує вносити зміни у обладнання чи апаратну частину системи керування, що вже існує. ANFIS представляє собою програмну частину, яка формує корекції завдань для локальних регуляторів у вигляді додаткових приростів до заданих значень температури та витрати. Узагальнену структуру гібридної системи подано на рисунку 2.

Побудова моделі та підготовка даних для ANFIS. Ідентифікацію об'єкта виконано на підставі аналізу даних з літературних джерел [2, 3, 13–16]. Спочатку було виявлено загальні тенденції:

- вхідна температура сушильного агента, T_{in} . Зворотна залежність із MC – при зростанні з 150 °С до 240 °С MC знижується на 35–50 %;
- витрата повітря, F_{in} . Слабка зворотна залежність – збільшення витрати на 20 % знижує MC на 3–8 %;
- вологість повітря (AH_{in}): Пряма залежність – збільшення AH_{in} з 1 до 5 г/кг підвищує MC на 5–15 %.

Шляхом попередніх розрахунків літературні дані було приведено до спільних діапазонів:

- температура 180–240 °С;
- витрати сушильного агента 500–650 кг/год;
- вологість сушильного агента на вході 1–5 г/кг.

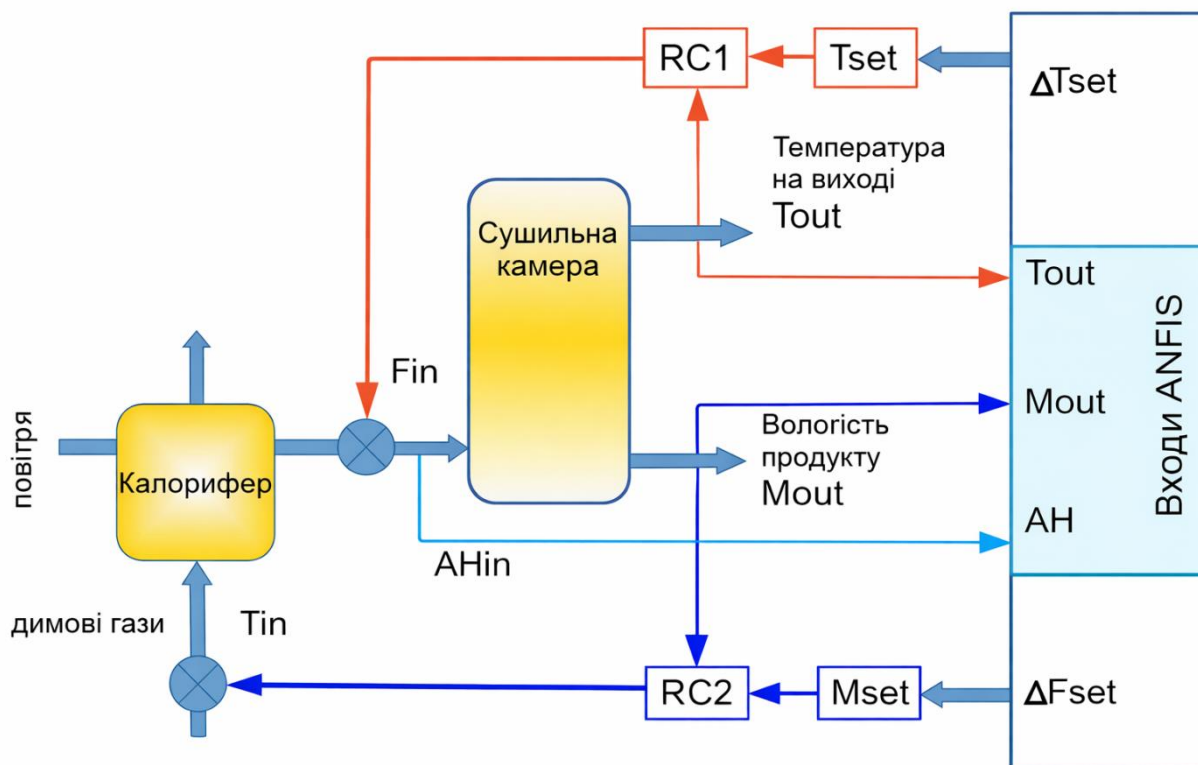


Рисунок 2 – Структура гібридної системи керування

На підставі статичних залежностей було розраховано коефіцієнти підсилення каналів та параметри передавальних функцій з урахуванням обраної робочої області. Після цього динаміку каналів апроксимовано передавальними функціями із запізнюванням у середовищі MATLAB/Simulink. Адекватність моделі оцінювали шляхом порівняння розрахованих вихідних значень з даними з літературних джерел з поетапним коригуванням параметрів до досягнення середньої абсолютної похибки 3 %.

Приклад реалізації моделі сушильної камери у середовищі MATLAB/Simulink наведено на рисунку 3. Передатні функції відповідають зв'язкам між вхідними та вихідними параметрами:

- « T_{in_Tout} » визначає вплив вхідної температури сушильного агента на його вихідну температуру;
- « F_{in_Tout} » визначає вплив витрати сушильного агента на його вихідну температуру;
- « AH_Tout » визначає вплив вхідної вологості сушильного агента на його вихідну температуру;
- « T_{in_MC} » визначає вплив вхідної температури сушильного агента на вологість сухого екстракту;
- « F_{in_MC} » визначає вплив витрати сушильного агента на вологість сухого екстракту;
- « AH_MC » визначає вплив вхідної вологості сушильного агента на вологість сухого екстракту.

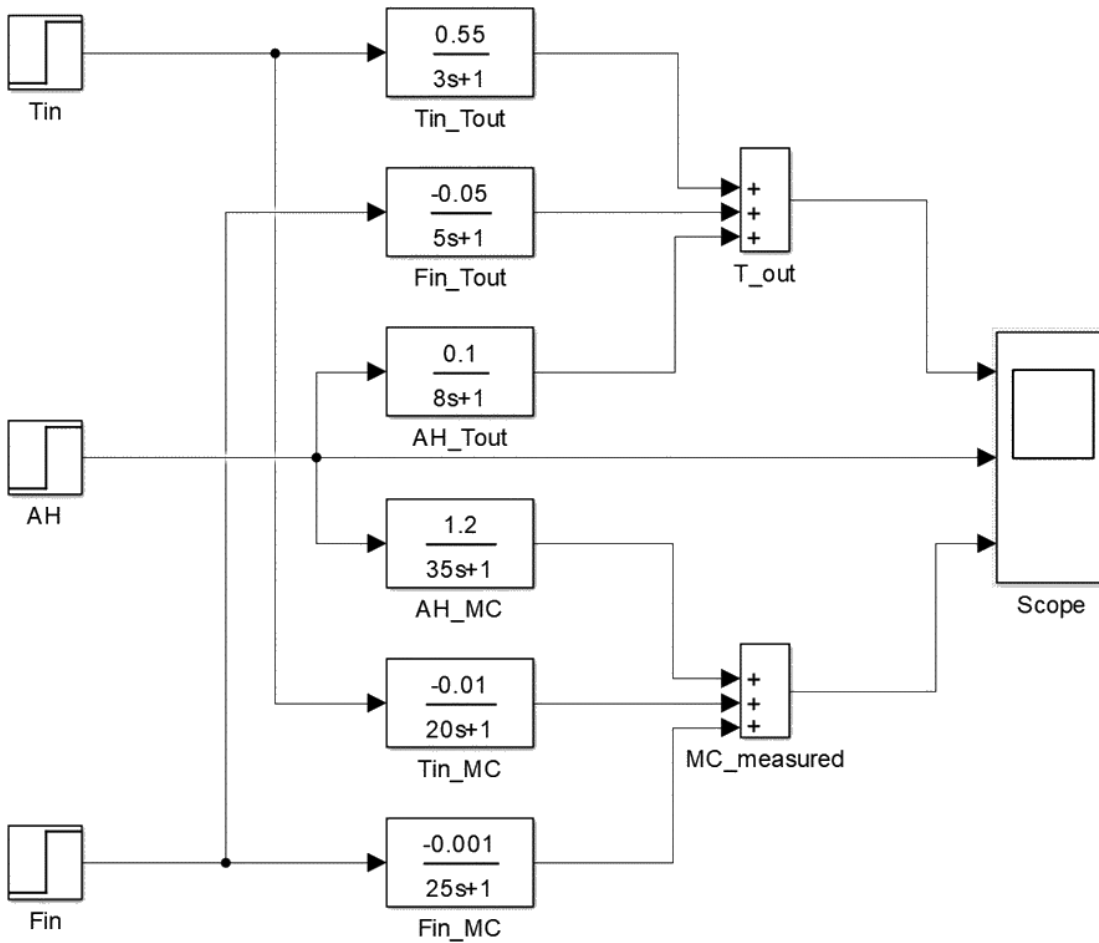


Рисунок 3 – Simulink-модель сушильної камери

Отриману модель було використано для генерації навчальних даних ANFIS. Вибірка сформована як набір пар «вхідні змінні, вихідні дії», де вхідними змінними є температура вихідного сушильного агента, вологість продукту та абсолютна вологість вхідного сушильного агента, а вихідними є корекції завдань температури і витрати вхідного сушильного агента. Під час генерації даних варіювали сценарії збурень, зокрема зміну абсолютної вологості вхідного сушильного агента, щоб охопити типові режими роботи.

Як вхідні змінні ANFIS використано температуру сушильного агента на виході з сушильної камери T_{out} , вологість продукту MC та абсолютну вологість вхідного повітря AH_{in} :

$$x = \begin{bmatrix} x1 \\ x2 \\ x3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_{out} \\ MC \\ AH_{in} \end{bmatrix}. \tag{2}$$

Як вихідні змінні – корекції завдань температури та витрати:

$$\Delta T_{set}, \Delta F_{set}. \quad (3)$$

Загальна кількість правил у кожній ANFIS моделі становить 27, що відповідає повній комбінації трьох вхідних змінних із трьома функціями належності для кожної змінної, тобто 3^3 . У якості функцій належності обрано трикутні.

Загальна структура правил:

$$\begin{aligned}
 &R_i : \\
 &\text{IF } T_{set} \in A_1^1 \\
 &\quad \text{AND } MC_{set} \in A_1^2 \\
 &\quad \text{AND } AH_{in} \in A_1^3 \\
 &\text{THEN} \\
 &y_i = a_i \cdot T_{set} + b_i \cdot MC_{set} + c_i \cdot AH_{in} + d_i,
 \end{aligned} \quad (4)$$

де A_1^k – нечіткі множини; a_i, b_i, c_i, d_i – параметри лінійної частини правила, що визначаються у процесі навчання ANFIS.

Ступінь активації i -го правила:

$$w_i = \mu_{A_1^1}(T_{set}) \cdot \mu_{A_1^2}(MC_{set}) \cdot \mu_{A_1^3}(AH_{in}). \quad (5)$$

Нормалізація коефіцієнтів активації:

$$\bar{w}_i = \frac{w_i}{\sum_{j=1}^N w_j} \quad (6)$$

Підсумковий вихід ANFIS-мережі визначається як зважена сума виходів усіх правил:

$$y = \sum_{i=1}^N \bar{w}_i \cdot (a_i \cdot T_{set} + b_i \cdot MC_{set} + c_i \cdot AH_{in} + d_i). \quad (7)$$

Реалізація ANFIS-корекції у Simulink. Реалізацію коректора виконано у вигляді MATLAB Function-блоку, який на кожному кроці моделювання нормалізує вхідні параметри, обчислює нечіткий вивід і формує вихідні корекції. Для врахування обмежень виконавчих механізмів передбачено насичення виходів коректора та формування скоригованих завдань для локальних контурів. Загальну Simulink-модель з ANFIS-коректором наведено на рисунку 4. Модуль Subsystem – містить функціональний блок ANFIS-коректора.

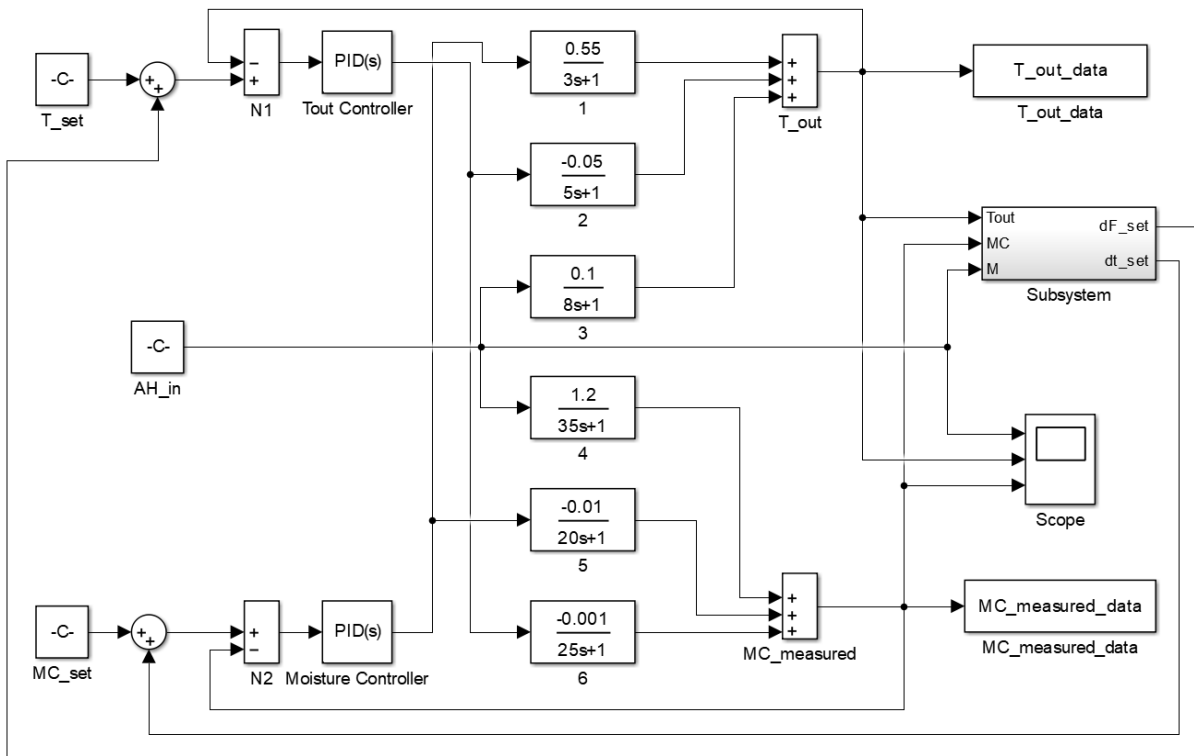


Рисунок 4 – Simulink-модель гібридної системи

Результати порівняльного моделювання. Ефективність гібридного підходу оцінено шляхом порівняння перехідних процесів у класичній схемі з ПІД-регуляторами та у схемі з ANFIS-корекцією. Для інтегральної оцінки якості використано критерій I-?E, поданий у формулі (8).

$$J_{ISE} = \int_0^{\infty} [e(t)]^2 dt, \tag{8}$$

де $e(t) = y_{set}(t) - y(t)$ – помилка керування, різниця між заданим значенням та фактичним вихідним значенням.

У базовому сценарії змінювали завдання вологості з 3 % до 2,5 %. В результаті гібридна система показала зменшення часу регулювання з 180 до 120 с, зниження пере-регулювання з 14 % до 5 % та зменшення критерію ISE з 1,00 до 0,52. Порівняння параметрів роботи гібридної та класичної систем керування при різних сценаріях подано у таблиці 1. Запропонована гібридна система має кращі показники регулювання особливо у діапазонах, що виходять за межі номінальних робочих режимів. Такі режими характерні при запусках та зупинках технологічної схеми та використанні сировини, що вимагає низьких температур висушування. Класична система регулювання в таких умовах має високу коливність процесу (декремент загасання $\psi < 0.2$) через перехресні впливи та потребує окремого переналаштування. На відміну від неї, гібридна система регулювання зберігає аперіодичність (декремент загасання $\psi = 0$) при низьких відхиленнях та часі регулювання.

Таблиця 1 – Порівняння параметрів роботи ANFIS та ПІД систем керування

Параметр збурення	Діапазон зміни	Перерегулювання за вологістю продукту, %		Час регулювання, с		Максимальне відхилення $\Delta T_{out_max}, ^\circ C$	
		ПІД	ANFIS	ПІД	ANFIS	ПІД	ANFIS
Зміна завдання вологості, MC_{set}	Від 3% до 2.5%	12	5	180	120	$> 4,0^\circ C$	$< 1,5^\circ C$
Абсолютна вологість вхідного повітря, AN_{in}	Від 5 до 8 г/кг	0,4	0,15	250	150	$> 3^\circ C$	$< 1,5^\circ C$
Зміна завдання вологості MC_{set} , (діапазон T_{set} 75 – 100 $^\circ C$)	Від 3% до 2.5%	14	5	220	120	$> 4,0^\circ C$	$< 1,5^\circ C$

Обговорення. Поліпшення показників регулювання пояснюється тим, що ANFIS реалізує нелінійне перетворення інформації про стан процесу та збурення, зокрема про абсолютну вологість вхідного сушильного агента, у корекції завдань локальних контурів. Це дає змогу компенсувати частину перехресних зв'язків: за однакових цільових значень температури вихідного сушильного агента і вологості продукту верхній рівень змінює завдань температури вхідного сушильного агента та витрати сушильного агента так, щоб зменшити взаємний вплив каналів. Отримані результати підтверджують перспективність нейро-нечітких методів у задачах координації контурів регулювання, особливо для об'єктів із запізнюваннями. Водночас наведені показники отримано в середовищі MATLAB/Simulink із використанням синтетичних навчальних вибірок, тому для промислового впровадження необхідне донавчання моделі на реальних даних. Окремої перевірки потребує робота алгоритму за наявності шумів вимірювання температури вихідних газів, вологості продукту та похибок оцінювання абсолютної вологості вхідного сушильного агента. Практична реалізація повинна враховувати обмеження виконавчих механізмів, передбачати насичення корекцій і режим безпечного переходу до класичного ПІД-регулювання у разі відмови верхнього рівня.

Висновки. Запропоновано гібридну структуру системи керування вологістю сухого екстракту при розпилювальному висушуванні на основі поєднання локального ПІД-регулювання та ANFIS-корекції завдань. За результатами порівняльного моделювання встановлено зменшення часу регулювання та перерегулювання гібридної системи у порівнянні із системою на ПІД-регуляторах без коректорів а також зменшення відхилень вологості продукту під дією збурень. Збурення вносились і як зміна завдання вологості по висушеному екстракту так і як зміна абсолютної вологості вхідного сушильного агента. Моделювання проводилось для нормального режиму висушування і для випадків знижених температур вихідного сушильного агента. Подальші дослідження доцільно спрямувати на апробацію алгоритму на реальному обладнанні та використання експериментальних даних для уточнення параметрів ANFIS і перевірки стійкості алгоритму до збурень і невизначеності параметрів. Окремим напрямом є аналіз впливу складу вхідних змінних ANFIS на показники якості керування, зокрема для наборів «витрата сушильного агента, абсолютна вологість вхідного сушильного агента, вологість продукту» та «витрата сушильного агента, абсолютна вологість вхідного сушильного агента, витрата екстракту, концентрація екстракту».

Література

1. Ozmen L., Langrish T. A. G. A study of the limitations to spray dryer outlet performance. *Drying Technology*. 2003. Vol. 21, No. 5. P. 895–917. DOI: <https://doi.org/10.1081/DRT-120021691>.

2. Schuck P., Dolivet A., Méjean S., Jeantet R. Relative humidity of outlet air: the key parameter to optimize moisture content and water activity of dairy powders. *Dairy Science and Technology*. 2008. Vol. 88, No. 1. P. 45–52. DOI: <https://doi.org/10.1051/dst:2007007>.
3. Ohtani S., Matsuda I., Hasegawa T. Low-temperature spray drying for aroma retention. *Food Science and Technology Research*. 1995. Vol. 1, No. 2. P. 105–111.
4. Domínguez-Niño N. A., Cantú-Lozano D., Ragazzo-Sánchez J. A., Andrade-González I., Luna-Solano G. Energy requirements and production cost of the spray drying process of cheese whey. *Drying Technology*. 2018. Vol. 36, No. 5. P. 597–608. DOI: <https://doi.org/10.1080/07373937.2017.1350863>.
5. Shabde V. S., Hoo K. A. Optimum controller design for a spray drying process. *Control Engineering Practice*. 2008. Vol. 16, No. 5. P. 541–552. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conengprac.2007.06.004>.
6. Petersen L. N., Poulsen N. K., Niemann H. H., Utzen C., Jørgensen J. B. Comparison of three control strategies for optimization of spray dryer operation. *Journal of Process Control*. 2017. Vol. 57. P. 1–14. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2017.05.008>.
7. Poozesh S., Karam M., Akafuah N., Wang Y. Integrating a model predictive control into a spray dryer simulator for a closed-loop control strategy. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2021. Vol. 170. P. 121010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121010>.
8. Takagi T., Sugeno M. Fuzzy identification of systems and its applications to modeling and control. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics*. 1985. Vol. SMC-15, No. 1. P. 116–132. DOI: <https://doi.org/10.1109/TSMC.1985.6313399>.
9. Zubkova K., Sherstjuk V. Neuro-fuzzy control of spray drying food machine. *CEUR Workshop Proceedings*. 2023. Vol. 3373. URL: <https://ceur-ws.org/Vol-3373/paper4.pdf>
10. Jang J. S. R. ANFIS: adaptive-network-based fuzzy inference system. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics*. 1993. Vol. 23, No. 3. P. 665–685. DOI: <https://doi.org/10.1109/21.256541>.
11. MathWorks. Fuzzy Logic Toolbox User's Guide. MATLAB Documentation. 2023. URL: <https://www.mathworks.com/help/fuzzy/>
12. Ягелюк С. В., Артюх Т. Н., Данильчук А. М. Забезпечення якості розчинної кави. *Товарознавчий вісник*. 2023. № 1 (16). С. 224–234. DOI: <https://doi.org/10.36910/6775-2310-5283-2023-17-18/104>.
13. Villegas-Santiago J., Rodríguez-Hernández G., Hernández-Sánchez H. Spray drying of coffee: process optimization and product quality. *Food and Bioprocess Technology*. 2020. Vol. 13, No. 2. P. 265–275.
14. Schuck P., Dolivet A., Jeantet R. Advances in spray-drying of dairy products. *Journal of Food Engineering*. 2005. Vol. 68, No. 3. P. 305–312.
15. Wahyu Karyadi M., Pangestu R., Wijayanti R. Effect of feed concentration and inlet temperature on spray drying performance. *International Journal of Food Science*. 2020. Vol. 2020. P. 1–8.
16. Corrêa J. L. G., de Andrade R. S., Peixoto M. F. Spray drying of coffee leaf extract: influence of process conditions on powder properties. *Journal of Food Processing and Preservation*. 2016. Vol. 40, No. 5. P. 934–942.

Bibliography (transliterated)

1. Ozmen L., Langrish T. A. G. A study of the limitations to spray dryer outlet performance. *Drying Technology*. 2003. Vol. 21, No. 5. P. 895–917. DOI: <https://doi.org/10.1081/DRT-120021691>.

2. Schuck P., Dolivet A., Méjean S., Jeantet R. Relative humidity of outlet air: the key parameter to optimize moisture content and water activity of dairy powders. *Dairy Science and Technology*. 2008. Vol. 88, No. 1. P. 45–52. DOI: <https://doi.org/10.1051/dst:2007007>.
3. Ohtani S., Matsuda I., Hasegawa T. Low-temperature spray drying for aroma retention. *Food Science and Technology Research*. 1995. Vol. 1, No. 2. P. 105–111.
4. Domínguez-Niño N. A., Cantú-Lozano D., Ragazzo-Sánchez J. A., Andrade-González I., Luna-Solano G. Energy requirements and production cost of the spray drying process of cheese whey. *Drying Technology*. 2018. Vol. 36, No. 5. P. 597–608. DOI: <https://doi.org/10.1080/07373937.2017.1350863>.
5. Shabde V. S., Hoo K. A. Optimum controller design for a spray drying process. *Control Engineering Practice*. 2008. Vol. 16, No. 5. P. 541–552. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conengprac.2007.06.004>.
6. Petersen L. N., Poulsen N. K., Niemann H. H., Utzen C., Jørgensen J. B. Comparison of three control strategies for optimization of spray dryer operation. *Journal of Process Control*. 2017. Vol. 57. P. 1–14. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jprocont.2017.05.008>.
7. Poozesh S., Karam M., Akafuah N., Wang Y. Integrating a model predictive control into a spray dryer simulator for a closed-loop control strategy. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2021. Vol. 170. P. 121010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121010>.
8. Takagi T., Sugeno M. Fuzzy identification of systems and its applications to modeling and control. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics*. 1985. Vol. SMC-15, No. 1. P. 116–132. DOI: <https://doi.org/10.1109/TSMC.1985.6313399>.
9. Zubkova K., Sherstjuk V. Neuro-fuzzy control of spray drying food machine. *CEUR Workshop Proceedings*. 2023. Vol. 3373. URL: <https://ceur-ws.org/Vol-3373/paper4.pdf>
10. Jang J. S. R. ANFIS: adaptive-network-based fuzzy inference system. *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics*. 1993. Vol. 23, No. 3. P. 665–685. DOI: <https://doi.org/10.1109/21.256541>.
11. MathWorks. Fuzzy Logic Toolbox User's Guide. MATLAB Documentation. 2023. URL: <https://www.mathworks.com/help/fuzzy/>
12. Iaheliuk S. V., Artiukh T. N., Danylchuk A. M. Zabezpechennia yakosti rozchynnoi kavy. *Tovaroznavchyi visnyk*. 2023. No. 1 (16). P. 224–234. DOI: <https://doi.org/10.36910/6775-2310-5283-2023-17-18/104>.
13. Villegas-Santiago J., Rodríguez-Hernández G., Hernández-Sánchez H. Spray drying of coffee: process optimization and product quality. *Food and Bioprocess Technology*. 2020. Vol. 13, No. 2. P. 265–275.
14. Schuck P., Dolivet A., Jeantet R. Advances in spray-drying of dairy products. *Journal of Food Engineering*. 2005. Vol. 68, No. 3. P. 305–312.
15. Wahyu Karyadi M., Pangestu R., Wijayanti R. Effect of feed concentration and inlet temperature on spray drying performance. *International Journal of Food Science*. 2020. Vol. 2020. P. 1–8.
16. Corrêa J. L. G., de Andrade R. S., Peixoto M. F. Spray drying of coffee leaf extract: influence of process conditions on powder properties. *Journal of Food Processing and Preservation*. 2016. Vol. 40, No. 5. P. 934–942.

УДК 66.047:681.5:004.8

О. В. Пугановський, ст. викладач, І. Л. Красніков, канд. техн. наук, доцент,
В. О. Лобойко, канд. техн. наук, доцент

ГІБРИДНА СИСТЕМА КЕРУВАННЯ РОЗПИЛЮВАЛЬНИМ СУШІННЯМ ЕКСТРАКТУ З НЕЙРО-НЕЧІТКОЮ КОРЕКЦІЄЮ ЗАВДАНЬ

У статті запропоновано гібридну систему керування розпилювальною сушаркою екстракту, орієнтовану на підвищення точності стабілізації вологості сухого продукту за наявності перехресних зв'язків між контурами та зовнішніх збурень, що зумовлені зміною властивостей сировини й параметрів повітряного середовища. Базова структура керування зберігає типову для промислових установок реалізацію локальних контурів на ПІД-регуляторах, а координація взаємодіючих контурів здійснюється верхнім рівнем у вигляді ANFIS-коректора уставок. Коректор формує додаткові прирости до уставок температури вхідного сушильного агента та його витрати, використовуючи поточні значення температури вихідних газів, вологості продукту та абсолютної вологості вхідного повітря. Така побудова дозволяє компенсувати частину взаємних впливів каналів, не змінюючи структуру локального ПІД-регулювання і не потребуючи модифікації апаратної частини системи.

Математичну модель об'єкта побудовано в середовищі MATLAB/Simulink шляхом ідентифікації каналів за статичними залежностями та динамічними реакціями у вибраній робочій області з подальшою апроксимацією передавальними функціями із запізнюванням. Адекватність моделі підтверджено зіставленням вихідних змінних моделювання з опублікованими експериментальними даними з відкритих джерел та ітеративним уточненням параметрів передавальних функцій до досягнення середньої відносної похибки 3%. Оскільки експериментальні дані з реальної установки для навчання нейро-нечіткої моделі були відсутні, навчання ANFIS виконано на навчальних вибірках, сформованих у середовищі моделювання на основі отриманої математичної моделі, статичних залежностей і серії імітаційних прогонів.

Ефективність запропонованого підходу оцінено шляхом порівняльного моделювання класичної системи на ПІД-регуляторах і гібридної системи з ANFIS-корекцією уставок. Як показники якості використано перерегулювання, час регулювання та інтегральний критерій ISE у базовому сценарії. Встановлено, що застосування ANFIS-коректора забезпечує зменшення часу регулювання на 33 % (зі 180 до 120 с), зниження перерегулювання у 2,4 раза (з 12 % до 5 %) та зменшення значення критерію ISE на 48 % (з 1,00 до 0,52) порівняно з системою на ПІД-регуляторах. Подальші дослідження доцільно спрямувати на апробацію алгоритму на реальному обладнанні, донавчання ANFIS на експериментальних даних і перевірку роботи верхнього рівня за наявності вимірювальних шумів та обмежень виконавчих механізмів.

Ключові слова: розпилювальне сушіння, нейро-нечітка мережа, ANFIS, ПІД-регулятор, корекція завдань, MATLAB/Simulink.

O. V. Puhonovskiy, I. L. Krasnikov, V. O. Loboiko

HYBRID CONTROL SYSTEM FOR SPRAY DRYING OF EXTRACT WITH NEURO-FUZZY CORRECTION OF SETPOINTS

This paper proposes a hybrid control system for spray drying of extract, aimed at improving the accuracy of moisture stabilization of the dried product in the presence of cross-

couplings between control loops and external disturbances caused by variations in raw material properties and air environment parameters. The basic control structure preserves the conventional industrial implementation of local PID control loops, while the coordination of interacting loops is performed at a supervisory level in the form of an ANFIS-based setpoint corrector. The corrector generates incremental adjustments to the setpoints of the inlet drying-agent temperature and its flow rate based on the current values of outlet gas temperature, product moisture content, and absolute humidity of the inlet air. This architecture enables partial compensation of mutual interactions between process channels without altering the structure of local PID control or requiring modifications to the hardware configuration of the system.

The mathematical model of the process was developed in the MATLAB/Simulink environment by identifying individual channels using static characteristics and dynamic responses within a selected operating range, followed by approximation with transfer functions including dead time. Model adequacy was confirmed by comparing simulated output variables with published experimental data from open sources and by iterative refinement of transfer-function parameters until a mean relative error of 3% was achieved. Since experimental data from an actual industrial installation were unavailable for training the neuro-fuzzy model, ANFIS training was performed using training datasets generated in the simulation environment based on the developed mathematical model, static dependencies, and a series of simulation runs.

The effectiveness of the proposed approach was evaluated through comparative simulation of a conventional PID-based control system and a hybrid system with ANFIS-based setpoint correction. Performance indicators included overshoot, settling time, and the integral squared error (ISE) criterion under a baseline operating scenario. It was established that the application of the ANFIS corrector reduces the settling time by 33 % (from 180 to 120 s), decreases overshoot by a factor of 2.4 (from 12 % to 5 %), and lowers the ISE value by 48 % (from 1.00 to 0.52) compared with the PID-only control system. Further research should focus on experimental validation of the proposed algorithm on real equipment, additional training of the ANFIS model using experimental data, and assessment of the supervisory control layer performance in the presence of measurement noise and actuator constraints.

Keywords: spray drying, neuro-fuzzy network, ANFIS, PID controller, setpoint correction, MATLAB/Simulink.

Отримано редколегією 13.01.2026

Пугановський Олег Валентинович (Oleh Puhanovskyi), ст. викладач Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”, <https://orcid.org/0009-0001-9044-5956>;

Красніков Ігор Леонідович (Igor Krasnikov), канд. техн. наук, доцент, зав. каф. Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”, <https://orcid.org/0000-0002-7663-1816>;

Лобойко Вячеслав Олексійович (Viacheslav Loboiko), канд. техн. наук, доцент, доцент Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”, <https://orcid.org/0000-0003-2939-7139>.

І. О. Лаврова, канд. техн. наук, доцент, М. І. Грубник, аспірант, В. В. Владимиренко, phd, асистент, В. І. Грубник, студент

ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ВИРОБНИЦТВА ГІРСЬКОГО ВОСКУ З БУРОГО ВУГІЛЛЯ АЛЕКСАНДРІЙСЬКОГО РОДОВИЩА З МЕТОЮ ОТРИМАННЯ СИРОВИНИ ДЛЯ ХІМІЧНОЇ ТА ФАРМАЦЕВТИЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків

Ключові слова: віск, буре вугілля, смоли, бітум А, екстракція, демінералізація

Вступ. В теперішній час переважна більшість дослідників вважає найбільш раціональним методом використання вугілля його комплексну переробку з отриманням значно більш екологічно чистих та енергоємних вторинних продуктів. Особливо це стосується бурого, або так званого «землистого вугілля», яке в сирому непереробленому вигляді класифікується як низькосортне високозольне паливо, але в той же час є особливо цінною сировиною для комплексної переробки з отриманням рідких, газоподібних, твердих обогорджених палив та сировини для промисловості органічного синтезу [1,2].

Найбільш продуктивні та екологічно чисті технології з переробки бурого вугілля в рідке моторне паливо створені в США (технологія Syntroleum), Німеччини (технологія піролізу FLASH). Говорячи про продуктивність та економічну ефективність таких вуглепереробних комплексів доречно відзначити, що тільки компанія «SASOL», три черги заводу якої задіяні в ПАР, отримує близько 5 млн. тонн рідкого моторного палива на рік з подальшою прибутковою його реалізацією на світовому ринку [3].

Проте, це не єдиний, хоча й найбільш відомий, перспективний напрям розробки ресурсів бурого вугілля у світі. Так, сирий гірський віск (монтан-віск або бітум А), видобуваний екстракцією органічними розчинниками з бітумінозного бурого вугілля, – складна суміш природних восків і воскових смол. У теперішній час найбільший виробник восків у світі – Німеччина – випускає до 50 тис. т восків на рік, що становить понад 80% світового виробництва [4].

Актуальність даної роботи полягає в тому, що достойну конкуренцію закордонним продуктам могли б скласти гірський віск та його похідні, отримані з бурого вугілля Александрійського родовища (Україна). У вітчизняних александрійських бурих вугіллях у значній кількості присутні бітуми та гумінові кислоти. Високий рівень збагачення вугілля цими речовинами зумовлює особливу цінність даного родовища. З 1 т бітумвмісного вітчизняного вугілля у середньому очікується вихід 70 кг бітуму, що містять близько 35 кг сирого гірського воску [5,6]. На світовому ринку вартість 1 т сирого гірського воску становить 4 тис. доларів.

Бітуми А – олеофільна дисперсна система. Їх елементарною структурною одиницею є міцела, що складається з конденсованого асфальтенового ядра зі стабілізуючою плівкою смол. Дисперсною середовищем служать олії. Смоли надають бітумам в'язкість та пластичність. У бітумах твердих горючих копалин розвинена кристалічна структура, що складається з воску і парафіну. Кристалізаційна структура визначає спе-

цифічні властивості бітумів, а саме, жорсткість, малу еластичність і крихкість. Буровугільний віск має ряд важливих властивостей [7], а саме: високу температуру плавлення, низьку електропровідність, водонепроникність і кислотостійкість, а також здатність протистояти дії окислення і мікроорганізмів і давати на поверхні шкіри, дерева, пластмас і паперу захисну плівку, тому вони є незамінними при виготовленні поліруючих та захисних композицій для різних покриттів, у паперовій, шкіряній промисловості, медицині, у побутовій хімії Буровугільний віск застосовується також у виробництві консистентних мастил, для виготовлення меблевих мастик і паст, косметичних кремів і мазей, для консервування сирів, продуктів, що швидко псуються і фруктів, при виготовленні пластиліну, технічних воскових олівців і пастелі, свічок, як зв'язуюче у виробництві деяких видів вугільних брикетів.

Об'єктом дослідження були зразки повітряно-сухого александрійського бурого вугілля з вологістю 12–17 % і бітумінозністю по бензину 7,0–8,2 %. Дослідження проводили у межах схеми комплексної переробки бурого вугілля з отриманням буровугільного воску та адсорбентів (рис. 1).



Рисунок 1 – Схема комплексної переробки бурого вугілля

Зразки вугілля піддавали демінералізації в розчині відповідної кислоти з подальшим виділенням буровугільного воску екстракцією бензином. Твердий залишок після екстракції для отримання адсорбентів піддавали високотемпературній карбонізації та активації водяною парою.

Зразки александрійського вугілля відносять до малозольних: вміст золи 11,8 % мас., а зола цього вугілля складається переважно із сполук кремнію (близько 50 % мас.) та алюмінію (близько 30 % мас.). При цьому вміст вуглецю у перерахунку на сухе зне-

золене вугілля значно залежить від зольності. Для малозольних зразків вміст вуглецю становить 53–63 % мас. Вміст водню перебуває приблизно на рівні – 7–8,6 % мас.

Виходячи з даних про склад мінеральної частини вугілля та результатів, представлених у роботах [8,9], для демінералізації вугілля використовували кислоти, які, як правило, не утворюють нерозчинних солей з лужноземельними компонентами золи та можуть бути видалені при відмиванні водою [10, 11]. Крім цього, цікавить вивчення можливості проведення, поряд з демінералізацією зразків вугілля, етерифікації високомолекулярних спиртів буровугільних восків щавлевою та лимонною кислотами для збільшення вмісту ефірів у восках.

Результати дослідження. У цій роботі наведено результати дослідження впливу різних видів попередньої модифікуючої обробки бурого вугілля на властивості та вихід гірського воску.

Вивчення зміни зольності демінералізованого кислотами вугілля показало, що обробка кислотами призводить до зниження цього показника для всіх досліджених зразків.

Як впливає із даних табл. 1, використання попередньої обробки зразків вугілля кислотами призвело до підвищення екстрагування восків бензином.

Таблиця 1 – Вихід воску в залежності від методу обробки вугілля

Метод обробки	Вихід воску на органічну масу речовини, %мас.
Екстракція без обробки	10,2
Екстракція після обробки лимонною кислотою	4,8
Екстракція після обробки щавлевою кислотою	6,0
Екстракція після обробки соляною кислотою	11,8

Максимальний вихід – 11,8 % – характерний для зразка вугілля, обробленого мінеральною соляною кислотою. Низькі виходи восків з інших зразків вугілля, оброблених розчинами органічних кислот, пов'язані з меншою активністю останніх.

Перспективні екстракти можна отримати із попередньо проалкілюваного вугілля. Алкілювання спиртами кисневмісних функціональних груп є ефективним способом руйнування міжмолекулярних зв'язків в органічній масі вугілля та збільшення його розчинності за м'яких умов ведення процесу. У наведеному експерименті в якості алкілюючого агента було обрано метанол.

Фізико-хімічні властивості отриманого матеріалу у порівнянні з показниками бразильського Карнаубського воску наведено у табл. 2.

Таблиця 2 – Фізико-хімічні властивості екстрагованого гірського воску

Зразки воску з вугілля	Кислотне число, мг КОН/г	Число омилення, мг КОН/г	Ефірне число
Александрійське	26	81	55
Александрійське метиловане	1	53	52
Карнаубський віск[12]	2	75	73

Воскова частина буровугільних бітумів складається перш за все з ефірів жирних кислот і високомолекулярних одноатомних спиртів, часто званих восковими спиртами. Разом з ефірами більшість восків містить також вільні жирні кислоти ($C_{17}-C_{34}$), їх ангідриди, а також вільні ненасичені воскові спирти та деякі вуглеводні. Спирти що входять до складу воску, в основному є первинними, число вуглецевих атомів в яких коливається від 16 до 32. Експериментально встановлено також, що воскові ефіри утворені головним чином з кислот $C_{22} - C_{30}$ і спиртів C_{24}, C_{26}, C_{30} . В цілому воскова частина буровугільного воску характеризується наступним складом, %: ефіри – 50÷60, спирти – 15÷25, кислоти – 15÷25, вуглеводні – 10÷20, інші сполуки – 3÷8.

Хімічний склад смоляної частини буровугільного воску олександрійського родовища складається з нейтральної (54,7 %) та кислій (45,3 %) частин. У кислій частині є кислоти та феноли, калієві солі, феноляти. Частина асфальтенів носить подвійний характер – фенольний і асфальтоподібний.

Висновки. Таким чином, вивчена можливість отримання буровугільного воску з високим виходом та покращеною якістю, що полягає в попередній обробці бурого вугілля соляною кислотою та подальшому екстрагуванні бензином. За своїми фізико-хімічними характеристиками отриманий віск наближається до рослинних восків, наприклад карнаубського воску. Проте, він значно багатший на біологічно активні речовини.

Серед речовин, ідентифікованих у цих фракціях, присутні такі біологічно активні речовини, як: Sugiol – метаболіт рослин, має противірусну та протипухлинну активність; Ferruginol – метаболіт рослин, має протипухлинні властивості, антибактеріальну активність. Деякі дослідники відмічають, що ця речовина демонструє зменшення пухлини товстої кишки, молочної залози, легень та зменшення кількості трансформованих онкогенами клітин. Behenic alcohol – має противірусну активність; Lupeol – метаболіт рослин, має протипухлинну і протизапальну дію; Betulin – має противірусну активність, властивості анальгетика, протизапальну та протипухлинну дію.

Це останнє робить отриманий екстракт гірського воску перспективною сировиною для фармацевтичної технології, космецевтики та медицини.

Література

1. Шульга І. В., Мірошниченко Д. В. Фізика та хімія твердих горючих копалин: навч. посіб. НТУ «ХП». Харків, Тернопіль: Крок. 2022. 212 с.
2. Гірський віск. Мала гірнича енциклопедія: у 3 т. За ред. В. С. Білецького. Донецьк: Донбас. 2004. Т. 1: А–К. С. 284.
3. Babets Ye. K., Bielov O. P., Shustov O. O., Barna T. V., Adamchuk A. A. The development of technological solutions on mining and processing brown coal to improve its quality. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. 2019. No. 6. P. 36–44.
4. Саранчук В. І., Ільяшов М. О., Ошовський В. В., Білецький В. С. Хімія і фізика горючих копалин. Донецьк: Східний видавничий дім. 2008. 600 с.
5. Шустов О. О., Белов О. П., Адамчук А. А. Перспективи комплексного освоєння родовищ бурого вугілля України з метою отримання буровугільного воску. Сучасні технології переробки паливних копалин: тези доп. 6-ї Міжнар. наук.-техн. конф., 11–12 квітня 2023 р. НТУ «ХП», Укр. держ. н.-д. вуглехім. ін-т. Харків: НТУ «ХП». 2023. С. 65–72.

6. Lavrova I., Hrubnyk M., Hrubnyk V. Some technological aspects of obtaining raw mountain wax. Сучасні технології переробки паливних копалин: тези доп. 8-ї Міжнар. наук.-техн. конф., 16–17 квітня 2025 р. НТУ «ХПІ». Харків: НТУ «ХПІ». 2025. С. 89–90.
7. Ouchi K., Imuta R. The analysis of benzene extracts of Yubari coal. *Fuel*. 2013. Vol. 42. P. 445–456.
8. Wise W. C. Solvent treatment of coal. London. 1991.
9. Fazylov S. D., Satpaeva Zh. B., Karipova G. Zh., Tateyeva A. V., Muldachmetov M. Z., Arinova A. E., Dautova Z. S. Influence of microwave irradiation on the extraction output of humin and bituminous substances from brown coals. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan*. 2017. Vol. 3, No. 423. P. 103–108.
10. Zhang H., Mo Y., Sun M. The influence of acid treatment on structure and property of coals. Proceedings of the International Conference on Coal Science and Technology. Okinawa, Japan. 2005. P. 102–104.
11. Грубник М. І., Лаврова І. О., Грубник В. І. Гірський віск з бурого вугілля Александрійського родовища як сировина для отримання біологічно активних речовин. Автоматизація, електроніка, інформаційно-вимірювальні технології: освіта, наука, практика: матеріали 5-ї Міжнар. наук.-техн. конф., 28–29 листопада 2024 р. НТУ «ХПІ». Харків. 2024. С. 177–178.
12. Віск карнаубський. Фармацевтична енциклопедія. URL: <https://www.pharmacyclopedia.com.ua/article/1770/visk-karnaubskij> (дата звернення: 04.12.2025).

Bibliography (transliterated)

1. Shulha I. V., Miroshnychenko D. V. *Fizyka ta khimiia tverdykh horiuchykh kopalyn: navch. posib.* NTU «KhPI». Kharkiv, Ternopil: Krok. 2022. 212 p.
2. Hirskiy visk. *Mala hirnycha entsyklopediia: u 3 t.* Za red. V. S. Biletskoho. Donetsk: Donbas. 2004. T. 1: A–K. P. 284.
3. Babets Ye. K., Bielov O. P., Shustov O. O., Barna T. V., Adamchuk A. A. The development of technological solutions on mining and processing brown coal to improve its quality. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. 2019. No. 6. P. 36–44.
4. Saranchuk V. I., Piashov M. O., Oshovskyi V. V., Biletskyi V. S. *Khimiia i fizyka horiuchykh kopalyn.* Donetsk: Skhidnyi vydavnychiy dim. 2008. 600 p.
5. Shustov O. O., Bielov O. P., Adamchuk A. A. Perspektivy kompleksnoho osvoien- nia rodovyshech buroho vuhillia Ukrainy z metoiu otrymannia burovuhilnoho vosku. Suchasni tekhnolohii pererobky palnykh kopalyn: tezy dop. 6-yi Mizhnar. nauk.-tekhn. konf., 11–12 kvitnia 2023 r. NTU «KhPI», Ukr. derzh. n.-d. vuhlekhim. in-t. Kharkiv: NTU «KhPI». 2023. P. 65–72.
6. Lavrova I., Hrubnyk M., Hrubnyk V. Some technological aspects of obtaining raw mountain wax. Suchasni tekhnolohii pererobky palnykh kopalyn: tezy dop. 8-yi Mizhnar. nauk.-tekhn. konf., 16–17 kvitnia 2025 r. NTU «KhPI». Kharkiv: NTU «KhPI». 2025. P. 89–90.
7. Ouchi K., Imuta R. The analysis of benzene extracts of Yubari coal. *Fuel*. 2013. Vol. 42. P. 445–456.
8. Wise W. C. Solvent treatment of coal. London. 1991.
9. Fazylov S. D., Satpaeva Zh. B., Karipova G. Zh., Tateyeva A. V., Muldachmetov M. Z., Arinova A. E., Dautova Z. S. Influence of microwave irradiation on the extraction out-

put of humin and bituminous substances from brown coals. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan*. 2017. Vol. 3, No. 423. P. 103–108.

10. Zhang H., Mo Y., Sun M. The influence of acid treatment on structure and property of coals. *Proceedings of the International Conference on Coal Science and Technology*. Okinawa, Japan. 2005. P. 102–104.

11. Hrubnyk M. I., Lavrova I. O., Hrubnyk V. I. Hirskyi visk z buroho vuhillia Aleksandriiskoho rodovyshcha yak syrovyna dlia otrymannia biolohichno aktyvnykh rechovyn. *Avtomatyzatsiia, elektronika, informatsiino-vymiriuvalni tekhnolohii: osvita, nauka, praktyka: materialy 5-yi Mizhnar. nauk.-tekhn. konf., 28–29 lystopada 2024 r. NTU «KhPI»*. Kharkiv. 2024. P. 177–178.

12. Visk karnaubskiy. *Farmatsevychna entsyklopediia*. URL: <https://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/1770/visk-karnaubskij> (data zvernennia: 04.12.2025).

УДК 665.6

I. O. Лаврова, канд. техн. наук, доцент, М. І. Грубник, аспірант, В. В. Владимиренко, phd, асистент, В. І. Грубник, студент

ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ВИРОБНИЦТВА ГІРСЬКОГО ВОСКУ З БУРОГО ВУГІЛЛЯ АЛЕКСАНДРІЙСЬКОГО РОДОВИЩА З МЕТОЮ ОТРИМАННЯ СИРОВИНИ ДЛЯ ХІМІЧНОЇ ТА ФАРМАЦЕВТИЧНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

В даній роботі наведено результати аналізу літературних джерел та проведених досліджень щодо поглиблення ступеню переробки вітчизняного бурого вугілля за рахунок отримання цінної сировини - гірського воску (бітуму А або монтан-воску). Актуальність теми досліджень пов'язана з тим, що буровугільний віск має високу температуру плавлення, низьку електропровідність, водонепроникність і кислотостійкість, а також здатність протистояти дії окислення і мікроорганізмів і давати на поверхні шкіри, дерева, пластмас і паперу захисну плівку, тому він є ефективним при виготовленні поліруючих та захисних композицій для різних покриттів, у фармацевтичній промисловості, медицині та у побутовій хімії

У процесі досліджень виявлено вплив попередньої модифікуючої обробки бурого вугілля на фізико-хімічні властивості та вихід гірського воску. Вивчено ефективність демінералізації вугілля розчинами соляної, щавлевої та лимонної кислот з метою зниження зольності отриманих речовин.

Максимальний вихід продукту – 11,8 % – характерний для зразка вугілля, обробленого мінеральною соляною кислотою. Низькі виходи восків з інших зразків вугілля, оброблених розчинами органічних кислот, пов'язані з меншою активністю останніх.

Доведено, що перспективні екстракти можна отримати із попередньо проалкілюваного вугілля. Алкілювання спиртом (метанолом) кисневмісних функціональних груп є ефективним способом руйнування міжмолекулярних зв'язків в органічній масі вугілля та збільшення його розчинності за м'яких умов ведення процесу.

В результаті вивчення фізико-хімічних властивостей виділених восків показано, що кислотне число восків, отриманих з вугілля Александрійського родовища змінюється від 1 до 26 мг КОН/г. Це свідчить про низький вміст кислот у отриманих продуктах.

Число омилення при цьому змінюється в діапазоні від 53 до 81 мг KOH/г, що пов'язано зі значним вмістом ефірів.

Ключові слова: віск, буре вугілля, смоли, бітум А, екстракція, де мінералізація.

I. O. Lavrova, M. I. Hrubnyk, V. V. Vladimirenko, V. I. Hrubnyk, student

TECHNOLOGICAL ASPECTS OF PRODUCTION OF MOUNTAIN WAX FROM BROWN COAL OF ALEXANDRIYSKY FIELD FOR THE PURPOSE OF OBTAINING RAW MATERIALS FOR CHEMICAL AND PHARMACEUTICAL INDUSTRY

This work presents the results of the analysis of literary findings and the investigation of the destruction of the stage of processing of ham brown coal for the recovery of valuable raw material – gorsk wax (bitumen or montan wax). The relevance of these studies is due to the fact that drilled coal wax has a high melting point, low electrical conductivity, water impermeability and acid resistance, as well as resistance to oxidation. microorganisms and put on the surface of leather, wood, plastic and paper a dry melt, which is effective in the preparation of polishing and dry compositions for various coatings, in the pharmaceutical industry, medicine and in everyday life chemistry

The process of investigation revealed the infusion of a further modifying processing of brown coal on physico-chemical power and the release of gyrian wax. The effectiveness of cartilage demineralization with hydrochloric, oxalic and citric acids was tested by reducing the ash content of the extracted ribs.

The maximum yield of the product – 11.8 % – is characteristic of a sample of vugill treated with mineral hydrochloric acid. Low yields of waxes from other forms of vugill, enriched with organic acids, are associated with less activity of the remaining ones.

It has been proven that promising extracts can be isolated from pre-alkylated vugille. Alkylation of acidic functional groups with alcohol (methanol) is an effective way of aligning intermolecular bonds in the organic mass of vugill and increasing its responsibility for soft minds process.

As a result of the study of the physico-chemical properties of the waxes observed, it was shown that the acidity of the waxes extracted from the vugille of the Alexandria field varies from 1 to 26 mg KOH/g. It is important to note the low acid content of these products. The number of oxidation changes in the range from 53 to 81 mg KOH/g, which is associated with a significant replacement of ethers.

Keywords: wax, brown coal, resin, bitumen A, extraction, demineralization.

Отримано редколегією 10.12.2025

Лаврова Інна Олегівна (Lavrova Inna), канд. техн. наук, доцент, заст. директора ННІ Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», <https://orcid.org/0000-0002-3970-1627>;

Грубник Михайло Ігорович (Mykhailo Hrubnyk), аспірант Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», <https://orcid.org/0009-0007-1191-4552>;

Владимиренко Владислава Віталіївна (Vladyslava Vladymyrenko), PhD, асистент Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», <https://orcid.org/0009-0009-9448-4010>;

Грубник Володимир Ігорович (Hrubnyk Volodymyr), студент Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут».

І. Ш. Невлюдов, д-р техн. наук, професор, В. Є. Овчаренко, д-р техн. наук, професор,
О. В. Токарева, канд. техн. наук, професор

СИСТЕМА МОНІТОРИНГУ ТА КОНТРОЛЮ НАПРУЖЕНО- ДЕФОРМОВАНОГО СТАНУ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТНИХ КОНСТРУКЦІЙ

Харківський національний університет радіоелектроніки, Харків

Ключові слова: система, моніторинг, контроль, полімерний композиційний матеріал, композитна конструкція, температура, деформація, сенсор, оптоволоконна бреггівська решітка.

Сучасні полімерні композиційні матеріали (ПКМ) набули широкого застосування в авіаційній, аерокосмічній, енергетичній та транспортній галузях, а також у приладобудуванні й робототехніці завдяки поєднанню високої питомої міцності, корозійної стійкості, малої маси та можливості цілеспрямованого формування механічних і функціональних властивостей. У приладобудівних і робототехнічних системах використання ПКМ забезпечує створення легких, жорстких і динамічно стабільних конструкцій, що є критично важливим для досягнення високої точності позиціонування, швидкодії та енергоефективності сучасних автоматизованих і роботизованих комплексів. Водночас складна багатофазна структура ПКМ зумовлює підвищену чутливість до механічних і теплових навантажень, що може призводити до накопичення пошкоджень, розвитку внутрішніх дефектів і деградації експлуатаційних характеристик матеріалу. У зв'язку з цим актуальним завданням є забезпечення надійного контролю деформаційно-го й температурного стану таких матеріалів у реальних умовах експлуатації.

Традиційні методи вимірювання деформацій і температури, зокрема тензорезистивні датчики, термопари та ультразвукові методи непрямого контролю, мають низку обмежень при застосуванні до полімерних композиційних конструкцій. До них належать локальність вимірювань, чутливість до електромагнітних завад, обмежена довговічність, а також складність інтеграції в структуру матеріалу без порушення його цілісності. Крім того, такі сенсори часто не забезпечують необхідної точності та стабільності показників у разі тривалого впливу змінних навантажень і температурних градієнтів. У відповідь на зазначені обмеження значного розвитку набули волоконно-оптичні методи моніторингу. Оптичні сенсори характеризуються малими геометричними розмірами, хімічною інертністю, стійкістю до корозії та електромагнітних впливів, що робить їх особливо придатними для роботи в складних експлуатаційних середовищах. Важливою перевагою є можливість інтеграції сенсорних елементів безпосередньо в матеріал на етапі виготовлення композитної конструкції.

Серед різних типів волоконно-оптичних сенсорів особливе місце займають оптоволоконні бреггівські решітки (ОБР), що являють собою ділянки оптичного волокна з періодично модифікованим показником заломлення. Такі сенсори набули широкого застосування для вимірювання деформацій і температури завдяки високій чутливості, стабільності характеристик та електромагнітній нечутливості. Принцип їх роботи ґрунтується на явищі вибіркового відбиття оптичного випромінювання з довжиною хвилі, визначеною періодом решітки та ефективним показником заломлення волокна. Під дією механічних деформацій або температурних змін відбувається зсув резонансної (бре-

гівської) довжини хвилі, що створює можливість високоточного визначення відповідних фізичних параметрів. Однією з ключових переваг ОБР є висока чутливість до деформацій і температури при одночасному збереженні стабільності показників у часі. Це забезпечує можливість довготривалого моніторингу стану ПКМ без необхідності частого калібрування сенсорів. Крім того, ОБР дозволяють реалізувати мультиплексування, тобто розміщення декількох сенсорів уздовж одного оптичного волокна, що суттєво розширює можливості просторового контролю параметрів у складних конструкціях. Важливим аспектом застосування оптоволоконних бреггівських решіток є їх сумісність з полімерними матрицями композитних матеріалів. Дослідження показують, що правильно інтегровані ОБР не призводять до істотного ослаблення механічних характеристик композиту та можуть ефективно відтворювати реальний напружено-деформований стан матеріалу. Це відкриває перспективи використання таких сенсорів не лише для експлуатаційного моніторингу, а й для контролю процесів виготовлення та отвердіння композитних виробів.

Окрему увагу в сучасних дослідженнях приділено проблемі розділення впливів деформації та температури на спектральний відгук ОБР. Центральна довжина хвилі бреггівського відбиття визначається ефективним показником заломлення оптичного волокна та геометричним періодом модуляції. Будь-які зовнішні впливи, що призводять до зміни цих параметрів, зумовлюють зсув відбивної довжини хвилі. Саме ця залежність лежить в основі використання ОБР як сенсорів деформацій і температури. Оскільки обидва фактори впливають на зсув довжини хвилі, розробляються різні підходи до компенсації температурного ефекту, зокрема застосування додаткових еталонних решіток або комбінованих сенсорних схем. Це дозволяє підвищити точність вимірювань і забезпечити коректну інтерпретацію експериментальних даних. Порівняльний аналіз з традиційними сенсорними технологіями свідчить, що оптоволоконні бреггівські решітки мають суттєві переваги за такими критеріями, як довговічність, стійкість до зовнішніх впливів та можливість інтеграції в композитні структури. Застосування таких сенсорів сприяє підвищенню безпеки експлуатації відповідальних конструкцій, зниженню витрат на технічне обслуговування та запобіганню аварійним ситуаціям за рахунок раннього виявлення критичних змін стану матеріалу. Крім того, оптоволоконні системи моніторингу здатні працювати на великих відстанях без втрати якості сигналу, що є важливим для контролю протяжних або важкодоступних конструкцій.

Механічна деформація викликає подовження або стискання волоконної решітки, що призводить до зміни її просторового періоду. Одночасно відбувається зміна ефективного показника заломлення внаслідок фотоеластичного ефекту, зумовленого перерозподілом напружень у матеріалі волокна. Сумарний вплив цих чинників викликає лінійний зсув бреггівської довжини хвилі, величина якого прямо пропорційна прикладеній деформації в широкому діапазоні навантажень. Температурні зміни також істотно впливають на спектральні характеристики ОБР. Підвищення температури спричиняє теплове розширення оптичного волокна, що змінює період решітки, а також викликає термооптичний ефект, пов'язаний зі зміною показника заломлення матеріалу. Вклад кожного з цих механізмів у загальний температурний відгук залежить від складу волокна, технології виготовлення решітки та умов її закріплення в композитній структурі. Теоретичні підходи до розділення температурного та деформаційного впливів базуються на використанні двох ідентичних решіток із різними умовами механічного закріплення або на поєднанні ОБР із сенсорами іншого типу.

Спектральні характеристики ОБР, зокрема форма відбивного піка та його ширина, також несуть важливу інформацію про стан матеріалу. Нерівномірний розподіл де-

формацій або локальні дефекти в композиті можуть призводити до асиметрії спектра або його розширення. Аналіз таких змін відкриває можливості для раннього виявлення пошкоджень, зокрема мікротріщин і зон деградації матеріалу.

Інтеграція оптоволоконних бреггівських решіток у полімерні композиційні матеріали потребує врахування особливостей як волоконно-оптичного сенсора, так і структури самого композиту. Основною метою вбудовування ОБР є забезпечення надійного механічного зчеплення між оптичним волокном і матрицею композиту без погіршення цілісності волокна та без істотного впливу на міцнісні характеристики матеріалу. У межах даного дослідження реалізовано інтеграцію оптичного волокна з бреггівською решіткою у внутрішню структуру композиту шляхом його розміщення між шарами армувального наповнювача. Такий підхід забезпечує ефективну передачу механічних деформацій від композиту до волокна та мінімізує ризик локальних концентрацій напружень.

Процес виготовлення зразків полімерного композиційного матеріалу здійснюється методом вакуумної інфузії з використанням епоксидної матриці та скловолоконного армування. Оптоволоконні сенсори попередньо очищувалися від захисного полімерного покриття на ділянці розташування бреггівської решітки для покращення адгезії з матрицею. Положення сенсора в композиті визначалося відповідно до напрямку основних робочих напружень, що дозволяло досліджувати осьові деформації матеріалу. Схематично розташування ОБР у структурі композиту наведено на рис. 1, де показано взаємне положення армувальних шарів, оптичного волокна та зони чутливості решітки.

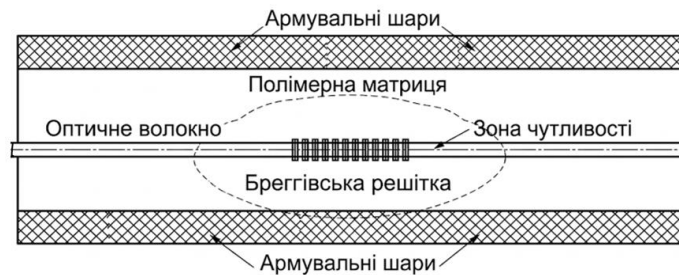


Рисунок 1 – Схема розташування ОБР у композиційному матеріалі

Експериментальна установка для вимірювання деформацій і температури (рис. 2) складається з оптоволоконного інтеррогатора, механічного навантажувального стенда та системи температурного контролю. Інтеррогатор забезпечує реєстрацію спектрального зсуву довжини хвилі бреггівського відбиття з роздільною здатністю не гірше 1 пм, що відповідає вимірюванню деформацій порядку кількох мікродеформацій. Механічне навантаження зразків здійснюється за схемою одноосового розтягу з плавним наростанням сили, що дозволяє отримати квазістатичні залежності деформацій.

Для опису зв'язку між прикладеним механічним навантаженням і спектральним зсувом ОБР використовується лінійна модель, у якій сумарна зміна довжини хвилі бреггівського відбиття визначається впливом деформації та температури. У загальному вигляді цей зв'язок представлений співвідношенням:

$$\Delta\lambda_B = \lambda_B(k_\varepsilon\varepsilon + k_T\Delta T),$$

де $\Delta\lambda_B$ – зсув резонансної довжини хвилі, ε – механічна деформація, ΔT – зміна температури, k_ε , k_T – коефіцієнти чутливості ОБР до деформації та температури відповідно.

Значення коефіцієнтів визначається експериментально шляхом калібрування сенсорів до інтеграції в композит.

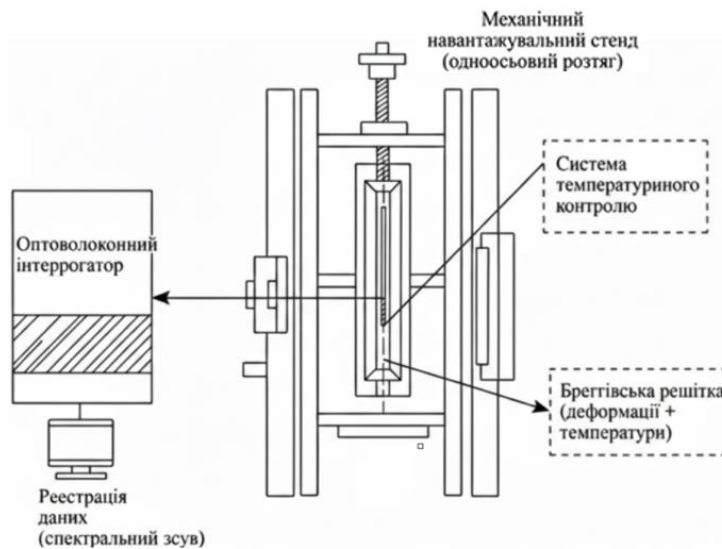


Рисунок 2 – Схема установки для вимірювання деформацій і температури

З метою розділення температурного та деформаційного впливів у дослідженні застосовано підхід компенсації температури на основі використання еталонної ОБР. Додатковий сенсор розміщується в зоні композиційного матеріалу, яка не піддавалася механічному навантаженню, але перебувала в тих самих теплових умовах. За таких умов температурний внесок у спектральний зсув бреггівської довжини хвилі визначається незалежно та віднімається з сумарного сигналу вимірювальної решітки. Реалізація зазначеного підходу дозволяє підвищити точність визначення деформацій у змінних теплових умовах. Особливу увагу було приділено аналізу впливу вбудовування оптиволоконного сенсора на механічні властивості композиту. Порівняльні випробування зразків із сенсорами та без них показали відсутність статистично значущого зниження межі міцності або модуля пружності матеріалу.

Експериментальні вимірювання деформацій проводилися шляхом прикладання контрольованого механічного навантаження до зразка композиційного матеріалу з інтегрованою ОБР. У процесі навантаження безперервно реєструвався спектральний зсув бреггівської довжини хвилі, який безпосередньо корелює з величиною осової деформації оптичного волокна. Обробка експериментальних даних здійснювалася на основі аналізу спектрів відбиття ОБР у часовій області. Для кожного навантажувального циклу реєструвалася зміна положення спектрального піка, після чого виконувалося його апроксимування гаусівською функцією з метою уточнення значення центральної бреггівської довжини хвилі. Такий підхід дозволив зменшити вплив шумових складових спектра та підвищити відтворюваність результатів вимірювань.

Отримана залежність спектрального зсуву від прикладеної деформації (рис. 3) має чітко виражений лінійний характер в усьому досліджуваному діапазоні навантажень, що свідчить про адекватність використаної сенсорної моделі та відсутність суттєвих нелінійних ефектів, зумовлених взаємодією волокна з композиційною матрицею. Коефіцієнт чутливості становив близько 1,2 пм/мкє, що узгоджується з теоретичними значеннями для стандартних кремнеземних оптичних волокон. Відхилення експериме-

нтальних точок від апроксимуючої прямої не перевищували $\pm 3\%$, що свідчить про високу повторюваність результатів та стабільність показань сенсорної системи. Невеликі флуктуації сигналу можуть бути пояснені локальною неоднорідністю напруженого стану в зоні розміщення решітки та впливом мікроструктурних особливостей композитної матриці.

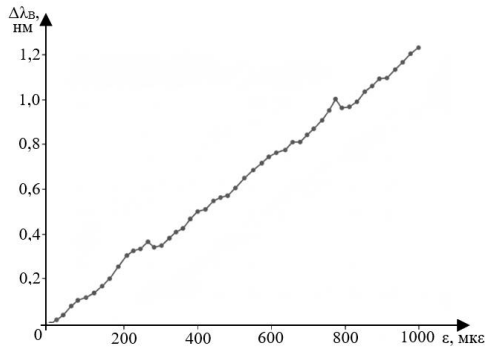


Рисунок 3 – Залежність спектрального зсуву ОБР від механічної деформації

Дослідження температурної стабільності інтегрованих оптоволоконних сенсорів виконувалося в діапазоні температур від 20 до 80 °С з циклічним нагріванням і охолодженням зразків. Отримані результати показали високу відтворюваність температурної характеристики сенсорів, а також відсутність виражених гістерезисних ефектів спектрального зсуву під час повторних температурних циклів, що є важливим для використання сенсорних систем у складі довготривалих систем моніторингу в реальних умовах експлуатації.

Також ряд досліджень було спрямовано на кількісну оцінку температурної чутливості оптоволоконних бреггівських решіток, інтегрованих у полімерний композиційний матеріал. Температурні випробування проводилися за стабілізованих теплових режимів із безперервною реєстрацією спектрального положення відбитої бреггівської довжини хвилі. На основі отриманих експериментальних даних побудовано залежності спектрального зсуву від температури (рис. 4).

Аналіз отриманих температурних характеристик показав близьку до лінійної залежність спектрального зсуву від температури в усьому досліджуваному діапазоні. Така поведінка узгоджується з теоретичними уявленнями щодо сумарного впливу термооптичного ефекту та теплового розширення як матеріалу оптичного волокна, так і композиційної матриці. Відсутність помітних нелінійних відхилень свідчить про стабільність оптичних і механічних властивостей сенсорного елемента в умовах температурних навантажень.

Середнє значення температурного коефіцієнта чутливості становило близько 10 пм/°С, що підтверджує можливість використання ОБР для одночасного контролю температури та деформацій у композитних конструкціях. Водночас результати підкреслюють необхідність коректної температурної компенсації під час визначення механічних деформацій, оскільки навіть незначні температурні коливання можуть спричинити помітні спектральні зсуви. Порівняння експериментальних результатів із теоретичними моделями підтвердило їхню узгодженість у межах експериментальної похибки. Серії повторних навантажень із фіксованими рівнями деформації не виявили помітного дрейфу спектральних характеристик ОБР протягом усього циклу експериментів. Це свідчить про відсутність деградації оптичного волокна та стабільність адгезійного

зв'язку між волокном і композитною матрицею. Оптоволоконні бреггівські решітки забезпечують високу точність вимірювань та характеризуються низкою експлуатаційних переваг, зокрема електромагнітною нечутливістю, можливістю мультиплексування та інтеграції в конструкцію без порушення її цілісності.

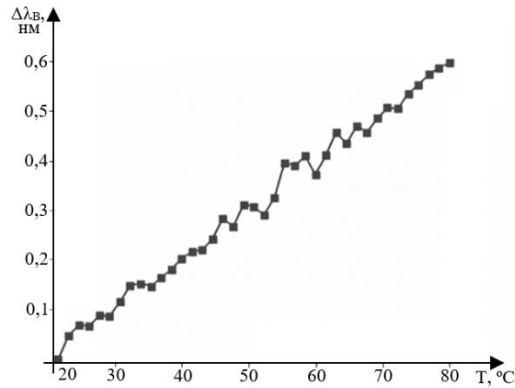


Рисунок 4 – Температурна залежність спектрального зсуву ОБР

Результати досліджень підтверджують доцільність застосування оптоволоконних бреггівських решіток для моніторингу деформацій і температури в полімерних композиційних матеріалах та обґрунтовують можливість їх використання як складову системи автоматичного моніторингу та контролю напружено-деформованого стану композитних конструкцій. На рис. 5 представлено структурну схему системи автоматичного моніторингу та контролю напружено-деформованого стану полімерної композиційної конструкції з використанням оптоволоконних бреггівських решіток. Об'єктом керування є полімерна композитна конструкція, на яку діють керуючі впливи та зовнішні механічні й температурні збурення, що формують її поточний деформаційний і тепловий стан. Первинне перетворення фізичних величин здійснюється за допомогою вимірювальної ОБР, інтегрованої в навантажену зону матеріалу, та еталонної ОБР, розміщеної в області без механічних деформацій і призначеної для реєстрації температурної складової сигналу. Сигнали з обох сенсорів надходять до оптичного інтеррогатора, який забезпечує збудження оптичного волокна, реєстрацію відбитих спектрів і визначення бреггівських довжин хвиль у режимі реального часу.

У блоці обробки реалізуються процедури демодуляції, фільтрації та температурної компенсації, що дозволяє сформуванню коректну оцінку деформаційного стану на основі скоригованого спектрального зсуву. Отримані дані використовуються для оцінювання поточних параметрів напружено-деформованого стану конструкції та їх зіставлення з допустимими або прогнозними значеннями.

Інтеграція математичної моделі об'єкта керування в контур системи забезпечує прогнозування динаміки стану конструкції та формування предиктивної інформації, необхідної для реалізації адаптивних алгоритмів керування. На цій основі регулятор формує керуючі дії з урахуванням експлуатаційних обмежень і критеріїв безпеки, які реалізуються через відповідні виконавчі механізми шляхом корекції режимів навантаження або теплового впливу. Закриття інформаційного зворотного зв'язку між об'єктом і вимірювальною підсистемою створює умови для стабільного підтримання допустимого технічного стану конструкції в умовах змінних зовнішніх впливів.

Особливістю запропонованої структури є використання оптоволоконних бреггівських решіток як інтегрованих сенсорів, що забезпечують просторово-часовий конт-

роль напружено-деформованого стану матеріалу без порушення цілісності композитної конструкції, що дозволяє будувати системи автоматичного контролю з багатоканальним зворотним зв'язком, у яких вимірювальна підсистема є невід'ємною частиною контуру аналізу та прийняття рішень.

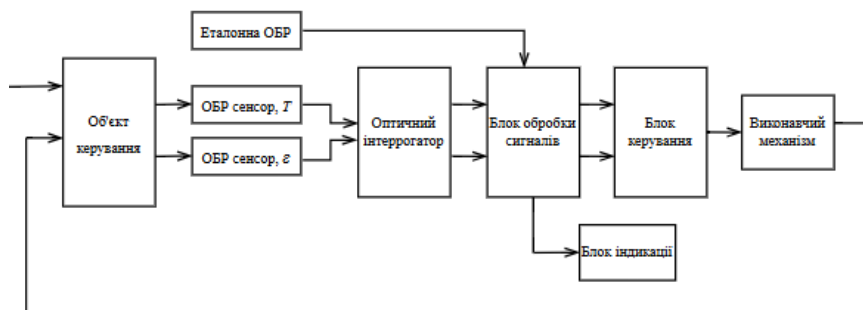


Рисунок 5 – Структурна схема системи моніторингу та контролю напружено-деформованого стану композитних конструкцій

Запропонований підхід є перспективним для застосування в авіаційних, транспортних та енергетичних конструкціях, де поєднання високих питомих характеристик композитів із підвищеними вимогами до експлуатаційної надійності та безпеки має визначальне значення. Отримані результати обґрунтовують доцільність розгляду систем на основі оптоволоконних бреггівських решіток не лише як засобів вимірювання, а як функціональних елементів автоматизованих систем керування технічним станом композитних конструкцій.

В результаті проведених досліджень встановлено, що оптоволоконні сенсори, інтегровані в полімерний композиційний матеріал, зберігають стабільний лінійний характер відгуку в досліджуваному діапазоні механічних навантажень і температурних впливів. Це дає змогу використовувати стандартні калібрувальні залежності для перетворення спектральних зсувів бреггівської довжини хвилі у відповідні фізичні параметри, що спрощує процедури обробки даних і підвищує практичну придатність сенсорних систем.

З позицій практичного впровадження використання оптоволоконних бреггівських решіток відкриває можливості для створення розподілених сенсорних структур, орієнтованих на довготривалий контроль стану відповідальних елементів композитних конструкцій. Такий підхід є особливо актуальним у галузях, де полімерні композиційні матеріали експлуатуються за умов складних навантажувальних і температурних режимів та потребують підвищеного рівня надійності.

Література

1. Talam D. B., El-Badawy El-S. A., Shalaby H. M. H., Ali M. H. EDFA gain flattening using fiber Bragg gratings employing different host materials. *Optical and Quantum Electronics*. 2020. Vol. 52, No. 3. Art. 161.
2. Bhaskar C. V. N., Pal S., Pattnaik P. K. Recent advances in fiber Bragg grating based temperature and strain measurement. *Results in Optics*. 2021. Vol. 5. Art. 100130.
3. Wang H.-P., Dai J.-G., Wang X.-Z. Improved temperature compensation of fiber Bragg grating-based sensors applied to structures under different loading conditions. *Optical Fiber Technology*. 2021. Vol. 63. Art. 102506.

4. Kumar J., Mahakud R., Kumar S., Saini P. K., Prakash O., Dixit S. K., Nakhe S. V. Analysis and experiment on simultaneous measurement of strain and temperature by etched and un-etched FBG pair. *Results in Optics*. 2021. Vol. 5. Art. 100135.
5. Campanella C. E., Cuccovillo A., Campanella C., Yurt A., Passaro V. M. N. Fibre Bragg grating based strain sensors: review of technology and applications. *Sensors*. 2018. Vol. 18, No. 9. Art. 3115.
6. Zhu Ch., Gerald R., Huang J. Progress toward sapphire optical fiber sensors for high-temperature applications. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*. 2020. Vol. 69, No. 11. P. 8639–8655.
7. Van Steenkiste R. J. Strain and temperature measurement with fiber optic sensors. Boca Raton, FL, USA CRC Press, 1996. 294 p. ISBN 978-1-56676-480-3.
8. Fernández-Medina A., Frövel M., López Heredero R., Belenguer T., de la Torre A., Moravec C., San Julián R., Gonzalo A., Cebollero M., Álvarez-Herrero A. Embedded fiber Bragg grating sensors for monitoring temperature and thermo-elastic deformations in a carbon fiber optical bench. *Sensors*. 2023. Vol. 23, No. 14. Art. 6499.
9. Троицкий В. А., Карманов М. Н., Троицкая Н. В. Неразрушающий контроль качества композиционных материалов. *Техническая диагностика и неразрушающий контроль*. 2014. № 2. С. 29–33.
10. Tsai L., Cheng T. C., Chiang C. C., Lin C. L. Application of the embedded optical fiber Bragg grating sensors in curing monitoring of Gr/epoxy laminated composites. *Proceedings of SPIE The International Society for Optical Engineering*. 2009. Vol. 7293. Art. 729307.
11. Невлюдов І. Ш., Токарева О. В. Автоматичне управління технологічними об'єктами. Харків : ХНУРЕ, 2018. 190 с.
12. Сільвестров А. М., Островерхов М. Я., Шефер О. В., Ладік Н. А., Зіменков Д. К. Сучасні системи автоматичного керування технологічними комплексами. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2023. 386 с.
13. Powell J. D., Emami-Naeini A. F., Ivler C. M. Feedback control of dynamic systems. 9th ed. Pearson, 2025. 1046 p.
14. Oustaloup A. Control in system dynamics: comparative analysis of feedback strategies. John Wiley and Sons Ltd, 2024. 464 p.

Bibliography (transliterated)

1. Talam D. B., El-Badawy El-S. A., Shalaby H. M. H., Ali M. H. EDFA gain flattening using fiber Bragg gratings employing different host materials. *Optical and Quantum Electronics*. 2020. Vol. 52, No. 3. Art. 161.
2. Bhaskar C. V. N., Pal S., Pattnaik P. K. Recent advances in fiber Bragg grating based temperature and strain measurement. *Results in Optics*. 2021. Vol. 5. Art. 100130.
3. Wang H.-P., Dai J.-G., Wang X.-Z. Improved temperature compensation of fiber Bragg grating-based sensors applied to structures under different loading conditions. *Optical Fiber Technology*. 2021. Vol. 63. Art. 102506.
4. Kumar J., Mahakud R., Kumar S., Saini P. K., Prakash O., Dixit S. K., Nakhe S. V. Analysis and experiment on simultaneous measurement of strain and temperature by etched and un-etched FBG pair. *Results in Optics*. 2021. Vol. 5. Art. 100135.
5. Campanella C. E., Cuccovillo A., Campanella C., Yurt A., Passaro V. M. N. Fibre Bragg grating based strain sensors: review of technology and applications. *Sensors*. 2018. Vol. 18, No. 9. Art. 3115.

6. Zhu Ch., Gerald R., Huang J. Progress toward sapphire optical fiber sensors for high-temperature applications. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*. 2020. Vol. 69, No. 11. P. 8639–8655.
7. Van Steenkiste R. J. Strain and temperature measurement with fiber optic sensors. Boca Raton, FL, USA CRC Press, 1996. 294 p. ISBN 978-1-56676-480-3.
8. Fernández-Medina A., Frövel M., López Heredero R., Belenguer T., de la Torre A., Moravec C., San Julián R., Gonzalo A., Cebollero M., Álvarez-Herrero A. Embedded fiber Bragg grating sensors for monitoring temperature and thermo-elastic deformations in a carbon fiber optical bench. *Sensors*. 2023. Vol. 23, No. 14. Art. 6499.
9. Troytskyi V. A., Karmanov M. N., Troytskaia N. V. Nerazrushaiushchyi kontrol kachestva kompozytsyonnykh materyalov. *Tekhnicheskaiia dyagnostyka y nerazrushaiushchyi kontrol*. 2014. No. 2. P. 29–33.
10. Tsai L., Cheng T. C., Chiang C. C., Lin C. L. Application of the embedded optical fiber Bragg grating sensors in curing monitoring of Gr/epoxy laminated composites. *Proceedings of SPIE The International Society for Optical Engineering*. 2009. Vol. 7293. Art. 729307.
11. Nevliudov I. Sh., Tokarieva O. V. Avtomatychne upravlinnia tekhnolohichnymy ob'ektamy. Kharkiv : KhNURE, 2018. 190 p.
12. Silvestrov A. M., Ostroverkhov M. Ya., Shefer O. V., Ladik N. A., Zimenkov D. K. Suchasni systemy avtomatychnoho keruvannia tekhnolohichnymy kompleksamy. Kyiv : KPI im. Ihoria Sikorskoho, 2023. 386 p.
13. Powell J. D., Emami-Naeini A. F., Ivler C. M. Feedback control of dynamic systems. 9th ed. Pearson, 2025. 1046 p.
14. Oustaloup A. Control in system dynamics: comparative analysis of feedback strategies. John Wiley and Sons Ltd, 2024. 464 p.

УДК 620.067

I. Ш. Невлюдов, д-р техн. наук, професор, В. Є. Овчаренко, д-р техн. наук, професор,
О. В. Токарева, канд. техн. наук, професор

СИСТЕМА МОНІТОРИНГУ ТА КОНТРОЛЮ НАПРУЖЕНО-ДЕФОРМОВАНОГО СТАНУ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТНИХ КОНСТРУКЦІЙ

У статті розглянуто методи вимірювання та контролю деформацій і температури в полімерних композиційних матеріалах із використанням оптоволоконних бреггівських решіток (ОБР) як інтегрованих сенсорних елементів. Полімерні композиційні матеріали набули широкого застосування в авіаційній, енергетичній, транспортній, машинобудівній, приладобудівній та робототехнічній галузях, де поєднання малої маси, високої питомої міцності та жорсткості супроводжується підвищеними вимогами до надійності та контролю технічного стану конструкцій у процесі експлуатації. З огляду на це актуальним є створення засобів безперервного моніторингу напружено-деформованого та температурного стану композитних елементів без порушення їхньої цілісності.

Запропонований підхід ґрунтується на інтеграції оптоволоконних бреггівських решіток безпосередньо в об'єм полімерного композиційного матеріалу, що забезпечує можливість локального та розподіленого контролю деформаційних і температурних параметрів у режимі реального часу. У роботі проаналізовано фізичні принципи формування бреггівського відбиття, механізми впливу механічних деформацій і температурних змін на спектральні характеристики решіток, а також методи розділення температурної та деформаційної складових вимірювального сигналу на основі використання еталонних сенсорів і алгоритмів компенсації.

Наведено результати експериментальних досліджень, що підтверджують лінійність відгуку ОБР у досліджуваних діапазонах навантажень і температур, високу повторюваність вимірювань та добру узгодженість отриманих даних із теоретичними моделями й результатами альтернативних методів контролю. Показано можливість застосування ОБР для одночасного вимірювання деформацій і температури в умовах змінних тепло-механічних впливів.

На основі отриманих результатів розроблено структурну схему системи автоматичного моніторингу та контролю напружено-деформованого стану полімерних композиційних конструкцій. У запропонованій системі оптоволоконні бреггівські решітки виконують функції первинних вимірювальних перетворювачів, формуючи інформаційні сигнали для подальшої цифрової обробки, оцінювання технічного стану та реалізації адаптивних або предиктивних алгоритмів керування. Запропонований підхід створює передумови для переходу від періодичного контролю до безперервного автоматизованого моніторингу та може бути використаний під час проектування інтелектуальних композитних конструкцій з підвищеними вимогами до безпеки та надійності.

Ключові слова: система, моніторинг, контроль, полімерний композиційний матеріал, композитна конструкція, температура, деформація, сенсор, оптоволоконна бреггівська решітка.

I. Sh. Nevlyudov, V. E. Ovcharenko, O. V. Tokarieva

SYSTEM FOR MONITORING AND CONTROL OF THE STRESS–STRAIN STATE OF POLYMER COMPOSITE STRUCTURES

The article addresses methods for measuring and controlling strain and temperature in polymer composite materials using fiber Bragg gratings (FBGs) as integrated sensing elements. Polymer composite materials have found widespread application in the aerospace, energy, transportation, mechanical engineering, instrumentation, and robotics sectors, where the combination of low weight, high specific strength, and stiffness is accompanied by increased requirements for reliability and continuous assessment of the structural condition during operation. In this context, the development of non-invasive tools for continuous monitoring of the stress–strain and temperature state of composite elements is of significant relevance.

The proposed approach is based on the integration of fiber Bragg gratings directly into the volume of the polymer composite material, enabling both local and distributed real-time monitoring of strain and temperature parameters. The paper analyses the physical principles underlying Bragg reflection formation, the mechanisms by which mechanical strain and tem-

perature variations affect the spectral characteristics of the gratings, as well as methods for separating temperature and strain components of the measurement signal using reference sensors and compensation algorithms.

The results of experimental studies are presented, confirming the linear response of FBGs within the investigated ranges of mechanical loading and temperature variation, high measurement repeatability, and good agreement between the obtained data and theoretical models as well as alternative measurement techniques. The feasibility of using FBGs for simultaneous measurement of strain and temperature under variable thermomechanical conditions is demonstrated.

Based on the obtained results, a structural scheme of a closed-loop system for automatic monitoring and control of the stress–strain state of polymer composite structures has been developed. In the proposed system, fiber Bragg gratings perform the functions of primary sensing elements, generating information signals for subsequent digital processing, technical state assessment, and implementation of adaptive or predictive control algorithms. The proposed approach enables a transition from periodic inspections to continuous automated monitoring and can be applied in the design of intelligent composite structures with increased requirements for safety and reliability.

Keywords: system, monitoring, control, polymer composite material, composite structure, temperature, strain, sensor, fiber Bragg grating.

Отримано редколегією 30.09.2025

Невлюдов Ігор Шакирович (Igor Nevliudov), д-р техн. наук, професор, зав. каф. Харківського національного університету радіоелектроніки, <https://orcid.org/0000-0002-3833-9582>;

Овчаренко Віталій Євгенович (Vitalii Ovcharenko), д-р техн. наук, професор, професор Харківського національного університету радіоелектроніки, <https://orcid.org/0009-0006-4114-204X>;

Токарева Олена Віталіївна (Olena Tokarieva), канд. техн. наук, доцент, професор Харківського національного університету радіоелектроніки, <https://orcid.org/0000-0002-0465-9297>.

Я. О. Свіщова¹, канд. хім. наук, доцент, І. В. Галясний², канд. техн. наук,
А. М. Діхтярь¹, канд. техн. наук, доцент,
Мюшфік Панах огли Бакіров¹, канд. техн. наук, В. Є. Новікова¹, канд. пед. наук, доцент,
М. С. Пономарьова¹, канд. екон. наук, доцент, О. С. Аштаєв³, викладач

ОПТИМІЗАЦІЯ ОКИСНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ ЕМУЛЬСІЙНИХ ЖИРОВИХ СИСТЕМ З ВИСОКИМ ВМІСТОМ Ω -3 ПНЖК ДЛЯ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

¹Державний біотехнологічний університет, Харків

²Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, Харків

³Відокремлений структурний підрозділ «Харківський торговельно-економічний фаховий коледж Державного торговельно-економічного університету», Харків

Ключові слова: комплексний антиоксидант, емульсійна система, поліненасичені жирні кислоти, стабільність до окиснення, термін зберігання.

Вступ

Поліненасичені жирні кислоти (ПНЖК), зокрема ω -3, є есенціальними та визначають функціональні властивості жирових систем [1, 2]. Для реалізації їх біологічного потенціалу необхідне оптимальне співвідношення ω -3/ ω -6, яке важко досягти, використовуючи індивідуальні олії [1, 3]. Комбінування олій лінолевої (соняшникова, кукурудзяна) та ліноленової (ляна, рижієва, конопляна) груп дозволяє формувати багаті ω -3 ПНЖК системи [4].

Однак висока схильність ω -3 ПНЖК до окиснення загрожує стабільності та безпеці продуктів, призводячи до утворення токсичних сполук [5]. Перспективним шляхом протекції є застосування натуральних антиоксидантів (флавоноїдів, катехінів, фенольних кислот), що одночасно підвищують біологічну цінність [6]. Таким чином, розробка стабілізованих антиоксидантами емульсійних систем із заданим жирнокислотним складом є актуальною для розширення асортименту функціональних харчових продуктів.

Дослідження існуючих рішень проблеми

Аналіз сучасних досліджень свідчить про активний пошук методів стабілізації емульсійних систем, збагачених ω -3 ПНЖК, з використанням природних антиоксидантів. Дослідження [7] показало, що введення β -каротину (0,012 %) у емульсійні системи на основі конопляної олії збільшує період індукції окиснення в 1,58–2,08 рази, а оптимальна стабілізація досягається при використанні лецитину (0,8–1,0 %) та ксантанової камеді (0,0–0,1 %). Для подолання обмежень щодо мікробіологічної стійкості в роботі [8] запропоновано використання сухого екстракту кори берести, який проявляє виражену антиоксидантну та антимікробну дію в жирових системах на основі риб'ячого жиру. Однак залишається проблема низької розчинності цього екстракту у водно-олійних середовищах. Альтернативним рішенням є застосування комплексних антиоксидантів на основі ефірних олій. Так, у дослідженні [9] композиція з ефірних олій коріандру, базилику та чебрецю збільшила період індукції окиснення в 3,75 рази, зберігаючи високий вміст α -ліноленової кислоти (10,6 %).

Важливим напрямком досліджень є синергія між різними типами антиоксидантів. У роботі [10] обґрунтовано склад жирової системи (льняна, кукурудзяна, кунжутна олії у співвідношенні 1:2:1), стабілізованої токоферолами, сезамолом та сезамоліном. Однак дослідження [11] виявило неадитивний ефект сумішей бета-каротину та хлорофілу А, де хлорофіл А може проявляти прооксидантні властивості. Сучасні підходи включають використання біотехнологічно переетерифікованих жирів [12] та нетрадиційних олій, таких як олія з насіння гуави [13], що підвищує загальний вміст фенолів та каротиноїдів, а отже, й окисну стабільність. Дослідження [14] також демонструє потенціал комбінації сироваткового протеїну та екстракту м'яти для покращення фізичної, окисної та мікробіологічної стійкості систем з авокадо.

Особливу увагу привертають комплексні антиоксиданти. У роботі [15] доведено ефективність комбінації трет-бутилгідрокінону, аскорбінової кислоти та ефірної олії кропу для стабілізації концентратів ω -3 ПНЖК.

Проведений аналіз підтверджує актуальність розробки нових емульсійних систем, збагачених ω -3 ПНЖК, та ефективність використання комплексних природних антиоксидантів для підвищення їх окисної стабільності. Перспективним є поєднання токоферолів з ефірними оліями (часнику, лавру), що може забезпечити одночасний антиоксидантний, антимікробний ефект та покращення органолептичних властивостей.

Мета та основні задачі дослідження

Метою дослідження є розробка складу комплексного антиоксиданту для емульсійної системи (дресінгу), збагаченого ω -3 ПНЖК. Отримані результати роботи дадуть можливість підвищити стабільність та харчову цінність дресінгу протягом зберігання, знизивши рівень окиснення ω -3 ПНЖК, що сприятиме збереженню його якісних показників та органолептичних властивостей.

Для досягнення поставленої мети вирішено такі задачі:

– дослідити динаміку окиснення олійної основи емульсійної системи (дресінгу) на базі нерафінованих олій холодного пресування з різним співвідношенням ω -3: ω -6 ПНЖК;

– обґрунтувати склад комплексного антиоксиданту для стабілізації від окисної деструкції зразків емульсійної системи (дресінгу), збагачених ω -3 ПНЖК.

Матеріали та методи досліджень

Під час досліджень використано такі матеріали:

– олія гарбузова нерафінована (виробництво Україна), згідно з CAS 8016-49-7;
– олія з насіння рижю нерафінована (виробництво Україна), згідно з CAS 8001-20-5;

– екстракт токоферолів (виробництво Україна), згідно з CAS 1406-66-2;

– часникова ефірна олія (виробництво Україна), згідно з CAS 8000-78-0;

– лаврова ефірна олія (виробництво Україна), згідно з CAS 8007-48-5.

Пероксидне число олій та їх сумішей визначено згідно ДСТУ ISO 3960. Жирнокислотний склад зразків олій визначено згідно ДСТУ ISO 5508.

Приготування дресінгу проводиться за кімнатної температури. Зразки дресінгу готувалися з різними пропорціями нерафінованих олій гарбузу та насіння рижю для отримання заданих співвідношень ω -3 : ω -6 ПНЖК. Для отримання 100,0 г готового продукту в підготовленій воді (80 мл) послідовно розчиняють лимонну кислоту (0,5 г), цукор (2,0 г), сіль (0,5 г), бензоат натрію (0,1 г), ксантанову камідь (0,3 г). Потім поступово при ретельному перемішуванні додається гірчиця діжонська (1,7 г) і суміш олій

(15,0 г), система піддається гомогенізації (1000 об./хв.) протягом 4–6 хвилин. Зразки дресінгу з різними співвідношеннями ω -3 : ω -6 ПНЖК зберігалися в темному місці при температурі 20 °С протягом 12 тижнів. Періодично здійснювався відбір проб, в яких визначали величину пероксидного числа. Період індукції зразків олійної складової зразків дресінгів визначено графічно після аналізу динаміки підвищення пероксидного числа. Періоди індукції окиснення зразків дресінгу, стабілізованих антиоксидантами, проведено прискореним методом, принцип якого базується на експозиції зразків дресінгу, через об'єм яких барботується повітря, за постійної підвищеної температури (80±1 °С).

Статистичні моделі залежностей визначено шляхом апроксимації результатів експериментів за допомогою побудови лінії тренду. Для обробки даних щодо залежності періоду індукції окиснення ліпідної складової емульсійної системи від часу та температури зберігання застосовано математичні методи з використанням програмного пакету Stat Soft Statistica v 6.0 (США).

Результати дослідження

Гарбузова олія та олія з насіння рижю мають різні профілі ПНЖК, зокрема ω -3 та ω -6 груп. Оскільки індивідуальні рослинні олії не забезпечують рекомендоване співвідношення ПНЖК, актуальним є отримання жирових систем із заданим співвідношення ω -3 і ω -6 для реалізації їх біологічної дії. Тому прийняте рішення дослідити окисну стабільність модельних зразків емульсійної системи з різним співвідношенням олій і, відповідно ПНЖК. Обрані співвідношення є раціональними з технологічної точки зору через спрощений розрахунок дозування. Зразки олійної основи дресінгу з різним співвідношенням складових наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Співвідношення ω -3 та ω -6 ПНЖК олійної основи дресінгу з різним співвідношенням складових

№ зразку	Співвідношення гарбузової олії та олії з насіння рижю	Співвідношення ω -3: ω -6 ПНЖК
1	1:0	1:518,00
2	3:1	1:5,46
3	1:1	1:2,21
4	1:3	1:1,12
5	0:1	1:0,57

Динаміку зміни пероксидного числа зразків дресінгу означеного складу (табл. 1) під час зберігання протягом 12 місяців наведено на рис. 1.

Найбільш стабільним до окиснення є зразок 1, який містить виключно гарбузову олію з високим вмістом ω -6 ПНЖК (51,8 %). Протягом 12 тижнів зберігання його пероксидне число збільшилося лише до 3,90 ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг, що свідчить про відносно низький рівень окиснення. Найменш стабільним виявився зразок 5, який містив лише олію з насіння рижю з високим вмістом ω -3 ПНЖК (31,5 %). Пероксидне число даного зразка різко зросло до 13,90 ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг вже через 4 тижні зберігання, що свідчить про інтенсивне окиснення. Крім того, зразки з вищим вмістом ω -3 ПНЖК (№ 2, 3, 4, 5) показали значно вищу швидкість окиснення протягом зазначеного періоду зберігання. Зокрема, зразки 3 та 4 виявилися нестабільними після 4 тижнів зберігання, коли пероксидне число збільшилося до 12,10 та 7,80 відповідно. Зразок 2, що містить гарбузову олію та

олію з насіння рижію у співвідношенні 3 : 1, показав помірну стабільність до окисного псування з пероксидним числом 13,70 через 12 тижнів зберігання.

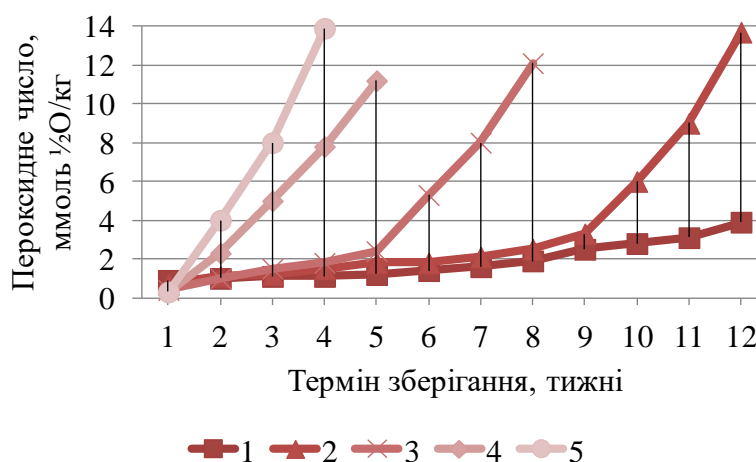


Рисунок 1 – Динаміка зміни пероксидного зразків емульсійної системи під час зберігання

Для розробки емульсійних систем (дресінгів), збагачених ω -3 ПНЖК, варто звернути увагу на використання комплексних антиоксидантів, які можуть захистити ці ПНЖК від окиснення. Зразки 3 і 2 (співвідношення ω -3 : ω -6 ПНЖК 1 : 2,21...5,46) показали помірну стабільність (період індукції окиснення 5 і 9 тижнів відповідно) і може бути доцільним їхнє використання як олійну основу дресінгу за умови додаткової стабілізації антиоксидантами.

Отримані результати демонструють, що співвідношення ПНЖК ω -3 та ω -6 в жировій складовій емульсійної системи суттєво впливає на її окисну стабільність. Олія з високим вмістом ω -6 ПНЖК виявилася більш стійкими до окиснення, менш стійкою виявилася олія з високим вмістом ω -3 ПНЖК. Купажовані олії демонстрували проміжну окисну стабільність. Співвідношення ω -3 та ω -6 в таких сумішах суттєво впливало на швидкість окиснення. Це може бути пов'язано з кількома факторами. Насамперед молекули ω -6 ПНЖК мають більш лінійну структуру, що робить їх менш схильними до утворення вільних радикалів та подальшого окиснення. Крім того, гарбузова олія містить значну кількість природних антиоксидантів (токофероли, каротиноїди) [9], які ефективно захищають ненасичені жирні кислоти від окиснення. Зниження окисної стабільності у зразках з високим вмістом ω -3 ПНЖК може бути зумовлено підвищеною схильністю цих кислот до окиснення, в той час як більш висока стабільність зразків з ω -6 ПНЖК та купажованих олій може бути пов'язана зі сприятливішою структурою молекул ω -6 ПНЖК та присутністю антиоксидантів у гарбузовій олії.

Для обґрунтування складу комплексного антиоксиданту для стабілізації від окиснення олійної основи емульсійної системи було обрано три основні компоненти: екстракт токоферолів; часникова та лаврова ефірні олії. Вибір даних складових базується на їхніх антиоксидантних властивостях, а також на потенційній здатності неадитивно впливати на гальмування окисної деструкції.

Досліджено здатність комплексного антиоксиданту гальмувати окисну деструкцію олійної основи емульсійної системи в залежності від співвідношення компонентів. Стабілізації від окисного псування підлягали модельні зразки № 2 і №3 (склад описано в табл. 1). Період індукції прискореного окиснення вказаних зразків без додавання ан-

тиоксиданту становить 6,5 і 2,2 годин відповідно. Вміст комплексного антиоксиданту, що додавався, становив 0,2 %. Апроксимаційні рівняння, що описують залежності пероксидного числа періоду індукції прискореного окиснення олійної основи зразків дресінгу № 2 і № 3 від співвідношення складових у комплексному антиоксиданті представлені за допомогою рівнянь (2) та (3) відповідно:

$$IP_2(c_t, c_g, c_l) = 13,5386 \cdot c_t + 8,6171 \cdot c_g + 9,9636 \cdot c_l + 7,3125 \cdot c_t \cdot c_g + 12,3268 \cdot c_t \cdot c_l + 11,7 \cdot c_g \cdot c_l; \quad (2)$$

$$IP_3(c_t, c_g, c_l) = 4,5823 \cdot c_t + 2,9166 \cdot c_g + 3,3723 \cdot c_l + 2,475 \cdot c_t \cdot c_g + 4,1721 \cdot c_t \cdot c_l + 3,96 \cdot c_g \cdot c_l; \quad (3)$$

де $IP_2(c_t, c_g, c_l)$ – період індукції прискореного окиснення зразка № 2, $IP_3(c_t, c_g, c_l)$ – період індукції прискореного окиснення зразка № 3, c_t – вміст екстракту токоферолів, c_g – вміст часникової ефірної олії, c_l – вміст лаврової ефірної олії.

Графічні залежності періоду індукції прискореного окиснення олійної основи дресінгу модельних зразків з різним вмістом ω -3 ПНЖК наведена на рис. 2.

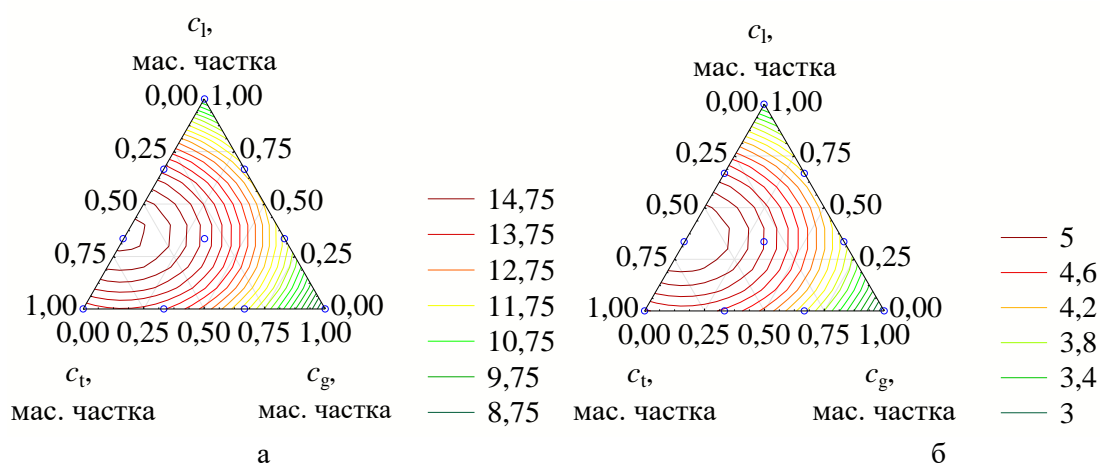


Рисунок 2 – Залежність періоду індукції прискореного окиснення модельних зразків олійної основи дресінгу від співвідношення складових комплексного антиоксиданту (c_t – вміст екстракту токоферолів; c_g – вміст часникової ефірної олії; c_l – вміст лаврової ефірної олії): а – зразок № 2; б – зразок № 3

Аналізуючи результати дослідження, можна визначити, що при використанні в якості антиоксиданта окремого екстракту токоферолів період індукції для зразка № 2 становить 13,65 год., а для зразка № 3 – 4,62 год. У разі використання як антиоксиданту лише окремих ефірних олій індукційний період суттєво зменшується: для зразка № 2 – відповідно 9,1 год. та 10,4 год. (часникова та лаврова ефірні олії), а для зразка № 3 – відповідно 3,08 год. та 3,0 год. Змішані комбінації антиоксидантів демонструють досить цікаві результати з точки зору гальмування окисного псування ліпідів. Наприклад, при співвідношенні в комплексному антиоксиданті 66 % екстракту токоферолів та 33 % часникової ефірної олії період індукції для зразка № 2 становить 13,3 год., а для зразка № 3 – 4,5 год. Аналогічно, при співвідношенні в комплексному антиоксиданті 66 % екстракту токоферолів і 33 % часникової ефірної олії період індукції для зразка № 2 збільшується до 15,0 год., а для зразка № 3 – до 5,0 год. Найбільший період індукції для

модельних зразків спостерігається в модельній системі, де до складу комплексного антиоксиданту входять всі три компоненти. Це опосередковано свідчить про неадитивний ефект від комбінування обраних складових комплексного антиоксиданта.

Доведено (рис. 2, залежності (1) і (2)), що додавання в жирову основу емульсійної системи ефірних олій у поєднанні з токоферолами забезпечує підвищення антиоксидантної активності останньої, що проявляється в значно тривалішому гальмуванню окисної деструкції ліпідів. Такий результат вказує на важливість комплексного підходу до підбору антиоксидантів для стабілізації емульсійних систем, збагачених ω -3 ПНЖК, і може бути використаний при розробці нових рецептур з компонентами, лабільними до вільнорадикального окиснення. Обґрунтовано раціональне співвідношення складових у комплексному антиоксиданті, яке становить: екстракт токоферолів: часникова ефірна олія: лаврова ефірна олія 1:1:1 відповідно. За означеного співвідношення період індукції прискореного окиснення для зразка № 2 становить 16,25 год. та зразка № 3 – 5,50 год. Отримані результати (рис. 2, залежності (1) і (2)) свідчать про перспективність використання комплексного антиоксиданту на основі екстракту токоферолів, часникової та лаврової ефірних олій для стабілізації жирових систем, у тому числі емульсійних, збагачених ω -3 ПНЖК. Даний підхід може бути використаний для розробки нових, більш стабільних харчових продуктів з високим вмістом ПНЖК. Отримані результати дослідження можуть бути пояснені синергічною дією компонентів комплексного антиоксиданту, який включає екстракт токоферолів, часникову та лаврову ефірні олії. Токофероли ефективно переривають ланцюгові реакції окислення, тоді як ефірні олії підсилюють цей ефект завдяки своїм антиоксидантним властивостям. Раціонально підібране співвідношення компонентів забезпечує максимальну стабільність емульсійної системи, що збагачена ω -3 ПНЖК, і значно подовжує період індукції окислення. Це підкреслює важливість комплексного підходу до стабілізації таких систем.

Висновки

1. Проаналізовано динаміку окиснення олійної основи емульсійної системи (дресінгу), розробленої на базі нерафінованих олій холодного пресування з різним співвідношенням ω -3 : ω -6 ПНЖК. Отримані результати дозволили визначити оптимальні співвідношення ω -3: ω -6 ПНЖК, які забезпечують максимальну окисну стабільність дресінгу без втрати його харчової цінності.

2. Обґрунтовано склад комплексного антиоксиданту для стабілізації дресінгу, збагаченого ω -3 ПНЖК. Для ефективного гальмування процесів окисного псування модельних зразків емульсійної системи з ω -3 ПНЖК, доцільно використовувати суміш екстракту токоферолів, часникову та лаврову ефірні олії у співвідношенні 1:1:1 відповідно. Розроблений комплексний антиоксидант продемонстрував підвищення стабільності до окиснення системи, що виражається у подовженні періоду індукції прискореного окиснення. Конкретно для зразків дресінгу з співвідношенням ω -3: ω -6 ПНЖК 1:5,46 та 1:2,21 період індукції окиснення зріс від 6,5 і 2,2 годин до 16,25 та 5,50 годин відповідно.

Література

1. Serra J., Mura J., Fagoaga C., Castellano G. Oxidative stability of margarine is improved by adding natural antioxidants from herbs and spices. Preprints. 2023. Art. 2023051445.

2. Wu Z., Tan B., Liu Y., Dunn J. et al. Chemical composition and antioxidant properties of essential oils from peppermint, native spearmint and Scotch spearmint. *Molecules*. 2019. Vol. 24, No. 15. Art. 2825.
3. Kunitsia E., Popov M., Gontar T., Stankevych S. Determination of the influence of hemp oil-based emulsion systems composition on the oxidation products content during storage. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2024. Vol. 3, No. 6. P. 6–13.
4. Belinska A., Bliznjuk O., Shcherbak O., Masalitina N. Improvement of fatty systems biotechnological interesterification with immobilized enzyme preparation usage. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2022. Vol. 6, No. 6. P. 6–13.
5. Osaili T. M., Hasan F., Al-Nabulsi A. A., Olaimat A. N. A worldwide review of illness outbreaks involving mixed salads and dressings and factors influencing product safety and shelf life. *Food Microbiology*. 2023. Vol. 112. Art. 104238.
6. Demydova A., Aksonova O., Yevlash V., Tkachenko O. Antioxidant activity of plant extracts of Ukrainian origin and their effect on the oxidative stability of sunflower oil. *Food Science and Technology*. 2022. Vol. 16, No. 3. P. 55–64.
7. Kalyna V., Stankevych S., Zabrodina I., Shubina L. Development of the composition of an oxidation-stable dressing with high nutritional value. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2024. Vol. 1, No. 11. P. 29–37.
8. Lakshmayya N. S. V., Mishra A. K., Mohanta Y. K. Essential oils-based nano-emulsion system for food safety and preservation: current status and future prospects. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. 2023. Vol. 53. Art. 102897.
9. Kunitsia E., Kalyna V., Haliasnyi I., Siedykh K. Development of a flavored oil composition based on hemp oil with increased resistance to oxidation. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2023. Vol. 5, No. 11. P. 26–33.
10. Mooliani H., Nouri M. Optimization of oxidative, physical stability and microbial characteristics of salad dressing emulsions based on avocado and whey protein combined with mint (*Mentha spicata* L.) extract. *Food Measure*. 2021. Vol. 15. P. 5713–5724.
11. Petik P., Stankevych S., Zabrodina I., Zhulinska O. Determination of fat-soluble dyes influence on the oxidation induction period of their oil solutions. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2023. Vol. 3, No. 6. P. 13–21.
12. Felix-Sagaste K. G., Garcia-Carrasco M., Picos-Corrales L. A. Plant-animal extracts and biocompatible polymers forming oil-in-water emulsions: formulations for food and pharmaceutical industries. *Hybrid Advances*. 2023. Vol. 3. Art. 100072.
13. Joshi T., Kapoor S., Rana S. Valorization of guava seed oil as a functional ingredient in salad dressing: implications on quality characteristics, rheological behaviour, morphology, oxidative stability and shelf life. *Food Measure*. 2024. Article in press.
14. Belinska A., Bliznjuk O., Masalitina N., Bielykh I. Development of biotechnologically transesterified three-component fat systems stable to oxidation. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2023. Vol. 5, No. 6. P. 21–28.
15. Mikołajczak N., Tańska M., Ogrodowska D. Phenolic compounds in plant oils: a review of composition, analytical methods, and effect on oxidative stability. *Trends in Food Science & Technology*. 2021. Vol. 113. P. 110–138.

Bibliography (transliterated)

1. Serra J., Mura J., Fagoaga C., Castellano G. Oxidative stability of margarine is improved by adding natural antioxidants from herbs and spices. Preprints. 2023. Art. 2023051445.
2. Wu Z., Tan B., Liu Y., Dunn J. et al. Chemical composition and antioxidant properties of essential oils from peppermint, native spearmint and Scotch spearmint. *Molecules*. 2019. Vol. 24, No. 15. Art. 2825.
3. Kunitsia E., Popov M., Gontar T., Stankevych S. Determination of the influence of hemp oil-based emulsion systems composition on the oxidation products content during storage. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2024. Vol. 3, No. 6. P. 6–13.
4. Belinska A., Bliznjuk O., Shcherbak O., Masalitina N. Improvement of fatty systems biotechnological interesterification with immobilized enzyme preparation usage. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2022. Vol. 6, No. 6. P. 6–13.
5. Osaili T. M., Hasan F., Al-Nabulsi A. A., Olaimat A. N. A worldwide review of illness outbreaks involving mixed salads and dressings and factors influencing product safety and shelf life. *Food Microbiology*. 2023. Vol. 112. Art. 104238.
6. Demydova A., Aksonova O., Yevlash V., Tkachenko O. Antioxidant activity of plant extracts of Ukrainian origin and their effect on the oxidative stability of sunflower oil. *Food Science and Technology*. 2022. Vol. 16, No. 3. P. 55–64.
7. Kalyna V., Stankevych S., Zabrodina I., Shubina L. Development of the composition of an oxidation-stable dressing with high nutritional value. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2024. Vol. 1, No. 11. P. 29–37.
8. Lakshmayya N. S. V., Mishra A. K., Mohanta Y. K. Essential oils-based nano-emulsion system for food safety and preservation: current status and future prospects. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. 2023. Vol. 53. Art. 102897.
9. Kunitsia E., Kalyna V., Haliasnyi I., Siedykh K. Development of a flavored oil composition based on hemp oil with increased resistance to oxidation. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2023. Vol. 5, No. 11. P. 26–33.
10. Mooliani H., Nouri M. Optimization of oxidative, physical stability and microbial characteristics of salad dressing emulsions based on avocado and whey protein combined with mint (*Mentha spicata* L.) extract. *Food Measure*. 2021. Vol. 15. P. 5713–5724.
11. Petik P., Stankevych S., Zabrodina I., Zhulinska O. Determination of fat-soluble dyes influence on the oxidation induction period of their oil solutions. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2023. Vol. 3, No. 6. P. 13–21.
12. Felix-Sagaste K. G., Garcia-Carrasco M., Picos-Corrales L. A. Plant-animal extracts and biocompatible polymers forming oil-in-water emulsions: formulations for food and pharmaceutical industries. *Hybrid Advances*. 2023. Vol. 3. Art. 100072.
13. Joshi T., Kapoor S., Rana S. Valorization of guava seed oil as a functional ingredient in salad dressing: implications on quality characteristics, rheological behaviour, morphology, oxidative stability and shelf life. *Food Measure*. 2024. Article in press.
14. Belinska A., Bliznjuk O., Masalitina N., Bielykh I. Development of biotechnologically transesterified three-component fat systems stable to oxidation. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2023. Vol. 5, No. 6. P. 21–28.
15. Mikołajczak N., Tańska M., Ogrodowska D. Phenolic compounds in plant oils: a

review of composition, analytical methods, and effect on oxidative stability. Trends in Food Science & Technology. 2021. Vol. 113. P. 110–138.

УДК 664.3:664.34:664.5.037.5

Я. О. Свіщова, канд. хім. наук, доцент, І. В. Галясний, канд. техн. наук,
А. М. Діхтярь, канд. техн. наук, доцент,
Мюшфік Панах огли Бакіров, канд. техн. наук, В. Є. Новікова, канд. пед. наук, доцент,
М. С. Пономарьова, канд. екон. наук, доцент, О. С. Аштаєв, викладач

ОПТИМІЗАЦІЯ ОКИСНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ ЕМУЛЬСІЙНИХ ЖИРОВИХ СИСТЕМ З ВИСОКИМ ВМІСТОМ Ω -3 ПНЖК ДЛЯ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Розглянуто перспективний шлях розробки комплексного природного антиоксиданту для підвищення окисної стабільності емульсійних жирових систем, збагачених ω -3 поліненасиченими жирними кислотами (ПНЖК) для продуктів функціонального харчування. Метою роботи була оптимізація складу та дослідження ефективності антиоксидантного комплексу на основі екстракту токоферолів, часникової та лаврової ефірних олій у співвідношенні 1:1:1 для стабілізації модельної емульсійної системи (дресінгу) на основі купажу гарбузової та рижикової олій.

Об'єктами дослідження були показники якості та стійкості емульсійної системи: співвідношення ω -3/ ω -6 ПНЖК, кислотне число (титруєма кислотність), пероксидне число (вміст первинних продуктів окиснення) та період індукції прискореного окиснення ліпідної фази. Досліджено дві рецептури з різним жирнокислотним складом: співвідношення ω -3: ω -6 ПНЖК становило 1:5,46 та 1:2,21. Встановлено, що протягом 30 діб зберігання в умовах, що моделюють реальні, у зразках, стабілізованих запропонованим комплексом, відбувається уповільнене накопичення продуктів окиснення та гідролізу. Кислотне число зросло мінімально – з 0,73 % до 0,75 %. Пероксидне число для зразка №2 збільшилось з 0,7 до 1,9 ммоль $\frac{1}{2}$ O₂/кг, а для зразка №3 – з 0,4 до 1,2 ммоль $\frac{1}{2}$ O₂/кг. Особливістю результатів є демонстрація синергетичної дії компонентів комплексу, що забезпечує значне уповільнення окисних процесів у лабільній жировій системі.

Практична значимість роботи полягає у розробці ефективного рішення для стабілізації функціональних харчових продуктів з високим вмістом ω -3 ПНЖК, що сприяє збереженню їх поживної цінності та подовженню терміну придатності. Запропонований антиоксидантний комплекс має також антимікробний потенціал завдяки ефірним оліям і може надавати продукту унікальні органолептичні нотки. Результати дослідження створюють основу для моделювання нових рецептур емульсійних та окремих жирових систем підвищеної біологічної цінності.

Ключові слова: комплексний антиоксидант, емульсійна система, поліненасичені жирні кислоти, стабільність до окиснення, термін зберігання.

Ya. O. Svishchova, I. V. Haliasnyi, A. M. Dikhtyar, Mushfik Panakh ogly Bakirov,
V. Ye. Novikova, M. S. Ponomarova, O. S. Ashtaiev

OXIDATIVE STABILITY OPTIMIZATION OF EMULSION FAT SYSTEMS WITH HIGH Ω -3 PUFA CONTENT FOR FUNCTIONAL FOOD PRODUCTS

A promising path for the development of a complex natural antioxidant to increase the oxidative stability of emulsion fat systems enriched with ω -3 polyunsaturated fatty acids (PUFA) for functional food products was considered. The aim of the work was to optimize the composition and study the effectiveness of an antioxidant complex based on tocopherol extract, garlic and laurel essential oils in a ratio of 1:1:1 for the stabilization of a model emulsion system (dressing) based on a blend of pumpkin and safflower oils.

The objects of the study were the quality and stability indicators of the emulsion system: the ratio of ω -3/ ω -6 PUFA, acid number (titratable acidity), peroxide number (content of primary oxidation products) and the induction period of accelerated oxidation of the lipid phase. Two formulations with different fatty acid composition were studied: the ratio of ω -3: ω -6 PUFA was 1:5.46 and 1:2.21. It was found that during 30 days of storage under conditions simulating real conditions, in samples stabilized by the proposed complex, a slow accumulation of oxidation and hydrolysis products occurs. The acid number increased minimally - from 0.73% to 0.75%. The peroxide number for sample No. 2 increased from 0.7 to 1.9 mmol $\frac{1}{2}$ O₂/kg, and for sample No. 3 - from 0.4 to 1.2 mmol $\frac{1}{2}$ O₂/kg. A feature of the results is the demonstration of the synergistic action of the components of the complex, which provides a significant slowdown in oxidative processes in the labile fat system.

The practical significance of the work lies in the development of an effective solution for the stabilization of functional food products with a high content of ω -3 PUFA, which contributes to the preservation of their nutritional value and extension of the shelf life. The proposed antioxidant complex also has antimicrobial potential due to essential oils and can give the product unique organoleptic notes. The results of the study create the basis for modeling new formulations of emulsion and individual fat systems of increased biological value.

Keywords: complex antioxidant, emulsion system, polyunsaturated fatty acids, oxidation stability, shelf life.

Отримано редколегією 09.12.2025

Свіщова Яна Олександрівна (Yana Svishchova), канд. хім. наук, доцент, зав. каф. Державного біотехнологічного університету, Харків, <https://orcid.org/0000-0002-5358-8624>;

Галясний Іван Володимирович (Haliasnyi Ivan), канд. техн. наук, Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, <https://orcid.org/0000-0002-4195-9694>;

Діхтярь Альона Миколаївна (Alyona Dikhtyar), канд. техн. наук, доцент, Державний біотехнологічний університет, Харків, <https://orcid.org/0000-0002-5430-147X>;

Бакіров Мюшфік Панах огли (Mushfik Panakh ogly Bakirov), канд. техн. наук, Державний біотехнологічний університет, Харків, <https://orcid.org/0000-0001-9723-9808>;

Новікова Вікторія Євгеніївна (Viktoriia Novikova), канд. пед. наук, доцент, Державний біотехнологічний університет, Харків, <https://orcid.org/0000-0003-0403-3590>;

Пономарьова Марина Сергіївна (Maryna Ponomarova), канд. екон. наук, доцент, Державний біотехнологічний університет, Харків, <https://orcid.org/0000-0001-8463-821X>;

Аштаєв Олександр Сергійович (Oleksandr Ashtaiev), викладач, Відокремлений структурний підрозділ «Харківський торговельно-економічний фаховий коледж Державного торговельно-економічний університету», Харків, <https://orcid.org/0009-0009-4536-6608>.

О. М. Борисенко¹, д-р техн. наук, професор, К. О. Горбунов¹, канд. техн. наук, доцент, Г. М. Шабанова¹, д-р техн. наук, професор, С. М. Логвінков², д-р техн. наук, професор

СУЧАСНІ ДІЕЛЕКТРИЧНІ КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ТИТАНАТІВ БАРІЮ

¹Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків

²Харківський національний університет міського господарства імені О.М. Бекетова,
Харків

Ключові слова: діелектричні матеріали, керамічні матеріали, система ВаО–ТіО₂, функціональні властивості, діелектрична проникність.

Вступ

Мікрохвильові діелектричні матеріали відіграють ключову роль у розвитку сучасних телекомунікацій, забезпечуючи ефективну роботу як наземних, так і супутникових систем зв'язку. Вони застосовуються у широкому спектрі технологій, включаючи Інтернет речей, програмно визначуване радіо, глобальну систему позиціонування, супутникове телебачення та екологічний моніторинг [1–3].

Мобільні телефони залишаються одними з найпоширеніших технологій на планеті, а прогнозоване зростання Інтернету речей (ІоТ) стимулює інтеграцію численних повсякденних пристроїв у мережі за допомогою технологій радіочастотної ідентифікації, друкованої електроніки та сенсорних систем. Мережі п'ятого покоління, або 5G, стають наступним етапом розвитку мобільного зв'язку після стандартів 4G/LMТ-Advanced [4]. Вони здатні забезпечувати не лише високі швидкості передачі даних, а й підтримку нових сфер використання, таких як ІоТ, мовні та мультимедійні сервіси, а також критично важливі комунікації в умовах надзвичайних ситуацій. Розробка стандартів LТE-A та 5G супроводжується необхідністю вдосконалення конструкцій антен і фільтрів, що вимагає нових підходів до створення мікрохвильових діелектричних компонентів.

Сучасні бездротові системи стимулюють попит на матеріали з низькими втратами, керовані діелектрики, мікрохвильові ферити та засоби екранування електромагнітних завад. Розвиток низьковтратних діелектричних оксидних керамік сприяв значній мініатюризації та зниженню вартості компонентів фільтрів, генераторів та антен, що застосовуються від мобільних пристроїв до систем Інтернету речей. Крім того, зростає потреба в матеріалах із низькими температурами спікання для зменшення енергетичних витрат та забезпечення інтеграції з полімерами і електродами на основі срібла. У цьому напрямі активно розробляються полімер–керамічні композити, які поєднують гнучкість полімерів і високі діелектричні властивості кераміки [5–8].

Керамічні матеріали застосовуються залежно від їхньої діелектричної проникності. Матеріали з низькою проникністю використовуються для міліметровохвильового зв'язку та підкладок інтегральних схем, середня проникність забезпечує ефективний супутниковий зв'язок і роботу базових станцій мобільного зв'язку, а висока діелектрична проникність дозволяє досягати значної мініатюризації компонентів у мобільних телефонах. Таким чином, розвиток мікрохвильових діелектричних матеріалів є критично важливим для підтримки сучасних і майбутніх бездротових телекомунікаційних техно-

логії, забезпечуючи оптимальний баланс між продуктивністю, компактністю та економічною ефективністю компонентів.

Сучасні відомості про будову системи ВаО–ТіО₂

Система ВаО–ТіО₂ залишається однією з ключових у дослідженні оксидних матеріалів завдяки її проміжним фазам із потенційними функціональними властивостями [5–7, 9–11]. ВаТіО₃, який був першим полікристалічним п'єзоелектричним матеріалом у цій системі, демонструє порівняно низький п'єзоелектричний коефіцієнт (~191 пКл/Н), що обмежує його використання у п'єзоелектричних пристроях. Водночас, основна увага до ВаТіО₃ зосереджена на його високих діелектричних властивостях, що робить його важливим матеріалом для багатошарових керамічних конденсаторів [12].

Окрім ВаТіО₃, система містить вісім проміжних фаз [6, 7]: Ва₂ТіО₄, Ва₁₁Ті₁₀О₃₁, ВаТі₂О₅, Ва₆Ті₁₇О₄₀, Ва₄Ті₁₃О₃₀, ВаТі₄О₉, Ва₂Ті₉О₂₀ та ВаТі₅О₁₁ (табл. 1). Більшість цих фаз мають потенціал для функціонального застосування, проте вони були обмежені увагою, переважно через неоднозначності щодо точок інваріантності та температурних діапазонів стабільності. Крім того, фундаментальні параметри та фізико-хімічні властивості цих фаз залишаються недостатньо вивченими, що відкриває перспективи для подальших досліджень.

Автори [6, 7] представили комплексну фазову діаграму системи ВаО–ТіО₂ (рис. 1), вони поєднали раніше встановлені та прийняті дані з експериментальним підтвердженням температурних діапазонів стабільності проміжних фаз, за винятком Ва₂ТіО₄ та ВаТіО₃, для яких діапазони стабільності вже були відомі. Ця фазова діаграма була розширена від кривої ліквідності до абсолютного нуля температури, що дозволяє врахувати відсутні кристалографічні та сегнетоелектричні фазові перетворення та зробити модель максимально повною для подальшого використання у дослідженнях.

Сполуки титанату барію, що формуються в системі ВаО–ТіО₂, займають важливе місце серед матеріалів електронної кераміки та широко застосовуються у виробництві керамічних конденсаторів. Особливу увагу привертають фази з підвищеним вмістом ТіО₂, які характеризуються стабільністю діелектричних параметрів у широкому температурному діапазоні, відносно високими значеннями діелектричної проникності та малими діелектричними втратами [5, 12].

ВаТіО₃

ВаТіО₃ є одним із найбільш досліджуваних фероелектричних матеріалів, який привертає постійну увагу науковців з моменту його відкриття [13]. Він характеризується унікальним поєднанням властивостей, включно з фероелектричністю, п'єзоелектричністю, піроелектричністю та високою діелектричною проникністю, що забезпечує його широке застосування в різноманітних електронних пристроях.

Дослідження ВаТіО₃ розпочалися у 1940-х роках, коли вперше були виявлені його кристалічні фази. Відкриття різних фаз, включно з параелектричною кубічною та фероелектричними тетрагональною, орторомбічною і ромбічною, стало ключовим етапом у розвитку галузі [14]. Протягом наступних десятиліть увага дослідників зосереджувалася на детальному вивченні фазових переходів матеріалу та факторів, які їх визначають.

З часом легування стало одним із найефективніших методів поліпшення властивостей ВаТіО₃. Введення різних домішок дозволяє керувати фазовими переходами, регулювати діелектричні параметри та покращувати інші ключові характеристики матеріалу [6, 9–11, 15, 16]. Це робить ВаТіО₃ перспективним для застосування у сучасних

електронних, фероелектричних та оптоелектронних пристроях, забезпечуючи контрольовані зміни фізичних властивостей для інженерного використання.

Таблиця 1 – Характеристика бінарних фаз системи BaO–TiO₂ [6, 7]

Формула сполуки	Хімічна формула, (TiO ₂ , мол. %)	Кристалічна структура	Просторова група	Справжня щільність, кг/м ³	Тип матеріалу	Тип плавлення (розкладу) та температура, °C
2BaO·TiO ₂	Ba ₂ TiO ₄ (33,33)	ромбічна	Pna2 ₁	5130	Діелектрик	конгруентне плавлення 1860
11BaO·10TiO ₂	Ba ₁₁ Ti ₁₀ O ₃₁ (47,62)	гексагональна	P6 ₃ /mmc	–	Діелектрик	перитектоїдний розклад 1225
BaO·TiO ₂	BaTiO ₃ (50,00)	гексагональна	P6 ₃ /mmc	5800	Діелектрик	конгруентне плавлення 1625
BaO·2TiO ₂	BaTi ₂ O ₅ (66,67)	моноклінна	C2/m	4940	Діелектрик	перитектоїдний розклад 1175
6BaO·7TiO ₂	Ba ₆ Ti ₇ O ₄₀ (73,91)	моноклінна	C2/c	4600	Діелектрик	перитектоїдний розклад 1175
4BaO·13TiO ₂	Ba ₄ Ti ₁₃ O ₃₀ (76,47)	ромбічна	Cmca	4480	Діелектрик Пьезоелектрик	перитектоїдний розклад 1375
BaO·4TiO ₂	BaTi ₄ O ₉ (80,00)	ромбічна	Pmmn	4470	Діелектрик Фероелектрик	перитектичний розклад ~1446
2BaO·9TiO ₂	Ba ₂ Ti ₉ O ₂₀ (81,82)	триклінна	P1	4440	Діелектрик	перитектичний розклад ~1393
BaO·5TiO ₂	BaTi ₅ O ₁₁ (83,33)	моноклінна	P2 ₁ /c	4420	Діелектрик	перитектичний розклад ~1025 BaTi ₄ O ₉ + TiO ₂ ↔ BaTi ₅ O ₁₁

BaTiO₃ є винятковим матеріалом, який протягом десятиліть привертає увагу дослідників завдяки своїм унікальним фероелектричним властивостям, що проявляються у стабільній тетрагональній фазі за кімнатної температури. Матеріал має деформовану перовскітоподібну структуру, в якій атоми барію та титану зміщені від центричних позицій, що призводить до спонтанної електричної поляризації.

Аналіз структури кристала BaTiO₃ показує, що при температурах вище 120 °C матеріал перебуває в кубічній фазі. У цій фазі іони O²⁻ утворюють правильні октаедри навколо іонів Ti⁴⁺ і присутній центр симетрії. В результаті шість дипольних моментів Ti–O уздовж координатних осей (±x, ±y, ±z) взаємно компенсуються, і матеріал не має спонтанної поляризації.

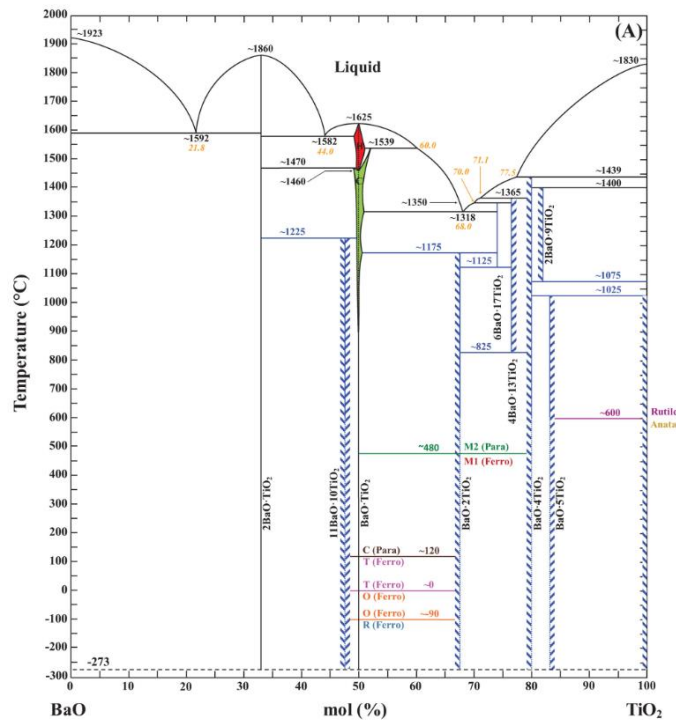


Рисунок 1 – Фазовая діаграма для системи BaO–TiO₂ [6]

При зниженні температури нижче 120 °С BaTiO₃ переходить у тетрагональну фазу, яка не є центричною. Одна з осей, зазвичай позначеною як z-вісь або напрямок [001], стає довшою. У цій фазі відбувається одностороннє зміщення позитивно заряджених іонів Ti⁴⁺ відносно навколишніх O²⁻, що створює постійний дипольний момент. Кооперація цих зміщень та асоційованих дипольних моментів є необхідною умовою для прояву фероелектричності. Перехід у тетрагональну фазу змушує іони Ti займати енергетично вигідні відцентрові позиції, формуючи постійні диполі, які лежать в основі фероелектричної поведінки BaTiO₃.

Додатково, ангармонійні коливання в перовскітових оксидах, таких як титанат свинцю, відіграють важливу роль у фазових переходах, що спостерігаються під впливом терагерцевого випромінювання. Фероелектричні властивості BaTiO₃ мають широкі практичні наслідки, зокрема для елементів енергонезалежної пам'яті, мікроелектроніки та сенсорів [15].

Разом із тим, велика ширина забороненої зони BaTiO₃ обмежує його ефективність поглинання у видимому діапазоні частот, що зменшує придатність матеріалу для деяких застосувань. Для подолання цього обмеження дослідники вивчають методи зменшення ширини забороненої зони при збереженні фероелектричної поляризації, наприклад, шляхом часткової заміни іонів перехідних металів [16].

BaTi₄O₉

BaTi₄O₉ зазвичай отримують традиційним методом твердотільної кераміки шляхом кальцинування при температурі близько 1100 °С, після чого сформовані заготовки спікають приблизно за 1350 °С протягом 2 годин. У деяких випадках у BaTi₄O₉ може утворюватися невелика кількість Ba₂Ti₉O₂₀ як вторинна фаза [5, 6]. Деякі дослідники [17, 18] також повідомляли про синтез BaTi₄O₉ методами вологого хімічного осадження.

BaTi_4O_9 має орторомбічну кристалічну структуру з просторовою групою $R\text{nm}2$ (табл. 1). Цей матеріал є перспективним матеріалом для використання в мікрохвильових діелектричних резонаторах.

Вплив легування на діелектричні властивості BaTi_4O_9 досліджувався багатьма авторами [5, 6, 19]. Встановлено, що введення деяких домішок може суттєво покращувати добротність матеріалу, тоді як відносна діелектрична проникність і температурний коефіцієнт резонансної частоти змінюються незначно. Зокрема, невеликі добавки BaWO_4 , WO_3 , MnO_2 , $\text{ZnO-Ta}_2\text{O}_5$ та $\text{WO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ значно підвищують добротність. Додавання WO_3 у BaTiO_3 практично не призводить до його розчинення (менше 0,1 %), а присутність цієї сполуки може збільшувати тангенс діелектричних втрат [20]. Водночас кераміка складу $\text{BaO-4TiO}_2\text{-0,1WO}_3$ продемонструвала хороші мікрохвильові характеристики [21].

Високотемпературне спікання може спричиняти відновлення іонів Ti^{4+} до Ti^{3+} , що негативно впливає на добротність кераміки. Під час спікання в атмосфері з низьким вмістом кисню відбувається втрата кисню, утворення вакансій та електронів, що призводить до відновлення Ti^{4+} до Ti^{3+} . Наявність Ti^{3+} у системі BaO-TiO_2 вважається однією з причин зниження добротності. Випалювання чистої кераміки BaTi_4O_9 у кисневій атмосфері дозволяє зменшити втрати приблизно на порядок. Крім того, легування марганцем і термічна обробка в атмосфері кисню сприяють окисненню Ti^{3+} до Ti^{4+} .

$\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$

Сполука $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ привертає значну увагу дослідників завдяки своїй високій діелектричній проникності та низьким діелектричним втратам, що робить її широко застосовною в мікрохвильових комунікаціях [22, 23]. Було запропоновано численні методи синтезу $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$, що дозволяють отримувати матеріал з різними властивостями. Останні досягнення в нанофабрикаційних технологіях ще більше розширили сфери його застосування: методи гідротермального синтезу, ко-преципітації та золь-гелю забезпечують точний контроль над кристалічністю та морфологією наноструктур $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ [24, 25].

Ba_2TiO_4

Зі зростанням вимог до матеріалів особлива увага приділяється їх вдосконаленню та адаптації для широкого спектра застосувань, як у повсякденному житті, так і в механічних та електронних системах. Керамічні матеріали викликають особливий інтерес завдяки своєму потенціалу для поліпшення механічних і електронних властивостей. Боратний ортотитанат Ba_2TiO_4 є перспективним матеріалом для різних застосувань і займає важливе місце у дослідженні композитних систем [26]. Ba_2TiO_4 має перовськітоподібну структуру, яка може існувати у двох модифікаціях, з параметрами решітки, схожими на $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$. Ця унікальна структура забезпечує матеріалу важливі механічні та електронні властивості, що робить його привабливим для практичного використання.

$\text{Ba}_{11}\text{Ti}_{10}\text{O}_{31}$

Фаза $\text{Ba}_{11}\text{Ti}_{10}\text{O}_{31}$ була виявлена у барієво-надлишкових композиціях системи BaO-TiO_2 . Встановлено, що ця сполука є термодинамічно стабільною та має приблизний склад $\text{Ba}_{11}\text{Ti}_{10}\text{O}_{31}$. За підвищених температур (понад приблизно 1180 °C) вона знає перитектоїдного розкладу. Ця фаза була включена до фазової діаграми системи BaO-TiO_2 та підтверджена як експериментальними, так і термодинамічними розрахунками [6, 7].

$\text{Ba}_{11}\text{Ti}_{10}\text{O}_{31}$ залишається стабільною від кімнатної температури до приблизно $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. За вищих температур відбувається перитектоїдне перетворення з утворенням фаз BaTi_2O_5 та BaTiO_3 . Зокрема, $\text{Ba}_{11}\text{Ti}_{10}\text{O}_{31}$ може утворювати тверді розчини з фазами BaTiO_3 та Ba_2TiO_4 , що підтверджується одночасною присутністю цих фаз після досягнення рівноважного стану у стехіометричному складі $\text{Ba}_{11}\text{Ti}_{10}\text{O}_{31}$.

BaTi_2O_5

Фаза BaTi_2O_5 відома вже тривалий час, проте останніми роками вона привертає значну увагу завдяки виявленим сегнетоелектричним властивостям у монокристалах. Для цього матеріалу характерна температура Кюрі близько $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, а діелектрична проникність у напрямку кристалографічної b -осі може досягати значень $20\ 000\text{--}30\ 000$. Незважаючи на значну кількість досліджень системи $\text{BaO}\text{--}\text{TiO}_2$, питання термодинамічної стабільності фази BaTi_2O_5 залишається дискусійним, оскільки різні фазові діаграми цієї системи не дають однозначної відповіді щодо її стабільності в певному температурному інтервалі [27].

Загалом вважається, що BaTi_2O_5 не є стабільною фазою при температурах ліквіду. Натомість вона утворюється як перший продукт кристалізації під час охолодження розплавів, склад яких близький до евтектичного. Однак можливість вирощування великих монокристалів із розплаву свідчить про те, що ця фаза може існувати за умов, близьких до рівноважних при високих температурах.

Формування BaTi_2O_5 також можливе за низькотемпературних умов за допомогою різних хімічних методів синтезу, зокрема із застосуванням алкоксидних прекурсорів, пероксидних сполук, методів золь-гель, іонного обміну та кристалізації скла при температурах нижче приблизно $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Проте при подальшому нагріванні ця фаза розкладається. Термодинамічний статус такої низькотемпературної фази залишається невизначеним: вона може бути стабільною лише в обмеженому температурному інтервалі або ж утворюватися як метастабільна фаза, яка після формування зберігає кінетичну стабільність до приблизно $1100\text{--}1150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$

Невеликий надлишок TiO_2 у порошках BaTiO_3 сприяє покращенню ущільнення під час спікання. Через низьку розчинність TiO_2 у BaTiO_3 (менше $0,1$ моль %) надлишок титану сегрегує на межах зерен і в потрійних точках, утворюючи вторинну фазу $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$. Під час охолодження після спікання ця фаза кристалізується з евтектичного розплаву системи $\text{BaTiO}_3\text{--}\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$.

Встановлено тополітичну відповідність між тетрагональною фазою BaTiO_3 і моноклінною фазою $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, унаслідок чого $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ може виступати центром зародження двійників $\{111\}$ [28, 29]. Формування таких двійників, у свою чергу, сприяє аномальному росту зерен у BaTiO_3 .

Незважаючи на значну кількість досліджень мікроструктури, вплив фази $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ на електричні та механічні властивості BaTiO_3 вивчений недостатньо. Показано, що наявність цієї фази майже не впливає на механізм формування потенціального бар'єра на межах зерен, відповідального за РТС-ефект, хоча вона характеризується значно вищою розчинністю вакансій кисню порівняно з BaTiO_3 .

$\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$

$\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ (тетрабарій тридекатитанат) має ортогональну кристалічну решітку з параметрами $a = 1,4059\text{ нм}$, $b = 1,7065\text{ нм}$ і $c = 0,9868\text{ нм}$. Як представник системи $\text{BaO}\text{--}$

TiO₂, Ba₄Ti₁₃O₃₀ демонструє високий діелектричний коефіцієнт та добротність (Q), що робить його перспективним для застосування в мікрохвильових пристроях та як добавку для покращення властивостей інших матеріалів [30, 31].

Враховуючи актуальну тенденцію до мініатюризації та інтеграції електронних пристроїв, нанокристали Ba₄Ti₁₃O₃₀ є перспективними для наноелектроніки завдяки своїм унікальним фізичним властивостям.

Ba₂Ti₉O₂₀

Фазу Ba₂Ti₉O₂₀ вперше синтезували шляхом твердофазної реакції BaCO₃ і TiO₂ за 1300–1400 °С. Однофазний Ba₂Ti₉O₂₀ демонструє хороші мікрохвильові діелектричні властивості ($\epsilon_r \approx 39,8$, $Q \approx 5000$ при 8 ГГц, $\tau_f \approx 2$ ppm/°C) і може бути отриманий шляхом часткової заміни TiO₂ на SnO₂ або ZrO₂. Проте при традиційному високотемпературному спіканні (~ 1400 °С) відбувається зниження діелектричних властивостей через відновлення Ti⁴⁺ до Ti³⁺, що спричиняє композиційні та структурні коливання [32, 33].

Щільну однофазну кераміку Ba₂Ti₉O₂₀ можна ефективно отримати за 1200 °С за допомогою цитратного та золь-гелевого методів, проте ці хімічні технології є трудомісткими та дорогими.

Висновки

Мікрохвильові діелектричні матеріали є важливою складовою сучасних телекомунікаційних технологій, забезпечуючи ефективну роботу бездротових систем зв'язку, супутникових платформ та пристроїв Інтернету речей. Постійний розвиток мобільних мереж, зокрема впровадження технологій 5G, зумовлює зростаючі вимоги до діелектричних матеріалів, зокрема щодо низьких втрат, високої добротності, стабільності параметрів та можливості мініатюризації електронних компонентів.

У цьому контексті значний інтерес становлять керамічні матеріали на основі системи BaO–TiO₂, які характеризуються високими діелектричними властивостями та широкими можливостями керування їхньою мікроструктурою і фазовим складом. Аналіз літературних даних показує, що проміжні фази, такі як BaTiO₃, Ba₂Ti₉O₂₀, Ba₄Ti₁₃O₃₀ та інші, мають перспективні характеристики для застосування у мікрохвильових пристроях і електронній кераміці. Контроль фазового складу, використання методів легування та введення скляних або інших добавок дозволяють регулювати процеси росту зерен, підвищувати щільність матеріалу та покращувати його електричні характеристики.

Таким чином, подальші дослідження мікрохвильових діелектричних матеріалів, зокрема керамік на основі системи BaO–TiO₂, є перспективним напрямом розвитку матеріалознавства та електроніки. Оптимізація складу, мікроструктури та технологічних параметрів синтезу може сприяти створенню нових матеріалів з покращеними діелектричними властивостями, що відповідатимуть вимогам сучасних і майбутніх телекомунікаційних систем.

Література

1. Kui J. Microwave dielectric ceramic materials and their industry development overview and future prospects. *Journal of Physics: Conference Series*. 2026. Vol. 1885. 032034.
2. Yang H., Zhang S., Yang H., Wen Q., Yang Q., Gui L., Zhao Q., Li E. The latest process and challenges of microwave dielectric ceramics based on pseudo phase diagrams. *Journal of Advanced Ceramics*. 2021. Vol. 10, No. 5. P. 885–932.

3. Chen X., Li H., Zhang P., Xiang R., Li G. Phase composition, microstructure, and microwave dielectric properties of $\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$ ceramics. *Ceramics International*. 2021. Vol. 47, No. 3. P. 4083–4089.
4. Al-Saegh A. M., Mohammed A. T., Elwi T. A. Evolution and advancements in fifth generation (5G) systems: A comprehensive overview. *AIP Conference Proceedings*. Vol. 3232. 020049.
5. Sebastian M., Uvic R., Jantunen H. Microwave materials and applications. Wiley. 2017. 996 p.
6. Zaman T., Jiang Y., Mofarah S. S., Bhattacharyya S. K., Koshy P., Daniels J. E., Sorrell C. C. Phase equilibria in the system BaO-TiO_2 . *Journal of the American Ceramic Society*. 2024. Vol. 108, No. 1. e20143.
7. Zaman T., Koshy P., Daniels J. E., Sorrell C. C. Review of phase equilibria of the system BaO-TiO_2 . *Journal of the American Ceramic Society*. 2025. Vol. 108, No. 6. e20408.
8. Belous A., Vyunov O., Kovalenko L., Khitrovskiy V., Godziszewski K., Yashchyshyn Y. Development of high-performance single- and multiphase dielectrics for advanced microwave applications. *Science and Innovation*. 2025. Vol. 21, No. 4. P. 21–36.
9. Logvinkov S., Borysenko O., Kryvobok R., Klochko N., Shabanova H., Korohodska A., Shumeiko V., Voloshchuk V. Thermodynamics of phase equilibria and reaction sintering of microwave ceramic dielectrics in the $\text{BaO-TiO}_2\text{-MgO}$ system. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2025. Vol. 17, No. 6. 06031.
10. Borysenko O. M., Logvinkov S. M. Analysis of the subsolidus structure of the $\text{BaO-TiO}_2\text{-MgO}$ system. *Scientific Research on Refractories and Technical Ceramics: Collection of Scientific Papers*. 2025. No. 125. P. 78–83.
11. Klochko N., Borysenko O., Kryvobok R., Petrushenko S., Logvinkov S., Pantielieieva I., Bogatyrenko S., Dukarov S., Sukhov R. Using short-time sintering to initiate the crystal structure of microwave ceramics in the BaO-TiO_2 , MgO-TiO_2 and $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ systems. *Physica Scripta*. 2026. Vol. 101, No. 8. 085908.
12. Borah M. Doping in barium titanate (BaTiO_3): A historical perspective and future directions. *Journal of Advanced Chemical Sciences*. 2025. Vol. 11. P. 838–841.
13. Bengisu M. Borate glasses for scientific and industrial applications: A review. *Journal of Materials Science*. 2016. Vol. 51, No. 5. P. 2199–2242.
14. Cong Z., Zhou J. Vibrational anharmonicity assisted phase transitions in perovskite oxides under terahertz irradiation. *Physical Review Applied*. 2023. Vol. 20, No. 2. 024020.
15. Lee S., Randall C. A., Liu Z. K. Modified phase diagram for the barium oxide–titanium dioxide system for the ferroelectric barium titanate. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007. Vol. 90, No. 8. P. 2589–2594.
16. Liu X., Li Z., Wang J., Zhang R., Ali W., Wang S., Lu X., Li C. Phase equilibria and thermodynamic evaluation of $\text{BaO-TiO}_2\text{-YO}_{1.5}$ system. *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. Vol. 38, No. 16. P. 5430–5441.
17. Weng M. H., Liang T. J., Huang C. L. Lowering of sintering temperature and microwave dielectric properties of BaTi_4O_9 ceramics prepared by the polymeric precursor method. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002. Vol. 22. P. 1693–1698.
18. Lu S. G., Kwok K. W., Chen H. L. Structural and electrical properties of BaTi_4O_9 microwave ceramics incorporated with glass phase. *Materials Science and Engineering*. 2003. Vol. 99. P. 491–494.
19. Liou Y. C., Tseng K. H., Chung T. C. Effect of dopants on synthesis of BaTi_4O_9 and $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ ceramics prepared by reaction-sintering process. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. Vol. 27, No. 8–9. P. 3027–3032.

20. Sun H., Wang X., Yao X. Effect of WO₃ doping on dielectric and ferroelectric properties of 0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃–0.06BaTiO₃ ceramics. *Ceramics International*. 2012. Vol. 38. P. S373–S377.

21. Sajjad L., Sajjad S., Tian B., Chen F., Zhang J. One step activation of WO_x/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009. Vol. 91, No. 1–2. P. 397–405.

22. Álvarez D., Carmen M., Reinoso J., Canu G., Buscaglia M., Buscaglia V., Fernández J. Revealing the role of intermediates during the synthesis of BaTi₅O₁₁. *Inorganic Chemistry*. 2019. Vol. 58. P. 8120–8129.

23. Chen Y., Li E., Duan S., Zhang S. Low temperature sintering kinetics and microwave dielectric properties of BaTi₅O₁₁ ceramic. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017. Vol. 5. P. 10606–10613.

24. Wang H., Gao T., Li X., Huang Y., Wang J., Huang Z., Guo D. Microstructure and photocatalytic performance of BaTi₅O₁₁ nanocrystals synthesized via sol–gel method mediated by organic solvents. *Gels*. 2025. Vol. 11. 706.

25. Yang G., Zhao X., Che J., Huang K., Peng S., Wang J., Guo D. Photocatalytic performance of BaTi₅O₁₁ nanocrystals synthesized by sol–gel method for methylene blue degradation. *Functional Materials Letters*. 2025. Vol. 18. 2550013.

26. Dahham N. A., Fares A. H., Najem K. A. Modeling and simulation of mechanical and physical properties of barium orthotitanate (Ba₂TiO₄) composite by Materials Studio. *Tikrit Journal of Pure Science*. 2023. Vol. 22, No. 11. P. 61–65.

27. Zhu N., West A. R. Formation and stability of ferroelectric BaTi₂O₅. *Journal of the American Ceramic Society*. 2010. Vol. 93. P. 295–300.

28. Shiga K., Wollstadt S., Katsui H., Goto T. Effect of Nb⁵⁺ ion substitution on the dielectric property of BaTi₂O₅–Ba₆Ti₁₇O₄₀ eutectic prepared by a floating zone method. *Materials Today: Proceedings*. 2019. Vol. 16. P. 191–195.

29. Xu X., Hilmas G. E. Effects of Ba₆Ti₁₇O₄₀ on the dielectric properties of Nb-doped BaTiO₃ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006. Vol. 89. P. 2496–2501.

30. Zhao Z., Wang J., Gao Z., Jin D. Bulk dense Ba₄Ti₁₃O₃₀ ceramics prepared by mixed-phase two-step sintering method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2024. Vol. 35. 713.

31. Li S., Li X., Zou K. Ba₄Ti₁₃O₃₀ nanocrystals prepared by hydrothermal method. *BMC Health Services Research*. 2020. Vol. 2. P. 3–6.

32. Chu L. W., Hsiue G. H., Chiang Y. J., Liu K. S., Lin I. N. Ultra-fine Ba₂Ti₉O₂₀ microwave dielectric materials synthesized by chemical process. *Journal of the European Ceramic Society*. 2004. Vol. 24. P. 1781–1785.

33. Weng M. H., Huang C. L. Single phase Ba₂Ti₉O₂₀ microwave dielectric ceramics prepared by low temperature liquid phase sintering. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2000. Vol. 39. P. 3528.

Bibliography (transliterated)

1. Kui J. Microwave dielectric ceramic materials and their industry development overview and future prospects. *Journal of Physics: Conference Series*. 2026. Vol. 1885. 032034.

2. Yang H., Zhang S., Yang H., Wen Q., Yang Q., Gui L., Zhao Q., Li E. The latest process and challenges of microwave dielectric ceramics based on pseudo phase diagrams. *Journal of Advanced Ceramics*. 2021. Vol. 10, No. 5. P. 885–932.

3. Chen X., Li H., Zhang P., Xiang R., Li G. Phase composition, microstructure, and microwave dielectric properties of CaMnSi₂O₆ ceramics. *Ceramics International*. 2021. Vol. 47, No. 3. P. 4083–4089.

4. Al-Saegh A. M., Mohammed A. T., Elwi T. A. Evolution and advancements in fifth generation (5G) systems: A comprehensive overview. *AIP Conference Proceedings*. Vol. 3232. 020049.
5. Sebastian M., Ubic R., Jantunen H. *Microwave materials and applications*. Wiley. 2017. 996 p.
6. Zaman T., Jiang Y., Mofarah S. S., Bhattacharyya S. K., Koshy P., Daniels J. E., Sorrell C. C. Phase equilibria in the system BaO–TiO₂. *Journal of the American Ceramic Society*. 2024. Vol. 108, No. 1. e20143.
7. Zaman T., Koshy P., Daniels J. E., Sorrell C. C. Review of phase equilibria of the system BaO–TiO₂. *Journal of the American Ceramic Society*. 2025. Vol. 108, No. 6. e20408.
8. Belous A., Vyunov O., Kovalenko L., Khitrovskiy V., Godziszewski K., Yashchyshyn Y. Development of high-performance single- and multiphase dielectrics for advanced microwave applications. *Science and Innovation*. 2025. Vol. 21, No. 4. P. 21–36.
9. Logvinkov S., Borysenko O., Kryvobok R., Klochko N., Shabanova H., Korohodska A., Shumeiko V., Voloshchuk V. Thermodynamics of phase equilibria and reaction sintering of microwave ceramic dielectrics in the BaO–TiO₂–MgO system. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2025. Vol. 17, No. 6. 06031.
10. Borysenko O. M., Logvinkov S. M. Analysis of the subsolidus structure of the BaO–TiO₂–MgO system. *Scientific Research on Refractories and Technical Ceramics: Collection of Scientific Papers*. 2025. No. 125. P. 78–83.
11. Klochko N., Borysenko O., Kryvobok R., Petrushenko S., Logvinkov S., Pantielieieva I., Bogatyrenko S., Dukarov S., Sukhov R. Using short-time sintering to initiate the crystal structure of microwave ceramics in the BaO–TiO₂, MgO–TiO₂ and ZrO₂–TiO₂ systems. *Physica Scripta*. 2026. Vol. 101, No. 8. 085908.
12. Borah M. Doping in barium titanate (BaTiO₃): A historical perspective and future directions. *Journal of Advanced Chemical Sciences*. 2025. Vol. 11. P. 838–841.
13. Bengisu M. Borate glasses for scientific and industrial applications: A review. *Journal of Materials Science*. 2016. Vol. 51, No. 5. P. 2199–2242.
14. Cong Z., Zhou J. Vibrational anharmonicity assisted phase transitions in perovskite oxides under terahertz irradiation. *Physical Review Applied*. 2023. Vol. 20, No. 2. 024020.
15. Lee S., Randall C. A., Liu Z. K. Modified phase diagram for the barium oxide–titanium dioxide system for the ferroelectric barium titanate. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007. Vol. 90, No. 8. P. 2589–2594.
16. Liu X., Li Z., Wang J., Zhang R., Ali W., Wang S., Lu X., Li C. Phase equilibria and thermodynamic evaluation of BaO–TiO₂–YO_{1.5} system. *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. Vol. 38, No. 16. P. 5430–5441.
17. Weng M. H., Liang T. J., Huang C. L. Lowering of sintering temperature and microwave dielectric properties of BaTi₄O₉ ceramics prepared by the polymeric precursor method. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002. Vol. 22. P. 1693–1698.
18. Lu S. G., Kwok K. W., Chen H. L. Structural and electrical properties of BaTi₄O₉ microwave ceramics incorporated with glass phase. *Materials Science and Engineering*. 2003. Vol. 99. P. 491–494.
19. Liou Y. C., Tseng K. H., Chung T. C. Effect of dopants on synthesis of BaTi₄O₉ and Ba₂Ti₉O₂₀ ceramics prepared by reaction-sintering process. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. Vol. 27, No. 8–9. P. 3027–3032.
20. Sun H., Wang X., Yao X. Effect of WO₃ doping on dielectric and ferroelectric properties of 0.94(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃–0.06BaTiO₃ ceramics. *Ceramics International*. 2012. Vol. 38. P. S373–S377.

21. Sajjad L., Sajjad S., Tian B., Chen F., Zhang J. One step activation of WO_x/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009. Vol. 91, No. 1–2. P. 397–405.
22. Álvarez D., Carmen M., Reinoso J., Canu G., Buscaglia M., Buscaglia V., Fernández J. Revealing the role of intermediates during the synthesis of BaTi₅O₁₁. *Inorganic Chemistry*. 2019. Vol. 58. P. 8120–8129.
23. Chen Y., Li E., Duan S., Zhang S. Low temperature sintering kinetics and microwave dielectric properties of BaTi₅O₁₁ ceramic. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017. Vol. 5. P. 10606–10613.
24. Wang H., Gao T., Li X., Huang Y., Wang J., Huang Z., Guo D. Microstructure and photocatalytic performance of BaTi₅O₁₁ nanocrystals synthesized via sol–gel method mediated by organic solvents. *Gels*. 2025. Vol. 11. 706.
25. Yang G., Zhao X., Che J., Huang K., Peng S., Wang J., Guo D. Photocatalytic performance of BaTi₅O₁₁ nanocrystals synthesized by sol–gel method for methylene blue degradation. *Functional Materials Letters*. 2025. Vol. 18. 2550013.
26. Dahham N. A., Fares A. H., Najem K. A. Modeling and simulation of mechanical and physical properties of barium orthotitanate (Ba₂TiO₄) composite by Materials Studio. *Tikrit Journal of Pure Science*. 2023. Vol. 22, No. 11. P. 61–65.
27. Zhu N., West A. R. Formation and stability of ferroelectric BaTi₂O₅. *Journal of the American Ceramic Society*. 2010. Vol. 93. P. 295–300.
28. Shiga K., Wollstadt S., Katsui H., Goto T. Effect of Nb⁵⁺ ion substitution on the dielectric property of BaTi₂O₅–Ba₆Ti₁₇O₄₀ eutectic prepared by a floating zone method. *Materials Today: Proceedings*. 2019. Vol. 16. P. 191–195.
29. Xu X., Hilmas G. E. Effects of Ba₆Ti₁₇O₄₀ on the dielectric properties of Nb-doped BaTiO₃ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2006. Vol. 89. P. 2496–2501.
30. Zhao Z., Wang J., Gao Z., Jin D. Bulk dense Ba₄Ti₁₃O₃₀ ceramics prepared by mixed-phase two-step sintering method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2024. Vol. 35. 713.
31. Li S., Li X., Zou K. Ba₄Ti₁₃O₃₀ nanocrystals prepared by hydrothermal method. *BMC Health Services Research*. 2020. Vol. 2. P. 3–6.
32. Chu L. W., Hsiue G. H., Chiang Y. J., Liu K. S., Lin I. N. Ultra-fine Ba₂Ti₉O₂₀ microwave dielectric materials synthesized by chemical process. *Journal of the European Ceramic Society*. 2004. Vol. 24. P. 1781–1785.
33. Weng M. H., Huang C. L. Single phase Ba₂Ti₉O₂₀ microwave dielectric ceramics prepared by low temperature liquid phase sintering. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2000. Vol. 39. P. 3528.

УДК 666.651

О. М. Борисенко, д-р техн. наук, професор, К. О. Горбунов, канд. техн. наук, доцент,
Г. М. Шабанова, д-р техн. наук, професор, С. М. Логвінков, д-р техн. наук, професор

СУЧАСНІ ДІЕЛЕКТРИЧНІ КЕРАМІЧНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ТИТАНАТІВ БАРІЮ

У роботі розглянуто сучасний стан досліджень діелектричних керамічних матеріалів на основі системи ВаО–ТіО₂, які широко застосовуються в мікрохвильовій електроніці та телекомунікаційних технологіях. Проаналізовано основні функціональні властивості та структурні особливості сполук титанатів барію, що формуються в цій системі. Особливу увагу приділено таким фазам, як ВаТіО₃, ВаТі₄О₉, ВаТі₅О₁₁, Ва₂Ті₉О₂₀, Ва₄Ті₁₃О₃₀, Ва₂ТіО₄, Ва₁₁Ті₁₀О₃₁, ВаТі₂О₅

та $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, які характеризуються високими діелектричними властивостями та перспективністю для використання у мікрохвильових резонаторах, фільтрах, конденсаторах та інших електронних компонентах. Розглянуто особливості їхньої кристалічної структури, температурної стабільності, діелектричної проникності та втрат, а також вплив легування і технологічних умов синтезу на формування мікроструктури та функціональних характеристик матеріалів. Показано, що оптимізація фазового складу, мікроструктури та умов синтезу є важливим чинником покращення електричних властивостей кераміки. Узагальнення сучасних літературних даних свідчить про значний потенціал матеріалів системи BaO-TiO_2 для створення нових високоефективних діелектричних матеріалів, призначених для використання в сучасних і перспективних телекомунікаційних та електронних пристроях.

Ключові слова: діелектричні матеріали, керамічні матеріали, система BaO-TiO_2 , функціональні властивості, діелектрична проникність.

O. M. Borysenko, K. O. Gorbunov, G. M. Shabanova, S. M. Logvinkov

MODERN DIELECTRIC CERAMIC MATERIALS BASED ON BARIUM TITANATES

The paper reviews the current state of research on dielectric ceramic materials based on the BaO-TiO_2 system, which are widely used in microwave electronics and telecommunications technologies. The main functional properties and structural features of barium titanate compounds formed in this system are analyzed. Particular attention is paid to such phases as BaTiO_3 , BaTi_4O_9 , $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$, $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$, Ba_2TiO_4 , $\text{Ba}_{11}\text{Ti}_{10}\text{O}_{31}$, BaTi_2O_5 and $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, which are characterized by high dielectric properties and are promising for use in microwave resonators, filters, capacitors and other electronic components. The features of their crystal structure, temperature stability, dielectric constant and losses, as well as the influence of doping and technological synthesis conditions on the formation of the microstructure and functional characteristics of materials are considered. It is shown that optimization of the phase composition, microstructure and synthesis conditions is an important factor in improving the electrical properties of ceramics. A summary of modern literature data indicates a significant potential of materials of the BaO-TiO_2 system for the creation of new highly efficient dielectric materials intended for use in modern and promising telecommunications and electronic devices.

Keywords: dielectric materials, ceramic materials, BaO-TiO_2 system, functional properties, dielectric constant.

Отримано редколегією 25.12.2025

Борисенко Оксана Миколаївна (Oksana Borysenko), д-р техн. наук, професор, професор Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут", <https://orcid.org/0000-0002-2746-6797>;

Горбунов Костянтин Олександрович (Kostiantyn Gorbunov), канд. техн. наук, доцент, завідувач кафедри Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут", <https://orcid.org/0000-0002-0078-6520>;

Шабанова Галина Миколаївна (Galina Shabanova), д-р техн. наук, професор, професор Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут", <https://orcid.org/0000-0001-7204-940X>;

Логвінков Сергій Михайлович (Sergey Logvinkov), д-р техн. наук, професор, професор Харківського національного університету міського господарства імені О.М. Бекетова, <https://orcid.org/0000-0001-5957-2386>.

П. В. Гетьман, аспірант, О. М. Півень, канд. техн. наук, доцент

ЕФЕКТИВНІСТЬ ЗАСТОСУВАННЯ НАДКРИТИЧНОЇ СО₂-ЕКСТРАКЦІЇ ПРЯНОЩІВ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ У ХАРЧОВІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Ключові слова: надкритична екстракція, вуглекислота, ефірні олії, натуральний продукт, прянощі, екстракт, коріандр, чорний перець, мускат, розмарин.

Вступ. В Україні та інших європейських країнах в останні десятиріччя спостерігається значне зростання попиту на продукти з натуральним складом. Споживачі дедалі більше цінують якість, екологічність та безпечність харчових продуктів, які дозволяють підтримати та зберегти здоров'я. Зростає попит на натуральні продукти [1] які не містять, зокрема, екстрактів прянощів, отриманих із використанням органічних розчинників (олеорезинів). Навіть невелика залишкова кількість цих розчинників в харчовому продукті може негативно впливати на здоров'я людини. Зараз активно розвиваються технології [2], що дозволяють отримувати натуральні екстракти з високим рівнем чистоти та контрольованим вмістом смако-ароматичних та біологічно активних сполук. Однією з таких інноваційних технологій є надкритична СО₂-екстракція [3, 4], що поєднує екологічність, високу селективність, збереження термолабільних речовин. Завдяки використанню вуглекислого газу у надкритичному стані як розчинника, вдається уникнути залишків органічних розчинників у кінцевому продукті та зберегти природний ароматичний профіль вихідних прянощів та трав .

При розробці натуральних продуктів виникає необхідність заміни в рецептурах наявних олеорезинів на натуральні СО₂-екстракти із збереженням або покращенням органолептичних властивостей готових харчових продуктів. СО₂-екстракція при цьому повинна забезпечувати вилучення із прянощів та ароматичних трав як летких ефірних олій, так і нелетких жирних олій, восків, смол, окремих груп смако-ароматичних речовин, речовин із антиоксидантною та антимікробною активністю.

Більшість наукових робіт зосереджуються переважно на отриманні якнайбільшого виходу загального екстракту, зменшенні тривалості процесу екстракції, оптимізації виробничих витрат або порівнянні хімічного складу екстрактів в залежності від походження сировини. Натомість проблема цілеспрямованого отримання екстрактів із заданою кількістю основних біологічно активних компонентів, які більшою мірою відповідають за смак продукту (наприклад, піперину у чорному перці, капсаїцину в перці чилі чи куркуміну в куркумі) та ефірних олій, які відповідають більшою мірою за аромат харчового продукту, залишається недостатньо вивченою. Саме цей аспект є критично важливим для розробки комплексних сумішей екстрактів, які можуть забезпечити стабільність смаку та аромату натуральних харчових продуктів після виключення із рецептур цих продуктів відповідних олеорезинів.

Таким чином, аналіз сучасного стану досліджень у сфері надкритичної CO₂-екстракції прянощів є актуальним завданням, адже він дозволяє виявити наявні досягнення, прогалини у наукових розробках та окреслити перспективні напрямки подальших досліджень.

Виклад основного матеріалу. В виробництві різних груп харчових продуктів використовують як натуральні (подрібнені та, інколи, цілі) спеції та прянощі, так і екстракти цих прянощів. Використання подрібнених прянощів не завжди є бажаним та може бути навіть неприпустимим через наявність видимих включень в готовому продукті, можливість зараження прянощів мікотоксинами та неорганічними речовинами-ксенобіотиками з їх відповідним потраплянням у готовий харчовий продукт, обмежений термін придатності подрібнених спецій. Тому в останній час все частіше використовують їх відповідні екстракти. В залежності від використаного екстрагента, екстракти поділяють на:

– олеорезини – це концентровані екстракти трав та спецій, які являють собою суміші летких ефірних олій та нелетких жирних олій, восків, смол. Їх отримують із використанням органічних розчинників: гексан, ацетон, спирт, етилацетат, петролейний ефір [5]. Їх перевагами є високий вихід готового продукту та відносна дешевизна отриманих екстрактів. Недоліками є деяка зміна органолептичних властивостей у порівнянні із свіжоподрібненими прянощами, можливість окиснення ароматичних компонентів в процесі екстракції та на стадії видалення розчиннику через відносно високу температуру та наявність кисню, ризик негативного впливу на здоров'я людей залишкових кількостей органічних розчинників;

– ефірні олії – це суміш летких хімічних компонентів, які отримують за допомогою водяної пари методом гідро- чи пародистиляції. Їх перевагою є яскраво виражений аромат прянощі. Недоліками використання водяної пари є, відповідно, відносно малий вихід готового продукту із сировини та неможливість екстрагувати нелеткі тригліцеріди, воски, смоли, фенольні сполуки, які відповідають за смак вихідної прянощі, негативний вплив гарячої пари на хімічні складові прянощів при високих температурах [6];

– надкритичні CO₂-екстракти – це екстракти, отримані за допомогою діоксиду вуглецю у надкритичному (флюїдному) стані, при температурі більше ніж 304,1 К та тиску більше ніж 7,33 МПа. Найбільш поширене пілотно-експериментальне та промислове обладнання дозволяє проводити екстракцію при тиску до 40 МПа та температурі до 80 °С. CO₂ в такому стані екстрагує як леткі ефірні олії, так і нелеткі жирні олії, воски, смоли. Перевагами використання як екстрагента діоксиду вуглецю є 100 % натуральність та висока чистота екстрактів без залишків розчинників; збереження смаку та аромату вихідної прянощі; відносно високий вихід екстракту у порівнянні із ефірними оліями, отриманими пародистиляцією; збереження термолабільних компонентів за рахунок використання відносно невисоких температур; відсутність окиснення в процесі екстракції; енергоефективність та екологічність виробництва. Надкритична CO₂-екстракція, дозволяє, змінюючи параметри екстракції, отримувати з однієї і тої ж сировини екстракти із різним вмістом ароматичних компонентів, які потрібні для окремих готових харчових продуктів. Про цьому інші речовини, які містяться у прянощі, зали-

шаються у шроті, який може бути використаний як смако-ароматична добавка для інших продуктів без додаткової обробки через свою безпечність та мікробіологічну стабільність за рахунок використання інертного вуглекислого газу. Відносна дорожнеча обладнання та високі вимоги до кваліфікації обслуговуючого персоналу є недоліками цієї технології [7, 8, 9].

Згідно із [10] ефірні олії визначаються як «Продукти, отримані з рослинної сировини шляхом дистиляції водою або паром, механічного пресування (для цитрусових) або сухої дистиляції. Вони є леткими ароматичними речовинами, що складаються переважно з терпенів та їх похідних». Олеорезини та надкритичні CO₂-екстракти містять, окрім ефірних олій, нелеткі компоненти, а вміст ефірних олій є одним із головних показників якості, який характеризує органолептичні властивості цих екстрактів. Вміст ефірних олій в рослинній сировині визначають за ДСТУ ISO 6571:2014 [11], згідно із яким термін «вміст ефірної олії» визначається як: «об'єм ефірної олії, отриманої з певної маси сухої рослинної сировини, виражений у мілілітрах на 100 грамів». ДСТУ ISO 6571:2014 є тотожним міжнародному стандарту ISO 6571:2008 [12]. Для визначення вмісту ефірних олій в олеорезинах чи CO₂-екстрактах немає затвердженого стандарту в Україні та у світі, тому виробники екстрактів адаптують цей стандарт ISO 6571:2008 [12], призначений для рослинної сировини, складаючи свої внутрішні методики для визначення вмісту ефірних олій в екстрактах. Комерційно доступні екстракти прянощів найчастіше містять від 5 до 80 мл/100 г ефірних олій.

Нижче наведений огляд стану розробок із надкритичної екстракції по окремим прянощам та травам.

Коріандр

Коріандр (лат. *Coriandrum sativum*), більш відомий як кінза, – це однорічна трав'яниста пряна рослина з роду *Coriandrum* родини парасолькових (Apiaceae). Вважається, що батьківщиною коріандру є Південна та Мала Азія, де його культивують з давніх часів і вирощують донині. Згодом ця культура поширилася в інші регіони, зокрема в Європу та Середземномор'я. Сьогодні коріандр вирощують у промислових масштабах у Болгарії, Румунії, Молдові та Україні, а також у багатьох країнах із теплим кліматом, де він є важливим пряним і технічним видом [13].

У харчовій, фармацевтичній та парфумерній промисловості найбільшу цінність становлять висушені плоди (насіння) коріандру, що є джерелом цінних жирних та ефірних олій. Насіння містить у середньому 20–25 % жирної олії, яка представлена тригліциеридами олеїнової (25–30 %), ізоолеїнової (50–55 %), лінолевої (10–15 %), пальмітинової (3–5 %), стеаринової (1–2 %) та миристинової (0,5–1,0 % кислот). Крім того, у плодах міститься 1,0–3,0 % ефірної олії, у складі якої переважає ліналоол (60–70 %), а також камфора (5–8 %), гераніол (4–5 %), α-пінен та інші ароматичні компоненти. Ефірна олія обумовлює характерний аромат і високу цінність даної культури в харчовій промисловості, а жирна олія обумовлює смак прянощі, тому і є сенс вилучати її при екстракції [14–16]

Автори [17] акцентують увагу на підборі параметрів для отримання найбільшого виходу екстракту із сировини, але не аналізують вміст отриманих екстрактів на вміст ефірної олії та нелетких компонентів.

Дослідники [18] приділяють увагу вибору параметрів для отримання окремо жирної олії та ефірної олії із коріандру, аналізується вплив різних параметрів на загальний вихід екстракту, аналізується хімічний вміст отриманих екстрактів. Проводиться також двоступенева екстракція для отримання спочатку екстракту з високим вмістом ефірної олії, а потім екстракту з більш високим вмістом жирної олії з тієї ж самої сировини. Але не вивчається саме вміст ефірних олій (визначення методом гідродистиляції [12] за Клевенджером) в отриманих екстрактах, тобто співвідношення ефірної та жирних олій, які по різному впливають на органолептичні показники.

Автори [19] роблять обґрунтований висновок, що екстракція в області «легкої» надкритичної CO₂-екстракції при 10 МПа призводить до отримання екстрактів із високим вмістом терпенів (основних компонентів ефірної олії), але також не аналізують, яке співвідношення летких та нелетких фракцій в отриманих екстрактах.

Дослідниками [20] аналізується хімічний склад CO₂-екстрактів коріандру, але не аналізується вміст ефірних олій в кожному отриманому екстракті.

Автори [21] приділяють увагу загальному виходу, але не якісному складу отриманого екстракту коріандру.

Дослідники [22] підбирають раціональні параметри для найбільшого виходу екстракту із сировини, аналізують хімічний склад отриманих екстрактів, але привертає увагу невеликий вихід екстракту, 0,57 % по відношенню до сировини, що не в змозі дати значний економічний ефект процесу екстракції.

Автори [23] після експериментів із декількома групами параметрів тиску та температури отримують раціональний з економічної точки зору вихід екстракту коріандру, 4,55 %, при 35 МПа і 308 К. Автори аналізують хімічний склад отриманого екстракту, але не проводять його кількісний аналіз на вміст ефірних олій. При цьому називаючи увесь отриманий екстракт «ефірною олією коріандру».

Наведений аналіз сучасного стану досліджень у сфері надкритичної CO₂-екстракції коріандру інших дослідників дали нам підґрунтя для більш детального вивчення цих питань. Наразі нами проведено дослідження по надкритичній CO₂-екстракції коріандру із метою заміни олеорезину коріандру із вмістом ефірних олій 25–30 % в рецептурах комплексних смако-ароматичних сумішей для м'ясних продуктів [24]. Було проведено 4 експерименти із різними значеннями тиску та температури, а методом послідовного відбору проб був виявлений раціональний час проведення екстракції. Нами були проаналізовані всі отримані екстракти щодо вмісту ефірних олій та проаналізований їх хімічний склад, обраний зразок із вмістом ефірних олій 28 %, що відповідає вмісту ефірних олій у олеорезині. Вихід даного екстракту складає 9,0 %, що підтверджує економічну доцільність проведення процесу надкритичної екстракції даної сировини та є вищим, ніж у наведених роботах [19–23].

Чорний перець

Чорний перець (*Piper nigrum*) – це багаторічна тропічна ліана з родини перцевих (*Piperaceae*), одна з найвідоміших і найпоширеніших прянощів у світі. Батьківщиною чорного перцю вважається південно-західна Індія (штат Керала), де його культивують понад 2 тисячі років. Звідти він поширився через арабських і європейських купців до

Середземномор'я, Азії та Африки, а згодом – по всьому світу. Сьогодні основними виробниками чорного перцю є В'єтнам, Індонезія, Індія, Бразилія та Шрі-Ланка.

У харчовій промисловості чорний перець цінується передусім за висушені недостиглі плоди («перець-горошок»), які надають стравам гострого смаку й характерного аромату. Смакова різкість зумовлена алкалоїдом піперином (4–8 % у плодах), а також спорідненими речовинами – хавіцином і піперетином. Характерний аромат формується завдяки ефірній олії (1,0–2,5 %), головними компонентами якої є сабінен, β -каріофілен, лімонен, пінен та інші терпени [25–26].

Технологія надкритичної екстракції цієї прянощі досліджена різними авторами більш поглиблено, ніж екстракція коріандру.

Дослідники [27] вивчають вплив температури та тиску на загальний вихід екстракту, не аналізуючи хімічний склад отриманих екстрактів, зокрема, вміст ефірних олій та піперину.

Авторами [28] проводяться дослідження по екстракції чорного перцю в межах тиску 15–30 МПа. Звертає на себе увагу те, що не аналізується співвідношення ефірної фракції та піперину. Дослідники отримують не дуже високий вихід екстрактів (від 1,5 % до 3,0 %), що не може виправдовувати відносно затратний процес надкритичної екстракції цієї сировини.

Дослідники [29] проводять вибір параметрів для отримання різних за співвідношенням компонентів екстрактів. Вивчається також антиоксидантна дія отриманих екстрактів. Нами було вирішено продовжити ці дослідження по вивченню антиоксидантної дії екстрактів чорного перцю у комбінації з екстрактами інших прянощів для застосування у комплексних сумішах для харчових продуктів.

Авторами [30] було проведено дослідження із підбору різних параметрів для отримання екстрактів, насичених терпенами (тобто, основними компонентами ефірних олій, які відповідають за аромат прянощі) та екстрактів із великим вмістом піперамідів (тобто компонентів, які відповідають за характерний гострий та пекучий смак чорного перцю, основним із котрих є піперин). Дослідники, отримуючи екстракти в лабораторній установці, аналізували їх хімічний склад по окремим компонентам, але не вираховували загальний вихід екстрактів по відношенню до сировини, та не аналізували співвідношення піперину та ефірних олій в цих екстрактах, що має практичну значущість при необхідності заміни олеорезинів перцю на CO₂-екстракти. Авторами також не досліджувався вплив ступеню подрібнення перцю на ефективність процесу екстракції. Нами вирішено поглибити ці дослідження у напрямку підбору параметрів для отримання екстрактів із заданим співвідношенням ефірних олій та піперину та отриманню максимального виходу, що буде давати економічний ефект. Наразі нами отримані попередні результати [31]. Отримано максимальний вихід екстракту – 6,5 % та планується визначення фізико-хімічних показників всіх отриманих екстрактів.

Мускатний горіх

Мускатний горіх (*Myristica fragrans*) – це вічнозелене дерево родини мускатових (*Myristicaceae*), що виростає у тропічних районах Південно-Східної Азії. Батьківщиною культури є острови Молуккського архіпелагу (Індонезія). Наразі основними виробниками є Індонезія, Гренада, Індія та Шрі-Ланка.

У харчовій промисловості використовують висушене насіння плоду (мускатний горіх), який вирізняється інтенсивним пряно-солодким ароматом і теплим, дещо пекучим, смаком. Характерні властивості обумовлені вмістом ефірної олії (5–15 %), основними компонентами якої є міристицин, елеміцин, сабінен, пінен та евгенол. Насіння також містить до 30–40 % жирної олії («мускатна олія»), багатої на тригліцериди міристинової та пальмітинової кислот [32, 33].

Для харчової галузі нарівні із олеорезинами [34] мускату використовують ефірну олію, тому що при застосуванні методу гідродистиляції можна отримувати відносно великий вихід із сировини, забезпечуючи цим економічну доцільність процесу переробки. Ефірна олія мускатного горіху, на відміну від олеорезинів, є 100 % натуральним продуктом та має яскраво виражений аромат вихідної прянощі. Але, як було зазначено вище, вплив високої температури в процесі дистиляції може мати негативний вплив на її органолептичні показники. Надкритична CO₂-екстракція проводиться при значно нижчій температурі. При цьому екстрагується, окрім летких фракцій ефірних олій, також жирна олія, таким чином загальний вихід екстракту значно підвищується.

Автори [35, 36] обирають параметри надкритичної екстракції для отримання максимально високого виходу, але ними не аналізується фізико-хімічний склад отриманих екстрактів, вміст ефірних олій та не наводяться приклади їх застосування.

В роботі [37] публікуються досліді по дослідженню впливу методу отримання екстрактів мускатного горіху на органолептичні властивості. Звертає на себе увагу те, що в цьому дослідженні не було помічено різниці в органолептичних властивостях між екстрактами, отриманими за допомогою гідродистиляції та надкритичної CO₂-екстракції, тому нами було вирішено поглибити ці дослідження.

В роботі [38] наводяться моделі для вибору раціональних параметрів екстракції мускатного горіху і ці дослідження заплановано використати в нашій подальшій роботі по надкритичній екстракції цієї прянощі.

Дослідження, проведене авторами [39], було зосереджене на оцінці антиоксидантної активності ефірних олій та нелетких фракцій, одержаних із насіння мускатника (*Myristica fragrans*) та його принасінника (мацису) традиційними методами екстракції. Встановлено, що вищий рівень антиоксидантної активності притаманний нелеткій жирній олії мускату. Однак, слід зазначити, що у вказаній роботі не було проведено детального аналізу внеску окремих біоактивних компонентів у цю загальну активність. Насіння мускатника є джерелом мацелігнану (з вмістом в межах 0,1–1,0 %), який є лігнаном із доведеними антимікробними та антиоксидантними властивостями у харчових системах [40, 41], а також фармакологічною активністю, зокрема протизапальною та протипухлинною дією. Використання надкритичної флюїдної CO₂-екстракції пропонує перспективний підхід для комплексної та селективної переробки мускатного горіху. Цей метод дозволяє фракціонувати сировину, отримуючи окремо леткі фракції, збагачені ефірними компонентами, придатні для ароматизації харчових продуктів та нелеткі жирні олійні фракції з підвищеним вмістом, зокрема, мацелігнану. Екстракти, збагачені мацелігнаном, можуть бути потенційно використані як натуральні антиоксиданти та консерванти в харчовій промисловості. Літературний пошук свідчить про недостатню вивченість або обмеженість опублікованих даних стосовно оптимізації умов CO₂-

екстракції саме для цільового отримання екстрактів з максимальним виходом та концентрацією мацелігану.

Розмарин

Розмарин (*Rosmarinus officinalis* L., нині віднесений до роду *Salvia* родини губоцвітих – *Lamiaceae*) – вічнозелений кущ, поширений у Середземномор'ї. Його назва походить від латинського *ros marinus* – «морська роса», що відображає традиційні місця зростання уздовж морських узбереж. Сьогодні розмарин культивують не лише в Італії, Іспанії, Франції та Греції, а й у багатьох країнах з теплим кліматом, включно з Україною, де він поширюється як пряно-ароматична культура.

Характерний камфороподібний, свіжо-пряний аромат розмарину формується завдяки ефірній олії (1–2,5 %), що містить 1,8-цинеол, камфору, борнеол, α -пінен, камфен та інші терпеноїди. Крім того, листя багате на фенольні сполуки (карнозова кислота, карнозол, розмаринова кислота), що мають антиоксидантні та антимікробні властивості.

У харчовій промисловості листя розмарину застосовується у свіжому та висушеному вигляді або використовуються його екстракти:

як пряність у кулінарії – для м'ясних та рибних страв, соусів, маринадів, овочевих і бобових страв;

як натуральний консервант, що подовжує термін зберігання продуктів завдяки вмісту антиоксидантів;

у виробництві ковбас, паштетів, сирів, хлібобулочних виробів, де він підсилює аромат і пригнічує окисні процеси;

у виробництві харчових олій та жирів як природний стабілізатор проти прогоркання [42–47].

Карнозова кислота, карнозол і розмаринова кислота є малолеткими, мають високу молекулярну масу і руйнуються при нагріванні. Вони не переходять в ефірну олію, тобто їх не можна вилучити методом паро- та гідродистиляції, а можна вилучати методами спиртової, надкритичної CO₂-екстракції та екстракції органічними розчинниками [48].

В результаті проведеного аналізу публікацій виявлено, що існує багато досліджень по отриманню та використанню ефірної олії, олеорезинів та CO₂-екстрактів із розмарину у якості ароматизаторів, натуральних антиоксидантів та консервантів.

Автори [49] провели детальне дослідження впливу параметрів CO₂-екстракції на загальний вихід та, зокрема, на вихід карнозинової кислоти, були проведені дослідження хімічного складу отриманих екстрактів. Інші дослідники [50] займались підбором режимів екстракції та знайшли оптимальні параметри для найбільшого виходу екстракту, який вони називають ефірною олією, та аналізують його хімічний склад. В обох випадках вчені не визначають вміст ефірних олій в отриманих екстрактах, а цей показник впливає на органолептичні властивості продуктів.

Автори [51] порівнюють ефірні олії, отримані різними методами екстракції та вивчають їх хімічний склад та антиоксидантні властивості.

Дослідники [52] провели дослідження по використанню екстрактів із розмарину у якості натуральних антиоксидантів для харчових олій.

Автори [53] отримують вихід CO₂-екстракту – 7,5 % (що є прийнятним для економічної доцільності переробки сировини) та в подальшому очищують його із використанням додаткового розчинника, гексану, для отримання продукту із максимально високим вмістом карнозинової кислоти. Нами було вирішено провести селективну екстракцію із сепараційним розділенням при різних параметрах для отримання екстракту із високим вмістом карнозинової кислоти без додаткової подальшої обробки.

Дослідники [54] зосереджуються на вивченні способів використання CO₂-екстрактів із шроту та інших відходів після первісної екстракції розмарину у якості антиоксидантів та консервантів, що є економічно доцільним. Тому нас зацікавив більш ґрунтовний підхід до проведення експериментів із двохстадійної переробки розмарину: перша стадія – низькі значення тиску та температури для отримання CO₂-екстракту із великим вмістом ефірних олій, який можна використовувати у якості натурального ароматизатора, друга стадія - високі значення тиску та температури, при яких надкритичний вуглекислий газ буде екстрагувати фенольні сполуки розмарину, для отримання CO₂-екстракту із антиоксидантними та антимікробними властивостями. При цьому другий екстракт майже не буде мати характерний аромат розмарину (тому що леткі ароматичні компоненти перейдуть у перший екстракт), і його можна буде використовувати в тих харчових продуктах, де ці органолептичні характеристики є небажаними. Перевагою такої комплексної переробки буде використання однієї сировини для отримання двох різних за властивостями екстрактів, які можуть знайти застосування у різних комплексних сумішах смако-ароматичних та функціональних добавок для харчових продуктів.

Висновки

Проведений аналіз наукових публікацій щодо надкритичної CO₂-екстракції прянощів показав, що більшість досліджень зосереджені на визначенні загального виходу екстрактів та загальному аналізі їхнього складу. При цьому недостатньо вивченими залишаються питання кількісного визначення ефірних олій у CO₂-екстрактах та співвідношення летких і нелетких фракцій, що має ключове значення для практичного використання екстрактів у харчовій галузі як заміників олеорезинів. Саме ця прогалина у наукових розробках обмежує можливість створення стандартизованих за органолептичними характеристиками та функціональністю екстрактів.

Власні експериментальні дослідження з екстракції коріандру підтвердили доцільність такого підходу: отримано екстракт із вмістом ефірних олій 28 % та виходом 9,0 %, що відповідає практичним вимогам і демонструє економічну ефективність процесу надкритичної екстракції. Нами також заплановано подальші дослідження CO₂-екстракції чорного перця і розмарину, спрямовані на отримання екстрактів із контрольованим співвідношенням смако-ароматичних та біологічно активних компонентів.

Таким чином, результати огляду й проведених експериментів свідчать про перспективність розробки підходів до селективної надкритичної CO₂-екстракції із цілеспрямованим регулюванням складу екстрактів. Подальші дослідження в цьому напрямі дадуть можливість розширити застосування натуральних екстрактів у харчовій промисловості, підвищуючи якість, безпечність і стабільність харчових продуктів у порівнянні із використанням традиційних олеорезинів та ефірних олій.

Література

1. Hartmann C., Siegrist M. European consumer healthiness evaluation of “free-from” labelled food products. *Food Quality and Preference*. 2018. Vol. 68. P. 377–388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2017.12.009>.
2. Perrut M., Perrut V. Supercritical fluid applications in the food industry. *Gases in Agro-Food Processes*. Academic Press. 2019. P. 483–509. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812465-9.00020-7>.
3. Manzoor S. Advantages of essential oil extraction using supercritical fluid: process optimization and effect of processing parameters. *Essential Oils: Extraction Methods and Applications*. 2023. P. 685–705. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781119829614.ch31>.
4. Brunner G. Supercritical fluids: technology and application to food processing. *Journal of Food Engineering*. 2005. Vol. 67. No. 1–2. P. 21–33. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.05.060>.
5. Nayik G. A., Gull A., Ganaie T. A. Handbook of Oleoresins: Extraction, Characterization, and Applications. Boca Raton. CRC Press. 2022.
6. Capuzzo A., Maffei M. E., Occhipinti A. Supercritical fluid extraction of plant flavors and fragrances. *Molecules*. 2013. Vol. 18. No. 6. P. 7194–7238. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules18067194>.
7. Patil M. A. Supercritical fluid technology: recent trends in food processing. *Advances in Food Process Engineering*. 2023. P. 25–44.
8. Iras A. Comparative evaluation of vegetable oils obtained by supercritical extraction and conventional techniques. *International Journal of Food Science and Technology*. 2021. Vol. 56. No. 9. P. 4496–4505. DOI: <https://doi.org/10.1111/ijfs.15098>.
9. Modupalli N., Natarajan V. Application of supercritical fluid extraction in spices. *Applications of Supercritical Fluid Extraction in Food Processing*. Apple Academic Press. 2025. P. 175–195.
10. ДСТУ ISO/TR 210:2006. Олії ефірні. Настанови щодо пакування, кондиціонування та зберігання. Київ. Держспоживстандарт України.
11. ДСТУ ISO 6571:2014. Прянощі, приправи і трави. Визначення вмісту ефірної олії. Київ. ДП «УкрНДНЦ».
12. ISO 6571:2008. Spices, condiments and herbs. Determination of volatile oil content. Geneva. International Organization for Standardization. 2008.
13. Князюк О. В., Князюк Р. А. Особливості росту та продуктивність коріандру посівного залежно від строків сівби. *Агробіологія*. 2016. № 2. С. 104–108.
14. Zambelli R. A. Chemical, functional and nutritional properties of coriander. *The Chemistry Inside Spices and Herbs*. Bentham Science Publishers. 2024. P. 19–43. DOI: <https://doi.org/10.2174/97898151968321240401>.
15. Silva F., Domeño C., Domingues F. C. Coriandrum sativum L.: characterization and applications. *Nuts and Seeds in Health and Disease Prevention*. Academic Press. 2020. P. 497–519. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818553-7.00035-8>.
16. Ramadan M. F., ed. Handbook of Coriander (Coriandrum sativum). Boca Raton. CRC Press. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781003204626>
17. Zeković Z., Bera O., Đurović S., Pavlić B. Supercritical fluid extraction of coriander seeds. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2017. Vol. 125. P. 88–95. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.02.006>.

18. Mhemdi H., Rodier É., Kechaou N., Fages J. Selective extraction of fats and essential oil from coriander seeds. *Journal of Food Engineering*. 2011. Vol. 105. No. 4. P. 609–616. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.03.030>.
19. Zeković Z., Pavlić B., Cvetanović A., Đurović S. Supercritical extraction of coriander seeds. *Industrial Crops and Products*. 2016. Vol. 94. P. 353–362. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.09.008>.
20. Grosso C. Supercritical CO₂ extraction of volatile oil from coriander seeds. *Food Chemistry*. 2008. Vol. 111. No. 1. P. 197–203. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.03.03>.
21. Geed S. R., Singh R. P., Rai B. N. Recent development of extraction processes of coriander oil. *International Journal of Engineering and Advanced Technology*. 2014. Vol. 6.
22. Dima C. Supercritical CO₂ extraction of *Coriandrum sativum* L. essential oil. *Journal of Food Process Engineering*. 2015. Vol. 39. No. 2. P. 204–211. DOI: <https://doi.org/10.1111/jfpe.12218>.
23. Shrirame B. S. Optimization of supercritical extraction of coriander seed. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*. 2018. Vol. 21. No. 2. P. 330–344. DOI: <https://doi.org/10.1080/0972060X.2018.1470943>.
24. Гетьман П. В., Півень О. М. Технологія CO₂-екстракції насіння коріандру. *Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення у сучасних технологіях*. 2025. № 2. С. 71–77. DOI: <https://doi.org/10.20998/2413-4295.2025.02.10>.
25. Wulandari W. Black pepper (*Piper nigrum* L.): botanical aspects and activities. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Medicine*. 2021.
26. Milenković A. N., Stanojević L. P. Black pepper: chemical composition and activities. *Advanced Technologies*. 2021. Vol. 10. No. 2. P. 40–50. DOI: <https://doi.org/10.5937/savteh2102040M>.
27. Perakis C., Louli V., Magoulas K. Supercritical fluid extraction of black pepper oil. *Journal of Food Engineering*. 2005. Vol. 71. No. 4. P. 386–393. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.10.049>.
28. Andrade K. S., Trivellin G., Ferreira S. R. S. Piperine-rich extracts obtained by high-pressure methods. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2017. Vol. 128. P. 370–377. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.05.001>.
29. Dang Q. T., Phan N. N. Optimization of supercritical CO₂ extraction of black pepper oleoresin. *International Food Research Journal*. 2014. Vol. 21. No. 4.
30. Luca S. V. Supercritical CO₂ extraction of spices. *Food Chemistry*. 2023. Vol. 406. Article 135090. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.135090>.
31. Getman P. V., Piven O. M. Development of technology for supercritical CO₂ extract of black pepper. *MicroCAD-2025*. Харків. НТУ «ХПІ». 2025. С. 674.
32. Verma N. K., Singh A. K., Maurya A. *Myristica fragrans*: a brief review. *EAS Journal of Pharmacy and Pharmacology*. 2021. Vol. 3. No. 5. P. 133–137. DOI: <https://doi.org/10.36349/easjpp.2021.v03i05.004>.
33. Shah M., Dave K., George I. A. Nutmeg seeds. *Medicinal Spice and Condiment Crops*. CRC Press. 2024. P. 325–345.
34. Ali T. M., Butt N. A., Shaikh M. Characterization and extraction techniques of nutmeg oleoresin. *Handbook of Oleoresins*. CRC Press. 2022. P. 187–233.
35. Al-Rawi S. S. Comparison of yields and quality of nutmeg butter. *Journal of Food Engineering*. 2013. Vol. 119. No. 3. P. 595–601. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.06.029>.

36. Syukri D. Characterization of nutmeg essential oil by different extraction methods. *ISOTOBAT* 2025. 2025.
37. Chatterjee S., Gupta S., Variyar P. S. Comparison of essential oils of nutmeg. *Natural Product Communications*. 2015. Vol. 10. No. 8. DOI: <https://doi.org/10.1177/1934578X1501000833>.
38. Machmudah S. Supercritical CO₂ extraction of nutmeg oil. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2006. Vol. 39. No. 1. P. 30–39. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.01.007>.
39. Sheikh S. A. Antioxidant potential of nutmeg oils. *Journal of Food Science and Technology*. 2025.
40. Malik T. Nutmeg nutraceutical constituents. *Journal of Food Processing and Preservation*. 2022. Vol. 46. No. 6. Article e15848. DOI: <https://doi.org/10.1111/jfpp.15848>.
41. Tariq D. Nutmeg beyond spice. *Food Science and Nutrition*. 2025. Vol. 13. No. 10. Article e71053. DOI: <https://doi.org/10.1002/fsn3.71053>.
42. Aziz E. Rosemary species: phytochemicals and applications. *South African Journal of Botany*. 2022. Vol. 151. P. 3–18. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2021.09.026>.
43. De Macedo L. M. Rosemary and its topical applications. *Plants*. 2020. Vol. 9. No. 5. Article 651. DOI: <https://doi.org/10.3390/plants9050651>.
44. Hammer M., Junghanns W. *Rosmarinus officinalis* L. *Medicinal, Aromatic and Stimulant Plants*. Springer. 2020. P. 501–521. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-38792-1_15.
45. Nieto G., Ros G., Castillo J. Antioxidant and antimicrobial properties of rosemary. *Medicines*. 2018. Vol. 5. No. 3. Article 98. DOI: <https://doi.org/10.3390/medicines5030098>.
46. Sasikumar B. Rosemary. *Handbook of Herbs and Spices*. Woodhead Publishing. 2012. P. 452–468. DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857095671.452>.
47. Sánchez-Camargo A. P., Herrero M. Rosemary as a functional ingredient. *Current Opinion in Food Science*. 2017. Vol. 14. P. 13–19. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2016.12.003>.
48. Wollinger A. Antioxidant activity of rosemary distillation residues. *Comptes Rendus Chimie*. 2016. Vol. 19. No. 6. P. 754–765. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.12.014>.
49. Carvalho R. N. Jr. Supercritical fluid extraction from rosemary. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2005. Vol. 35. No. 3. P. 197–204. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2005.01.009>.
50. Zermane A. Optimization of rosemary essential oil extraction. *Comptes Rendus Chimie*. 2016. Vol. 19. No. 4. P. 538–543. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.08.011>.
51. Larkeche O. Optimization of hydrodistillation of rosemary oil. *International Journal of Energy Optimization and Engineering*. 2020. Vol. 9. No. 3. P. 51–61. DOI: <https://doi.org/10.4018/IJEOE.2020070104>.
52. Vicente G. Supercritical CO₂ extraction of antioxidants from rosemary. *Journal of Oleo Science*. 2012. Vol. 61. No. 12. P. 689–697. DOI: <https://doi.org/10.5650/jos.61.689>.
53. Manikyam H. K., Dhanaseelan J., Mani J. Supercritical CO₂ extraction of carnosic acid from rosemary. *Chemical Science International Journal*. 2024. Vol. 33. No. 6. P. 16–25. DOI: <https://doi.org/10.9734/CSJI/2024/v33i6920>.
54. Luca S. V. Value-added compounds from rosemary by-products. *Antioxidants*. 2023. Vol. 12. No. 2. Article 244. DOI: <https://doi.org/10.3390/antiox12020244>.

Bibliography (transliterated)

1. Hartmann C., Siegrist M. European consumer healthiness evaluation of “free-from” labelled food products. *Food Quality and Preference*. 2018. Vol. 68. P. 377–388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodqual.2017.12.009>.
2. Perrut M., Perrut V. Supercritical fluid applications in the food industry. *Gases in Agro-Food Processes*. Academic Press. 2019. P. 483–509. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812465-9.00020-7>.
3. Manzoor S. Advantages of essential oil extraction using supercritical fluid: process optimization and effect of processing parameters. *Essential Oils: Extraction Methods and Applications*. 2023. P. 685–705. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781119829614.ch31>.
4. Brunner G. Supercritical fluids: technology and application to food processing. *Journal of Food Engineering*. 2005. Vol. 67. No. 1–2. P. 21–33. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.05.060>.
5. Nayik G. A., Gull A., Ganaie T. A. Handbook of Oleoresins: Extraction, Characterization, and Applications. Boca Raton. CRC Press. 2022.
6. Capuzzo A., Maffei M. E., Occhipinti A. Supercritical fluid extraction of plant flavors and fragrances. *Molecules*. 2013. Vol. 18. No. 6. P. 7194–7238. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules18067194>.
7. Patil M. A. Supercritical fluid technology: recent trends in food processing. *Advances in Food Process Engineering*. 2023. P. 25–44.
8. Iras A. Comparative evaluation of vegetable oils obtained by supercritical extraction and conventional techniques. *International Journal of Food Science and Technology*. 2021. Vol. 56. No. 9. P. 4496–4505. DOI: <https://doi.org/10.1111/ijfs.15098>.
9. Modupalli N., Natarajan V. Application of supercritical fluid extraction in spices. *Applications of Supercritical Fluid Extraction in Food Processing*. Apple Academic Press. 2025. P. 175–195.
10. DSTU ISO/TR 210:2006. Olii efirni. Nastanovy shchodo pakuvannia, kondytsiuivannia ta zberihannia. Kyiv. Derzhspozhyvstandart Ukrainy.
11. DSTU ISO 6571:2014. Prianoshchi, prypravy i travy. Vyznachennia vmistu efirnoi olii. Kyiv. DP «UkrNDNTs».
12. ISO 6571:2008. Spices, condiments and herbs. Determination of volatile oil content. Geneva. International Organization for Standardization. 2008.
13. Kniaziuk O. V., Kniaziuk R. A. Osoblyvosti rostu ta produktyvnist koriandru posivnogo zalezno vid strokiv sivby. *Ahrobiolohiia*. 2016. No. 2. P. 104–108.
14. Zambelli R. A. Chemical, functional and nutritional properties of coriander. *The Chemistry Inside Spices and Herbs*. Bentham Science Publishers. 2024. P. 19–43. DOI: <https://doi.org/10.2174/97898151968321240401>.
15. Silva F., Domeño C., Domingues F. C. Coriandrum sativum L.: characterization and applications. *Nuts and Seeds in Health and Disease Prevention*. Academic Press. 2020. P. 497–519. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818553-7.00035-8>.
16. Ramadan M. F., ed. Handbook of Coriander (*Coriandrum sativum*). Boca Raton. CRC Press. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781003204626>.
17. Zeković Z., Bera O., Đurović S., Pavlić B. Supercritical fluid extraction of coriander seeds. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2017. Vol. 125. P. 88–95. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.02.006>.

18. Mhemdi H., Rodier É., Kechaou N., Fages J. Selective extraction of fats and essential oil from coriander seeds. *Journal of Food Engineering*. 2011. Vol. 105. No. 4. P. 609–616. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.03.030>.
19. Zeković Z., Pavlić B., Cvetanović A., Đurović S. Supercritical extraction of coriander seeds. *Industrial Crops and Products*. 2016. Vol. 94. P. 353–362. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.09.008>.
20. Grosso C. Supercritical CO₂ extraction of volatile oil from coriander seeds. *Food Chemistry*. 2008. Vol. 111. No. 1. P. 197–203. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.03.03>.
21. Geed S. R., Singh R. P., Rai B. N. Recent development of extraction processes of coriander oil. *International Journal of Engineering and Advanced Technology*. 2014. Vol. 6.
22. Dima C. Supercritical CO₂ extraction of *Coriandrum sativum* L. essential oil. *Journal of Food Process Engineering*. 2015. Vol. 39. No. 2. P. 204–211. DOI: <https://doi.org/10.1111/jfpe.12218>.
23. Shrirame B. S. Optimization of supercritical extraction of coriander seed. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*. 2018. Vol. 21. No. 2. P. 330–344. DOI: <https://doi.org/10.1080/0972060X.2018.1470943>.
24. Гетьман П. В., Півень О. М. Технологія СО₂-екстракції насіння коріандру. *Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення у сучасних технологіях*. 2025. № 2. С. 71–77. DOI: <https://doi.org/10.20998/2413-4295.2025.02.10>.
25. Wulandari W. Black pepper (*Piper nigrum* L.): botanical aspects and activities. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Medicine*. 2021.
26. Milenković A. N., Stanojević L. P. Black pepper: chemical composition and activities. *Advanced Technologies*. 2021. Vol. 10. No. 2. P. 40–50. DOI: <https://doi.org/10.5937/savteh2102040M>.
27. Perakis C., Louli V., Magoulas K. Supercritical fluid extraction of black pepper oil. *Journal of Food Engineering*. 2005. Vol. 71. No. 4. P. 386–393. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.10.049>.
28. Andrade K. S., Trivellin G., Ferreira S. R. S. Piperine-rich extracts obtained by high-pressure methods. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2017. Vol. 128. P. 370–377. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.05.001>.
29. Dang Q. T., Phan N. N. Optimization of supercritical CO₂ extraction of black pepper oleoresin. *International Food Research Journal*. 2014. Vol. 21. No. 4.
30. Luca S. V. Supercritical CO₂ extraction of spices. *Food Chemistry*. 2023. Vol. 406. Article 135090. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.135090>.
31. Getman P. V., Piven O. M. Development of technology for supercritical CO₂ extract of black pepper. *MicroCAD-2025*. Харків. НТУ «ХПІ». 2025. С. 674.
32. Verma N. K., Singh A. K., Maurya A. *Myristica fragrans*: a brief review. *EAS Journal of Pharmacy and Pharmacology*. 2021. Vol. 3. No. 5. P. 133–137. DOI: <https://doi.org/10.36349/easjpp.2021.v03i05.004>.
33. Shah M., Dave K., George I. A. Nutmeg seeds. *Medicinal Spice and Condiment Crops*. CRC Press. 2024. P. 325–345.
34. Ali T. M., Butt N. A., Shaikh M. Characterization and extraction techniques of nutmeg oleoresin. *Handbook of Oleoresins*. CRC Press. 2022. P. 187–233.
35. Al-Rawi S. S. Comparison of yields and quality of nutmeg butter. *Journal of Food Engineering*. 2013. Vol. 119. No. 3. P. 595–601. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.06.029>.

36. Syukri D. Characterization of nutmeg essential oil by different extraction methods. *ISOTOBAT* 2025. 2025.
37. Chatterjee S., Gupta S., Variyar P. S. Comparison of essential oils of nutmeg. *Natural Product Communications*. 2015. Vol. 10. No. 8. DOI: <https://doi.org/10.1177/1934578X1501000833>.
38. Machmudah S. Supercritical CO₂ extraction of nutmeg oil. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2006. Vol. 39. No. 1. P. 30–39. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.01.007>.
39. Sheikh S. A. Antioxidant potential of nutmeg oils. *Journal of Food Science and Technology*. 2025.
40. Malik T. Nutmeg nutraceutical constituents. *Journal of Food Processing and Preservation*. 2022. Vol. 46. No. 6. Article e15848. DOI: <https://doi.org/10.1111/jfpp.15848>.
41. Tariq D. Nutmeg beyond spice. *Food Science and Nutrition*. 2025. Vol. 13. No. 10. Article e71053. DOI: <https://doi.org/10.1002/fsn3.71053>.
42. Aziz E. Rosemary species: phytochemicals and applications. *South African Journal of Botany*. 2022. Vol. 151. P. 3–18. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2021.09.026>.
43. De Macedo L. M. Rosemary and its topical applications. *Plants*. 2020. Vol. 9. No. 5. Article 651. DOI: <https://doi.org/10.3390/plants9050651>.
44. Hammer M., Junghanns W. *Rosmarinus officinalis L. Medicinal, Aromatic and Stimulant Plants*. Springer. 2020. P. 501–521. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-030-38792-1_15.
45. Nieto G., Ros G., Castillo J. Antioxidant and antimicrobial properties of rosemary. *Medicines*. 2018. Vol. 5. No. 3. Article 98. DOI: <https://doi.org/10.3390/medicines5030098>.
46. Sasikumar B. Rosemary. *Handbook of Herbs and Spices*. Woodhead Publishing. 2012. P. 452–468. DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857095671.452>.
47. Sánchez-Camargo A. P., Herrero M. Rosemary as a functional ingredient. *Current Opinion in Food Science*. 2017. Vol. 14. P. 13–19. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2016.12.003>.
48. Wollinger A. Antioxidant activity of rosemary distillation residues. *Comptes Rendus Chimie*. 2016. Vol. 19. No. 6. P. 754–765. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.12.014>.
49. Carvalho R. N. Jr. Supercritical fluid extraction from rosemary. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2005. Vol. 35. No. 3. P. 197–204. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2005.01.009>.
50. Zermane A. Optimization of rosemary essential oil extraction. *Comptes Rendus Chimie*. 2016. Vol. 19. No. 4. P. 538–543. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.crci.2015.08.011>.
51. Larkeche O. Optimization of hydrodistillation of rosemary oil. *International Journal of Energy Optimization and Engineering*. 2020. Vol. 9. No. 3. P. 51–61. DOI: <https://doi.org/10.4018/IJEOE.2020070104>.
52. Vicente G. Supercritical CO₂ extraction of antioxidants from rosemary. *Journal of Oleo Science*. 2012. Vol. 61. No. 12. P. 689–697. DOI: <https://doi.org/10.5650/jos.61.689>.
53. Manikyam H. K., Dhanaseelan J., Mani J. Supercritical CO₂ extraction of carnosic acid from rosemary. *Chemical Science International Journal*. 2024. Vol. 33. No. 6. P. 16–25. DOI: <https://doi.org/10.9734/CSJI/2024/v33i6920>.
54. Luca S. V. Value-added compounds from rosemary by-products. *Antioxidants*. 2023. Vol. 12. No. 2. Article 244. DOI: <https://doi.org/10.3390/antiox12020244>.

УДК 665.5.06

П. В. Гетьман, аспірант, О. М. Півень, канд. техн. наук, доцент

ЕФЕКТИВНІСТЬ ЗАСТОСУВАННЯ НАДКРИТИЧНОЇ СО₂-ЕКСТРАКЦІЇ ПРЯНОЩІВ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ У ХАРЧОВІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ

У представленій оглядовій статті проведено системний аналіз сучасного стану та перспектив застосування технології надкритичної СО₂-екстракції для отримання екстрактів із пряно-ароматичної сировини з метою використання їх у харчовій промисловості. Актуальність дослідження зумовлена стрімким зростанням споживчого попиту на харчові продукти з натуральним складом («clean label»), що вимагає від виробників повної відмови від традиційних олеорезинів, отриманих за допомогою синтетичних органічних розчинників. У роботі детально розглянуто фізико-хімічні основи флюїдної екстракції діоксидом вуглецю, яка поєднує високу селективність, енергоефективність та можливість збереження термолабільних біологічно активних сполук у їхньому нативному стані.

Проведено критичний порівняльний аналіз трьох основних видів екстрактів: олеорезинів, ефірних олій та надкритичних СО₂-екстрактів. Авторами виділено ключові переваги СО₂-технології, зокрема відсутність окисних процесів, мікробіологічну чистоту кінцевого продукту та шроту, можливість гнучкого регулювання властивостей екстрагента шляхом зміни параметрів тиску та температури. В ході аналізу встановлено, що більшість існуючих наукових праць фокусуються на максимізації загального виходу екстракту, тоді як питання цілеспрямованого отримання продуктів із заданим співвідношенням летких (ароматичних) та нелетких (смакових) фракцій залишається недостатньо вивченим.

В огляді деталізовано специфіку надкритичної переробки таких розповсюджених прянощів, як коріандр, чорний перець, мускатний горіх та розмарин. Зокрема, обґрунтовано необхідність контролю вмісту ліналоолу в коріандрі, піперину в чорному перці, мацелігану в мускатному горіху та фенольних дитерпенів (карнозової кислоти та карнозолу) у розмарині. Особливу увагу приділено проблемі відсутності єдиних галузевих стандартів для кількісного визначення ефірних олій у складі СО₂-екстрактів, що ускладнює їхню стандартизацію під час розробки рецептур комплексних смако-ароматичних сумішей для м'ясної та кондитерської галузей.

Наукова новизна роботи підкріплена посиланням на результати власних експериментальних досліджень авторів, у яких продемонстровано можливість отримання екстракту коріандру з виходом 9,0 % та вмістом ефірних олій на рівні 28 %, що за фізико-хімічними показниками ідентично олеорезину, але перевершує його за чистотою та безпечністю. Запропоновано концепцію двостадійної селективної екстракції, яка дозволяє з однієї заправки сировини отримувати окремо фракції ароматизаторів та натуральних антиоксидантів. Практичне значення огляду полягає у формуванні наукового підґрунтя для заміни синтетичних добавок натуральними аналогами, що сприятиме підвищенню конкурентоспроможності вітчизняної харчової продукції на міжнародному ринку.

Ключові слова: надкритична екстракція, вуглекислота, ефірні олії, натуральний продукт, прянощі, екстракт, коріандр, чорний перець, мускат, розмарин.

P. V. Hetman, O. M. Piven

EFFICIENCY OF SUPERCRITICAL CO₂ EXTRACTION OF SPICES FOR USE IN THE FOOD INDUSTRY

The presented review article provides a systematic analysis of the current state and prospects for applying supercritical CO₂ extraction technology to obtain extracts from spices raw materials for use in the food industry. The relevance of the study is driven by the rapid growth in consumer demand for food products with a natural composition ("clean label"), which requires manufacturers to completely abandon traditional oleoresins obtained using synthetic organic solvents. The paper considers in detail the physicochemical principles of fluid extraction with carbon dioxide, which combines high selectivity, energy efficiency, and the ability to preserve thermolabile biologically active compounds in their native state.

A critical comparative analysis of the three main types of extracts-oleoresins, essential oils, and supercritical CO₂ extracts-was conducted. The authors highlight the key advantages of CO₂ technology, including the absence of oxidative processes, the microbiological purity of the final product and the meal, and the possibility of flexible regulation of extractant properties by changing pressure and temperature parameters. The analysis established that most existing scientific works focus on maximizing the total extract yield, while the issue of purposeful production of products with a specified ratio of volatile (flavour) and non-volatile (taste) fractions remains insufficiently studied.

The review details the specifics of supercritical processing of common spices such as coriander, black pepper, nutmeg, and rosemary. In particular, it substantiates the need to control the content of linalool in coriander, piperine in black pepper, macelignan in nutmeg, and phenolic diterpenes (carnosic acid and carnosol) in rosemary. Special attention is paid to the problem of the lack of uniform industry standards for the quantitative determination of essential oils within CO₂ extracts, which complicates their standardization during the development of formulations for complex flavor and aroma mixtures in the meat and confectionery industries.

The scientific novelty of the work is supported by references to the results of the authors' own experimental studies, which demonstrated the possibility of obtaining coriander extract with a yield of 9.0 % and an essential oil content of 28 %. This extract is identical to oleoresin in terms of physicochemical characteristics but exceeds it in purity and safety. The concept of two-stage selective extraction is proposed, which allows for the separate recovery of flavoring fractions and natural antioxidants from a single raw material load. The practical significance of the review lies in forming a scientific basis for replacing synthetic additives with natural analogs, which will increase the competitiveness of domestic food products in the international market.

Keywords: supercritical extraction, carbon dioxide, essential oils, natural product, spices, extract, coriander, black pepper, nutmeg, rosemary.

Отримано редколегією 07.01.2026

Гетьман Павло Володимирович (Pavlo Hetman), аспірант Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут", <https://orcid.org/0009-0002-8597-9934>;

Півень Олена Миколаївна (Olena Piven), канд. техн. наук, доцент, зав. каф. Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут", <https://orcid.org/0000-0002-6987-1504>.

Наукове видання

Щоквартальний науково-практичний журнал

ІНТЕГРОВАНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ЕНЕРГОЗБЕРЕЖЕННЯ

1'2026

Технічний редактор *К. О. Горбунов*

Підп. до друку 08.03.2026 р. Формат 60 × 84 1/8. Папір офсетний.
Riso-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 10,2. Наклад 300 пр. 1-й з-д 1–20.
Зам. № . Ціна договірна.

Видавець і виготовлювач
Видавничий центр НТУ «ХПІ»,
вул. Кирпичова, 2, м. Харків-2, 61002

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 5478 від 21.08.2017 р.