

УДК 621.789

СІМОНЧУК Є. П., СОКОЛЬСЬКИЙ О. Л.

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

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ УТВОРЕННЯ ЛІНІЙ СПАЮ

Мета. Метою досліджень є аналіз критеріїв утворення ліній спаю та мінімізація їх утворення за допомогою підбору таких параметрів режиму лиття, як температура форми та температура розплаву.

Методика. Для прогнозування утворення ліній спаю при литті полімерів під тиском розроблено комп'ютерну розрахункову модель і визначено діапазон температур розплаву та форми при яких лінія спаю для представленої деталі буде відсутня. За один із критеріїв утворення ліній спаю пропонується взяти кут зустрічі фронтів потоків розплаву, за інший критерій – температуру таких фронтів. За приклад деталі, отриманої методом лиття під тиском, було обрано виріб у формі лопатки, які застосовуються для випробувань на міцність. Перероблюваним матеріалом вибрано композицію полівінілхлориду.

Результати. Для аналізу залежності ліній спаю від температури форми були проаналізовані числові дослідження таких параметрів, як кут зустрічі фронтів потоків та температура фронтів потоків при певних температурах форми. Підтверджено вплив температури розплаву на ступінь утворення дефекту типу ліній спаю. Правильно підібрана температура форми та розплаву для полімерної деталі, що формується методом лиття під тиском, сприяє усуненню дефекту. Кут спаю набуває мінімального значення при температурі розплаву 210 °С і температурі форми 55–65 °С. Підвищення температури на лінії спаю прямо пропорційне підвищенню температури розплаву. Лінія спаю при температурі розплаву 185 °С і нижче відсутня.

Наукова новизна. Створено математичну модель неізотермічної течії ламінарних потоків неньютонівської рідини, яка описує процес заповнення прес-форми під час лиття під тиском. Підтверджено вплив температури розплаву на параметри ліній спаю. Оптимальна температура розплаву для усунення ліній спаю є 180–185 °С, а температура форми 80 °С.

Практична значимість. Числове моделювання процесу утворення ліній спаю дозволяє підібрати температуру форми та розплаву, за рахунок чого буде мінімізований дефект готової деталі.

Ключові слова: лиття; лінія спаю; математична модель; числове моделювання.

Вступ. Лиття під тиском – найпрогресивніший і найпопулярніший метод переробки полімерів, оскільки дозволяє отримувати вироби достатньо складної конфігурації при відносно невеликих затратах праці та енергії.

Довговічність та якість виробів з полімерів, отриманих даним методом залежить від фізико-механічних властивостей в області, на яку здійснюється найбільший тиск в процесі експлуатації [1].

При литті певних деталей можуть бути застосовані декілька ливників, або ж прес-форма може мати певні особливості та перешкоди, які обтікаються розплавом полімерного матеріалу, в цих випадках у відлитих виробах можуть утворюватись лінії спаїв [2].

Найчастіше області спаїв характеризуються нижчими показниками механічних властивостей, ніж інші ділянки полімерних виробів [3].

Згідно [2] існує три види спаїв при заповненні прес-форм полімерним розплавом:

- Спаї, що утворені при паралельному усі потоків розплаву;
- Спаї, що утворені при зустрічному русі потоків розплаву;
- Спаї, що утворені при обтіканні полімерним матеріалом перешкоди.

Орієнтація ліній спаю відносно напрямку дії руйнівного навантаження впливає на властивості експлуатації відлитих виробів. В роботі [2] встановлено підтвердження того, що

відношення міцності вздовж лінії спаю до міцності поперек спаю у таких матеріалах, як полістирол, складає $1,34 \div 1,44$.

Області ліній спаю в готових виробах можна визначити за розташуванням та орієнтацією ливникових каналів відносно порожнини [3].

Сучасні прес-форми не можуть дати гарантію відсутності ліній спаю, проте їх відсутність ми можемо забезпечити за допомогою підбору таких параметрів режиму лиття, як температура форми температура розплаву, швидкість уприскування, час охолодження, тиск та час витримки під тиском.

Постановка завдання. Метою досліджень є аналіз критеріїв утворення ліній спаю та мінімізація їх утворення за допомогою підбору таких параметрів режиму лиття, як температура форми та температура розплаву. За один із таких критеріїв пропонується взяти кут зустрічі фронтів потоків розплаву, за інший критерій – температуру таких фронтів.

Аналіз досліджень процесу лиття та утворення ліній спаю. Математичну модель неізотермічної течії ламінарних потоків неньютонівської рідини можна записати системою рівнянь, яка включає рівняння нерозривності, записаного для нестисливого середовища, нестационарне рівняння збереження кількості руху та рівняння енергії:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho u &= 0 \\ \rho \left[\frac{\partial u}{\partial t} + (u \cdot \nabla) u \right] &= -\nabla p + \nabla \cdot \bar{\bar{\tau}} \\ \sigma &= -pI + \eta(\nabla u + \nabla u^T) \\ \rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u \cdot \nabla T \right) &= \nabla \cdot (k \nabla T) + \eta \dot{\gamma}^2 \end{aligned} \quad (1)$$

де ρ – густина, кг/м³;

∇ – оператор Гамільтона, м⁻¹;

u – вектор швидкості, м/с;

t – час, с;

p – зовнішній тиск, Па;

σ – тензор напружень, Па;

$\bar{\bar{\tau}} = 2\eta(\dot{\gamma})\mathbf{D}$ – тензор в'язких напружень другого рангу, Па;

$\mathbf{D} = \frac{1}{2}(\nabla \mathbf{v} + \mathbf{v} \nabla)$ – тензор швидкості деформації, с⁻¹;

$\eta(\dot{\gamma})$ – в'язкість рідини як функція другого інваріанта $\dot{\gamma}$ від \mathbf{D} , Па·с;

$\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{1}{2} \mathbf{D} : \mathbf{D}}$ – другий інваріант від \mathbf{D} , або швидкість зсуву у разі одновимірної

течії, с⁻¹;

T – температура, К;

k – коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К);

C_p – питома теплоємність.

Закон в'язкості для неньютонівської рідини має вигляд:

$$\eta(T, \dot{\gamma}) = \frac{\eta_0(T)}{1 + (\eta_0 \dot{\gamma} / \tau^*)^{1-n}} \quad (2)$$

де

$$\eta_0(T) = B \exp\left(\frac{T_b}{T}\right) \quad (3)$$

де η – динамічна в'язкість рідини, Па·с;

η_0 – в'язкість за нульового зсуву, Па·с;

τ^* – параметр області переходу між нульовою швидкістю зсуву та степеневою областю кривої в'язкості, Па;

T – поточна абсолютна температура рідини, К;

T_0 – абсолютна температура відліку, К.;

E – енергія активації в'язкої течії, Дж;

$\dot{\gamma}$ – другий інваріант \mathbf{D} , с^{-1} ;

n – показник ступеня, який визначає клас рідини.

Функція об'ємної частки f вводиться для відстеження еволюції фронту розплаву [4, 5]. Тут $f = 0$ визначається як повітряна фаза, $f = 1$ як фаза розплаву полімеру, і тоді фронт розплаву розташований всередині осередків з $0 < f < 1$. Просування f з часом регулюється наступним рівнянням переносу:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla \cdot (uf) = 0 \quad (4)$$

Швидкість потоку або тиск впорскування вказується на вході в форму.

Ковзання полімерного матеріалу на стінці форми не передбачається, тобто застосовується гранична умова прилипання. Для гіперболічного рівняння переносу функції об'ємної частки необхідна гранична умова впуску.

За початкові умови системи рівнянь (1) приймаються розподіл полів компонент вектору швидкості u_0 і тиску p_0 в момент часу $t = 0$:

$$\begin{cases} u(x, y, z) = u_0; \\ p(x, y, z) = p_0, \end{cases} \quad (5)$$

де $(x, y, z) \in \Omega$ – декартові координати, м;

Ω – розрахункова область.

Граничні умови для (1) включають:

– у вхідному перерізі каналів задаються нормальні компоненти швидкості або масові витрати матеріалу:

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{v} = v_{inlet}(t); \quad \nabla G = G_{inlet}(t), \quad (6)$$

де \mathbf{n} – вектор зовнішньої нормалі до поверхні вхідного перерізу каналу;

v_{inlet} , G_{inlet} – швидкість (м/с) та масова витрата (кг/с) у вхідному перерізі каналу, відповідно;

∇ – логічне «або»;

– на поверхнях контакту рідини зі стінками каналу задаються умови прилипання:

$$\mathbf{v}_w = 0, \quad (7)$$

де \mathbf{v}_w – вектор результуючої швидкості на поверхні каналу у пристінному шарі, м/с.

Числові дослідження процесу лиття виробу типу «лопатка». За приклад деталі, отриманої методом лиття під тиском, було обрано виріб у формі лопатки, які застосовуються для випробувань на міцність (рис. 1). Деталь має дві точки впуску. Головною проблемою отримання виробів під час заливки з двох сторін є те, що такий виріб може містити дефект у вигляді лінії спаю (рис. 2), які утворилися при зустрічному русі потоків розплаву.

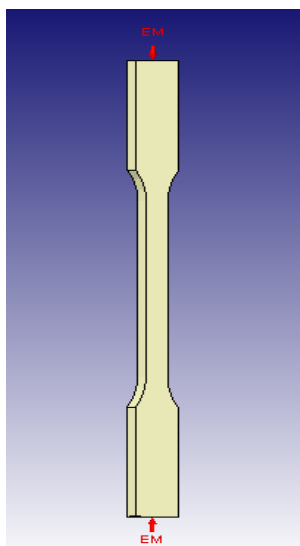
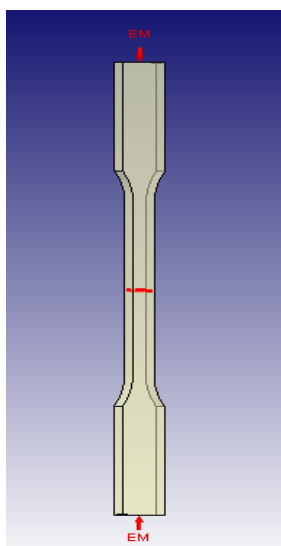
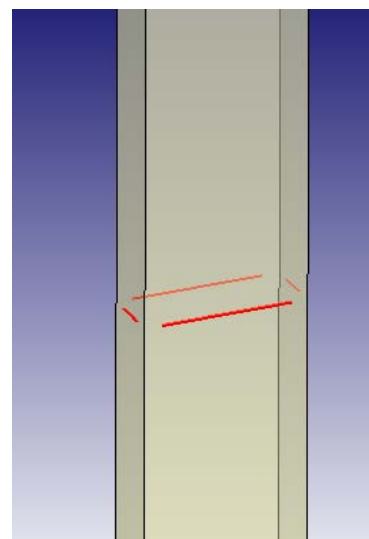


Рис. 1. Деталь типу «лопатка»



а)



б)

Рис. 2. Лінія спаю на деталі

Перероблюваним матеріалом вибрано композицію полівінілхлориду марки PVC CAE-PVC-001 CAE [4]. Для нього значення змінних із формули 1 прийнято такі: $n = 0,142$; $T = 473,3$ К; $B = 0,3464$ кг/(м·с); $T_b = 393$ К.

Початкові умови:

- витрата розплаву: V_0 ;
- Температура розплаву на вході: $T_0 = T_{розпл.}$

Граничні умови:

- Температура розплаву біля стінки дорівнює температурі форми: $T = T_w$;
- прилипання на стінці: $v_w = 0$.

Для аналізу залежності лінії спаю від температури форми були проаналізовані числові дослідження таких параметрів, як кут зустрічі фронтів потоків (weld line meeting angle) (рис. 3) та температура фронтів потоків (weld line temperature) (рис. 4) при певних температурах форми, а саме 40–80 °С.

Кут зустрічі двох потоків розплаву, може становити від 0° до 135°, між двома збіжними фронтами розплаву. Причому за такої схеми течії найвища міцність у даній області буде спостерігатись за кута 180°, який відповідатиме суцільному матеріалу. Виходячи з графіка, можемо бачити, що кут спаю знаходиться в цих межах, максимального значення набуває при температурі 40°С, а мінімального при 55–65 °С.

Також були проведені аналогічні залежності, проте від температури розплаву (рис. 5, 6) при наступних температурах матеріалу, а саме 190, 200, 210, 220, 230 та 240°С.

Виходячи з графіка на рис. 5, можемо бачити, що кут спаю набуває мінімального значення при температурі розплаву 210 °С.

Проаналізувавши розрахунки, можемо зробити висновок, що підвищення температури на лінії спаю прямо пропорційне підвищенню температури розплаву. Лінія спаю при температурі розплаву 185 °С і нижче відсутня.

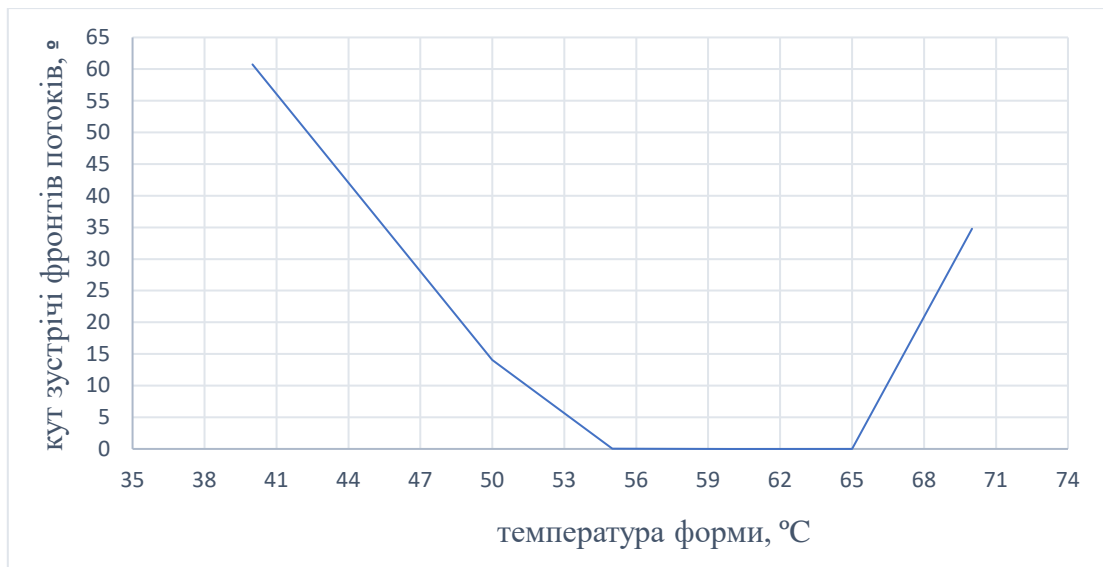


Рис. 3. Залежність кута спаю від температури форми

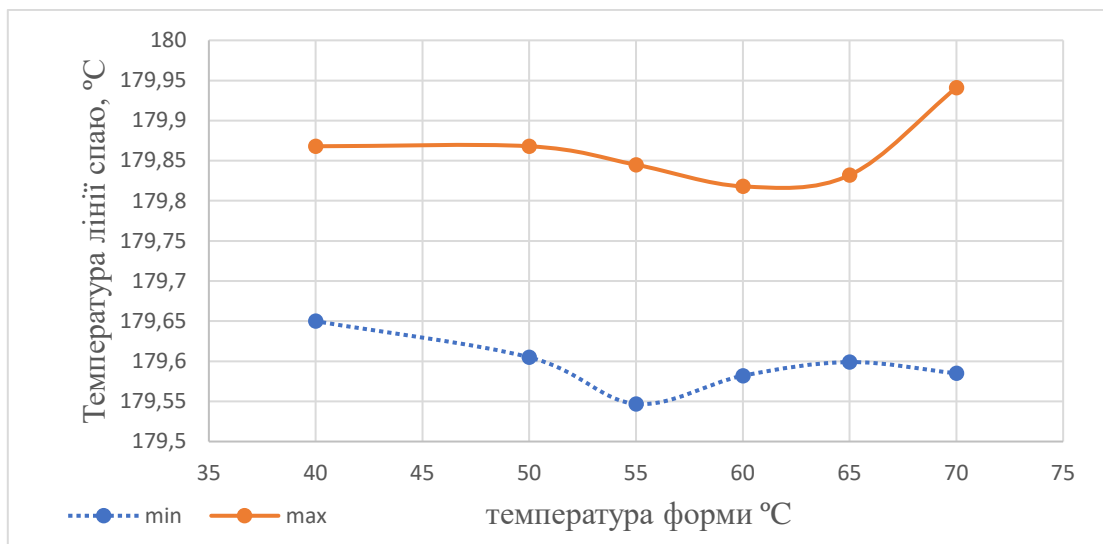


Рис. 4. Залежність температури лінії спаю від температури форми

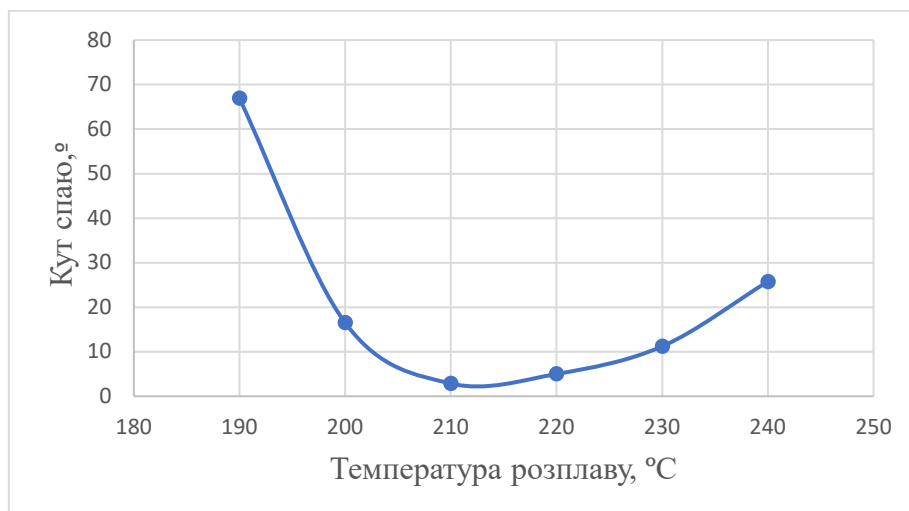


Рис. 5. Залежність кута спаю від температури розплаву

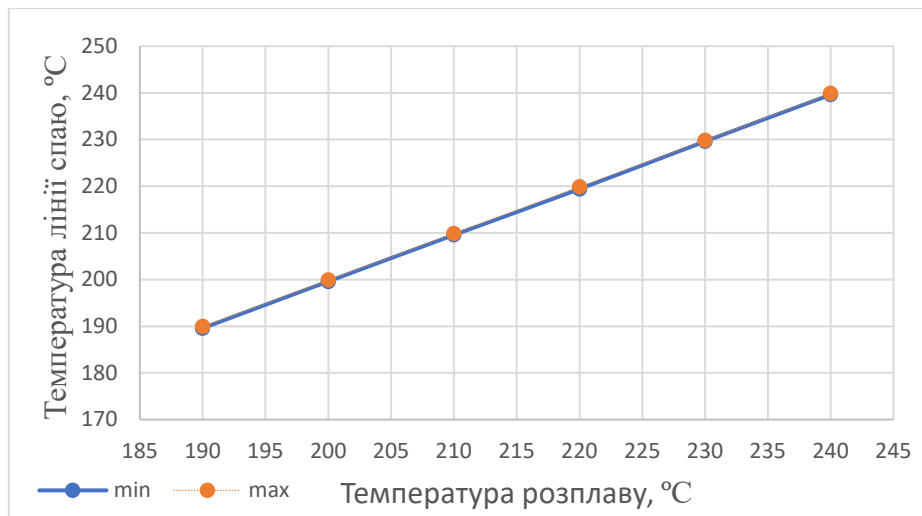


Рис.6. Залежність температури лінії спаю від температури розплаву

Висновок. Підтверджено вплив температури розплаву на лінію спаю. Таким чином, правильно підібрана температура форми та розплаву для даної деталі сприяє усуненню дефекту. Оптимальна температура розплаву для усунення лінії спаю є 180-185 °C (на графіку залежність вказана з 190 °C так як до даної температури лінія спаю відсутня), а температура форми 80 °C.

References

1. Adler, Yu. P. (1969). *Vvedeniye v planirovaniye eksperimenta* [Introduction to experiment planning]. Moscow: Metallurgy. 157 p. [in Russian].
2. Lapshin, V. V. (1974). *Osnovy pererabotki termoplastov lit'yem pod davleniyem* [Fundamentals of processing thermoplastics by molding under pressure]. Moscow: Chemistry. 270 p. [in Russian].
3. Kuznetsov, V. V., Ushakova, N. B., Polovinkina, T. P., Panichev, V. G. (1981). "Spai" pri lit'ye pod davleniyem izdeliy iz termoplastov. *Obzornaya informatsiya* ["Splits" for injection molding of products made of thermoplastics. Overview information]. Moscow: NIITEKHIM [in Russian].
4. Sokolsky, O. L., Gureva, A. O., Gureva, L. N. (2020). *Vplyv zony spaiu na mekhanichni vlastyvoli lytykh plastmasovykh vyrobiv* [The influence of the fusion zone on the mechanical properties of cast plastic products]. *Magyar Tudományos Journal* (Budapest, Hungary), № 40, P. 64–67 [in Ukrainian].
5. Selden, R. (1982). *Effect of Processing on Weld Line Strength in Five Thermoplastics*. Lubin George. Handbook of Composites. Swedish Institute for Iliber and Polymer Research. Springer US. 786 p. Doi: 10.1007/978-1-415-7139-1.
6. Zavgorodniy, V. K., Kalinchev, E. L., Maram, E. I. (1968). *Lityevyye mashyny dlya termoplastov i reaktoplastov* [Injection molding machines for thermoplastics and thermoplastics]. Moscow: Mashinostroenie. 374 p. [in Russian].

Література

1. Адлер Ю. П. *Введение в планирование эксперимента*. М.: Металлургия, 1969. 157 с.
2. Лапшин В. В. *Основы переработки термопластов литьем под давлением*. М.: Химия, 1974. 270 с.
3. Кузнецов В. В., Ушакова Н. Б., Половинкина Т. П., Паничев В. Г. "Спаи" при литье под давлением изделий из термопластов. *Обзорная информация*. Москва: НИИТЭХИМ, 1981.
4. Сокольський О. Л., Гур'єва А. О., Гур'єва Л. Н. Вплив зони спаю на механічні властивості литих пластмасових виробів. *Magyar Tudományos Journal* (Budapest, Hungary). 2020. № 40. P. 64–67.
5. Selden R. *Effect of Processing on Weld Line Strength in Five Thermoplastics*. Lubin George. Handbook of Composites. Swedish Institute for Iliber and Polymer Research. Springer US, 1982. 786 p. Doi: 10.1007/978-1-415-7139-1.
6. Завгородний В. К., Калинчев Э. Л., Марам Е. И. *Литьевые машины для термопластов и реактопластов*. М.: Машиностроение, 1968. 374 с.

7. Sokolsky, O. L., Simonchuk, E. P., Chemerys, A. O., Gureva, L. N. (2021). Modeliuvannia zony spaiu v lytykh polimernykh pakuvalnykh vyrobakh [Modeling of the fusion zone in molded polymer packaging products]. *Upakovka = Packaging*, No. 4 (143), P. 44–45 [in Ukrainian].
8. Malguarnera, S. C., Manisali, A. I., Riggs, D. C. (1981). Weld Line Structures and Properties in Injection Molded Polypropylene. *Polymer Engineering & Science*, Vol. 21, Issue 17, P. 1149–1155. Doi: 10.1002/pen.760211706.
9. Autodesk Moldflow tutorial files. URL: <https://knowledge.autodesk.com/support/moldflow-insight/learn-explore/>
10. Moldex3D Help 2020. URL: <https://www.moldex3d.com/en/moldex3d-help/>
7. Сокольський О. Л., Сімончук Є. П., Чемерис А. О., Гур'єва Л. Н. Моделювання зони спаю в литих полімерних пакувальних виробках. *Упаковка*. 2021. № 4 (143). С. 44–45.
8. Malguarnera S. C., Manisali A. I., Riggs D. C. Weld Line Structures and Properties in Injection Molded Polypropylene. *Polymer Engineering & Science*. 1981. Vol. 21, Issue 17. P. 1149–1155. Doi: 10.1002/pen.760211706.
9. Autodesk Moldflow tutorial files. URL: <https://knowledge.autodesk.com/support/moldflow-insight/learn-explore/>
10. Moldex3D Help 2020. URL: <https://www.moldex3d.com/en/moldex3d-help/>

SIMONCHUK YELYZAVETA

Graduent student, Department of Chemical, Polymer and Silicate Engineering of the National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Ukraine
E-mail: elizabet96@ukr.net

SOKOLSKYI OLEKSANDR

Dr., Associate Professor, Department of Chemical, Polymer and Silicate Engineering of the National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-7929-3576>
Scopus Author ID: 47861385600
Researcher ID: J-9284-2017
E-mail: sokolkiev@ukr.net

СИМОНЧУК Е. П., СОКОЛЬСКИЙ А. Л.

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», Украина

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ЛИНИЙ СПАЯ

Цель. Целью исследований является анализ критериев образования линий спаия и минимизация их образования посредством подбора таких параметров режима литья, как температура формы и температура расплава.

Методика. Для прогнозирования образования линий спаия при литье полимеров под давлением разработана компьютерная расчетная модель и определен диапазон температур расплава и формы при которых линия спаия для представленной детали будет отсутствовать. За один из критериев образования линий спаия предлагается взять угол встречи фронтов потоков расплава, другой критерий – температуру таких фронтов. В качестве примера детали, полученной методом литья под давлением, было выбрано изделие в форме лопатки, применяемые для испытаний на прочность. Перерабатываемым материалом выбрана композиция поливинилхлорида.

Результаты. Для анализа зависимости линии спаия от температуры формы были проанализированы числовые исследования таких параметров, как угол встречи фронтов потоков и температура фронтов потоков при определенных температурах формы. Подтверждено влияние температуры расплава на степень образования дефекта типа спаия. Правильно подобранная температура формы и расплава для полимерной детали, формируемая методом литья под давлением, способствует устранению дефекта. Угол спаия приобретает минимальное значение при температуре расплава 210 °С и температуре формы 55–65 °С. Повышение температуры на линии спаия прямо пропорционально повышению температуры расплава. Линия спаия при температуре расплава 185 °С и ниже отсутствует.

Научная новизна. Создана математическая модель неизотермического течения ламинарных потоков неньютоновской жидкости, описывающая процесс заполнения пресс-формы во время литья под давлением. Подтверждено влияние температуры расплава на параметры спая. Оптимальная температура расплава для устранения линии спая 180-185 °С, а температура формы 80 °С.

Практическая значимость. Числовое моделирование процесса образования линий спая позволяет подобрать температуру формы и расплава, за счет чего будет минимизирован дефект готовой детали.

Ключевые слова: литье; линия спая; математическая модель; числовое моделирование.

SIMONCHUK Ye. P., SOKOLSKYI O. L.

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

INVESTIGATION OF THE PROCESS OF FORMATION OF JOINT LINES

Purpose The purpose of the research is to analyze the criteria for the formation of joint lines and minimize their formation by selecting such parameters of the casting mode as the temperature of the mold and the temperature of the melt.

Method. To predict the formation of joint lines during injection molding of polymers, a computer calculation model was developed and the range of melt temperatures and shapes at which the joint line for the presented part will be absent was determined. It is proposed to take the meeting angle of the fronts of melt flows as one of the criteria for the formation of fusion lines, and the temperature of such fronts as another criterion. As an example of a part obtained by the method of injection molding, a product in the form of a blade, which is used for strength tests, was chosen. Polyvinyl chloride composition was chosen as the recyclable material.

The results. To analyze the dependence of the joint line on the temperature of the mold, numerical studies of such parameters as the angle of the meeting of the flow fronts and the temperature of the flow fronts at certain mold temperatures were analyzed. The influence of the melt temperature on the degree of defect formation of the joint line type has been confirmed. Correctly selected mold and melt temperature for a polymer part formed by the injection molding method helps to eliminate the defect. The joint angle takes on a minimum value at a melt temperature of 210 °С and a mold temperature of 55–65 °С. The rise in temperature at the junction line is directly proportional to the rise in melt temperature. There is no melting line at a melt temperature of 185 °С and below.

Scientific novelty. A mathematical model of the non-isothermal flow of laminar flows of a non-Newtonian fluid was created, which describes the process of filling the mold during injection molding. The influence of the melt temperature on the parameters of the joint line has been confirmed. The optimal temperature of the melt to eliminate the fusion line is 180–185 °С, and the temperature of the mold is 80 °С.

Practical significance. Numerical modeling of the process of formation of joint lines allows you to choose the temperature of the mold and melt, due to which the defect of the finished part will be minimized.

Key words: casting; joint line; mathematical model; numerical simulation.

УДК 661.124

¹HALSTIAN A., ²VASHKURAK J., ¹KOSENKO O.

¹Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

²Lviv Polytechnic National University, Ukraine

STUDY OF THE OZONE REACTION OF BENZYL ACETATE AND ITS DERIVATIVES IN THE LIQUID PHASE

Purpose. Investigation of the kinetic regularities of the oxidation reaction of benzyl acetate and its derivatives by ozone in the liquid phase to determine the effect of alcohol on the ozonation of methylbenzenes by the methyl group.

Methodology. A 20 ml glass vessel equipped with a magnetic stirrer was loaded sequentially with a calculated amount of toluene or benzyl acetate of sulfuric acid and 10 ml of acetic anhydride. After dissolution, the reaction components were loaded into a thermostatic glass column. The column was connected to a reflux condenser, the resulting solution was cooled to the required temperature and ozone-containing gas was passed through it. Oxidation was carried out to a given degree of substrate conversion. The process was controlled by gas-liquid chromatography. The ozone concentration in the gas phase was determined spectrophotometrically on an SF-46 spectrophotometer. The concentration of toluene and its derivatives in the solution was determined by gas-liquid chromatography on the chromatograph with a flame-ionization detector on the column with a length of 1 m and a diameter of 3.5 mm, filled with a carrier – INERTON-Super (0.16–0.2 mm), with a fixed phase “FFAP” applied to it in the amount of 5% of the mass of the carrier under the following conditions: evaporator temperature is between 503–533 K; carrier gas velocity (nitrogen) – 2.0 L·h⁻¹; hydrogen velocity – 1.8 L·h⁻¹; air velocity – 18 L·h⁻¹. Thermostating was carried out in the temperature range of 363–448 K, the temperature rise was carried out by the program - 8°C/min.

Findings. The kinetic parameters of the ozonation reaction of benzylacetate and its derivatives in the liquid phase were studied. The rate constants of ozone reaction with benzyl acetate at different temperatures and the influence of the structure of substituents on its reactivity were determined. It is shown that the presence of electron-acceptor substituents increases the selectivity of oxidation along the side chain to 54%, and electron-donor – to a decrease of up to 8%. The kinetics of the reaction of ozone with benzyl acetate at a temperature of 293 K is described by a second-order equation that assumes a non-chain oxidation mechanism. At elevated temperatures, the chain consumption of ozone becomes noticeable due to its reaction with the products of destruction of the aromatic ring.

Originality. For the first time, the kinetics of the oxidation reaction of benzyl acetate and its substituted ozone in the liquid phase, which significantly affects the equilibrium concentration of alcohols in the oxidation of the corresponding methylbenzene. It was found that depending on the structure of acylated benzyl alcohol, the oxidation selectivity along the side chain is from 8 to 54%. The reaction rate constants are determined and the mechanism of ozonation of benzyl acetate is proposed, which will allow optimizing the parameters for the development of technological bases for the production of benzyl alcohol and its derivatives by ozonation of methylbenzenes in the liquid phase.

Practical value. The results are the basis for the development of low-temperature method for the synthesis of benzyl alcohols used in the production of active pharmaceutical ingredients.

Keywords: kinetics, oxidation, ozone, benzyl acetate, benzyl alcohol.

Introduction. Oxidation products of toluene, in particular benzyl alcohol, are widely used in the chemical-pharmaceutical industry [1], but the existing oxidation processes are not perfect. The use of mineral oxidants is accompanied by the formation of toxic waste [2], and the use of oxygen is characterized by elevated temperatures and excess pressure [3]. Therefore, attention is drawn to the oxidation of ozone, which is environmentally friendly and occurs at low temperatures and atmospheric pressure [4–6]. In [7] it was shown that the oxidation of toluene by ozone in acetic anhydride solution in the presence of sulfuric acid at 278 K mainly produces ozone-resistant peroxide compounds (91.3%) and in much smaller quantities oxidation products by methyl group – benzyl acetate (3.8%) and benzylidene diacetate (2.2%). When manganese (II) acetate catalyst is added to the system, the yield of benzyl alcohol in the form of benzyl acetate increases to 65%.

In order to optimize the parameters and develop the basics of technology for ozonation of toluene to benzyl alcohol in the liquid phase, this paper studies the oxidation kinetics of benzyl acetate and its substitutes by ozone in acetic anhydride, a reaction that significantly affects the equilibrium concentration of alcohols in the process.

Setting goal. To continue these studies and to determine the place and importance of benzyl acetate in the process of toluene branched chain ozonation in acetic anhydride, the kinetic features of its oxidation by ozone under the conditions given in [7] have been studied in this research.

Results and their discussion. Figure 1 shows the kinetics of the oxidation of benzyl acetate with the ozone-air mixture in acetic anhydride at 278 K in the presence of catalytic additives of sulphate acid. It is seen that benzyl acetate is oxidized rather slowly, in 4 hours the degree of transformation reaches 75%, during this period 66.7% of peroxides – products of benzyl ring dissolution (curve 2), 13.3% of benzaldehyde (curve 3) and 18.3% of benzylidene diacetate (curve 4) are formed. On further oxidation, the oxygen derivatives of toluene are converted to benzoic acid. It should be noted that the selectivity of oxidation of acylated alcohol by the branched chain (31.6%) is 5 times higher than the selectivity of oxidation of toluene by the methyl group [8].

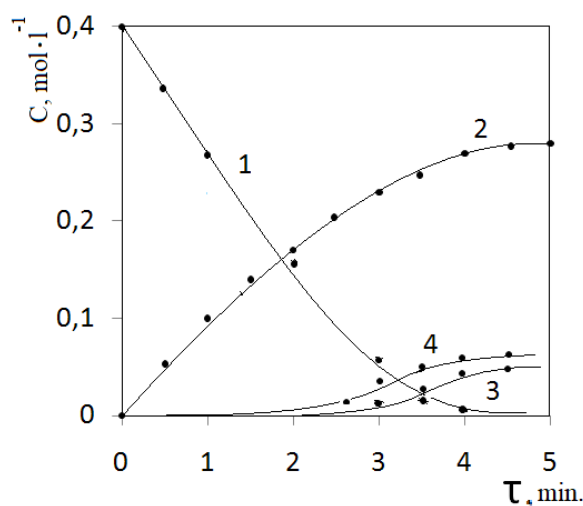


Fig. 1. Kinetics of the oxidation of benzyl acetate with ozone-air mixture in acetic anhydride at 278 K $[\text{ArCH}_2\text{OAc}]_0 = 0.4 \text{ mol/L}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0.8 \text{ mol/L}$; $[\text{O}_3]_0 = 4.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$; ω (gas flow rate) = 0.18 s^{-1} ; 1 – benzyl acetate, 2 – peroxides, 3 – benzaldehyde, 4 – benzylidene diacetate

From the above mentioned, it follows that the benzyl acetate formed as an intermediate product during toluene oxidation is gradually transformed by the branched chain into benzaldehyde and benzylidene diacetate and further into benzoic acid.

When electron-acceptor substitutes are introduced into the aromatic ring of benzyl acetate, the stability of the automatic system in reaction with ozone increases. During oxidation of mono- and dinitrobenzyl acetates, the selectivity increases in the sequence of 4-nitro < 2,4-dinitro < 3,4-dinitro (table 1). The decrease in oxidation selectivity in the case of 2- and 2,6-isomers is obviously due to the steric effect of substituents, which is more observed in 2,6-dinitrobenzyl acetate. The electron-donating substituents affect the selectivity of benzyl acetate oxidation by the branched chain negatively (table 1). The introduction of a CH_3 group reduces the selectivity to 22.2% and the second group to 8.2% (Table 1).

The effect of electron-donating substituents with undivided electron pairs (HO- , $\text{H}_2\text{N-}$) on the oxidation of benzyl acetates in acetic anhydride is almost impossible to study since under these conditions they are instantly acylated with the formation of the corresponding acetoxy and acetamido groups and affect the aromatic ring of the substrate as acylated groups (table 1). The value σ for the

acetoxy group, which takes into account its increased ability to polar conjugation with electron-donor reaction centers, does not exceed 0.3 [9], and therefore it affects the selectivity of oxidation to a lesser extent than the nitro group (table 1). The acetamido group has almost no effect on the selectivity of oxidation of acylated alcohols, since its $\sigma \approx 0$ [9].

Table 1

Dependence of selectivity of benzyl acetates oxidation by ozone in acetic anhydride on the substrate structure; $[\text{ArCH}_2\text{OAc}]_0 = 0,4$; $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,8$; $[\text{O}_3]_0 = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Compound	T, K	Selectivity, %	
		branched chain oxidation	aromatic ring oxidation
Benzyl acetate	278	31,6	64,6
4-Methylbenzyl acetate	278	22,2	75,1
2,4-Dimethylbenzyl acetate	278	8,2	90,8
4-Acetoxybenzyl acetate	278	38,2	60,3
4-Acetamidobenzyl acetate	293	35,4	62,4
2-Nitrobenzyl acetate	303	16,8	79,9
4-Nitrobenzyl acetate	293	40,2	57,2
2,6-Nitrobenzyl acetate	303	10,5	87,3
2,4-Nitrobenzyl acetate	293	45,4	51,3
3,4-Nitrobenzyl acetate	293	54,2	42,6

The kinetic regularities of the reaction of ozone with benzyl acetate at temperatures up to 293 K are described by the second-order equation $r_{\text{O}_3} = k \cdot [\text{O}_3] \cdot [\text{ArCH}_2\text{OAc}]_0$, which takes into account the first order of reagents (fig 2). The effective rate constant of ozone consumption at 278 K in reactions with benzyl acetate is 0.5 L/mol·s, and the stoichiometric coefficient for ozone in a wide concentration range of ingredients does not exceed 1.12 (table 2).

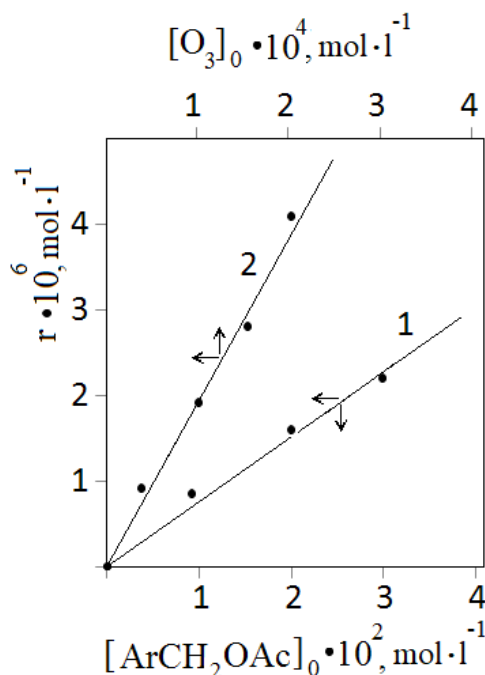


Fig. 2. Dependence of initial benzyl acetate oxidation rate on the concentration of reactants at 278 K: 1 – dependence of r_0 on concentration of benzyl acetate at $[\text{O}_3]_0 = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$; 2 – dependence of r_0 on concentration of ozone at $[\text{ArCH}_2\text{OAc}]_0 = 0,04 \text{ mol/L}$.

Table 2

Dependence of the stoichiometric coefficient for ozone on the ratio $([O_3]_0 / [ArCH_2OAc]_0)^{0,5}$

T, K	$([O_3]_0 / [ArCH_2OAc]_0)^{0,5} \cdot 10^2$	$n = \Delta[O_3] / \Delta[ArCH_2OAc]_0$
278	0,42	1,10
	1,29	1,12
	1,46	1,12
	1,68	1,11
308	0,42	1,21
	1,29	1,57
	1,46	1,71
	1,68	1,88

At temperatures above 293 K, the effective ozone flow rate constant becomes dependent on $([O_3]_0 / [ArCH_2OAc]_0)^{0,5}$ (fig. 3). Taking into account these dependencies, the equation for the rate of ozone consumption in the reaction with benzyl acetate in the studied temperature range has the form:

$$r_{O_3} = k' \cdot [ArCH_2OAc]_0 \cdot [O_3]_0 + k'' \cdot [ArCH_2OAc]_0^{0,5} \cdot [O_3]_0^{1,5}, \quad (1)$$

in which k' and k'' are empirical parameters that depend on temperature (table 3);

$$k' = 1,9 \cdot 10^{-4} \exp(-24400/RT) \text{ L/mol}\cdot\text{s}; \quad (2)$$

$$k'' = 1,9 \cdot 10^{-8} \exp(-42500/RT) \text{ L/mol}\cdot\text{s}. \quad (3)$$

Table 3

Kinetic parameters for ozone consumption in the reaction with benzyl acetate;
 $([O_3]_0 / [ArCH_2OAc]_0)^{0,5} = 1 \cdot 10^{-2} \div 2 \cdot 10^{-2}$

T, K	$k', \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$	$k'', \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$
278	0,50	0,00
288	0,75	0,00
293	0,85	4,16
303	1,10	11,10

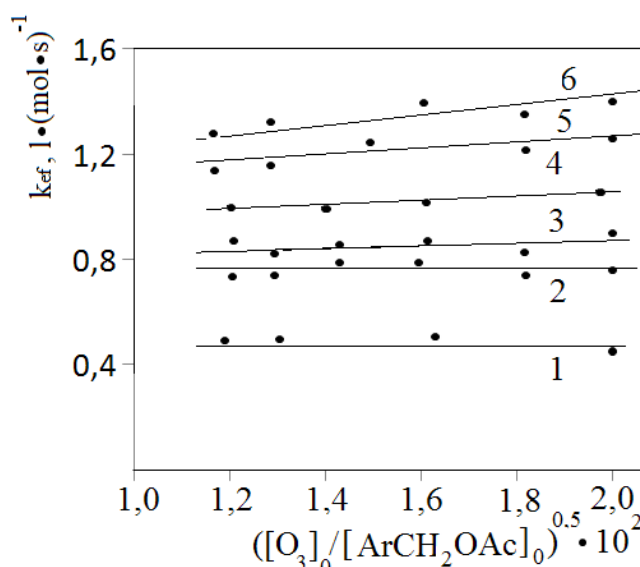
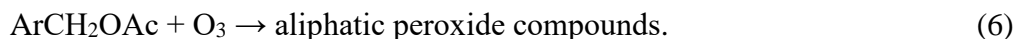
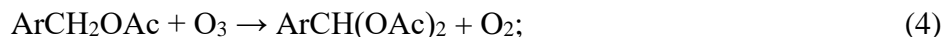
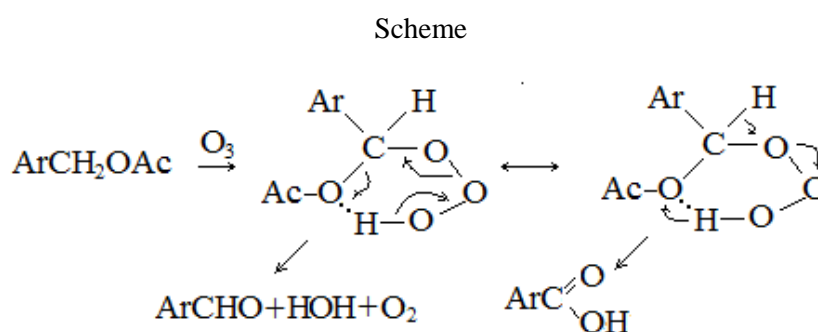


Fig. 3. Dependence of the rate constant k_{ef} of the reaction of benzyl acetate with ozone on the concentration of the reagents at T = 278 (1); 288 (2); 293 (3); 298 (4); 303 (5); 308 K (6)

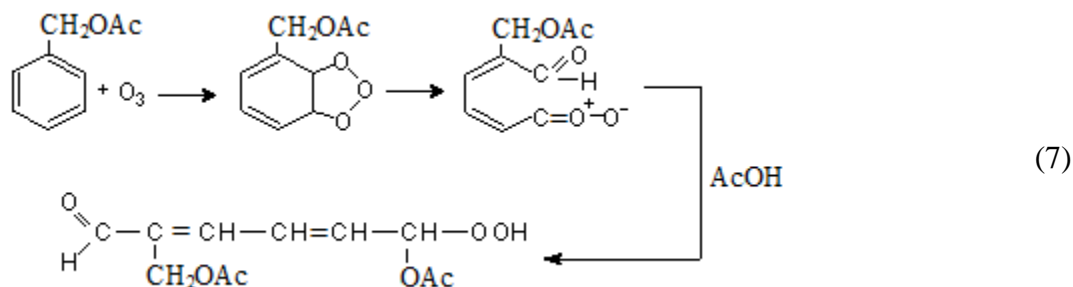
The first component of equation (1) describes the non-chained consumption of ozone by the branched chain and the benzene ring (4–6):



The given scheme of reactions (4–6) is written based on the composition of the products of the reaction of ozone with alcohol (fig 1). According to the literature sources [10], the branched chain oxidation involves the formation of a six-membered non-stressed cycle, stabilized by a hydrogen bond with the participation of an undivided electron pair of hydroxyl oxide [10, 11] (scheme), which is further transformed into benzaldehyde with its subsequent acylation.



The reaction of ozone with a benzene ring of benzyl acetate proceeds, obviously, according to the Krieg mechanism described in the literature [12, 13] and, taking into account the stoichiometric coefficient for ozone, obtained in our experiments, close to 1, can be recorded as follows:



The second component of equation (1) shows that at temperatures above 293 K a chain process of ozone consumption appears, under conditions of maintaining the non-chain consumption of benzyl alcohol. Apparently, as in the case of toluene [8], it is caused by the reaction of ozone with products of thermal decomposition of peroxides (7) according to the reaction scheme (8–10):



Conclusions. The kinetic parameters of the ozonation reaction of benzyl acetate and its derivatives in the liquid phase have been studied. The rate constants of ozone reaction with benzyl acetate and the influence of the structure of substituents on its reactivity were determined. It is shown that the presence of electron-acceptor substituents helps to increase the selectivity of oxidation along the side chain.

The results of kinetic studies will allow to optimize the parameters for the development of technological bases for the production of benzyl alcohol and its derivatives by ozonation of methylbenzenes in the liquid phase.

Based on the data obtained, it follows that the increase in the degree of accumulation of benzyl acetate is likely only in the presence of activating additives, such as catalysts based on salts of transition metals, which requires further study.

References

Література

1. Bezuhyi, P. A., Bolotov, V. V., Hrytsenko, I. S. (2005). *Ot substantsii k lekarstvu [From substance to drug]*. Kharkiv: Zoloti storinky. 1244 p. [in Russian].
2. Isak, O. D., Potapenko, E. V. (2013). *Laboratornyi praktykum z orhanichnoi khimii [Laboratory workshop on organic chemistry]*. Luhansk: Noulidzh. 754 p. [in Ukrainian].
3. Clerici, M. G., Kholdeeva, O. A. (2013). *Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis: Organic Synthesis and Industrial Applications*. John Wiley & Sons, Inc. 546 p.
4. Pan, H., Li, S., Shu, M., Cui, Q., Zhao, Z. (2018). *p-Xylene catalytic oxidation to terephthalic acid by ozone*. *Science Asia*, 2018, Vol. 44, P. 212–217.
5. Hwang, K. Ch., Sagadevan, A., Sustainable, P. Ch., Hwang, K. K. (2019). *The sustainable room temperature conversion of p-xylene to terephthalic acid using ozone and UV irradiation*. *Green Chemistry*, Vol. 22, P. 2–8.
6. Cheng Youwei, Wang Li Xi (2005). *Effects of Guanidine on the Liquid-Phase Catalytic Oxidation of p-Xylene to terephthalic Acid*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 44, № 20, P. 7756–7760.
7. Galstyan, S. G., Tyupalo, N. F., Galstyan, A. G. (2011). *Kinetics and Mechanism of the Catalytic Reaction of Ozone with Toluene in the Liquid Phase*. *Petroleum Chemistry*, Vol. 51, № 3, P. 223–226.
8. Halstian, S. H., Tiupalo, N. F., Halstian, A. H. (2010). *Kinetyka okysnennia toluolu ozonopovitrianoi sumishshiu v otstovomu anhidrydi [Kinetics of toluene oxidation by an ozone-air mixture in acetic anhydride]*. *Ukrainskyi khimichnyi zhurnal = Ukrainian Chemical Journal*, Vol. 76, № 4, P. 26–30 [in Ukrainian].
9. Efros, L. S., Kvytko, Y. Ia. (1971). *Khymia y tekhnolohiya aromatycheskykh soedynenyi v zadachakh y uprazhneniyakh [Chemistry and technology of aromatic compounds in tasks and exercises]*. L.: Khymia. 496 p. [in Russian].
10. Shereshovets, V. V., Shafykov, N. Ia., Komysarov, V. D. (1980). *Kineticheskiy izotopnyy effekt pri ozonirovani etanola [Kinetic isotope effect in ethanol ozonation]*. *Kinetika i kataliz = Kinetics and catalysis*, Vol. 21, № 6, P. 1596–1598 [in Russian].
1. Безугый П. А., Болотов В. В., Гриценко И. С. *От субстанции к лекарству*. Харьков: Золотые страницы, 2005. 1244 с.
2. Исак О. Д., Потапенко Е. В. *Лабораторный практикум з органічної хімії*. Луганськ: Ноулідж, 2013. 754 с.
3. Clerici M. G., Kholdeeva O. A. *Liquid Phase Oxidation via Heterogeneous Catalysis: Organic Synthesis and Industrial Applications*. John Wiley & Sons, Inc., 2013. 546 p.
4. Pan H., Li S., Shu M., Cui Q., Zhao Z. *p-Xylene catalytic oxidation to terephthalic acid by ozone*. *Science Asia*. 2018. Vol. 44. P. 212–217.
5. Hwang K. Ch., Sagadevan A., Sustainable P. Ch., Hwang K. K. *The sustainable room temperature conversion of p-xylene to terephthalic acid using ozone and UV irradiation*. *Green Chemistry*. 2019. Vol. 22. P. 2–8.
6. Cheng Youwei, Wang Li Xi. *Effects of Guanidine on the Liquid-Phase Catalytic Oxidation of p-Xylene to terephthalic Acid*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2005. Vol. 44, № 20. P. 7756–7760.
7. Galstyan S. G., Tyupalo N. F., Galstyan A. G. *Kinetics and Mechanism of the Catalytic Reaction of Ozone with Toluene in the Liquid Phase*. *Petroleum Chemistry*. 2011. Vol. 51, № 3. P. 223–226.
8. Галстян С. Г., Тюпало Н. Ф., Галстян А. Г. *Кінетика окиснення толуолу озоноповітряною сумішшю в оцтовому ангідриді*. *Український хімічний журнал*. 2010. Т. 76, № 4. С. 26–30.
9. Эфрос Л. С., Квитко И. Я. *Химия и технология ароматических соединений в задачах и упражнениях*. Л.: Химия, 1971. 496 с.
10. Шерешовец В. В., Шафигов Н. Я., Комиссаров В. Д. *Кинетический изотопный эффект при озонировании этанола*. *Кинетика и катализ*. 1980. Т. 21, № 6. С. 1596–1598.

11. Murray, R. W., Kaplan, M. L. (1976). Singlet Oxygen Surces in Ozone Chemistry Chemical Oxygenation Using the Adducts between Phosphite Esters and Ozone. *J. Chem. Soc.*, Vol. 91, № 10, P. 5358–5367.
12. Galstyan A., Galstyan G., Timoshyna L. Research of the process of liquid phase selective oxidation of 4-aminotoluene with ozone. *Chemistry and Chemical Technology*. 2018. V.12, №3. P. 341–345.
13. Kulieshova, T. S., Halstian, A. H. (2019). Ridynnofazne ozonuvannia etylbenzenu [Liquid-phase ozonation of ethylbenzene]. *Pytannia khimii ta khimichnoi tekhnologii = Questions of chemistry and chemical technology*, № 3, P. 17–21 [in Ukrainian].
11. Murray R. W., Kaplan M. L. Singlet Oxygen Surces in Ozone Chemistry Chemical Oxygenation Using the Adducts between Phosphite Esters and Ozone. *J. Chem. Soc.* 1976. Vol. 91, № 10. P. 5358–5367.
12. Galstyan A., Galstyan G., Timoshyna L. Research of the process of liquid phase selective oxidation of 4-aminotoluene with ozone. *Chemistry and Chemical Technology*. 2018. Vol. 12, № 3. P. 341–345.
13. Кулешова Т. С., Галстян А. Г. Рідиннофазне озонування етилбензену. *Питання хімії та хімічної технології*. 2019. № 3. С. 17–21.

HALSTIAN ANDRII

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Department of Industrial Pharmacy of the Kyiv National
University of Technologies and Design, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0001-8475-8166>
Scopus Author ID: 7003679858
E-mail: aggaalst@gmail.com

VASHKURAK JURII

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor,
Department of Automation and Computer
Integrated Technologies, Lviv Polytechnic
National University, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-2554-8131>
Scopus Author ID: 57214991811
e-mail: yu.pawluk@gmail.com

KOSENKO OLGA

Student, Department of Industrial Pharmacy
of the Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine

¹ГАЛСТЯН А. Г., ²ВАШКУРАК Ю. З., ¹КОСЕНКО О. О.

¹Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

²Національний університет «Львівська політехніка», Україна

**ДОСЛІДЖЕННЯ РЕАКЦІЇ ОЗОНУ З БЕНЗИЛАЦЕТАТОМ
ТА ЙОГО ПОХІДНИМИ У РІДКІЙ ФАЗІ**

Мета. Дослідження кінетичних закономірностей реакції окиснення бензилацетату та його похідних озonom у рідкій фазі для з'ясування впливу спирту на процес озонування метилбензенів за метильною групою.

Методика. У скляну ємність об'ємом 20 мл, обладнану магнітним перемішувачем, завантажували послідовно розраховану кількість толуену або бензилацетату сульфатної кислоти і 10 мл оцтового ангідриду. Після розчинення реакційні компоненти завантажували в термостатовану скляну колонку. Колонку підключали до зворотного холодильника, отриманий розчин охолоджували до необхідної температури і пропускали крізь нього озоновмісний газ. Окиснення вели до заданого ступеню конверсії субстрату. Контроль процесу здійснювали методом газо-рідинної хроматографії. Концентрацію озону в газовій фазі визначали спектрофотометричним методом на спектрофотометрі СФ-46. Концентрацію толуену та його похідних у розчині визначали методом газорідинної хроматографії на хроматографі з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці довжиною 1 м і діаметром 3,5 мм, заповненою носієм – „ІНЕРТОН-Супер” (0,16–0,2 мм), з нанесеною на нього нерухомою фазою “FFAP” у кількості 5% від маси носія за наступних умов: температура випаровувача – 503–533 К; швидкість газу-носія (азот) – 2,0 л·год⁻¹; швидкість водню – 1,8 л·год⁻¹;

швидкість повітря – $18 \text{ л}\cdot\text{год}^{-1}$. Термостатування проводили в температурних межах 363–448 К, підйом температури здійснювався програмою – $8^\circ\text{C}/\text{хв}$.

Результати. Вивчено кінетичні параметри реакції озонування бензилацетату та його похідних у рідкій фазі. Визначено константи швидкості реакції озону з бензилацетатом за різних температур і вплив будови замісників на його реакційну здатність. Показано, що наявність електроноакцепторних замісників підвищує селективність окиснення з боковим ланцюгом до 54%, а електронодонорних – знижує до 8%. Кінетика реакції озону з бензилацетатом при температурі 293 К описується рівнянням другого порядку, що передбачає неланцюговий механізм окиснення. При підвищених температурах стає помітним ланцюгове витрачання озону за рахунок реакції з продуктами руйнування ароматичного кільця.

Наукова новизна. Вперше вивчено кінетику реакції окиснення бензилацетату та його заміщених озonom в рідкій фазі, яка суттєво впливає на рівноважну концентрацію спиртів при окисненні відповідного метилбензолу. Встановлено, що залежно від будови ацильованого бензилового спирту селективність окиснення за боковим ланцюгом становить від 8 до 54%. Визначено константи швидкості реакції та запропоновано механізм озонування бензилацетату, що дозволить оптимізувати параметри при розробці технологічних основ одержання бензилового спирту та його похідних озонуванням метилбензолів у рідкій фазі.

Практична значимість. Результати роботи є основою для розробки низькотемпературного методу синтезу бензилових спиртів, які застосовується у виробництві активних фармацевтичних інгредієнтів.

Ключові слова: кінетика; окиснення; озон; бензилацетат; бензиловий спирт.

¹ГАЛСТЯН А. Г., ²ВАШКУРАК Ю. З., ¹КОСЕНКО О. А.

¹Київський національний університет технологій і дизайну, Україна

²Національний університет «Львівська політехніка», Україна

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОЗОНА С БЕНЗИЛАЦЕТАТОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Цель. Исследование кинетических закономерностей реакции окисления бензилацетата и его производных озonom в жидкой фазе для определения влияния спирта на процесс озонирования метилбензолов по метильной группе.

Методика. В стеклянную емкость объемом 20 мл, снабженную магнитной мешалкой, загружали последовательно рассчитанное количество толуола или бензилацетата, серной кислоты и 10 мл уксусного ангидрида. После растворения реакционные компоненты загружали в термостатированную стеклянную колонку. Колонку подключали к обратному холодильнику, полученный раствор охлаждали до необходимой температуры и пропускали через него озоносодержащий газ. Окисление вели до заданной степени конверсии субстрата. Контроль процесса осуществляли методом газо-жидкостной хроматографии. Концентрацию озона в газовой фазе определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре СФ-46. Концентрацию толуола и его производных в растворе определяли методом газожидкостной хроматографии на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором на колонке длиной 1 м и диаметром 3,5 мм, заполненной носителем – "ИНЕРТОН-Супер" (0,16–0,2 мм), с нанесенной на него неподвижной фазой "FFAP" в количестве 5% от массы носителя при следующих условиях: температура испарителя – 503–533 К; скорость газа-носителя (азот) – $2,0 \text{ л}\cdot\text{ч}^{-1}$; скорость водорода – $1,8 \text{ л}\cdot\text{ч}^{-1}$; скорость воздуха – $18 \text{ л}\cdot\text{ч}^{-1}$. Термостатирование проводили в температурных пределах 363–448 К, подъем температуры производился программой – $8^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Результаты. Изучены кинетические параметры реакции озонирования бензилацетата и его производных в жидкой фазе. Определены константы скорости реакции озона с бензилацетатом при различных температурах и влияние строения заместителей на его реакционную способность. Показано, что наличие электроноакцепторных заместителей повышает селективность окисления по боковой цепи до 54%, а электронодонорных – снижает до 8%. Кинетика реакции озона с бензилацетатом при температуре 293 К описывается уравнением второго порядка, предполагающим нецепной механизм окисления. При повышенных температурах становится заметным цепное расходование озона за счет его реакции с продуктами разрушения ароматического кольца.

Научная новизна. Впервые изучена кинетика реакции окисления бензилацетата и его замещенного озона в жидкой фазе, что существенно влияет на равновесную концентрацию спиртов при окислении соответствующего метилбензола. Установлено, что в зависимости от строения ацилированного бензилового спирта селективность окисления по боковой цепи составляет от 8 до 54%. Определены константы скорости реакции и предложен механизм озонирования бензилацетата, что позволит оптимизировать параметры при разработке технологических основ получения бензилового спирта и его производных озонированием метилбензолов в жидкой фазе.

Практическая значимость. Результаты работы являются основой для разработки низкотемпературного метода синтеза бензиловых спиртов, применяемых в производстве активных фармацевтических ингредиентов.

Ключевые слова: кинетика; окисление; озон; бензилацетат; бензиловый спирт.

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2022.3.3>

УДК 678.06:
622

ІСКАНДАРОВА Р. Ш., СЛЄПЦОВА О. О.,
ПУШКАРЬОВ Д. В., ОСАУЛЕНКО С. І.

Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

ВИСОКОНАПОВНЕНІ КОМПОЗИТИ В ТЕХНОЛОГІЯХ ПОЛІМЕРНОГО ПАКУВАННЯ

Мета дослідження. Дослідження можливостей застосування високонаповнених полімерних композитів в технологічних процесах полімерного пакування.

Методи дослідження: Визначали основні фізико-механічні властивості дослідних зразків – міцність та відносне видовження при розриві за ISO 527-2:2012, густину за ISO 1183-1:2019. Визначення показника текучості розплаву композитів проводили згідно ISO 1133:1997 на капілярному віскозиметрі постійного тиску при температурі $(190 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ та масі вантажу 2,16 кг. Ефект пам'яті форми оцінювали за значенням коефіцієнту незминання, визначеним методом орієнтованого зминання.

Результати. Введення наповнювача на основі мінерального карбонату кальцію в поліетилен низької густини в кількості більше 30% мас. зумовлює отримання полімерного композиту, що володіє «папероподібним ефектом». Даний матеріал є перспективним для застосування у пакувальній галузі промисловості для виготовлення багатошарової упаковки для харчових продуктів. Введення значної кількості наповнювача дозволяє знизити частку використання нафтової сировини, що є економічно та екологічно вигідно. Попереднє висушування застосовуваного наповнювача забезпечує задовільний рівень фізико-механічних властивостей композиту. Введення до 5% мас. компатибілізатору – прищепленого співполімеру поліетилену та малеїнового ангідриду забезпечує взаємодію між наповнювачем та полімерною матрицею, що позитивно відображається на збереженні механічних властивостей композиту.

Наукова новизна. Встановлено залежність фізико-механічних властивостей високонаповненого полімерного композиту на основі поліетилену від вмісту наповнювача, його вихідної вологості та наявності компатибілізатору в системі.

Практична значимість. Встановлено склад високонаповненого полімерного композиту на основі поліетилену, що володіє «папероподібним ефектом» та має задовільні фізико-механічні властивості і може застосовуватись для виготовлення упаковки.

Ключові слова: поліетилен; наповнювач; високонаповнені композити; компатибілізатор; папероподібний ефект; пакування.

Вступ. Композити – це об'ємне монолітне штучне поєднання різноманітних за формою і властивостями двох і більше компонентів, з чіткою межею розділу фаз, що використовує переваги кожного з компонентів і виявляє нові властивості, обумовлені граничними процесами. Зазвичай композити складаються з полімерної матриці, армованої наповнювачами різної природи, виду, походження, чи їх комбінацією [1]. Шляхом підбору складу і властивостей наповнювача і матриці, їх співвідношення, орієнтації наповнювача, можна отримати матеріал з необхідним поєднанням експлуатаційних і технологічних характеристик. Метою створення композиту є досягнення комбінації властивостей, не властивих кожному з вихідних матеріалів окремо.

Висконаповнені композити містять від 40% мас. наповнювача чи комбінацію наповнювачів різного типу. Метою створення високонаповнених композитів є здешевлення готової продукції на їх основі, при умові застосування наповнювача значно дешевшого за полімерну матрицю. Наприклад, це композити на основі поліолефінів, наповнені карбонатом кальцію [2]. Також наповнювач, при його значному вмісті в композиті, відіграє роль функціональної добавки – надає композиту певних властивостей – змінює густину, покращує фізико-механічні та технологічні властивості [3–4]. Особливо при застосування

компатибілізаторів, що покращують взаємодію полімеру та наповнювача [5], а також використовуючи різні способи обробки наповнювача [6].

В пакувальній галузі відомий полімерний композит під торговою маркою «Еколін», який з'явився на ринку років 20 назад в Швеції [7]. Це плівковий композит, що містить біополімер та наповнювач, застосовується для пакування молокопродуктів – сиркові маси, масло, тощо. Даний матеріал ще називають «полімерний папір» [8]. Основні переваги такого матеріалу – хороші тактильні властивості, матова поверхня, тримання форми, допуск до контакту з харчовими продуктами, здатність до нанесення друку, тощо [9].

Створення високонаповненого полімерного композиту з ефектом «полімерного паперу» на основі поліолефінів та карбонату кальцію є актуальною задачею в розвитку пакувальних матеріалів. Тактильні відчуття, подібні до паперу є популярним трендом у пакуванні та асоціюються у споживачів з природністю та натуральністю упаковки.

Постановка завдання. Важливими тенденціями розвитку пакувальної галузі є потреба в новітніх властивостях та підвищена увага до екологічності. Дане питання може бути вирішено шляхом створення високонаповнених полімерних композитів, придатних до застосування в технологіях полімерного пакування. Метою роботи було дослідження можливостей застосування високонаповнених полімерних композитів в технологічних процесах полімерного пакування.

Вихідні матеріали та методи. Для досліджень було використано поліетилен низької густини марки Sabic HP 2023np. Як наповнювач застосовували мінеральний карбонат кальцію марок Omyacarb 2KA – класичний необроблений (1), Omyacarb 2T-KA – оброблений стеарином (2) та Omyatax 92-KA – оброблений не стеарином (3).

Наповнювачі компаундували у концентрат з вмістом 60% мас. без додаткових доданків на двошнековому екструдері з діаметром шнеку 22 мм, співвідношенням L/D = 40, при швидкості 250 об/хв і продуктивності 4,5 кг/год. Температурний профіль – 160 – 200 – 190 – 190°C. Отриманий концентрат використовували для виготовлення композицій з вмістом наповнювача 5–50% мас. у вигляді рукавної плівки товщиною 50 мкм з діаметром рукава 100мм на лабораторній лінії марки SCM Film blowing machine з діаметром шнеку D = 20 мм L/D = 28. Діаметр фільтри 40 мм. Температурний профіль – 160 – 190 – 180 – 180 – 185 – 190°C. Швидкість обертання шнеку 50 об/хв, продуктивність 2,2 кг/год.

Як компатибілізатор було використано прищеплений співполімер поліетилену та малеїнового діангідрид в кількості 2 – 3 – 5% мас.

Перед випробуванням плівки витримували 1 добу при кімнатних умовах.

Стандартні зразки для випробування на розривній машині P-50 виготовляли методом висікання на пресі. Визначали міцність при розтязі та відносне видовження при розриві плівкових зразків в повздовжньому напрямку формування плівки за ISO 527-2:2012. Густина визначали з допомогою аналітичних вагів RADWAG з опцією гідростатичного зважування згідно ISO 1183-1:2019.

Здатність до ефекту пам'яті форми оцінювали методом орієнтованого зминання. Сутність орієнтованого методу полягає в тому, що зразок плівки вирізують Т-подібною форми, який складається по лінії між широкою і вузькою частинами, пробу згинають під кутом 180°, навантажують протягом 15 хв тиском $9,8 \cdot 10^4$ Па. Через 5 хв після зняття навантаження визначають коефіцієнт незминання за формулою [10]:

$$K = 100\alpha / 180, \quad (1)$$

де α – кут відновлення зразка, після зняття навантаження.

Результати досліджень. Плівкові матеріали, отримані методом роздуву випробовували на механічні властивості при розтязі. Введення наповнювача призводить до зростання густини матеріалів, що суттєво впливає на масові питомі показники, а саме вагу

погонного метра. Економічні показники створюваних композитів, особливо високонаповнених, доцільно оцінювати з врахуванням ефекту зростання густини та ваги одиниці продукції. Фізико-механічні властивості досліджуваних композицій наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Фізико-механічні властивості досліджуваних композицій

№ п/п	Склад композиції	Густина, г/см ³ (розрахована/виміряна) (в залежності від виду наповнювача)			Міцність при розтязі, МПа (в залежності від виду наповнювача)			Відносне видовження при розриві, % (в залежності від виду наповнювача)		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	ПЕ	0,923			17,2			630		
2	ПЕ + 5% мас. наповнювача	1,017/ 0,992	1,017/ 0,996	1,017/ 1,005	16,4	16,9	17,2	450	650	660
3	ПЕ + 10% мас. наповнювача	1,106/ 1,041	1,106/ 1,038	1,106/ 1,064	14,3	16,4	17,1	310	600	630
4	ПЕ + 20% мас. наповнювача	1,286/ 1,232	1,286/ 1,253	1,286/ 1,268	12,3	15,2	15,8	160	510	580
5	ПЕ + 30% мас. наповнювача	1,465/ 1,405	1,465/ 1,423	1,465/ 1,458	8,3	11,2	13,6	170	400	470
6	ПЕ + 40% мас. наповнювача	1,644/ 1,613	1,644/ 1,612	1,644/ 1,640	7,4	10,3	13,1	180	370	460
7	ПЕ + 50% мас. наповнювача	1,824/ 1,775	1,824/ 1,791	1,824/ 1,793	7,1	10,2	12,1	140	320	430
8	Папір А4	0,7			4,5			2		

Примітки: 1 – необроблений наповнювач на основі мінерального карбонату кальцію; 2 – наповнювач на основі мінерального карбонату кальцію, оброблений стеарином; 3 – наповнювач на основі мінерального карбонату кальцію, оброблений не стеарином.

Розрахункову густину композицій визначали за формулою для суміші [11]:

$$\rho_c = \rho_1 x_1 + \rho_2 x_2, \quad (2)$$

де ρ_c – густина композиції, кг/м³;

ρ_1, ρ_2 – густини компонентів композиції, г/см³;

x_1, x_2 – масові частки компонентів композиції.

Розрахункова густина для наповнювача складає 2,71 г/см³ згідно довідкових даних [12].

Наповнювач на основі карбонату кальцію використовується в різних галузях промисловості. Для застосування в полімерній галузі наповнювач часто поверхнево обробляють. В процесі подрібнення на поверхню наповнювача наносять поверхневу добавку – стеаринову кислоту, вазелін, силани, похідні титану та цирконію. Традиційний спосіб обробки наповнювача – це стеаринова обробка. Нестеаринова обробка – інноваційний підхід при виготовленні наповнювача для полімерних композицій.

Густина зразків з необробленою крейдою нижча за розрахункову, що зумовлено утворення пористої структури у пограничному шарі між наповнювачем та полімером при орієнтаційному витягуванні в процесі формування плівки. У випадку обробленої крейди, зокрема не стеарином, виміряна густина близька до розрахункової, через краще змочування частинки наповнювача полімерною матрицею.

Обробка поверхні наповнювача на основі мінерального карбонату кальцію впливає на ефективність змочування та утворення інтерфейсних шарів, котрі можуть містити дефекти у

вигляді пор або комірок (рис. 1). Комірки заповнюються газоподібними продуктами, що виділяються з наповнювача.

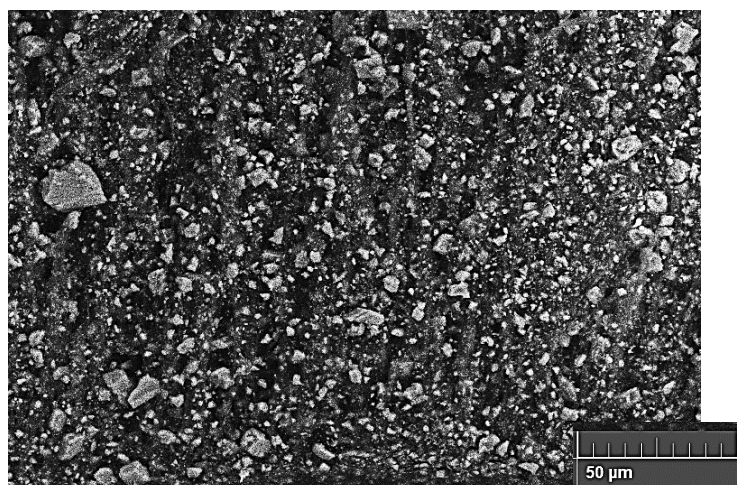


Рис. 1. СЕМ зображення поверхні плівки ПЕ, наповненої наповнювачем на основі мінерального карбонату кальцію

Крім того, на густину плівки, наповненої наповнювачем на основі мінерального карбонату кальцію впливає також вологість вихідного наповнювача. Через свою пористу структуру частинки наповнювача добре сорбують вологу, яка в процесі формування плівки випаровується та забезпечує також утворення пористої структури в плівці, що знижує її густину (табл. 2).

Таблиця 2

**Фізико-механічні властивості досліджуваних композицій
 в залежності від вологості наповнювача**

№ п/ п	Склад композиції	Густина, г/см ³ (розрахована/виміряна) (в залежності від виду наповнювача)			Міцність при розтязі, МПа (в залежності від виду наповнювача)			Відносне видовження при розриві, % (в залежності від виду наповнювача)		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	ПЕ	0,923			17,2			630		
Попередньо висушений наповнювач										
2	ПЕ + 10% мас. наповнювача	1,106/ 1,041	1,106/ 1,038	1,106/ 1,064	14,3	16,4	17,1	310	600	630
3	ПЕ + 30% мас. наповнювача	1,465/ 1,405	1,465/ 1,423	1,465/ 1,458	8,3	11,2	13,6	170	400	470
4	ПЕ + 50% мас. наповнювача	1,824/ 1,775	1,824/ 1,791	1,824/ 1,793	7,1	10,2	12,1	140	320	430
Несушений наповнювач										
5	ПЕ + 10% мас. наповнювача	1,106/ 1,012	1,106/ 1,026	1,106/ 1,051	12,1	14,2	16,1	160	380	480
6	ПЕ + 30% мас. наповнювача	1,465/ 1,310	1,465/ 1,405	1,465/ 1,428	6,2	10,4	12,9	80	230	380
7	ПЕ + 50% мас. наповнювача	1,824/ 1,626	1,824/ 1,721	1,824/ 1,783	6,4	9,6	11,6	55	200	320

Примітки: 1 – необроблений наповнювач на основі мінерального карбонату кальцію; 2 – наповнювач на основі мінерального карбонату кальцію, оброблений стеарином; 3 – наповнювач на основі мінерального карбонату кальцію, оброблений не стеарином.

Наявність вологи у наповнювачі під час формування плівки призводить до суттєвого зменшення видовження, міцності та густини, що пояснюється утворенням дефектів структури. Виробництво високонаповнених композитів обов'язково повинно супроводжуватись попереднім висушуванням компаунду чи концентрату.

Найбільше зменшення густини помітно для необробленого наповнювача, що пов'язано з покращеною його сорбційною здатністю. Для наповнювача, обробленого не стеарином спостерігається найменший вплив вологи, оскільки обробка захищає від сорбції вологи.

Міцність плівок з несущим наповнювачем також знижується, через дефекти в структурі, викликані надлишковою вологою.

Таким чином, перед переробкою обов'язково сушити наповнювач, особливо у випадку високонаповнених композицій, для отримання задовільних фізико-механічних властивостей готових виробів. Використовуючи різні види крейди можна регулювати густину плівок та їх механічні властивості в заданому напрямку.

Введення необробленої крейди приводить до зниження і міцності і відносного видовження зразка. Але паралельно знижується різниця між значеннями властивостей в повздовжньому та поперечному напрямках формування плівки, тобто знижується анізотропія властивостей плівки, що позитивно позначається на експлуатації виробів з таких матеріалів. З іншої сторони, застосування обробленої крейди розширює зону несуттєвого зниження властивостей при значному вмісті наповнювача, що дозволяє зекономити полімерну сировину без суттєвого погіршення експлуатаційних властивостей матеріалу. Так введення 20% мас. необробленої крейди знижую відносно видовження плівки в 4 рази, а обробленої не стеарином – лише на 10%.

Під час виробництва плівки методом видувної екструзії відбувається орієнтація надмолекулярної структури полімеру в напрямку дії деформації. Поряд з орієнтацією відбуваються процеси утворення нової надмолекулярної структури – сферолітів та ін. кристалічних форм. Сфероліти значних розмірів порівняно з товщиною плівки є дефектами структури. Наявність наповнювача чинить нуклеюючий вплив – відбувається утворення сферолітів меншого розміру, що позитивно впливає на механічні властивості плівки.

Невеликі вмісти наповнювача підвищують теплопровідність композиції, що впливає на процеси кристалізації під час формування плівки.

Введення необробленого наповнювача знижує текучість композиції. Проте використання обробленого наповнювача, особливо не стеарином дозволяє навпаки підвищити текучість, за рахунок добавки, як виступає як внутрішній змащувач в композиції (табл. 3).

Таблиця 3

Текучість композицій в залежності від виду наповнювача

№ п/ п	Склад композиції	ПТР, г/10 хв (в залежності від виду наповнювача)		
		1	2	3
1	ПЕ	2,30		
2	ПЕ + 10% мас. наповнювача	2,10	2,42	2,51
3	ПЕ + 30% мас. наповнювача	1,05	1,41	1,82
4	ПЕ + 50% мас. наповнювача	0,31	0,35	0,62

Примітки: 1 – необроблений наповнювач на основі мінерального карбонату кальцію; 2 – наповнювач на основі мінерального карбонату кальцію, оброблений стеарином; 3 – наповнювач на основі мінерального карбонату кальцію, оброблений не стеарином.

Питомі міцність – це міцність матеріалу віднесена до його густини. Показує, наскільки міцною буде матеріал при заданому обмеженні на масу. Питомі значення міцності

досліджених композицій знижуються, через зростання густини зразків при збільшенні вмісту наповнювача (табл. 4).

Таблиця 4

Значення питомої міцності для досліджених зразків

№ п/ п	Склад композиції	Питома міцність, *10 ⁶ м ² /с ² (відносно розрахованої/вимірної густини) (в залежності від виду наповнювача)		
		1	2	3
1	ПЕ	18,6		
2	ПЕ + 10% мас. наповнювача	12,9/13,7	14,8/15,8	15,5/16,1
3	ПЕ + 30% мас. наповнювача	5,7/5,9	7,6/7,9	9,3/9,3
4	ПЕ + 50% мас. наповнювача	4,0/4,0	5,6/5,7	6,6/6,7

Примітки: 1 – необроблений наповнювач на основі мінерального карбонату кальцію; 2 – наповнювач на основі мінерального карбонату кальцію, оброблений стеарином; 3 – наповнювач на основі мінерального карбонату кальцію, оброблений не стеарином.

Отже, введення до 20% мас крейди дозволяє отримувати плівки з задовільними фізико-механічними властивостями внаслідок орієнтаційного витягування, що компенсує присутність наповнювача.

Для зразків з вмістом наповнювача вище 30% мас. було помічено появу «папероподібного ефекту». Зокрема плівки мають матову поверхню, ефект «soft touch» на дотик, утримують рисунок нанесений фарбою, не шарудять при зминанні і характеризуються ефектом пам'яті форми, що властиво паперу. Ефект пам'яті форми характеризували за коефіцієнтом незминання (табл. 5) – чим більше значення коефіцієнту, тим гірший ефект пам'яті форми.

Таблиця 5

Коефіцієнт незминання досліджуваних композицій

№ п/п	Склад композиції	Коефіцієнт незминання, % (в залежності від виду карбонату кальцію)		
		1	2	3
1	ПЕ	90		
4	ПЕ + 20% мас. наповнювача	56	60	58
5	ПЕ + 30% мас. наповнювача	43	45	42
6	ПЕ + 40% мас. наповнювача	30	33	32
7	ПЕ + 50% мас. наповнювача	24	23	25
8	Папір	8,7		

Примітки: 1 – необроблений наповнювач на основі мінерального карбонату кальцію; 2 – наповнювач на основі мінерального карбонату кальцію, оброблений стеарином; 3 – наповнювач на основі мінерального карбонату кальцію, оброблений не стеарином.

Необроблений наповнювач дає вище значення коефіцієнту незминання при вмісті 50% мас. Зразки з «папероподібним ефектом» володіють зниженими фізико-механічними характеристиками, через високий вміст наповнювача, які можна покращити шляхом введення в склад матеріалу компатибілізатору – добавки, яка покращує сумісність полімеру та наповнювача – прищепленого співполімеру поліетилену та малеїнового ангідриду (ПЕ-МА) (табл. 6).

Наповнювач у цьому випадку обов'язково попередньо висушувати, оскільки ПЕ-МА чутливий до надлишкової вологи і здатен гідролізуватися в розплаві, що знижує його ефективність. Прищеплений співполімер поліетилену та малеїнового діангідрид хімічно

взаємодіє з наповнювачем (рис. 2), що в результаті підвищує адгезію між наповнювачем та полімером і покращує механічні властивості плівки.

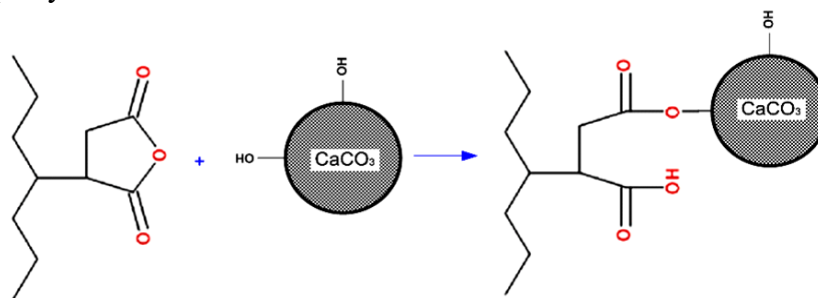


Рис. 2. Схема взаємодії компатибілізатора та наповнювача

Таблиця 6

Фізико-механічні властивості композицій з компатибілізатором

№ п/п	Склад композиції	Густина, г/см ³ (розрахована/виміряна) (в залежності від виду карбонату кальцію)			Міцність при розтязі, МПа (в залежності від виду карбонату кальцію)			Відносне видовження при розриві, % (в залежності від виду карбонату кальцію)		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	ПЕ	0,923			17,2			630		
2	ПЕ + 40% мас. наповнювача + 2% ПЕ-МА	1,644/ 1,614	1,644/ 1,615	1,644/ 1,643	7,3	10,4	13,2	210	390	460
3	ПЕ + 40% мас. наповнювача + 3% ПЕ-МА	1,644/ 1,613	1,644/ 1,616	1,644/ 1,642	7,2	10,6	13,3	260	440	480
4	ПЕ + 40% мас. наповнювача + 5% ПЕ-МА	1,644/ 1,614	1,644/ 1,620	1,644/ 1,643	7,3	10,7	13,1	310	460	510
5	ПЕ + 50% мас. наповнювача + 2% ПЕ-МА	1,824/ 1,778	1,824/ 1,792	1,824/ 1,793	7,7	11,3	12,7	210	340	440
6	ПЕ + 50% мас. наповнювача + 3% ПЕ-МА	1,824/ 1,777	1,824/ 1,793	1,824/ 1,795	7,6	11,1	12,8	270	380	450
7	ПЕ + 50% мас. наповнювача + 5% ПЕ-МА	1,824/ 1,779	1,824/ 1,794	1,824/ 1,799	7,2	11,4	12,6	260	390	460
Несушений наповнювач										
	ПЕ + 50% мас. наповнювача + 5% ПЕ-МА	1,824/ 1,631	1,824/ 1,742	1,824/ 1,785	6,7	9,9	11,8	92	280	370

Примітки: 1 – необроблений наповнювач на основі мінерального карбонату кальцію; 2 – наповнювач на основі мінерального карбонату кальцію, оброблений стеарином; 3 – наповнювач на основі мінерального карбонату кальцію, оброблений не стеарином.

В результаті хімічної взаємодії ПЕ-МА з наповнювачем відбувається розкриття ангідридного циклу та взаємодія з гідроксильними групами на поверхні наповнювача.

Застосування високонаповнених композитів найбільш доцільно у складі багатошарових структур, отриманих за технологією співекструзії, що дозволяє одержувати багатошарові композити з високими фізико-механічними характеристиками. Складові шари багатошарової системи можуть виконувати різне завдання у складі структури. Високі фізико-механічні властивості забезпечуються шаром без наповнювача. Застосування наповнювача в кількості 40-50% мас дозволяє ефективно здешевлювати готову продукцію за рахунок економії дорогої нафтової сировини. Також високий вміст наповнювача зумовлює появу «папероподібного ефекту» що відкриває нові можливості в пакувальній галузі.

Висновки. Введення наповнювача на основі мінерального карбонату кальцію в поліетилен низької густини в кількості більше 30% мас. зумовлює отримання полімерного композиту, що володіє «папероподібним ефектом». Даний матеріал є перспективним для застосування у пакувальній галузі промисловості для виготовлення упаковки для молочних продуктів. Введення значної кількості наповнювача дозволяє знизити частку використання нафтової сировини, що є економічно та екологічно вигідно. Відмінність значень розрахованої та вимірної густини композитів ймовірно пов'язана з утворенням інтерфейсних шарів на поверхні наповнювача в наслідок неповного або часткового змочування розплавом полімеру наповнювача. Одночасно, в процесі видувного формування, рукав підлягає двовісній орієнтації полімеру в частково розплавленому стані, що також призводить до утворення комірок навколо часток наповнювача. Частки наповнювача можуть містити газоподібні речовини, наприклад воду, сорбовану структурою наповнювача, що має природну мікропористу структуру, яка здатна утримувати вологу та виділяти її під час термопластичної переробки композиту. Для забезпечення задовільного рівня фізико-механічних властивостей отриманого композиту необхідно обов'язково проводити процес попереднього висушування застосовуваного наповнювача. Крім того, в склад композиту потрібно вводити до 5% мас. компатибілізатору – прищепленого співполімеру поліетилену та малеїнового ангідриду, який забезпечує взаємодію між наповнювачем та полімерною матрицею, що позитивно відображається на збереженні механічних властивостей композиту.

References

Література

1. Deborah, D. L. (2003). *Chung Composite Materials Functional Materials for Modern Technologies*. London, Springer. 348 p.
1. Deborah D. L. *Chung Composite Materials Functional Materials for Modern Technologies*. London: Springer, 2003. 348 p.
2. Saitarly, S., Rezanova, N., Plavan, V., Beleška, K. (2019). Rheological and mechanical properties of filled with calcite concentrate polypropylene blends. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 500(1), 012034.
2. Saitarly S., Rezanova N., Plavan V., Beleška K. Rheological and mechanical properties of filled with calcite concentrate polypropylene blends. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. 500(1). 012034.
3. Sova, N. V., Savchenko, B. M., Plavan, V. P., Biloshenko, V. O. (2017). *Sposoby stvorennia ekolohichno bezpechnoi polimernoї upakovky v Ukraini [Methods of creating ecologically safe polymer packaging in Ukraine]*. *Upakovka*, № 5, P. 31–34 [in Ukrainian].
3. Сова Н. В., Савченко Б. М., Плаван В. П., Білошенко В. О. *Способи створення екологічно безпечної полімерної упаковки в Україні*. *Упаковка*. 2017. № 5. С. 31–34.
4. Sova, N. V., Savchenko, B. M., Khomenko, V. H., Talalai, O. V. (2018). *Doslidzhennia osoblyvostei pryskorenogo rozkladu vtorynnykh poliiolefiniv [Study of features of accelerated decomposition of secondary polyolefins]*. *Visnyk Kyivskoho natsionalnoho universytetu tekhnologii ta dizainu. Seriya Tekhnichni nauky = Bulletin of the Kyiv National University of Technologies and*
4. Сова Н. В., Савченко Б. М., Хоменко В. Г., Талалай О. В. *Дослідження особливостей прискороного розкладу вторинних поліолефінів*. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. Серія Технічні науки*. 2018. № 3 (122). С. 32–37.

Design. Series Technical sciences, № 3 (122), P. 32–37 [in Ukrainian].

5. Wang, Zhao Xia et al. (2012). Effects of Coupling Agents on the Mechanical Properties of the Calcium Carbonate-Plastic Composite Packaging Materials. *Applied Mechanics and Materials*, Vol. 200, Trans Tech Publications, Ltd., Oct. 2012, P. 321–324. doi:10.4028/www.scientific.net/amm.200.321.

6. Li, Cq., Liang, C., Chen, Zm. et al. (2021). Surface modification of calcium carbonate: A review of theories, methods and applications. *J. Cent. South Univ.*, 28, 2589–2611. <https://doi.org/10.1007/s11771-021-4795-6>.

7. Rozumnyy papir “Ecolin” [Ecolin smart paper]. URL: <http://www.specpaper.com/index.php/umnaya-bumaga/17-magazin> [in Ukrainian].

8. Stefanski, W., Czerniawski, B. (2001). Ecolean – nowy proekologiczny material opakowaniowy do pakowania produktow spozywczych [Ecolean – a new environmentally friendly packaging material for packaging food products]. *Fermentation and Fruit and Vegetable Industry*, 45(7), S. 12–13. URL: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.agro-article-9c849b4e-e49a-4762-a2e6-c58ed49a68d7> [in Polish].

9. Ecolin – Rozumna papir [Ecolin – Smart paper]. URL: <https://superdar.com.ua/ua/p560948160-ekolin-umnaya-bumaga.html> [in Ukrainian].

10. Suprun, N. P., Vashchenko, Yu. O., Lytvynova, O. I. (compilers) (2014). Materialoznastvo: metodychni rozrobky za kursom «Materialoznastvo» dlia studentiv dennoi ta zaочної form navchannia napriamu pidhotovky 6.051602 «Tekhnolohiia vyrobiv lehkoi promyslovosti» spetsialnosti Konstruiuvannia ta tekhnolohii shveinykh vyrobiv» [Materials science: methodological developments for the course "Materials science" for students of full-time and part-time forms of education in the field of training 6.051602 "Technology of light industry products"]. Kyiv: KНУТД. 157 p. [in Ukrainian].

11. Johnson, G., Massoudi, K. M., Rajagopal, R. (1991). Flow of a fluid-solid mixture between flat plates. *Chemical Engineering Science*, Vol. 46, P. 1713–1723.

12. Dovidkovi dani [Reference data]. URL: <https://uk.wikipedia.org/wiki> [in Ukrainian].

5. Wang Zhao Xia et al. Effects of Coupling Agents on the Mechanical Properties of the Calcium Carbonate-Plastic Composite Packaging Materials. *Applied Mechanics and Materials*. 2012. Vol. 200, Trans Tech Publications, Ltd., Oct. 2012. P. 321–324. doi:10.4028/www.scientific.net/amm.200.321.

6. Li Cq., Liang C., Chen Zm. et al. Surface modification of calcium carbonate: A review of theories, methods and applications. *J. Cent. South Univ.* 2021. 28. 2589–2611. <https://doi.org/10.1007/s11771-021-4795-6>.

7. Розумний папір “Еколін”. URL: <http://www.specpaper.com/index.php/umnaya-bumaga/17-magazin>.

8. Stefanski W., Czerniawski B. Ecolean – nowy proekologiczny material opakowaniowy do pakowania produktow spozywczych. *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny*. 2001. 45(7). S. 12–13. URL: <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.agro-article-9c849b4e-e49a-4762-a2e6-c58ed49a68d7>.

9. Еколін – Розумна папір. URL: <https://superdar.com.ua/ua/p560948160-ekolin-umnaya-bumaga.html>.

10. Матеріалознавство: методичні розробки за курсом «Матеріалознавство» для студентів денної та заочної форм навчання напряду підготовки 6.051602 «Технологія виробів легкої промисловості» спеціальності «Конструювання та технології швейних виробів». Упор.: Н. П. Супрун, Ю. О. Ващенко, О. І. Литвинова. К.: КНУТД, 2014. 157 с.

11. Johnson G., Massoudi K. M., Rajagopal R. Flow of a fluid-solid mixture between flat plates. *Chemical Engineering Science*. 1991. Vol. 46. P. 1713–1723.

12. Довідкові дані. URL: <https://uk.wikipedia.org/wiki>.

ISKANDAROV RUSLAN

Department of Applied Ecology, Technology
of Polymers and Chemical Fibers,
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-2164-0061>
E-mail: iskandarov.r.sh@gmail.com

SLIEPTSOV ALEKSANDR

PhD, Assistant, Department of Applied Ecology,
Technology of Polymers and Chemical Fibers,
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine
Scopus Author ID: 57189215952
E-mail: slyepcov.oo@knuud.edu.ua

PUSHKAROV DENIS

Postgraduate student, Department of Applied Ecology, Technology of Polymers and Chemical Fibers, Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

OSAULENKO SERHIJ

Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

ИСКАНДАРОВ Р. Ш., СЛЕПЦОВ А. О., ПУШКАРЕВ Д. В., ОСАУЛЕНКО С. И.

Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫ КОМПОЗИТЫ В ТЕХНОЛОГИЯХ ПОЛИМЕРНОЙ УПАКОВКИ

Цель исследования. Исследование возможностей применения высоконаполненных полимерных композитов в технологических процессах полимерной упаковки.

Методы исследования: Определяли основные физико-механические свойства опытных образцов – прочность и относительное удлинение при разрыве по ISO 527-2:2012, плотность по ISO 1183-1:2019. Определение показателя текучести расплава композитов проводили согласно ISO 1133:1997 на вискозиметре капиллярном постоянного давления при температуре $(190 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ и массе груза 2,16 кг. Эффект памяти формы оценивали по значению коэффициента неизменения, определенному методом ориентированного замятия.

Результаты. Введение наполнителя на основе минерального карбоната кальция в полиэтилен низкой плотности в количестве более 30% масс. обуславливает получение полимерного композита, обладающего «бумажным эффектом». Данный материал перспективен для применения в упаковочной отрасли промышленности для изготовления многослойной упаковки для пищевых продуктов. Введение значительного количества наполнителя позволяет снизить долю использования нефтяного сырья, что экономически и экологически выгодно. Предварительное высушивание применяемого наполнителя обеспечивает удовлетворительный уровень физико-механических свойств композита. Введение до 5% масс. компатибилизатор – привитый сополимер полиэтилена и малеинового ангидрида обеспечивает взаимодействие между наполнителем и полимерной матрицей, что положительно отражается на сохранении механических свойств композита.

Научная новизна. Установлена зависимость физико-механических свойств высоконаполненного полимерного композита на основе полиэтилена от содержания наполнителя, его исходной влажности и компатибилизатора в системе.

Практическая значимость. Установлен состав высоконаполненного полимерного композита на основе полиэтилена, обладающего «бумажным эффектом» и обладает удовлетворительными физико-механическими свойствами и может применяться для изготовления упаковки.

Ключевые слова: полиэтилен; наполнитель; высоконаполненные композиты; компатибилизатор; бумажный эффект; упаковка.

ISKANDAROV R. Sh., SLIEPTSOV A. O., PUSHKAROV D. V., OSAULENKO S. I.

Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

HIGHLY FILLED COMPOSITES IN POLYMER PACKAGING TECHNOLOGIES

Purpose. Creation of highly filled polymer composites suitable for use in polymer packaging technologies.

Methodology. The main physical and mechanical properties of the test samples were determined – strength and relative elongation at break according to ISO 527-2:2012, density according to ISO 1183-1:2019. Determination of the melt flow index of composites was carried out according to ISO 1133:1997 on a capillary viscometer of constant pressure at a temperature of $(190 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ and a load weight of 2.16 kg. The effect of shape memory was evaluated by the non-creasing coefficient value determined by the method of oriented creasing.

Findings. Introduction of a filler based on mineral calcium carbonate into low-density polyethylene in an amount of more than 30% by weight. leads to obtaining a polymer composite with a "paper-like effect".

This material is promising for use in the packaging industry for the production of multilayer packaging for dairy products. The introduction of a significant amount of filler allows to reduce the use of petroleum raw materials, which is economically and environmentally beneficial. Preliminary drying of the applied filler ensures a satisfactory level of physical and mechanical properties of the composite. Introduction of up to 5% by mass. compatibilizer – a grafted copolymer of polyethylene and maleic anhydride provides interaction between the filler and the polymer matrix, which positively affects the mechanical properties of the composite.

Originality. *The dependence of the physical and mechanical properties of the highly filled polymer composite based on polyethylene on the content of the filler, its initial humidity and the presence of a compatibilizer in the system was established.*

Practical value. *The composition of a highly filled polymer composite based on polyethylene, which has a "paper-like effect" and has satisfactory physical and mechanical properties, has been established and can be used for the manufacture of packaging.*

Keywords: *polyethylene; filler; highly filled composites; compatibilizer; paper-like effect; packaging.*

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2022.3.4>

УДК 628.477:
658.567.1

КОРНІЄНКО І. М., ЯСТРЕМСЬКА Л. С., КУЗНЄЦОВА О. О.,
БАРАНОВСЬКИЙ М. М., ВІЗЕР А. К.

Національний авіаційний університет, Київ, Україна

БІОКОНВЕРСІЯ ОРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ – ЄВРОПЕЙСЬКИЙ ДОСВІД ТА УКРАЇНСЬКІ ПРАКТИКИ

Мета. Проаналізувати особливості дотримання Директиви 2008/98/ЄС Європейського Парламенту і Ради щодо поводження із сільськогосподарськими відходами в Україні та виявити основні проблемні питання щодо реалізації європейського курсу біоконверсії органічних відходів із застосуванням сучасних ЕМ-технологій, враховуючи особливості агропромислового комплексу України.

Методика. Аналіз діючих нормативно-правових актів щодо поводження із відходами та літературних джерел відносно сучасних біотехнологій їх переробки.

Результати. Виконано аналіз особливостей реалізації положень Директиви 2008/98/ЄС щодо поводження із сільськогосподарським відходами в країнах ЄС та Україні; зазначено проблематичні питання, які призводять до укладення її виконання; проаналізовано державні програми та плани, направлені на поширення сучасних біотехнологій переробки органічних (сільськогосподарських) відходів, які враховують особливості агропромислового комплексу України, надано рекомендації щодо ефективності використання ЕМ-технологій в практиці переробки органічних відходів.

Наукова новизна. Сформульовано проблемні питання, які перешкоджають реалізації положень Директиви 2008/98/ЄС в Україні щодо поводження із органічними відходами у повній мірі, обґрунтовано біотехнологічний підхід щодо біоконверсії органічних відходів з урахуванням положень циркуляційної економіки.

Практична значимість. Дотримання основних принципів Директиви 2008/98/ЄС дозволило окреслити проблематичні питання щодо європейського курсу України в напрямку переробки та утилізації сільськогосподарських відходів; з'ясувати основні положення циркулярної економіки щодо ефективності впровадження сучасних біотехнологічних рішень по використанню ЕМ-технологій, які направлені на одночасне отримання біодобрива та біогазу. Представлені приклади когенераційних біогазових технологій із отриманням дигістату та біометану ферми «Līgo» Яніса Вінтера в Латвії які успішно реалізують практичний європейський досвід та приклад щодо ефективності використання ЕМ-технологій в практиці переробки овочевих відходів-картопляних, бурякових та морквяних в Україні.

Ключові слова: Директива ЄС 2008/98/ЄС; сільськогосподарські відходи; біоенергетика; біоконверсія; біомаса; сучасні біотехнології.

Вступ. Україна володіє розвинутим аграрним комплексом, діяльність якого супроводжується із щорічним накопиченням органічних відходів: кількість первинних (солома сільськогосподарських культур) становить 2128,4 тонн, вторинних (овочеві відходи, лушпиння соняшника, рису, жоми) – 25,1 тонн (за даними державної служби статистики України). Нажаль, серед перелічених органічних відходів, переробці підлягає лише 3,2% від загальної кількості [1]. У світі органічні відходи (біомасу) використовують у твердому вигляді (біодобрива), шляхом безпосереднього спалювання (тюки соломи, дрова, тріска, гранули та брикети з біомаси), чи перетворюють і використовують у рідкому (біодизель, біоетанол) чи газоподібному (біогаз, біоводень, біометан) стані.

За даними ООН, під час моніторингу кількості накопичених відходів у 152 країн світу, зафіксовано порчу продуктів харчування під час їх зберігання та транспортування, а саме встановлено їх втрати: 47% коренеплодів, 44% фруктів, 28% овочів, 23% зернових та бобових культур та 12% молочних продуктів. Разом із цим, у світі відзначається нестача продуктів, фіксується виснаження ґрунтів внаслідок використання мінеральних добрив та пестицидів,

різко знижується кількість енергоресурсів, що підтверджує актуальність зазначеної проблеми, котра потребує негайного вирішення [2].

Оскільки Україна із 27.06.22 року набула статусу члена в кандидати ЄС [3], держава повинна виконати певні зобов'язання щодо прийняття технічних стандартів і нормативно-правових норм законодавчої бази відносно поводження із відходами та методів їх переробки, котрі будуть направлені на отримання відновлювальних джерел енергії та біодобрива шляхом біоконверсії органічних біомас із використанням сучасних біотехнологій.

Постановка завдання. Метою роботи є аналіз особливості дотримання Директиви Європейського Союзу 2008/98/ЄС [4] щодо поводження із органічними відходами в Україні та виявлення основних проблемних питань щодо реалізації європейського курсу біоконверсії органічних відходів із застосуванням сучасних ЕМ-технологій (технологій ефективних мікроорганізмів), враховуючи особливості агропромислового комплексу України.

Слід зауважити, що існує низка невирішених завдань в сфері поводження із органічними відходами, які потребують аналізу та усунення найближчим часом, а саме:

- нечіткість правових приписів щодо поводження із органічними відходами;
- відокремленість принципів та правил циркуляційної економіки від сучасних біотехнологій процесу переробки відходів;
- вибір перспективного способу переробки органічних відходів, котрий є універсальним та адаптованим до сучасних умов України.

Результати досліджень. Враховуючи не адаптованість нормативно-правової бази України щодо поводження із органічними відходами європейським правовим нормам, необхідно ввести зміни щодо правого регулювання відходами на Україні, враховуючи європейське законодавство [4] та провідні практики, котрі необхідно адаптувати до українського законодавства [5–11].

Саме удосконалення правових засад в Україні щодо поводження з відходами упередять негативний вплив на навколишнє природне середовище та допоможуть вирішити питання щодо мотивації відносно поширення зелених технологій в Україні. Відповідно до чинного законодавства України (ст. № 1 закону України про відходи від 5 березня 1998 року 187/97-ВР) [5] проведено паралель щодо уніфікації правового режиму відносно усіх видів відходів, не враховуючи їх категорії небезпеки, хоча, більш доцільним є використання окремих правових режимів для кожної категорії відходів. Тому, існуючий закон [5] виглядає більш декларативним і недієвим. Оскільки, враховуючи зміст європейської Директиви щодо поводження із відходами [4], в якій відмічається класифікація відходів та певні зобов'язання, за українським правовим законодавством відсутня можливість правого регулювання даного питання (прийнятий ЗУ №2207-1-д від 20.06.2022 ще не вступив в дію), що ускладнює ефективність впровадження європейських норм та стандартів відносно переробки відходів на території України. Тобто, згідно диференціації відходів, враховуючи правові аспекти, можна визначитися із необхідними методами їх переробки або утилізації, враховуючи природу їх походження, екологічну та санітарну небезпеку та можливість подальшого використання [6–8].

Враховуючи вище згадане, для врегулювання даної ситуації кабінетом міністрів України від 20 лютого 2019 р. № 117-р було розроблено Національний план управління відходами [9] в рамках реалізації положень Національної стратегії управління сільськогосподарськими відходами (додаток 5) [10], а 20 червня 2022 р. прийнято Закон України №2207-1-д «Про управління відходами» [11] в якій використано Європейські тенденції вирішення поставленого питання з урахуванням європейського законодавства. Прийняття цього закону – це перша реальна можливість запровадити європейський підхід управління відходами за весь час незалежності України.

В Європейському Союзі дане питання визначається Директивою Європейського Парламенту і Ради 2008/98/ЕС «Про відходи та про скасування деяких директив» [4] і передбачає наступні основні положення:

- зниження кількості відходів завдяки впровадженню сучасних технологій виробництва;
- переробка та повторне використання відходів, перевага надається безвідходним технологіям.

Директиви ЄС щодо поводження із відходами поширюються на країни, які є членами ЄС та передбачають введення в дію законодавчих положень щодо збору, переробки відходів, їх подальшого використання (за можливістю) або їх знищення в рамках діючого законодавства. Україна, підтримуючи Європейські принципи, має невідкладну необхідність у реалізації положень, які висвітлено у нещодавно прийнятому законі №2207-1-д «Про управління відходами», котрий було сформовано згідно Директиви 2008/98/ЕС [9].

В рамках підтримки Європейського курсу щодо переробки відходів з урахування їх виду та рівня небезпеки на державному та законодавчому рівнях, нещодавно прийнятий Закон України «Про управління відходами» [11], демонструє перш за все ще й економічну складову в рамках циркуляційної економіки, котра передбачає стимулювання поширення зелених біотехнологій відносно переробки органічних біомас в біодобриво та біогаз. Україна разом із багатьма країнами світу приєдналася до виконання договору щодо участі в Енергетичному співтоваристві (підписано протокол від 24.09.2010 р. у Скоп'є – Македонія), який є ратифікований Законом України № 2787-VI від 15.12.2010 р. [12]. Цей протокол про приєднання нашої держави до енергетичного співтовариства, тому існує необхідність враховувати зміни в українському законодавстві, оскільки даний документ містить чіткий перелік нормативно-правових актів, які стосуються сфер виробництва енергії; про поширення використання відновлювальних джерел енергії, які є особливо актуальними в теперішній час для нашої держави; розглянуто умови стосовно транспорту газу, електроенергії та стану навколишнього середовища [12].

В рамках сформованих цілей на Україні, починаючи із 2012 по 2020 роки, кількість енергії, отриманої із відновлювальних джерел енергії зросла із 5,5% до 11%, що відповідає 5250 МВт та 11850 МВт для даного періоду часу (за даними центру Разумкова) [13]. Під час розробки проекту оновленої енергетичної стратегії до 2030 року необхідно було враховувати зобов'язання України, які прийняті в рамках Договору про заснування Енергетичного співтовариства, тому, наразі актуальним є проведення наукових досліджень стосовно пошуку нових енергоефективних та екологічно чистих технологій переробки відходів [13].

Враховуючи актуальність поставленого питання, наразі відчувається необхідність у посиленні державної політики щодо стимулювання напрямку управління органічними відходами, зокрема їх переробки, а саме: розробка сучасних ЕМ-технологій із використанням активних штамів мікроорганізмів-деструкторів, роль яких полягає у активації процесів біоконверсії органічних відходів у біодобриво та біогаз, спираючись на наукові дослідження, враховуючи наявність на ринку ЕМ-препаратів (ефективних мікробних препаратів) власного виробництва.

В рамках державної політики та Національної стратегії щодо поводження із органічними відходами передбачено правовий екологічний контроль в сільськогосподарському секторі, котрий відповідає за наступні положення [10]:

- поводження із сільськогосподарськими відходами;
- управління пестицидами і агрохімікатами;
- керування сільськогосподарським сектором в надзвичайних ситуаціях;
- використання сучасних біотехнологій.

Якщо розглядати сільськогосподарські відходи в рамках сучасної циркуляційної економіки, яка передбачає вивчення питань щодо відновлення ресурсів, рециклінгу відходів і розробки технологій, які пов'язані із відновлювальними джерелами енергії, тоді використання біотехнологій переробки відходів буде мати найнижчий термін окупності та економічну доцільність. Головною метою такої економіки є замикання циклу, тобто збільшення потоку ресурсів, спрямованих на ресурсний цикл зниження кількості відходів, а в кращому випадку – впровадження безвідходних технологій. Європейським Союзом затверджено нормативно-правові документи для успішної реалізації циркуляційної економіки, яка вирішує питання покращення стану навколишнього середовища та впровадженню екологічно чистих технологій. Такий тип «кругової» економіки базується на наступних основних положеннях [14]:

- зовнішній вигляд продукту, привабливість упаковки;
- технологічні процеси, які пов'язані із виробництвом продукту;
- управління відходами;
- замкнений цикл відходи-ресурси.

Циркуляційна економіка розглядає питання не тільки економічної доцільності технологічних рішень, але враховує екологічні вигоди та безпеку діяльності підприємств в правовому та екологічному полі [15].

Головним аспектом в рамках циркуляційної економіки в країнах ЄС сьогодення можна вважати створення додаткових робочих місць завдяки впровадженню засобів переробки відходів. За сучасними критеріями в країнах ЄС (32 критерії) створено у секторі «біомаса та продукти харчування» принцип циркулярності для приватного сектору, в якому завдяки поширенню ЕМ-технологій можлива переробка харчових та сільськогосподарських відходів у біодобриво та біогаз [15,16].

Україна, обираючи європейський курс, приєднується до виконання норм Директиви 2008/98/ЄС про відходи, тому проводить низку реформ в нормативно-правовій сфері. Основними цілями для України в рамках циркулярної економіки [14] вважаються такі принципи:

- запобігання відходів;
- повторне використання відходів;
- рециклінг відходів, отримання компосту із рослинних відходів;
- впровадження технологій із відновлювальної енергетики.

Враховуючи вище наведені принципи циркуляційної економіки можна зробити висновок, що головним пріоритетом в країнах ЄС можна вважати впровадження безвідходних технологій, котрі усувають негативний вплив на стан довкілля та здоров'я людини.

Якщо проаналізувати Директиву 2008/98/ЄС [4] про поводження із відходами, яка враховує інтереси циркуляційної економіки, можна виділити основні положення, які стосуються упередженню їх накопичення:

- мотивація та підтримка виробництва із безвідходними технологіями;
- стимулювання екологічного дизайну пакувальних матеріалів;
- енерго- та ресурсозберігаючі технології (вторинне використання матеріалів, ремонт обладнання та машин);
- спонукання власників підприємств брудних технологій до рециклінгу або переробки відходів із попереднім їх сортуванням, по можливості, вторинного використання відходів або продуктів їх переробки;
- мінімізація кількості відходів, котрі є не придатними до вторинного використання;
- управління відходами та впровадження сучасних маловідходних технологій;
- зменшення відходів у домогосподарствах, шляхом запровадження біотехнологій переробки харчових та сільськогосподарських відходів, котрі є доступними для кожної людини в побуті;

▪ інформаційна обізнаність населення про сучасні біотехнології переробки відходів або мінімізації їх кількості.

Отже, аналізуючи вище згадане, можна стверджувати, що досягти успіху на шляху мінімізації кількості накопичення відходів в будь якій країні залежить від комунікації та співпраці виробників, споживачів та влади [17].

Нажаль, об'єми відходів агропромислового комплексу (виробництво, переробка, споживання) щорічно зростають, тому найактуальнішим питанням сьогодення можна вважати розробку та впровадження перспективних зелених біотехнологій, направлених на отримання біоорганічних добрив та відновлювальних джерел енергії [18, 19]. В межах угоди «Clean Energy Technologies and Energy Efficiency: the EU Experience», що реалізується в рамках гранту Європейського Союзу за програмою «Jean Monnet Modules Erasmus+» (Грантова угода Project 101047602 – EnergyC) [20] та обміну досвідом, проаналізовано біотехнологію переробки сільськогосподарських відходів на прикладі когенераційних біогазових технологій (рис. 1, а) на фермі «Ligo» Яніса Вінтера в Латвії, котрі працюють в автоматизованому режимі контролю та управління з використанням сучасної системи автоматизації (рис.1, б; 1, в), завдяки якій відбувається контроль за рівнем заповнення біореакторів, кількості вхідної та вихідної сировини, часу ферментації і т.д

На фермі за один цикл ферментації відбувається завантаження до 75 тонн подрібнених органічних відходів. Тривалість одного циклу мезофільної біоконверсії органічних відходів у біогаз та біодобриво становить 45-60 діб. В якості сировини використовують неліквідні або спорчені від часу зберігання овочі – моркву, буряки, картоплю та інші сільськогосподарські відходи. Відходи у вигляді протермінованих хлібобулочних виробів використовують виключно задля інтенсифікації процесу ферментації, тобто – у якості субстрату. Згідно Директиви 2008/98/ЕС, на даній фермі реалізується повний технологічний безвідходний процес виробництва: вирощування овочів у теплицях, їх заготовка, консервація та зберігання протягом року, переробка утворених відходів у біогаз та біодобриво, очищення стічних вод, які подаються на поля.

Умови протікання процесу ферментації органічних відходів відбувається при концентрації водневих іонів в діапазоні рН 6-8 та температурі 37–40°C. Вихід біометану (на прикладі розглянутої біогазової технології) становить 49–52%. Оскільки вихідний біогаз має температуру 40°C, його збирають в резервуарах під землею задля конденсації, після чого він проходить очищення від домішок сірководню та вуглекислого газу за допомогою активованого вугілля, після чого використовуються у вигляді теплової енергії для підтримки температурного оптимуму в біореакторах та теплицях, в яких вирощують овочі (рис. 2) або у вигляді нагрітої пари для потреб консервного заводу (стерилізації скляної тари, призначеної для консервації огірків та томатів, які вирощені на даній фермі).

До складу біогазової установки входять наступні апарати та елементи: біореактор-ферментер, котрий має теплоізоляційний корпус та перемішувач, газгольдер, гідрозатор, теплообмінник, теплообмінник-пастеризатор, завантажувальна камера, ковш-дозатор, паливний котел, керамічна газова горілка, газовий лічильник, газовий кран, вогнереградильний пристрій, бак-розширювач, циркуляційний насос, трансформатор електричної напруги, шнек, розподільувач фракції, вакуумний насос, збірник для збору дигістату (біодобриво), сепаратор, бург для твердої фракції біодобрива, емкість для рідкої фракції біодобрива, транспортна машина.

Завдяки когенераційним біогазовим установкам, отриманий біогаз вдається перетворити на електроенергію внаслідок використання спеціальних когенераційних установок (рис. 3). За наданою інформацією керівництвом ферми «Ligo» Яніса Вінтера, з 450 м³ біогазу, який містить 52% біометану, вдається отримати 1 МВт електроенергії. Електричну енергію дана ферма використовує для власних потреб, а надлишок – продається.



Рис. 1. Біогазові установки, в яких відбуваються послідовні процеси ферментації:
а – біогазові установки, *б* – датчики контролю за процесом ферментації,
в – пункт оператора (автоматичний контроль процесу ферментації відходів)

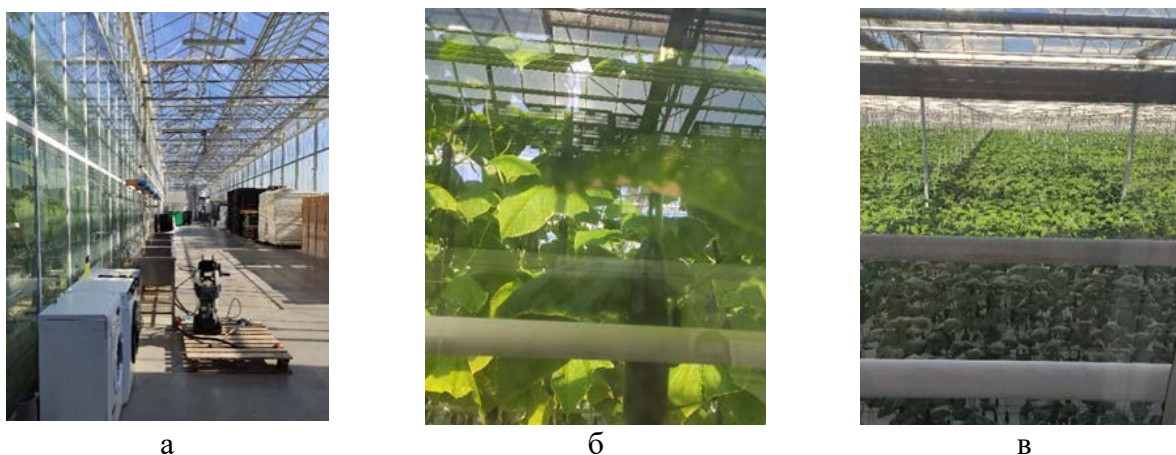


Рис. 2. Загальний вигляд теплиць по вирощуванню огірків:
а – передтеплична зона, *б, в* – теплиці

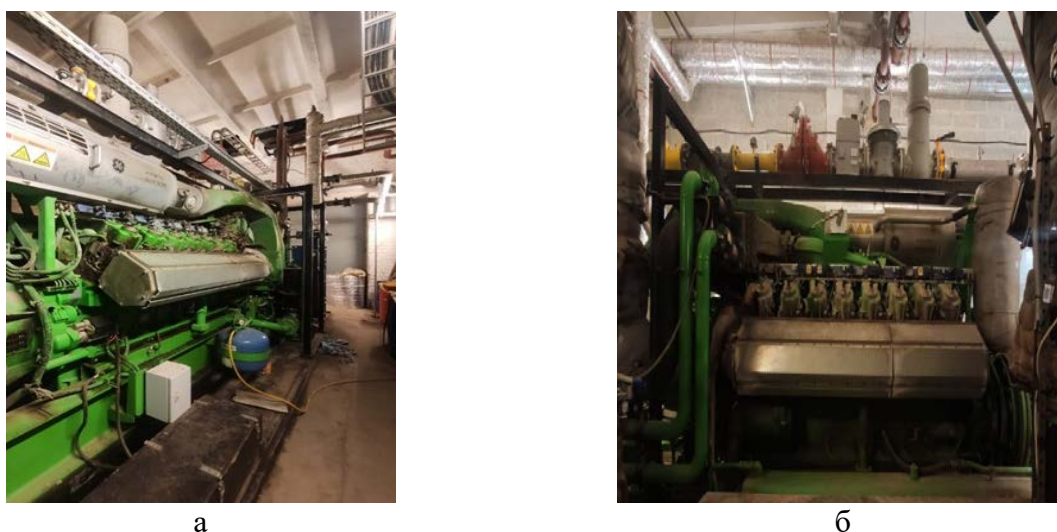


Рис. 3. Когенераційна установка: *а* – вид збоку; *б* – вид прямо

Утворений дигістат (рис. 4) використовують в якості біодобрива на своїх полях, призначених для вирощування овочів.



а б в

Рис. 4. Зберігання дигістату в лагунах неподалік від полів:

а – лагуна для зберігання дегістату; *б* – переросподіл дегістату за рахунок трубопроводів;
в – збір твердої фракції дигістату

Утворений дигістат сепарують на рідку та тверду фракції. Рідка фракція містить 3% сухої маси, її зберігають у лагунах (рис. 4), завдяки оснащенню трубопроводами, його розподіляють між ближніми полями (в радіусі 20 км), а тверду фракцію направляють на віддалені від ферми поля. В холодну пору року (з 15 листопада по 15 березня) лагуни повинні бути повністю спустошеними. Власниками ферми проведено аналіз отриманого біодобрива на предмет вмісту біогенних елементів та мікроелементів, мг/кг: азот нітратний – 0,019; азот амонійний – 0,73; фосфор – 0,06; калій – 0,5; органічний вуглець – 1,94. Концентрація водневих іонів біодобрива (рН) становить 7,9.

На сьогоднішній день, більш ніж 90% латвійських біогазових когенераційних станцій, які дають можливість домогосподарствам та підприємцям-фермерам більш ефективно використовувати побічні продукти сільського господарства (навоз, солома, овочеві відходи та відходи продуктів харчування), дозволяють отримувати електричну енергію, завдяки підтримці та мотивації з боку керівництва Латвії та країн ЄС. Станом на сьогодні, в Латвії працюють 52 станції когенерації, потужність яких становить близько 0,83 МВт із виробництвом електричної енергії 6600 МВт/рік [21].

В Україні кількість біогазових станцій із виробництвом електричної енергії з кожним роком зростає. Так, у 2015 році налічувалося лише 12 біогазових установок із встановленою потужністю 18 МВт, у 2019 році їх кількість зросла до 46, а їх загальна потужність – до 72 МВт, а у 2020 році налічувалося 51 біогазова станція загальною потужністю 96,7 МВт (дані Національної комісії, що здійснює державне регулювання у сферах енергетики та комунальних послуг (<https://www.nerc.gov.ua/pro-nkrekp>) [22]. На кінець 2020 року кількість біогазових станцій зросла до 68 загальною потужністю 105 МВт [23]:

- 28 станцій призначені для виробництва біогазу з агросировини;
- На 9 станціях біогаз виробляється в результаті анаеробного очищення промислових стічних вод, ще на одній – з осадів господарсько-побутових стічних вод;
- 27 станцій працюють на біогазі з полігонів твердих побутових відходів (ТПВ);
- 3 станції призначені для виробництва генераторного газу (класифікуються як біогазові станції);

«Зелений» тариф на електричну енергію було встановлено 50-ти установкам, з них:

- 20 установкам на агросировині;

- 27 установкам на біогазі з полігонів ТПВ;
- 3 установкам на генераторному газі.

Електрична потужність когенераційних установок на біогазі, які працюють за «зеленим» тарифом становила 103,364 МВт [23].

Отже, в Україні зараз є багато прикладів введення у дію біогазових установок з переробки різних органічних відходів на рівні великих підприємств або залучення інвесторів [23]. Але на рівні громади селища чи міста приклади ще поодинокі. Так одним з них є станція компостування харчових та садових відходів ЛКП «Зелене місто» у м. Львів, котра почала працювати, починаючи із липня 2020 року. Максимальна річна потужність станції становить 30 000 тонн відходів, добова потужність станції до 90 т/добу. Відходи формують у бурти де відбувається процес компостування сировини упродовж 4–8 днів. Отриманий компост можна використовувати як якісне органічне добриво [24].

Спираючись на положення Директиви 2008/98/ЕС, а також на Національну стратегію поводження з відходами для України (додаток 5: Відходи сільського господарства) [10], Закон України №2207-1-д від 20.06.2022 р. «Про управління відходами» [11] технологічним рішенням даного питання можна вважати поширення сучасних біотехнологій переробки органічних відходів у біодобриво та біогаз (біоводень та біометан) із використанням ЕМ-препаратів українського виробництва. Запропоновані ЕМ-технології (технології ефективних мікроорганізмів) пристосовані до використання у домогосподарстві або на фермах. В багатьох країнах світу такі добрива вважаються альтернативою агрохімічним, їх використання направлено на відновлення детермінованих екосистем [26, 27].

Зважаючи на те, що в Україні за середньорічними показниками накопичується приблизно 25,1 тонн овочевих відходів, з яких лише 2,6 тонн переробляються, проведено власні дослідження на предмет їх біоконверсії із використанням ЕМ-препарату «Байкал-ЕМ», який призначений для процесу компостування в ЕМ-контейнерах [25] для невеличких домогосподарств або для суспільного компостування в ОСББ, також ЕМ-препарати можна використовувати на полях з метою біоконверсії сільськогосподарських відходів, які утворюються після збору врожаю. ЕМ-препарати не володіють мутагенними, тератогенними, канцерогенними та патогенними властивостями. Ці препарати місять фотосинтетичні, азотфіксуючі, молочнокислі бактерії, дріжджі, ферменти, гриби, які приникаючи до ґрунту продукують фізіологічно активні речовини, амінокислоти та нуклеїнові кислоти. На сьогоднішній день доведено безпечність препарату «Байкал-ЕМ», оскільки досліджено його ефективність використовувати в тваринництві.

Тобто, використання ЕМ-препаратів та ЕМ-технологій дозволяють вирішувати екологічні, економічні та енергетичні проблеми, які пов'язані із переробкою накопичених сільськогосподарських або органічних відходів, як в умовах домогосподарств (приватних або колективних) так і на фермах.

В рамках проведених наукових досліджень [26–29] із використанням ЕМ-технологій щодо біоконверсії органічних відходів (бурякових, морквяних та картопляних) вдалося отримати органічне біодобриво, яке за вмістом біогенних елементів (азоту та фосфору) можна порівняти із мінеральним добривом – амофос. Також, отримане біодобриво (культуральна рідина) містить корисні фізіологічно активні групи мікроорганізмів ґрунтової мікрофлори, оскільки для процесу біоконверсії було використано суміш ЕМ-препаратів («Байкал-ЕМ» та «Biovell-рост»). Як побічний продукт, в запропонованій технології отримання біоорганічного добрива, вдалося протягом 5 діб ферментації рослинних відходів отримати біоводень, кількість якого становила 41% в газовій суміші, а потім і біометан (до 50–65% за 30 діб) який виділявся протягом бродіння морквяних, картопляних та бурякових відходів [27].

Органічні добрива збагачують ґрунт поживними речовинами, поліпшують його фізичні властивості, водний і повітряний режими, зменшують шкідливу дію ґрунтової кислотності на

ріст рослин і життєдіяльність мікроорганізмів, поліпшують постачання рослин вуглекислим газом. Вони містять у своєму складі всі поживні речовини, необхідні для рослин: азот, фосфор, калій, кальцій, магній, молібден, марганець. Під впливом систематичного застосування органічних добрив поліпшуються фізичні та хімічні властивості ґрунту [16].

Враховуючи актуальність питання, яке полягає у масовому накопиченні сільськогосподарських (органічних) відходів, які на жаль, не переробляються перспективними біотехнологічними методами, використання сучасних ЕМ-технологій дозволить енергоефективно конвертувати їх у біодобриво та біоводень за 5–7 діб ферментації при температурі 30-35 °С.

Отже, використання ЕМ-технологій дозволить вирішити велике коло найактуальніших питань:

- 1) відновлення екологічного стану ґрунтів, які задіяні для агропромислових потреб;
- 2) природне відновлення біогеоценозу ґрунтів задля розширення різноманітності представників ґрунтової мікрофлори;
- 3) розробку удосконаленої безвідходної технології переробки рослинних відходів та ефективності їх використання у якості джерел органічного азоту, фосфатів, вуглецевовмісних компонентів, які є основою живлення природної ґрунтової мікрофлори [28, 29].

Висновки: Нажаль, болючим питанням для України залишається інтенсивність накопичення відходів, яка постійно зростає, але рівень їх переробки залишається незначним, що суперечить умовам виконання положень Директиви 2008/98/ЕС та Національної стратегії поводження з відходами для України (додаток 5: Відходи сільського господарства). Оскільки, найбільша кількість відходів підлягає складуванню на полігонах або спалюється, необхідно оновлювати нормативно-правову базу та механізми регулювання відносин в сфері біоенергетики, враховуючи європейські практики щодо стимуляції учасників процесу, а також, впроваджувати сучасні біотехнологічні методи переробки органічних відходів з метою збереження навколишнього природного середовища та здоров'я кожної людини за підтримкою науково-дослідних ініціатив та фінансування пілотних проектів в сфері біогазових технологій. Досвід розвинутих європейських країн свідчить про ефективність апробованих та впроваджених технологій енергетичного використання органічних відходів на рівні ферм, за допомогою яких відбувається 100% покриття власних енергозатрат.

Нажаль, незважаючи на еколого-економічну ефективність від впровадження сучасних біотехнологій, в Україні налічується невелика кількість впроваджених біогазових технологій, оскільки їх можуть дозволити лише ті виробники, які мають залучені інвестиції або власні фінансові ресурси. Тому, забезпечуючи бюджетну підтримку та стимулювання даних проектів державою, можна найближчим часом досягти успіху у вданому проблематичному питанні.

Враховуючи вище вказане, можна зробити висновок, що найбільш перспективним напрямком утилізації накопичених органічних відходів для України вважається їх біоконверсія із застосуванням сучасних ЕМ-технологій, які враховують принципи циркуляційної економіки, за допомогою якої вирішується комплексно проблематичні питання щодо отримання джерел відновлювальної енергетики, біоорганічних добрив на шляху покращення родючості земель за рахунок їх екологічності, також, відбувається зменшення парникового ефекту з урахуванням економічної доцільності технологічних рішень.

References

Література

- | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>1. Silske gospodarstvo Ukrainy-2020: Statystychnyi zbirnyk [Agriculture of Ukraine: The Statistical Yearbook]. Kyiv: State Statistics Service of Ukraine, 2021. URL: https://ukrstat.gov.ua/druk/publicat/kat_u/2021/zb/09/zb_sg_20.pdf [in Ukrainian].</p> | <p>1. Сільське господарство України – 2020: Статистичний збірник. Київ: Державна служба статистики України, 2021. URL: https://ukrstat.gov.ua/druk/publicat/kat_u/2021/zb/09/zb_sg_20.pdf.</p> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

2. Makovetska, Yu. M. (2015). Analiz osoblyvostei utvorennia ta povodzhennia z vidkhodamy na silskykh terytoriiakh [Analysis of features of waste generation and management in rural areas]. *Efektivna ekonomika = Efficient economics*, No. 12. URL: <http://www.economy.nayka.com.ua/?op=1&z=4684> [in Ukrainian].
3. European Council conclusions, 23–24 June 2022. URL: <https://www.consilium.europa.eu/en/press/press-releases/2022/06/24/european-council-conclusions-23-24-june-2022/>
4. Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources (2009). *Official Journal of the European Union*, L 140(52), 16–62. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009L0028&from=EN>.
5. Pro vidkhody: Zakon Ukrainy vid 05.03.1998 № 187/98-VR [About waste: Law of Ukraine dated March 5, 1998 No. 187/98-VR]. *Vidomosti Verkhovnoi Rady Ukrainy = Information of the Verkhovna Rada of Ukraine*, 1998, No. 36–37, Art. 242. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/187/98-вр#Text> [in Ukrainian].
6. Heletukha, H., Kucheruk, P., Matveev, Yu. (2013). Razvytye byohazovukh tekhnolohyi v Ukrainy y Hermanyy: normatyvno-pravovoe pole, sostoianye y perspektyvu [Development of biogas technologies in Ukraine and Germany: regulatory and legal field, state and prospects]. Kyiv-Gyultsov. P. 71. URL: https://uabio.org/wp-content/uploads/2020/04/Razvitie_biogazovyh_tekhnologiy_1.pdf [in Ukrainian].
7. Overkovska, T. K. (2021). Pravovi zasady povodzhennia iz silskohospodarskymy vidkhodamy [Legal principles of handling agricultural waste]. *Ekolohichne pravo = Environmental law*, No. 2, P. 85–91 [in Ukrainian].
8. Krasnova, A. Yu. (2019). Pravo ekolohichnoi bezpeky: navchalnyi posibnyk [The law of environmental safety: a study guide]. Kyiv: CPU «Comprint». 238 p.
9. Pro zatverdzhennia Natsionalnoho planu upravlinnia vidkhodamy do 2030 roku: Rozporiadzhennia Kabinetu Ministriv Ukrainy vid 20.02.2019 № 117-r [On approval of the National Waste Management Plan until 2030: Order of the Cabinet of Ministers of Ukraine No. 117 dated February 20, 2019]. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/117-2019-p#Text> [in Ukrainian].
10. Natsionalna stratehiia povodzhennia z vidkhodamy dlia Ukrainy. Dodatok 5: Vidkhody silskoho hospodarstva [National waste management strategy for Ukraine. Appendix 5: Agricultural waste]. URL: <https://menr.gov.ua/files/docs/dod5vidhodysilskgospodarstva.docx> [in Ukrainian].
11. Pro upravlinnia vidkhodamy: Pryiniato Zakon Ukrainy № 2207-1-d vid 20.06.2022 [On Waste Management: Law of Ukraine No. 2207-1-d vid 20.06.2022. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/187/98-вр#Text>.
2. Маковецька Ю. М. Аналіз особливостей утворення та поводження з відходами на сільських територіях. *Ефективна економіка*. 2015. № 12. URL: <http://www.economy.nayka.com.ua/?op=1&z=4684>.
3. European Council conclusions, 23–24 June 2022. URL: <https://www.consilium.europa.eu/en/press/press-releases/2022/06/24/european-council-conclusions-23-24-june-2022/>
4. Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources. *Official Journal of the European Union*. 2009. L 140(52). P. 16–62. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009L0028&from=EN>.
5. Про відходи: Закон України від 05.03.1998 № 187/98-ВР. *Відомості Верховної Ради України*. 1998. № 36–37. Ст. 242. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/187/98-вр#Text>.
6. Гелетука Г., Кучерук П., Матвеев Ю. Развитие биогазовых технологий в Украине и Германии: нормативно-правовое поле, состояние и перспективы. Киев-Гюльцов, 2013. С. 71. URL: https://uabio.org/wp-content/uploads/2020/04/Razvitie_biogazovyh_tekhnologiy_1.pdf.
7. Оверковська Т. К. Правові засади поводження із сільськогосподарськими відходами. *Екологічне право*. 2021. № 2. С. 85–91.
8. Краснова А. Ю. Право екологічної безпеки: навчальний посібник. К.: ЦП «Компринт», 2019. 238 с.
9. Про затвердження Національного плану управління відходами до 2030 року: Розпорядження Кабінету Міністрів України від 20.02.2019 № 117-р. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/117-2019-p#Text>.
10. Національна стратегія поводження з відходами для України. Додаток 5: Відходи сільського господарства. URL: <https://menr.gov.ua/files/docs/dod5vidhodysilskgospodarstva.docx>.
11. Про управління відходами: Закон України № 2207-1-д від 20.06.2022. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/187/98-вр#Text>.

- Ukraine No. 2207-1-d dated June 20, 2022]. URL: <https://www.rada.gov.ua/news/razom/224307.html> [in Ukrainian].
12. Pro ratyfikatsiiu Protokolu pro pryednannia Ukrainy do Dohovoru pro zasnuvannia Enerhetychnoho Spivtovarystva: Zakon Ukrainy № 2787-VI vid 15.12.2010 [On Ratification of the Protocol on the Accession of Ukraine to the Treaty on the Establishment of the Energy Community: Law of Ukraine No. 2787-VI of December 15, 2010]. URL: http://search.ligazakon.ua/l_doc2.nsf/link1/T102787.html [in Ukrainian].
13. Biliavsky, M. (2020). Oriientyry rozvytku alternatyvnoi enerhetyky Ukrainy do 2030 r. [Landmarks of the development of alternative energy of Ukraine until 2030]. Razumkov Center. URL: <https://razumkov.org.ua/statti/oriientyry-rozvytku-alternatyvnoi-energetyky-ukrainy-do-2030r> [in Ukrainian].
14. Dziadykevich, Yu. V., Buriak, M. V., Rozum, R. I. (2010). Enerhetychnyi menedzhment: navchalnyi posibnyk [Energy management: study guide]. Ternopil: Economic Opinion. 295 p.
15. Prokaieva, A. (2021). Suchasne kuruvannia vidkhodamy vidpovidno do pryntsyviv tsyrkuliarnoi ekonomiky: navchalnyi posibnyk [Modern waste management according to the principles of circular economy: study guide for the ZWA deep level course]. URL: <https://zerowastekharkiv.org.ua/wp-content/uploads/2021/12/posybnic-lekciye-book-5.pdf> [in Ukrainian].
16. Barshtein, V. Yu., Krupoderova, T. A., Harmash, S. N., Pospelov, S. V., Pospelova, A. D., Nahornaia, S. V. (2016). Byokonversyia ahropromyshlennoho kompleksa: monohrafiya [Bioconversion of the agro-industrial complex: monograph]. Novosibirsk: SyBA. 88 p. [in Russian].
17. Kudri, S. O. (2020). Vidnovliuvani dzherela enerhii: monohrafiia [Renewable energy sources: monograph]. Kyiv: Institute of Renewable Energy of the National Academy of Sciences. 392 p.
18. Korniienko, I. M., Huliaiev, V. M., Anatskyi, A. S., Neoshyvailenko, N. O., Kuznietsova, O. O., Yastremska, L. S., Baranovskyi, M. M. (2022). Yevropeyskyi dosvid biokonversii roslinnykh vidkhodiv, perspektyvni EM-tekhnologii v Ukraini (UADU) [European experience of bioconversion of plant waste, promising EM technologies in Ukraine (UASU)]. *Prospects for the production of bio-raw materials for energy crops on reclaimed lands: materials of the International science and practice conference*. Dnipro: State Agrarian and Economic University. P. 129–132 [in Ukrainian].
19. Yastremskaya, L. S., Korniienko, I. M., Baranovsky, M. M. (2020). Conversion of vegetable waste consortium of microorganisms with obtaining bioorganic fertilizer and biogas. *Modern Science, Practice, Society: Mat. XVIII International science and practice conf.* (May 25–26). Boston, USA. P. 511–514. DOI: 10.46299/ISG.2020XVIII.
- <https://www.rada.gov.ua/news/razom/224307.html>.
12. Про ратифікацію Протоколу про приєднання України до Договору про заснування Енергетичного Співтовариства: Закон України № 2787-VI від 15.12.2010. URL: http://search.ligazakon.ua/l_doc2.nsf/link1/T102787.html.
13. Білявський М. Орієнтири розвитку альтернативної енергетики України до 2030 р. *Разумков Центр*, 2020. URL: <https://razumkov.org.ua/statti/oriientyry-rozvytku-alternatyvnoi-energetyky-ukrainy-do-2030r>.
14. Дзядикевич Ю. В., Буряк М. В., Розум Р. І. Енергетичний менеджмент: навчальний посібник. Тернопіль: Економічна думка, 2010. 295 с.
15. Прокаєва А. Сучасне керування відходами відповідно до принципів циркулярної економіки: навчальний посібник курсу ZWA deep level. 2021. 140 с. URL: <https://zerowastekharkiv.org.ua/wp-content/uploads/2021/12/posybnic-lekciye-book-5.pdf>.
16. Барштейн В. Ю., Круподерова Т. А., Гармаш С. Н., Поспелов С. В., Поспелова А. Д., Нагорная С. В. Биоконверсия агропромышленного комплекса: монография. Новосибирск: СибА, 2016. 88 с.
17. Кудрі С. О. Відновлювані джерела енергії: монографія. Київ: Інститут відновлювальної енергетики НАНУ, 2020. 392 с.
18. Корнієнко І. М., Гуляєв В. М., Анацький А. С., Неошивайленко Н. О., Кузнєцова О. О., Ястремська Л. С., Барановський М. М. Європейський досвід біоконверсії рослинних відходів, перспективні ЕМ-технології в Україні (УАДУ). *Перспективи виробництва біосировини енергетичних культур на рекультивованих землях*: матеріали міжн. наук.-практ. конф. (23–24.06.2022). Дніпро: Дніпровський державний аграрно-економічний університет, 2022. С. 129–132.
19. Yastremskaya L. S., Korniienko I. M., Baranovsky M. M. Conversion of vegetable waste consortium of microorganisms with obtaining bioorganic fertilizer and biogas. *Modern Science, Practice, Society: Mat. XVIII International science and practice conf.* (May

20. Clean Energy Technologies and Energy Efficiency: the EU Experience «Jean Monnet Modules Erasmus+» Project 101047602 – EnergyC. URL: <https://ec.europa.eu/info/funding-tenders/opportunities/portal/screen/opportunities/projects-details/43353764/101047602/ERASMUS2027> [in Ukrainian].
21. Pantskhava, Ye. S. (2014). Bioenergetika. Mir i Rossiya. Biogaz: teoriya i praktika [Bioenergetics. World and Russia. Biogas: theory and practice]. Moscow: Rusajns. 972 p. URL: https://bstudy.net/746705/tehnika/bioenergetika_mir_i_rossiya_biogaz [in Russian].
22. Komu належать найбільші біогазові компанії в Україні [Who owns the largest biogas companies in Ukraine]. URL: https://biz.censor.net/resonance/3228545/komu_prinadlejat_krupneyishie_biogazovye_kompanii_v_ukraine [in Ukrainian].
23. Bioenergy Association of Ukraine (UABIO). Vyrobnystvo biohazu u 2020 rotsi – aktualna ta nadiina statystyka [Biogas production in 2020 – is an up-to-date and reliable statistic]. URL: <https://uabio.org/materials/10904/> [in Ukrainian].
24. Yak u Lvovi pratsiuie stantsiia kompostuvannia orhanichnykh vidkhodiv [How an organic waste composting station works in Lviv]. *Tvoє misto = Your city*, 2020. URL: https://tvoemisto.tv/news/yak_u_lvovi_pratsiuie_stantsiya_kompostuvannya_organichnyh_vidhodiv_113872.html [in Ukrainian].
25. Sokolova, V., Krusir, G., Sagdeeva, O., Kovalenko, I., Kuznetsova, I. (2020). Research of the impact of the Baikal EM microbiological supplement on the composting of mixed food waste. *Technogenic and ecological safety*, 7(1/2020), 57–63. doi: 10.5281/zenodo.3780092.
26. Korniienko, I. M., Holovei, O. P., Lashkova, A. T., Kryvonos, O. S., Zatsarenko, S. S. (2017). Doslidzhennia efektyvnosti zbahachennia gruntiv mikrobiolohichnym dobryvom [Research on the effectiveness of soil enrichment with microbiological fertilizer]. *Zbirnyk naukovykh prats Dniprovskoho derzhavnoho tekhnichnoho universytetu (tekhnichni nauky) = Collection of scientific works of the Dnipro State Technical University (technical sciences)*, No. 1(32), P. 128–131 [in Ukrainian].
27. Baranovsky, M., Korniienko, I., Yastremska, L. (2020). Enerho- ta resursozberihaiuchi tekhnolohii pererobky roslynnykh vidkhodiv spetsyfichnym konsortsiumom mikroorhanizmiv [Energy- and resource-saving technologies of plant waste processing by a specific consortium of microorganisms]. *European dimensions of sustainable development: Mat. II International science - practice conf. within the framework of EU ERASMUS+ program projects (25–26 cherv. 2020)*. Kyiv: NUHT. P. 6. [in Ukrainian].
- 25–26, 2020). Boston, USA, 2020. P. 511–514. DOI: 10.46299/ISG.2020XVIII.
20. Clean Energy Technologies and Energy Efficiency: the EU Experience «Jean Monnet Modules Erasmus+» Project 101047602 – EnergyC. URL: <https://ec.europa.eu/info/funding-tenders/opportunities/portal/screen/opportunities/projects-details/43353764/101047602/ERASMUS2027>.
21. Панцхава Е. С. Биоэнергетика. Мир и Россия. Биогаз: теория и практика. М.: Русайнс, 2014. 972 с. URL: https://bstudy.net/746705/tehnika/bioenergetika_mir_i_rossiya_biogaz.
22. Кому належать найбільші біогазові компанії в Україні. URL: https://biz.censor.net/resonance/3228545/komu_prinadlejat_krupneyishie_biogazovye_kompanii_v_ukraine.
23. Біоенергетична Асоціація України (UABIO). Виробництво біогазу у 2020 році – актуальна та надійна статистика. URL: <https://uabio.org/materials/10904/>.
24. Як у Львові працює станція компостування органічних відходів. *Твоє місто*, 2020. URL: https://tvoemisto.tv/news/yak_u_lvovi_pratsiuie_stantsiya_kompostuvannya_organichnyh_vidhodiv_113872.html.
25. Sokolova V., Krusir G., Sagdeeva O., Kovalenko I., Kuznetsova I. Research of the impact of the Baikal EM microbiological supplement on the composting of mixed food waste. *Technogenic and ecological safety*. 2020. 7(1). P. 57–63. doi: 10.5281/zenodo.3780092.
26. Корнієнко І. М., Головей О. П., Лашкова А. Т., Кривонос О. С., Зацаренко С. С. Дослідження ефективності збагачення ґрунтів мікробіологічним добривом. *Збірник наукових праць Дніпровського державного технічного університету (технічні науки)*. 2017. № 1(32). С. 128–131.
27. Барановський М., Корнієнко І., Ястремська Л. Енерго- та ресурсозберігаючі технології переробки рослинних відходів специфічним консорціумом мікроорганізмів. *Європейські виміри сталого розвитку: 2020: Мат. II міжн. наук.-практ. конф. в рамках проєктів програми ЄС ЕРАЗМУС+ (25–26 черв., 2020 р.)*. Київ: НУХТ, 2020. С. 6.

28. Korniienko, I. M., Filimonenko, O. Yu., Kriukovska, O. A., Sytnyk, O. O. (2019). Udoskonalennia tekhnolohii pererobky orhanichnykh vidkhodiv za dopomohoiu symbiozu mikroorhanizmiv [Improving the technology of processing organic waste with the help of symbiosis of microorganisms]. *Zbirnyk naukovykh prats Dniprodzerzhynskoho derzhavnoho tekhnichnoho universytetu (tekhnichni nauky) = Collection of scientific works of the Dniprodzerzhinsk State Technical University (technical sciences)*, No. 1(34), P. 123–127 [in Ukrainian].
28. Корнієнко І. М., Філімоненко О. Ю., Крюковська О. А., Ситник О. О. Удосконалення технології переробки органічних відходів за допомогою симбіозу мікроорганізмів. *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки)*. 2019. № 1 (34). С. 123–127.
29. Korniienko, I. M., Hulciaiev, V. M., Lashkova, T. A., Kryvonos, O. S., Lukovkina, Yu. O. (2019). Udoskonalennia tekhnolohii vyroshchuvannia pertsiu ta ripaka iz zastosuvanniam bioorhanichnykh dobryv [Improving the technology of growing pepper and rapeseed with the use of organic fertilizers]. *Zbirnyk naukovykh prats Dniprovskoho derzhavnoho tekhnichnoho universytetu (tekhnichni nauky) = Collection of scientific works of the Dnipro State Technical University (technical sciences)*, No. 1 (34), P. 118–122 [in Ukrainian].
29. Корнієнко І. М., Гуляєв В. М., Лашкова Т. А., Кривонос О. С., Луковкіна Ю. О. Удосконалення технології вирощування перцю та ріпака із застосуванням біоорганічних добрив. *Збірник наукових праць Дніпровського державного технічного університету (технічні науки)*. 2019. № 1 (34). С. 118–122.



Co-funded by
the European Union

Funded by the European Union. Views and opinions expressed are however those of the author(s) only and do not necessarily reflect those of the European Union or European Education and Culture Executive Agency. Neither the European Union nor the granting authority can be held responsible for them.

KORNIYENKO IRINA

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor,
Department of Biotechnology,
National Aviation University, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-3872-0957>
<http://irbis-nbuv.gov.ua/ASUA/0080598>
E-mail: irina.kornienko.1979@gmail.com

YASTREMSKA LARYSA

Candidate of Agricultural Sciences, Senior Researcher,
Associate Professor,
National Aviation University, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-5832-0360>
Scopus Author ID: 36827456100
Web of Science ResearcherID: Q-1199-2019
E-mail: lsyastremskaya@gmail.com

KUZIETSOVA OLENA

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor,
Department of Biotechnology,
National Aviation University, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-1786-314X>
Scopus ID: 57216157203
E-mail: ekyznec@ukr.net

BARANOVSKYY MYKHAILO

Doctor of Agricultural Sciences, Professor,
Department of Biotechnology,
National Aviation University, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-4935-7276>
Scopus Author ID: 7004062083
E-mail: izbarvinok@gmail.com

VIZER ANNA

Student of Biotechnology Department,
National Aviation University, Ukraine
E-mail: vizeranna0@gmail.com

КОРНИЕНКО И. М., ЯСТРЕМСКАЯ Л. С., КУЗНЕЦОВА Е. А.,
БАРАНОВСКИЙ М. Н., ВИЗЕР А. К.

Национальный авиационный университет, Киев, Украина

БИОКОНВЕРСИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ – ЕВРОПЕЙСКИЙ ОПЫТ И УКРАИНСКИЕ ПРАКТИКИ

Цель. Проанализировать особенности соблюдения Директивы 2008/98/ЕС Европейского Парламента и Совета в области обращения с сельскохозяйственными отходами в Украине и выявить основные проблемные вопросы реализации европейского курса биоконверсии органических отходов с применением современных ЭМ-технологий, учитывая особенности агропромышленного комплекса Украины.

Методика. Анализ действующих нормативно-правовых актов по обращению с отходами и литературных источников в отношении современных биотехнологий их переработки.

Результаты. Проведен анализ особенностей реализации положений Директивы 2008/98/ЕС относительно обращения с сельскохозяйственными отходами в странах ЕС и Украине; указаны проблематические вопросы, препятствующие её выполнения; проанализированы государственные программы и планы, направленные на распространение современных биотехнологий переработки органических (сельскохозяйственных) отходов, учитывающие особенности агропромышленного комплекса Украины, даны рекомендации относительно эффективного использования ЭМ-технологий в практике переработки органических отходов.

Научная новизна. Сформулированы проблемные вопросы, препятствующие реализации положений Директивы 2008/98/ЕС в Украине по обращению с органическими отходами в полной мере, обоснован биотехнологический подход к биоконверсии органических отходов с учетом положений циркуляционной экономики.

Практическая значимость. Соблюдение основных принципов Директивы 2008/98/ЕС позволило обозначить проблематические вопросы европейского курса Украины в направлении переработки и утилизации сельскохозяйственных отходов; выяснить на основе положения циркуляционной экономики эффективность внедрения современных биотехнологических решений по использованию ЭМ-технологий, направленных на одновременное получение биоудобрения и биогаза. Представлены примеры когенерационных биогазовых технологий с получением дигистата и биометана на ферме «Līgo» Яниса Винтера в Латвии, которые успешно реализуют практический европейский опыт и пример эффективного использования ЭМ-технологий в практике переработки овощных отходов – картофельных, свекловичных и морковных, в Украине.

Ключевые слова: Директива 2008/98/ЕС; сельскохозяйственные отходы; биоэнергетика; биоконверсия; биомасса; современные биотехнологии.

KORNIYENKO I. M., YASTREMSKAYA L. S., KUZNETSOVA O. O.,
BARANOVSKYY M. M., VISER A. K.

National Aviation University, Kyiv, Ukraine

BIOCONVERSION OF ORGANIC WASTE – EUROPEAN EXPERIENCE AND UKRAINIAN PRACTICES

Purpose. To analyze the peculiarities of compliance with the Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council in the field of management of agricultural waste in Ukraine and to identify the main problematic issues regarding the implementation of the European course of bioconversion of organic waste using modern EM technologies, taking into account the peculiarities of the agro-industrial complex of Ukraine.

Methodology. Analysis of current legal acts on waste management as well as literary sources regarding modern biotechnologies of waste processing.

Findings. An analysis of the peculiarities of the implementation of the provisions of the Directive 2008/98/EC in the field of management of agricultural waste in the EU and Ukraine was carried out; the problematic issues that lead to the complication of its implementation are indicated; state programs and plans aimed at spreading modern biotechnologies of organic (agricultural) waste processing, which take into account the peculiarities of the agro-industrial complex of Ukraine, were analyzed, recommendations regarding the effectiveness of using EM technologies in the practice of organic waste processing were given.

Originality. Problematic issues that prevent the full implementation of the provisions of the Directive 2008/98/EC in Ukraine regarding the management of organic waste are formulated, and the biotechnological approach to the bioconversion of organic waste, taking into account the provisions of the circular economy, is substantiated.

Practical value. Compliance with the main principles of the Directive 2008/98/EC made it possible to outline problematic issues regarding the European course of Ukraine in the direction of processing and utilization of agricultural waste; to find out on the basis of the provisions of the circular economy the effectiveness of the implementation of modern biotechnological solutions for the use of EM technologies, which are aimed at the simultaneous production of biofertilizer and biogas. Examples of cogeneration biogas technologies with the production of digestate and biomethane from the "Līgo" farm of Janis Winter in Latvia are presented, which successfully implement practical European experience, as well an example of the effectiveness of using EM technologies in the practice of processing vegetable waste such as potatoes, beets and carrots in Ukraine is given.

Keywords: Directive 2008/98/EC; agricultural waste; bioenergy; bioconversion; biomass; modern biotechnologies.