ISSN 2413-7723 (Print)
ISSN 2664-3561 (On-line)
DOI: 10.33070/etars.2.2022

Енерготехнології та ресурсозбереження

Науково-технічний журнал **№ 2, 2022**

Заснований у січні 1960 р. Виходить друком 4 рази на рік

Зміст

Паливо та енергетика

4 **Nikitin E.E., Komkov I.S.** An Integrated Approach to the Development of Plans for Transformation of Electrical and Heat Supply Systems

Енергозберігаючі технології

17 **Кириченко В.І., Кириченко В.В., Нездоровін В.П.** Систематизація та техніко-економічний аналіз методів та технологій перероблення технічних олій на альтернативні палива (Огляд)

33 **Вольчин І.А., Провалов О.Ю, Мокрецький В.О.** Вплив каталітичної паливної добавки на процес виробництва клінкеру

Переробка сировини та ресурсозбереження

45 **Мікульонок І.О.** Стан та перспективи поводження з металовмісними побутовими відходами

62 **Праженнік Ю.Г., Ховавко О.І., Марчук Ю.В., Снігур О.В., Небесний А.А.** Теоретичні та експериментальні дослідження методів термохімічної переробки твердих побутових відходів

71 **Осьмак О.О., Серьогін О.О.** Новітні технології виробництва та використання біопалив

Захист навколишнього середовища

76 **Вольчин І.А., Ясинецький А.О., Пшибильскі В.Я.** Екологічні аспекти ролі «зеленого» амоніаку в енергетиці України

Відповідальний секретар — Ільєнко Борис Кузьмич
Провідний редактор — Свєтна Олена Миколаївна

Матеріали номера затверджено Вченою радою Інституту газу НАНУ, протокол № 7 від 06.06.2022.

Підписано до друку 08.06.2022. Формат 84 × 108/16. Папір мел. Друк офс. Наклад 130 прим.

Надруковано ТОВ «Лазурит Поліграф», вул. Леванєвського, 8/7, 03058 Київ, Україна, тел.: (044) 417 21 70.

© Інститут газу НАН України, 2022

ISSN 2413-7723 (Print)
ISSN 2664-3561 (On-line)
DOI: 10.33070/etars.2.2022

Энерготехнологии и ресурсосбережение

Научно-технический журнал № 2, 2022

Основан в январе 1960 г. Выходит 4 раза в год

Содержание

Топливо и энергетика

4 **Nikitin E.E., Komkov I.S.** An Integrated Approach to the Development of Plans for Transformation of Electrical and Heat Supply Systems

Энергосберегающие технологии

17 **Кириченко В.И., Кириченко В.В., Нездоровин В.П.** Систематизация и технико-экономический анализ методов и технологий переработки технических растительных масел на альтернативные топлива (Обзор)

33 **Вольчин И.А., Провалов А.Ю., Мокрецкий В.А.** Влияние каталитической топливной добавки на процесс производства клинкера

Переработка сырья и ресурсосбережение

45 **Микулёнок И.О.** Состояние и перспективы обращения с металлосодержащими бытовыми отходами

62 **Праженник Ю.Г., Ховавко А.И., Марчук Ю.В., Снигур А.В., Небесный А.А.** Теоретические и экспериментальные исследования методов термохимической переработки твердых бытовых отходов

71 **Осьмак А.А., Серёгин А.А.** Новейшие технологии производства и использования биотоплива

Защита окружающей среды

76 **Вольчин И.А., Ясинецкий А.А., Пшибыльски В.Я.** Экологические аспекты роли «зеленого» аммиака в энергетике Украины

Ответственный секретарь — Ильенко Борис Кузьмич
Ведущий редактор — Светная Елена Николаевна

Материалы номера утверждены Ученым советом Института газа НАНУ, протокол № 7 от 06.06.2022.

Подписано в печать 08.06.2022. Формат 84 × 108/16. Бумага мел. Печ. офс. Тираж 130 экз.

Напечатано ООО «Лазурит Полиграф», ул. Леваневского, 8/7, 03058 Киев, Украина, тел.: (044) 417 21 70.

ISSN 2413-7723 (Print)
ISSN 2664-3561 (On-line)
DOI: 10.33070/etars.2.2022

ENERGY TECHNOLOGIES AND RESOURCE SAVING

Scientific-Technical Journal № 2, 2022

Founded in January, 1960. Comes out 4 times a year

Contents

Fuel and Energetics

4 **Nikitin E.E., Komkov I.S.** An Integrated Approach to the Development of Plans for Transformation of Electrical and Heat Supply Systems

Energy saving technologies

17 **Kyrychenko V.I., Kyrychenko V.V., Nezdorovin V.P.** Systematization and Technical and Economic Analysis of Methods and Technologies Conversion of Technical Oils into Alternative Fuels (Review)

33 **Volchyn I. A., Provalov O.Yu., Mokretskyy V.O.** Impact of Catalytic Fuel Additive on Clinker Production Process

Raw material processing and resource saving

45 **Mikulionok I.O.** State and Prospects of Handling Metal-Containing Household Waste

62 **Prazhennik Yu.G., Khovavko O.I., Marchuk Yu.V., Snigur O.V., Nebesniy A.A.** Theoretical and Experimental Studies of Methods of Thermochemical Processing of Municipal Solid Wastes

71 **Os'mak O.O., Seryohin O.O.** Newest Technology of Production and Use the Biofuels

Environment protection

76 **Volchyn I.A., Yasynetskyi A.O., Przybylski W.Ja.** Environmental Aspects of Green Ammonia Role in Ukrainian Energy Sector

Паливо та енергетика

UDC 697.341
DOI: 10.33070/etars.2.2022.01

Nikitin E.E., *Doctor of Technical Sciences,ORCID: 0000-0002-0173-6461,*
Komkov I.S., *ORCID: 0000-0003-2408-5769*
The Gas Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv
39, Degtyarivska Str., 03113 Kyiv, Ukraine, e-mail: Komkov@nas.gov.ua, nikitin_ee@ukr.net

An Integrated Approach to the Development of Plans for Transformation of Electrical and Heat Supply Systems

The system-forming sectors of municipal energy are electricity and heat supply. With small amounts of transformation on small planning horizons, the fragmentary approach to the consideration of individual sectors does not significantly affect the quality of planning. Large-scale transformation on large planning horizons calls for a holistic approach to the energy, energy consuming and other relevant sectors. District heating is considered as an integrating environment to increase the share of variable solar and wind generation, the use of waste material and energy flows. This approach allows you to identify and use synergistic and multiplier effects and avoid the negative consequences of fragmentary solutions. The algorithm of transformation of existing power and heat supply systems is considered in the article. It includes the stages of forming the initial set of projects and alternative scenarios, as well as the stage of determining the recommended scenario using synergetic and cartoon effects. A cause-and-effect analysis scheme has been proposed to identify these effects. *Bibl. 50, Fig. 3, Tab. 1.*
Keywords: municipal energy plans, integrated approach to energy, electricity and heat supply systems, district heating, synergetic and multiplier effects.

Introduction

The economy and, above all, the energy sector face the global task of decarbonising energy production processes by replacing fossil fuels with renewable energy sources that minimize the negative impact on the environment. Promising sources of renewable energy are wind and solar power plants, which produce energy that is unstable over time, which puts additional demands on the stabilization of energy production and its synchronization with the modes of energy consumption. In the context of geopolitical instability, the role of energy security is increasing, including energy supply chains and minimizing the impact of negative impacts on the energy system. All these challenges need to be addressed in a market economy, where clean energy has to compete with traditional fuels.

© Nikitin E.E., Komkov I.S., 2022

The decisive factor is energy efficiency, which is characterized by the ratio of costs and benefits.

Thus, the vector of energy transformation includes the following components: decarbonization, stabilization, energy security and energy efficiency.

These tasks are addressed at the transnational, national, regional and municipal levels. This study focuses on energy transformation at the municipal level — at the level of settlements.

Most of the energy in settlements, including household and industrial consumers, is used in the form of electricity and heat (cold), so electricity and heat supply systems should be considered as the main system-forming elements of municipal energy plans.

Energy and environmental transformation of municipal energy is a complex and long organizational and technical process, which is implemented through the development of long-term municipal energy plans. The current practice of municipal energy planning is to develop individual projects, the mutual impact of each of them on other projects and on the system as a whole, for short periods of time, usually insignificant and not very noticeable. However, in the large horizons of planning and increasing the scale of transformation, the lack of consideration of the interaction between projects and different sectors will lead to the loss of potential benefits or even negative effects.

The purpose of this work is to improve the approach to the development of long-term plans for the transformation of electricity and heat supply systems of settlements in the framework of the development of municipal energy plans. Improving the systems approach is based on the following key provisions: comprehensive consideration of all sectors of energy generation and consumption; identification and use of intersectoral synergetic and multiplier effects, evaluation and selection of projects and options based on a set of indicators of decarbonization, energy efficiency, stability and security of municipal energy systems.

Starting points and methods

A holistic approach to energy is one of the cornerstones of European energy policy [1], which paves the way for increasing solar and wind generation and allows synergies between different sectors of energy, utilities, industry and agriculture. The EU Heating and Cooling Strategy [2] aims to integrate efficient heating systems into the overall energy system. District heating (DH) is considered as an integrating environment for decarbonization and sustainability of all energy and energy consuming sectors, including heat, electricity, gas [3].

The advantages of the holistic approach compared to the sectoral approach are manifested in obtaining synergetic and multiplier effects, i.e. obtaining more significant benefits compared to the fragmentary approach. Lack of a holistic approach can lead to loss of potential benefits or even negative effects, such as increased capital costs, operating in non-economic regimes, the inability to expand the system.

A large number of works are devoted to the study of synergies in energy, which can be divided with a certain degree of conventionality into three groups: intersectoral [4–11], intrasectoral [12, 13] and technological [14–16] synergy.

The study [4] distinguishes between two types of links between sectors: the relationship with the end-use sector and intersectoral integration. Integration with the end-use sector involves strengthening the interaction between electricity supply and final consumption. Cross-sectoral communication involves the integrated use of various energy infrastructures, including electricity, heat and gas, the conversion of excess electricity into hydrogen, the use of residual heat from electricity generation and industrial processes for DH. In [5] emphasizes the importance of developing well-thought-out initiatives to realize the synergy of renewable energy sources and energy efficiency with all sectors of the energy system and within them. In [6] the balance between the development of traditional gas and solar electric generation is considered. The synergy between DH and waste industrial heat is considered as a determining criterion for large-scale use of DH [7]. In Denmark, the integration of sectors has been successful due to the combination of DH networks and a high share of wind energy, where surplus electricity from wind turbines is in line with the country's heating and cooling needs [8]. In [9], based on the developed simulation model, synergetic effects related to climate change and sustainable energy management were studied. In [10] the concept of an integrated energy system is proposed, the use of which allows to reduce the life cycle cost by 11.57 % by increasing energy efficiency in non-calculated conditions. A holistic approach that takes into account all available energy resources in synergy with the surrounding areas has not yet been implemented [11]. Only a few

projects have been implemented (Austria) on the use of waste heat for district heating.

Less work is devoted to intra-sectoral synergies than to cross-sectoral ones, which can be explained by the fact that useful relationships between facilities within individual sectors have already been used in traditional design approaches and methods. However, there is significant untapped sectoral synergy potential in the environment [12], the building modernization sector [13] and other sectors.

The use of synergy only at the level of energy equipment and processes should be considered a traditional approach, which is illustrated by the joint production of electricity and heat, as well as energy processes discussed in [14–17].

Along with the synergy of several sectors and projects, multi-project projects should be considered. In this study, we will call a multi-effective project the result of which is the improvement of several targets in one or more sectors. The concepts of synergy and multi-efficiency in the context of this study are closely intertwined. Thus, combining two projects into one complex project and achieving more significant results compared to the separate consideration of these projects corresponds to the concept of synergy. On the other hand, a comprehensive project corresponds to the concept of multi-efficiency, because its implementation simultaneously improves several targets. In some cases, for the sake of brevity, synergies and multi-efficiencies can be combined with "interaction effects".

The subject of this study is the effects of interaction in electricity, heat supply and urban development, which should be considered in connection with gas supply, utilities, industry and agriculture.

The effects of the interaction will be assessed in terms of energy efficiency (EE), environmental impact (EIA), energy security (ES), and energy stability (ESt).

A general approach to EE assessment is disclosed in the Directive [18], which recommends the use of the cost-benefit method set out in [19, 20] and a number of other works. The specific cost of energy during the life cycle can be used as an integral indicator of costs and benefits [21]. The specific indicative emission of CO_2 equivalent is used to estimate the EVS indicators [22, 23].

The urgency of the ES factor is increasing due to economic and political instability and especially the aggression of the Russian Federation against Ukraine [24]. The current situation increases the role of renewable and local energy sources [25] not only as an EVNS factor, but also as a means of increasing ES.

Quantitative assessment of ES is a more complex and less developed area compared to the quantitative assessment of EE and EIA. In [26] the review of EB estimation methods is made. It is noted that a statistical approach to assessing the reliability of supply chains of different energy sources prevails, but it is necessary to take into account the adaptability and transformation of systems as factors that can reduce their vulnerability, as well as studies of other sources of unreliability. In [27] it is noted that the energy issue remains the main priority of national security of most countries. It is proposed to calculate the energy security index according to 29 indicators of the World Bank. Most publications are related to the assessment of energy security of energy supply at the national level, which dictates the need to continue research to improve methods of assessing energy security at the level of settlements and regions, taking into account the structure of energy systems and diversification of energy sources.

Energy stability (ES) is a property of an energy system that allows it to remain operational under normal operating conditions and to restore an acceptable state after external influences. All over the world, there are growing problems with the provision of EU during the transition to low-carbon networks with a high share of renewable energy sources [28, 29]. In order to solve this problem, much attention is paid to the stabilization of electrodynamic processes and power electronics [30]. In this study, this problem is considered from a more general point of view, namely — the creation of such a structure of the energy system, which would be the least prone to the destabilizing effects of variable solar and wind power generation.

Identification of the effects of interaction and evaluation of indicators of EE, EIA, ES and ESt is carried out in the development of projects and the formation of municipal energy plans (MEP). Methodology and examples of MEP development are presented in [31, 32]. MEPs are closely related to regional energy programs, which determine the main directions of development of regional energy systems [33–38].

Formulation of the problem

Within the framework of MEP development,

the spheres of electricity supply, heat and cold supply, as well as transport are traditionally considered. The object of this study are the systems of electricity, heat, cold supply (EHCS), as these sectors have the greatest synergy and multiplier effects, which is the subject of this study. Of course, the transport sector is becoming more and more connected to the electricity supply, but we believe that this may be the subject of a separate study.

In addition to EHCS, the relevant sectors are human settlements, municipal infrastructure, main and local electricity and gas networks, renewable and local energy sources, industrial enterprises, as well as other subsystems and facilities related to production, transformation, transportation and storage. fuel and energy. DH is considered as an integrating environment that provides the opportunity to increase the variable solar and wind power generation, as well as the utilization of all waste material and energy flows. Three zones of settlement development are considered — with centralized, autonomous and individual heat supply.

The following typical situation is considered as the base (initial) scenario. The electricity supply of the settlement is mainly provided by the electric energy coming from the main electric network. Local generation of electricity and its supply to the local electricity network is insignificant or completely absent. Natural gas enters the settlement from the main gas pipeline. Any other gases of gaseous fuel to the local gas network are insignificant or absent. Heat supply of different zones of central and autonomous heat supply is carried out with the help of district and autonomous gas boilers. The part of other heat sources is insignificant. Heat supply of the individual heat supply zone is carried out mainly from individual gas boilers or electric heating devices.

The main task of MEP development is to transform the existing EHCS system in order to improve EE, EIA, ES and ESt through the implementation of projects of thermal modernization of buildings, use of solar and wind energy, hydraulic energy of small rivers, optimal combination of power supply from mains and small distributed use of local fuels, including biofuels, utilization of waste industrial heat and heat of communal facilities, optimization of heat supply zones with economically justified expansion of DH and other relevant projects. Formalized problem statement can be described as follows. There is a basic (initial) scenario that characterizes the situation. It is necessary to develop an initial set of potential projects for the transformation of EHCS systems, to form from them alternative transformation scenarios and choose from them the recommended scenario that best meets the criteria of EE, EIA, ES and ESt (Figure 1).

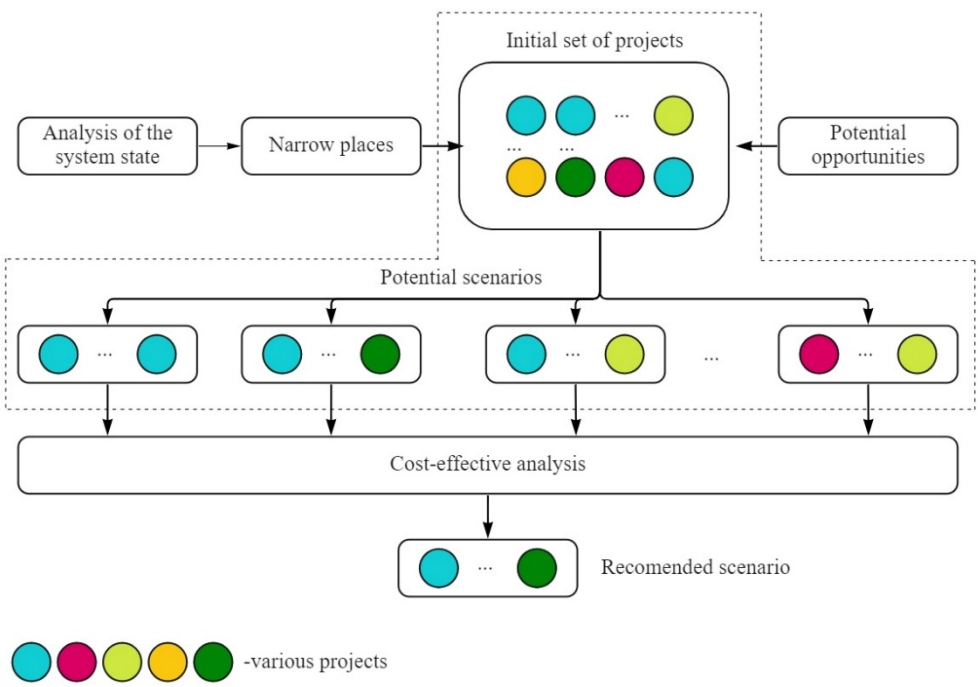


Figure 1. Recommended scenario search algorithm.

The formation of the initial set of potential projects is carried out on the principle of "analysis of problems and opportunities". On the one hand, based on the analysis of the current state of EHCS, the bottlenecks of the analyzed systems are identified, and on the other hand, the potential opportunities for improving the targets are analyzed.

The formation of alternative scenarios for the transformation of EHCS is carried out on the basis of such combinations of potential projects that are technologically complementary and to the greatest extent allow to implement synergetic and multiplier effects. This approach is discussed in more detail below.

The choice of the recommended scenario from the set of potential (alternative) scenarios is carried out using the cost-benefit method as follows.

Suppose that a fairly complete source set of potential projects is developed:

$$P = \{P_1, \dots, P_i, \dots, P_n\}. \quad (1)$$

A certain combination of P_i projects creates many potential scenarios:

$$W = \{W_1, \dots, W_g, \dots, W_z\}, \quad (2)$$

where:

$$W_g = \{P_a, \dots, P_s, \dots, P_b, \dots, P_m\}. \quad (3)$$

It is assumed that the same project may be included in different versions of W_g.

Each of the P_i projects is characterized by costs (C_i), benefits (B_i), which in turn are characterized by EE, EIA, ES and ESt. The cost-benefit ratio $V_i = C_i / B_i$ is used as an integral indicator of each project.

Similarly, each of the scenarios W_g is characterized by costs (C_g), benefits (B_g) and cost-benefit ratio $V_g = C_g / B_g$, which are determined based on the summation of costs and benefits of each project under consideration.

In addition, the benefits and costs of alternative scenarios should also take into account the effects of the interaction between some P_s and P_b projects, which may increase or decrease the total benefits ($\pm B_{sb}$) and costs ($\pm S_b$) of the analyzed scenario.

So

$$C_g = C_a + \dots + C_s + \dots + C_b + \dots + C_m + + \sum(\pm \Delta C_{sb}), \quad (4)$$

$$B_g = B_a + \dots + B_s + \dots + B_b + \dots + B_m + \sum(\pm \Delta B_{sb}), \quad (5)$$

$$V_g = [C_a + \dots + C_s + \dots + C_b + \dots + C_m + \sum(\pm \Delta C_{sb})] / [B_a + \dots + B_s + \dots + B_b + \dots + B_m + \sum(\pm \Delta B_{sb})]. \quad (6)$$

The W_{gr} scenario with the minimum cost-benefit ratio is selected as recommended.

$$W_{gr} = \{W_g: V_g \rightarrow \min\}. \quad (7)$$

Thus, the task is to form a fairly complete set of transformation projects of the existing EHCS, evaluation of each project using the cost-benefit method of EE, EIA, ES, ESt, formation and quantification of alternative scenarios of EHCS transformation taking into account synergistic and multiplicative effects. between the projects of each alternative scenario and the definition of the recommended scenario according to the criterion of minimizing the cost-benefit ratio.

Further in this article a methodological approach to conducting a qualitative analysis of the relationships between EHCS and relevant sectors, as well as identifying synergistic and multiplier effects between EHCS transformation projects, is discussed.

Analysis of interaction effects

The relationship between EHCS and other relevant sectors is illustrated in Figure 2. Table 1 provides relevant explanations.

As can be seen from the example (Figure 2 and Table 1), the EHCS sector and the relevant sectors are closely related.

Qualitative analysis of the relationship between projects, the results of their implementation and synergetic effects can be performed using a diagram of cause-and-effect relationships (Figure 3). The diagram shows the projects (1–12), the results of these projects (A, B, C, D), as well as the nature of the relationship between projects and results. The nature of the relationship may be positive, negative and ambiguous (depending on a number of factors). In addition, projects can complement each other, ie be implemented in a complex. The more relationships, the more ES. The analysis is performed on the example of twelve projects based on proven technical solutions.

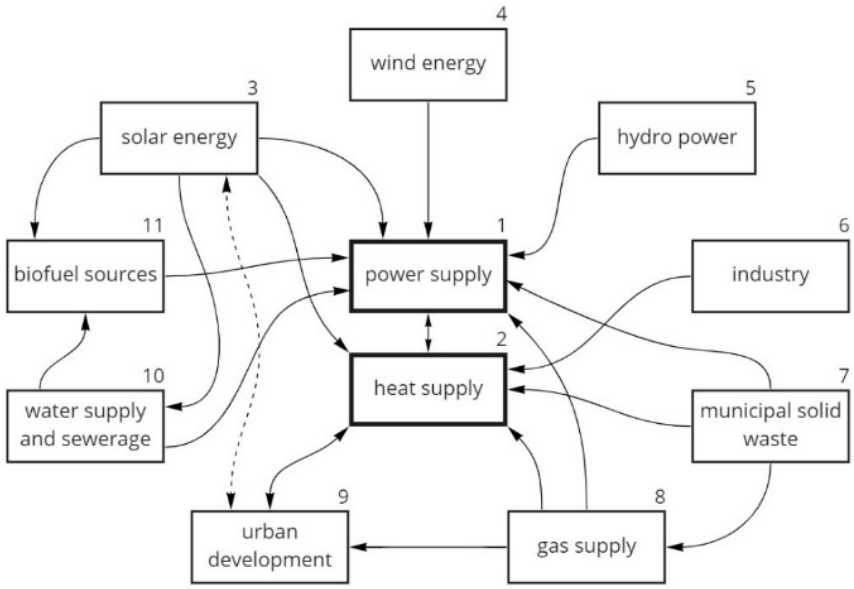


Figure 2. Examples of EHCS interaction with relevant sectors.

Table 1. The relationship between EHCS and other relevant sectors

Relationship	Explanation
1–2	The combined production of electricity and heat saves 30 % of fuel
1–3	Variable solar generation creates the need to stabilize the energy system
1–4	Variable wind generation creates the need to stabilize the energy system
1–5	Hydropower allows you to accumulate energy
1–11	The use of biofuels generates electricity and heat
1–10	Hot water and sludge are sources of heat and electricity
1–8	Generation of electricity on gaseous fuel
1–7	Electricity generation from solid waste and landfill gas
2–6	Use of waste industrial thermal energy for DH
2–7	Use of solid household waste and landfill gas for DH
2–8	Use of gas for DH
2–9	Reduction of the connected heat load after thermal modernization of buildings. Utilization of waste thermal energy of buildings
2–3	Use of solar energy for heat supply of buildings
3–11	Solar drying of biofuels and growing energy crops
3–10	Solar drying of sludge precipitation for biofuel production
3–9	Use of roofs of houses for installation of solar collectors and photocells
7–8	Use of landfill gas in the gas supply system
8–9	Gas supply of buildings
10–11	Use of sludge precipitation for biofuel preparation

Wind and solar power plants (1) improve the environment, but reduce energy stability if no additional stabilization measures are taken. The impact of these projects on energy efficiency at the qualitative stage of the study should be assessed as ambiguous, because on the one hand fuel costs will be absent, which will dramatically reduce operating costs, and on the other hand, capital costs may be much higher than for fossil power plants fuels. As the specific capital costs of solar and wind power plants decrease, the energy efficiency of these renewable energy sources will increase.

Low distributed cogeneration (combined heat and power station — CHP) on biofuels (2) is currently a commercially available energy technology [39–43]. Projects (2) should be considered in con-

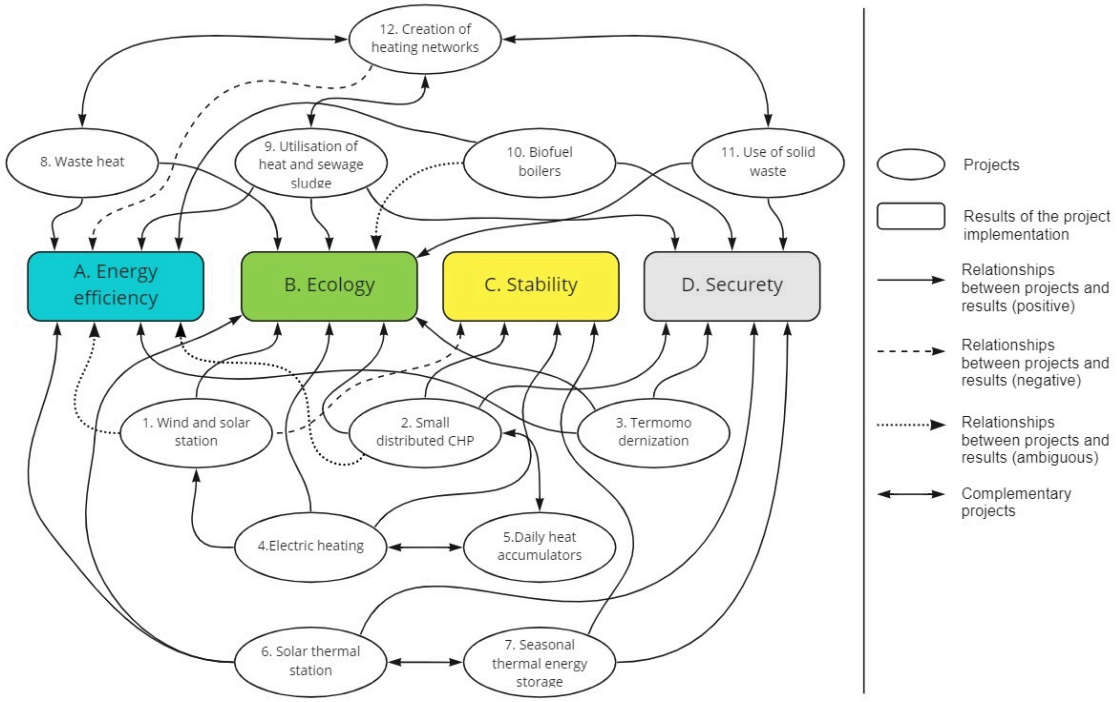


Figure 3. Transformation and EHCS projects, the results of their implementation and causation: A, B, C, D — results of projects; 1 — Solar and wind power plants; 2 — Small distributed cogeneration; 3 — Thermal modernization of buildings; 4 — Electric heating; 5 — Daily heat accumulation; 6 — Solar heat supply stations; 7 — Seasonal heat accumulators; 8 — Utilization of industrial waste heat energy; 9 — Utilization of wastewater heat and sludge precipitation; 10 — Use of biofuel boilers; 11 — Use of solid household waste for energy production; 12 — Construction (modernization) of heating networks.

junction with projects for the installation of daily heat accumulators (5). This set of projects will have a triple multiplier effect. First, improving the environment by replacing fossil fuels with biofuels. Secondly, the improvement of energy stability in the conditions of increasing variable solar and wind generation due to the use of the energy complex (2↔5) in the balancing mode. Third, the use of local CHP along with electricity from mains will improve energy security. The nature of the impact of projects (2) on energy efficiency is ambiguous due to high capital expenditures on biofuels CHP.

Thermal modernization projects of buildings (3) can improve the environment by reducing fossil fuel costs for heating buildings, as well as improve energy security, so thermo-modernized buildings are less sensitive to interruptions in heat supply than non-thermo-modernized. In addition, projects (3) increase not only the energy efficiency of buildings themselves, but also the energy efficiency of heating systems in general, including heat sources and heating networks. The multiplier effect of thermal modernization projects of buildings is that not only energy costs for heating are reduced, but also capital costs for transformation of district heating systems [44], as the required installed capacity of heat sources and required diameters of heat networks are reduced.

Electric heating projects (4) improve the environment if "green" solar or wind energy (4↔1) is used, as well as energy stability through the use of heat accumulators (4↔5).

Solar heating stations (6) are used in combination with seasonal heat accumulators (6↔7), which provides energy efficiency, stability, safety, and improves the environment. The European solar heat market is currently actively developing [45]. Reducing capital costs for the construction of solar heating plants [46] ensures their competitiveness compared to traditional energy sources.

For settlements with developed industry, waste heat utilization projects are of great importance (8), which increase energy efficiency and improve the environment. Research [47] has shown that

some German cities (Bremen, Karlsruhe, Saarbrьcken and Trier) could theoretically fully meet their thermal energy needs through waste industrial heat.

Energy production at sewage treatment plants (9) is one of the recommended areas of implementation of the European strategy of energy integration [1], which increases energy efficiency through the use of sewage by heat pumps and improves the environment by disposing of sewage sludge from which biofuels can be produced [48]. Such projects increase energy security through the use of local fuels.

The use of solid waste is an important and large topic, which is the subject of a large number of special studies. In the context of this study it should be noted that solid waste disposal projects (11) improve the environment and increase energy security.

It should be noted, that projects (8), (9), (11) should be considered in conjunction with the project of construction of sufficiently long heating networks (12), which significantly increases capital costs and reduces energy efficiency.

The feasibility of using biofuel boilers (10) is determined by the availability and cost of biofuels in a particular region. In the presence of biofuels, the implementation of projects (10) will increase energy efficiency and safety. [49, 50] and other studies discuss the ambiguity of the impact of large-scale biofuel use on the environment. Therefore, the impact of this project on the environment at the initial stage of MEP development should be included in the category of undefined, which requires additional research.

Areas of further research

Methods of quantitative assessment of energy efficiency and environmental impact are detailed and widely used at the stage of preparation of feasibility studies of individual energy projects. At the same time, it is necessary to improve methodological approaches to quantify the effects of interaction between different sectors and individual projects for the development of programs for the transformation of energy systems. The qualitative approach discussed above can be used at the initial stage of MEP development. The methodological basis for quantitative assessment of the effects of interaction is a holistic consideration of all interacting objects within a single complex project.

Here are some examples of this methodological approach.

Utilization of waste industrial thermal energy is an energy efficient project with a low payback period of capital costs. However, the technical and economic assessment, performed without taking into account the additional capital costs for the construction of a pipeline for transporting thermal energy from source to consumer, is not objective. As a rule, the cost of construction of the pipeline is quite high, so the payback period of a complex project increases. The technical and economic efficiency of such a complex project can be increased by combining several waste energy flows and their transportation through a common pipeline. The physical essence of this synergistic effect is that the determining parameter is not the length of the pipeline, but the ratio of length and power of the heat flow: the greater the power of the heat flow being transported, the greater the distance to transport it.

An example of energy and environmental multiefficiency is the use of sludge from urban sewage as biofuels. In terms of energy efficiency, this project may not be very efficient due to the high cost of equipment for biofuel production. However, if we take into account the environmental impact of sludge disposal, the energy and environmental impact of this project may be quite high.

It is known that cogeneration units save 30 % of primary fuel compared to separate production of electricity and heat. Cogeneration units will be even more efficient if they work in conjunction with electric boilers (or heat pumps) and heat accumulators in balancing mode, complementing variable solar, wind and electricity generation and ensuring stable operation for basic power sources, such as nuclear power stations. The need to quantify the synergy effect in this case dictates the need to develop a comprehensive project that will consider both local and centralized energy sources, suchas nuclear power plants.

Unlike the known methods of quantitative assessment of energy efficiency and environmental impact, the generally accepted methodology for quantifying the stability and energy security of municipal energy systems is not currently in place. A promising area of further research is the development of such a methodology.

Conclusions

The methodological approach to the development of long-term municipal energy plans has been improved. Traditional approaches are usually

based on an independent evaluation of each project. However, in the long run and on a large scale of transformation, projects significantly affect each other, which in turn affects the end result. Therefore, it is necessary to evaluate not only individual projects, but also to take into account possible synergies and multi-effects.

The starting point for such an assessment should be to build a fairly complete set of potential projects based on an analysis of the state of the system, potential opportunities for improvement and the availability of resources. Then a list of alternative scenarios (combinations of projects) is formed. Synergies and multi-effects of projects within each scenario should be assessed using a causal chart.

The optimal scenario is selected according to the cost-benefit method, taking into account synergies and multi-efficiencies, as well as local priorities.

The developed approach will be most useful for municipalities that use or plan to use district heating and mass introduction of renewable and local energy sources.

References

1. Powering a climate-neutral economy: An EU Strategy for Energy System Integration. COM(2020) 299 final.

2. An EU Strategy on Heating and Cooling. COM(2016) 51 final

3. Integrating low-temperature renewables in district energy systems. Guidelines for policy makers. — https://irena.org/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2021/March/IRENA_District_Energy_Systems_2021.pdf

4. Sector coupling: how can it be enhanced in the EU to foster grid stability and decarbonise? — https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/STUD/2018/626091/IPOL_STU(2018)626091_EN.pdf

5. Synergies between renewable energy and energy efficiency. — https://www.irena.org/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2017/Aug/IRENA_REmap_Synergies_REEE_2017.pdf

6. Synergy Options Between Gas-fired Electricity Generation and Solar PV in the Power Sector Markets of Gulf Cooperation Council Countries (GCC) and the U.S. — https://www.researchgate.net/publication/338415388_Synergy_Options_Between_Gasfired_Electricity_Generation_and_Solar_PV_in_the_Power_Sector_Markets_of_Gulf_Cooperation_Council_Countries_GCC_and_the_US

7. Heat Roadmap Europe: Identifying strategic heat synergy regions. — https://www.researchgate.net/publication/270952452_Heat_Roadmap_Europe_Identifying_strategic_heat_synergy_regions

8. Energy Cities contribution to EU strategy on energy sector integration. — https://energy-cities.eu/wp-content/uploads/2020/05/Energy-Cities-response-to-future-EU-strategy-for-energy-sector-integration.pdf

9. Modeling methodologies of synergiceffects related to climate change andsustainable energy management. — https://pp.bme.hu/so/article/view/1588/906

10. Energy hub-based optimal planning for integrated energy systems considering part-load characteristics and synergistic effect of equipment. — https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2096511721000451

11. Energy efficiency for industries through synergies with urban areas. — https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652616001554

12. Heterogeneous and synergistic effects of environmental regulations: Theoretical and empirical research on the collaborative governance of China's haze pollution. — https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652622010940

13. Evaluating synergistic effect of optimally controlling commercial building thermal mass portfolios. — https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360544215002285

14. Nonlinear Synergistic Effects in Thermochemical Co-processing of Wastes for Sustainable Energy. — https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-13-9012-8_6

15. A comprehensive understanding of the synergistic effect during co-pyrolysis of polyvinyl chloride (PVC) and coal. — https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360544221025068

16. Multiphysics-Enabled Liquid State Thermal Harvesting: Synergistic Effects between Pyroelectricity and Triboelectrification. — https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ente.202100544

17. Heat integration of heat pump assisted distillation into the overall process. — https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0306261915012714

18. Directive 2012/27/EU of the European Parliament and of the Council of 25 October 2012 on energy efficiency, amending Directives 2009/125/EC and 2010/30/EU and repealing Directives 2004/8/EC and 2006/32/EC Text with EEA relevance. — https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A32012L0027

19. Cost–Benefit Analysis Applied to Energy. — https://www.researchgate.net/publication/242218638_Cost-Benefit_Analysis_Applied_to_Energy

20. Application of Cost Benefits Analysis for the Implementation of Renewable Energy and Smart Solution Technologies: A Case Study of InteGRIDy Project. — https://www.researchgate.net/publication/356750284_Application_of_Cost_Benefits_Analysis_for_the_Implementation_of_Renewable_Energy_and_Smart_Solution_Technologies_A_Case_Study_of_InteGRIDy_Project

21. Levelized Cost of Energy (LCOE). — https://corporatefinanceinstitute.com/resources/knowledge/finance/levelized-cost-of-energy-lcoe/

22. An Assessment of the Life Cycle Costs and GHG Emissions for Alternative Generation Technologies. — https://www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/21397681

23. Greenhouse Gases Equivalencies Calculator — Calculations and References. — https://www.epa.gov/energy/greenhouse-gases-equivalencies-calculator-calculations-and-references

24. Putin's war on Ukraine dictate new priorities for energy security. — https://policyoptions.irpp.org/magazines/putins-war-on-ukraine-dictates-new-priorities-for-energy-security/

25. Assessing energy security: An overview of commonly used methodologies. — https://www.researchgate.net/publication/263775239_Assessing_energy_security_An_overview_of_commonly_used_methodologies

26. WORLD ENERGY TRANSITIONS OUTLOOK 2022. — https://www.irena.org/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2022/Mar/IRENA_World_Energy_Transitions_Outlook_2022.pdf

27. Methodology for Calculating the Energy Security Index of the State: Taking into Account Modern Megatrends. — https://www.researchgate.net/publication/352521232_Methodology_for_Calculating_the_Energy_Security_Index_of_the_State_Taking_into_Account_Modern_Megatrends

28. Power system stability in the transition to a low carbon grid: A techno-economic perspective on challeges and opportunities. — https://wires.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/wene.399

29. Changing energy mix and its impact on grid stability. — https://corporatesolutions.swissre.com/dam/jcr:81569f57-635a-4450-93e3-466990694643/changing-energy-mix-and-its-impact-on-grid-stability.pdf

30. Stability and operation limits of power systems with high penetration of power electronics. — https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142061521009534

31. Sustainable Urban Energy Planning A handbook for cities and towns in developing countries. — https://unhabitat.org/sites/default/files/download-manager-files/Sustainable%20Urban%20Energy%20Planning.pdf

32. Municipal Energy Planning An Energy Efficiency Workbook. — https://polk.extension.wisc.edu/files/2010/12/Municipal-Energy-Planning-Workbook.pdf

33. Regional Energy Plan Reports. — https://www.countyofessex.ca/en/discover-the-county/regional-energy-planning.aspx

34. A Regional Energy Planning Approach: an Integrated Framework and its Application to Jeju Island's Renewable Roadmap. — https://www.researchgate.net/publication/281630705_A_Regional_Energy36. Planning_Approach_an_Integrated_Framework_and_its_Application_to_Jeju_Island's_Renewable_Roadmap

35. Regional Energy Efficiency Efforts: Energy for the Power of 32 Region and Beyond. — https://c2e2.unepdtu.org/wp-content/uploads/sites/3/2016/03/regional-ee-planning.pdf

36. REGIONAL ENERGY PLAN. — https://www.ccrpcvt.org/our-work/our-plans/regional-energy-plan/

37. Reginal Energy Plan. — https://www.trorc.org/programs/energy/regional-energy-plan/

38. Reginal Energy Planning. — https://centralvtplanning.org/programs/regional-energy-planning/

39. Powerful possibilities from wood. — https://volter.fi/products/

40. Combined heat and power with wood pellets. — https://burkhardt-gruppe.de/de/energietechnik/kwk-mit-holzpellets/

41. Biomass and residue power generation. — http://br-eg.com/

42. COMBI POWER SYSTEM WITH COMBINED HEAT AND POWER PLANT. — https://regawatt.de/ kps-uebersicht/#

43. OVERVIEW OF OUR WOOD POWER PLANTS. — https://www.syncraft.at/holzkraftwerke/uebersicht

44. THE COMPLEX APPROACH TO THE MODERNIZATION OF BOILERS, HEAT NETWORKS AND CONNECTED BUILDINGS. — https://etarsjournal.org/index.php/journal/article/view/193

45. Solar Heat Markets in Europe. — http://solarheateurope.eu/wp-content/uploads/2020/12/Solar_Heat_Market_2019_final.pdf

46. Germanija narashhivaet moshhnosti stancij solnechnogo teplosnabzhenija. — https://solarsoul.net/ germaniya-narashhivaet-moshhnosti-solnechnyx-teplo-vyx-stancij (Rus.)

47. Potential of integrating industrial waste heat and solar thermal energy into district heating networks in Germany. — https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544220309191

48. The Possible Roles of Wastewater Treatment Plants in Sector Coupling. — https://www.researchgate.net/publication/340847803_The_Possible_Roles_of_Wastewater_Treatment_Plants_in_Sector_Coupling

49. Environmental sustainability of biofuels: A review. — https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.2020.0351

50. Economics of Biofuels. — https://www.epa.gov/environmental-economics/economics-biofuels

Received June 13, 2022

Никитин Е.Е., *докт. техн. наук, ORCID: 0000-0002-0173-6461,*
Комков И.С., *канд. техн. наук, ORCID: 0000-0003-2408-5769*
Институт газа Национальной академии наук Украины, Киев
ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: Komkov@nas.gov.ua, nikitin_ee@ukr.net

Целостный подход к разработке планов трансформации систем электро- и теплоснабжения населеных пунктов

Системообразующими секторами муниципальной энергетики являются электро- и теплоснабжение. При незначительных объемах трансформации на небольших горизонтах планирования фрагментарный подход к рассмотрению отдельных секторов не оказывает существенного влияния на качество планирования. Крупномасштабная трансформация на больших горизонтах планирования выдвигает требование целостного подхода к энергетическим, энергопотребляющим и другим релевантным секторам. Централизованное теплоснабжение рассматривается как интегрирующая среда для увеличения доли непостоянной солнечной и ветровой генерации, использования сбрасываемых материальных и энергетических потоков. Такой подход позволяет выявлять и использовать синергетические и мультипликационные эффекты и избегать негативных последствий фрагментарных решений. В статье рассмотрен алгоритм трансформации существующих систем электро- и теплоснабжения. Он включает в себя этапы формирования исходного множества проектов и альтернативных сценариев, а также этап определения рекомендуемого сценария с использованием синергетических и мультипликационных эффектов. Предложена схема анализа причинно-следственных связей для выявления этих эффектов. *Библ. 50, рис. 3, табл. 1.*
Ключевые слова: муниципальные энергетические планы, целостный подход к энергетике, системы электро- и теплоснабжения, централизованное теплоснабжение, синергетические и мультипликационные эффекты.

Нікітін Є.Є., *докт. техн. наук, ORCID: 0000-0002-0173-6461*
Комков І.С., *ORCID: 0000-0003-2408-5769*
Інститут газу Національної академії наук України, Київ
вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: Komkov@nas.gov.ua, nikitin_ee@ukr.net

Цілісний підхід до розробки планів трансформації систем електро- та теплопостачання населених пунктів

Системоутворюючими секторами муніципальної енергетики є електро- та теплопостачання. При незначних обсягах трансформації на невеликих горизонтах планування фрагментарний підхід до розгляду окремих секторів не суттєво впливає на якість планування. Великомасштабна трансформація на великих горизонтах планування висуває вимогу цілісного підходу до енергетичних, енергоспоживаючих та інших релевантних секторів. Централізоване теплопостачання розглядається як інтегруюче середовище для збільшення частки мінливої сонячної та вітрової генерації, використання скидних матеріальних та

енергетичних потоків. Такий підхід дає можливість виявляти та використовувати синергетичні та мультиплікаційні ефекти та уникати негативних наслідків фрагментарних рішень. У статті розглянуто алгоритм трансформації існуючих систем електро- та теплопостачання. Він включає етапи формування вихідної множини проектів та альтернативних сценаріїв, а також етап визначення рекомендованого сценарію з використанням синергетичних та мультиплікаційних ефектів. Запропоновано схему аналізу причинно-наслідкових зв'язків для виявлення цих ефектів. *Бібл. 50, рис. 3, табл. 1.*

Ключові слова: муніципальні енергетичні плани, цілісний підхід до енергетики, системи електро- та теплопостачання, централізоване теплопостачання, синергетичні та мультиплікаційні ефекти.

Список літератури

1. Powering a climate-neutral economy: An EU Strategy for Energy System Integration. COM(2020) 299 final.

2. An EU Strategy on Heating and Cooling. COM(2016) 51 final

3. Integrating low-temperature renewables in district energy systems. Guidelines for policy makers. — https://irena.org/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2021/March/IRENA_District_Energy_Systems_2021.pdf

4. Sector coupling: how can it be enhanced in the EU to foster grid stability and decarbonise? — https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/STUD/2018/626091/IPOL_STU(2018)626091_EN.pdf

5. Synergies between renewable energy and energy efficiency. — https://www.irena.org/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2017/Aug/IRENA_REmap_Synergies_REEE_2017.pdf

6. Synergy Options Between Gas-fired Electricity Generation and Solar PV in the Power Sector Markets of Gulf Cooperation Council Countries (GCC) and the U.S. — https://www.researchgate.net/publication/338415388_Synergy_Options_Between_Gasfired_Electricity_Generation_and_Solar_PV_in_the_Power_Sector_Markets_of_Gulf_Cooperation_Council_Countries_GCC_and_the_US

7. Heat Roadmap Europe: Identifying strategic heat synergy regions. — https://www.researchgate.net/publication/270952452_Heat_Roadmap_Europe_Identifying_strategic_heat_synergy_regions

8. Energy Cities contribution to EU strategy on energy sector integration. — https://energy-cities.eu/wp-content/uploads/2020/05/Energy-Cities-response-to-future-EU-strategy-for-energy-sector-integration.pdf

9. Modeling methodologies of synergiceffects related to climate change andsustainable energy management. — https://pp.bme.hu/so/article/view/1588/906

10. Energy hub-based optimal planning for integrated energy systems considering part-load characteristics and synergistic effect of equipment. — https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2096511721000451

11. Energy efficiency for industries through synergies with urban areas. — https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652616001554

12. Heterogeneous and synergistic effects of environmental regulations: Theoretical and empirical research on the collaborative governance of China's haze pollution. — https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652622010940

13. Evaluating synergistic effect of optimally controlling commercial building thermal mass portfolios. — https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360544215002285

14. Nonlinear Synergistic Effects in Thermochemical Co-processing of Wastes for Sustainable Energy. — https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-13-9012-8_6

15. A comprehensive understanding of the synergistic effect during co-pyrolysis of polyvinyl chloride (PVC) and coal. — https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360544221025068

16. Multiphysics-Enabled Liquid State Thermal Harvesting: Synergistic Effects between Pyroelectricity and Triboelectrification. — https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ente.202100544

17. Heat integration of heat pump assisted distillation into the overall process. — https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0306261915012714

18. Directive 2012/27/EU of the European Parliament and of the Council of 25 October 2012 on energy efficiency, amending Directives 2009/125/EC and 2010/30/EU and repealing Directives 2004/8/EC and 2006/32/EC Text with EEA relevance. — https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=celex%3A32012L0027

19. Cost–Benefit Analysis Applied to Energy. — https://www.researchgate.net/publication/242218638_Cost-Benefit_Analysis_Applied_to_Energy

20. Application of Cost Benefits Analysis for the Implementation of Renewable Energy and Smart Solution Technologies: A Case Study of InteGRIDy Project. — https://www.researchgate.net/publication/356750284_Application_of_Cost_Benefits_Analysis_for_the_Implementation_of_Renewable_Energy_and_Smart_Solution_Technologies_A_Case_Study_of_InteGRIDy_Project

21. Levelized Cost of Energy (LCOE). — https://corporatefinanceinstitute.com/resources/

knowledge/finance/levelized-cost-of-energy-lcoe/

22. An Assessment of the Life Cycle Costs and GHG Emissions for Alternative Generation Technologies. — https://www.osti.gov/etdeweb/servlets/purl/21397681

23. Greenhouse Gases Equivalencies Calculator — Calculations and References. — https://www.epa.gov/energy/greenhouse-gases-equivalencies-calculator-calculations-and-references

24. Putin's war on Ukraine dictate new priorities for energy security. — https://policyoptions.irpp.org/magazines/putins-war-on-ukraine-dictates-new-priorities-for-energy-security/

25. Assessing energy security: An overview of commonly used methodologies. — https://www.researchgate.net/publication/263775239_Assessing_energy_security_An_overview_of_commonly_used_methodologies

26. WORLD ENERGY TRANSITIONS OUTLOOK 2022. — https://www.irena.org/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2022/Mar/IRENA_World_Energy_Transitions_Outlook_2022.pdf

27. Methodology for Calculating the Energy Security Index of the State: Taking into Account Modern Megatrends. — https://www.researchgate.net/publication/352521232_Methodology_for_Calculating_the_Energy_Security_Index_of_the_State_Taking_into_Account_Modern_Megatrends

28. Power system stability in the transition to a low carbon grid: A techno-economic perspective on challeges and opportunities. — https://wires.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/wene.399

29. Changing energy mix and its impact on grid stability. — https://corporatesolutions.swissre.com/dam/jcr:81569f57-635a-4450-93e3-466990694643/changing-energy-mix-and-its-impact-on-grid-stability.pdf

30. Stability and operation limits of power systems with high penetration of power electronics. — https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142061521009534

31. Sustainable Urban Energy Planning A handbook for cities and towns in developing countries. — https://unhabitat.org/sites/default/files/download-manager-files/Sustainable%20Urban%20Energy%20Planning.pdf

32. Municipal Energy Planning An Energy Efficiency Workbook. — https://polk.extension.wisc.edu/files/2010/12/Municipal-Energy-Planning-Workbook.pdf

33. Regional Energy Plan Reports. — https://www.countyofessex.ca/en/discover-the-county/regional-energy-planning.aspx

34. A Regional Energy Planning Approach: an Integrated Framework and its Application to Jeju Island's Renewable Roadmap. — https://www.researchgate.net/publication/281630705_A_Regional_Energy36. Planning_Approach_an_Integrated_Framework_and_its_Application_to_Jeju_Island's_Renewable_Roadmap

35. Regional Energy Efficiency Efforts: Energy for the Power of 32 Region and Beyond. — https://c2e2.unepdtu.org/wp-content/uploads/sites/3/2016/03/regional-ee-planning.pdf

36. REGIONAL ENERGY PLAN. — https://www.ccrpcvt.org/our-work/our-plans/regional-energy-plan/

37. Reginal Energy Plan. — https://www.trorc.org/programs/energy/regional-energy-plan/

38. Reginal Energy Planning. — https://centralvtplanning.org/programs/regional-energy-planning/

39. Powerful possibilities from wood. — https://volter.fi/products/

40. Combined heat and power with wood pellets. — https://burkhardt-gruppe.de/de/energietechnik/kwk-mit-holzpellets/

41. Biomass and residue power generation. — http://br-eg.com/

42. COMBI POWER SYSTEM WITH COMBINED HEAT AND POWER PLANT. — https://regawatt.de/ kps-uebersicht/#

43. OVERVIEW OF OUR WOOD POWER PLANTS. — https://www.syncraft.at/holzkraftwerke/uebersicht

44. THE COMPLEX APPROACH TO THE MODERNIZATION OF BOILERS, HEAT NETWORKS AND CONNECTED BUILDINGS. — https://etarsjournal.org/index.php/journal/article/view/193

45. Solar Heat Markets in Europe. — http://solarheateurope.eu/wp-content/uploads/2020/12/Solar_Heat_Market_2019_final.pdf

46. Германия наращивает мощности станций солнечного теплоснабжения. — https://solarsoul.net/ germaniya-narashhivaet-moshhnosti-solnechnyx-teplo-vyx-stancij

47. Potential of integrating industrial waste heat and solar thermal energy into district heating networks in Germany. — https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544220309191

48. The Possible Roles of Wastewater Treatment Plants in Sector Coupling. — https://www.researchgate.net/publication/340847803_The_Possible_Roles_of_Wastewater_Treatment_Plants_in_Sector_Coupling

49. Environmental sustainability of biofuels: A review. — https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.2020.0351

50. Economics of Biofuels. — https://www.epa.gov/environmental-economics/economics-biofuels

Надійшла до редакції 13.06.2022

Енергозберігаючі технології

УДК 621.892.094: 892.099.6
DOI: 10.33070/etars.2.2022.02

Кириченко В.І.[1], *докт. пед. наук, канд. хім. наук, проф.*,
Кириченко В.В.[2], *канд. хім. наук,* ***Нездоровін В.П.***[1], *канд. хім. наук*
[1] ***Хмельницький національний університет, Хмельницький***
вул. Інститутська, 11, 29016 Хмельницький, Україна, e-mail: vikirich@ukr.net
[2] ***ТОВ «Пейселл», Київ***
вул. Солом'янська, 11А, 03110 Київ, Україна, e-mail: vk.kyrychenko@gmail.com

Систематизація та техніко-економічний аналіз методів та технологій перероблення технічних олій на альтернативні палива (Огляд)

Викладено матеріали системного науково-технічного аналізу результатів дослідження проблеми перероблення технічних рослинних (тр-) олій, зокрема ріпакової чи соєвої-*гм*, на альтернативні палива нового типу — біопалива — як відображення комплексу сучасних факторів ресурсо- та енергозбереження, ефективних методів та технологій, екологічної безпеки, виробництва та раціонального використання. Інформаційна система аналізу розвитку даної проблеми охоплює певні етапи, зокрема: а) період від її становлення на рівні завдань дослідження з розробленням першого переробного метода — метаноліза-етаноліза тр-олій та технології так званого традиційного виробництва біопалива; б) формування алгоритму системного пошуку досконалих та ефективних методів перероблення тр-олій з досягненням сучасного стану проблеми; в) порівняльний техніко-економічний аналіз традиційного та інноваційних методів. Наголошено, що в процедурах пошуку та розроблення ефективних методів виробництва біопалива необхідно спиратися на механізми трьох типових оборотніх реакцій переестерифікування триацил-гліцериних молекул тр-олій як естерів, що лежать в їх основі, а саме: а) алкоголіза тр-олій метанолом чи етанолом — в основі метода метаноліза-етаноліза; б) естероліза тр-олій не олійними, низькомолекулярними естерами, зокрема етилацетатом, — в основі метода естероліза; в) ацетоліза тр-олій ацетатною кислотою — в основі комплексного метода «ацетоліз — ацилування спиртів». Охарактеризовано суттєві недоліки та недосконалості традиційного метаноліза, які знижують його ефективність та якість біопалива. Аргументовано розглянуто їх причини та наслідки. Інформовано про вперше нами розроблений метод естероліза тр-олій етилацетатом та технологічні основи одержання за ним біопалива як досконалішу та ефективнішу альтернативу традиційному метанолізу. Причому наголошено на деяких його недоліках та їх впливу на якість палива. Запропоновано альтернативний одностадійним методам алкоголізу та есте-

© Кириченко В.І., Кириченко В.В., Нездоровін В.П., 2022

ролізу тр-олій інноваційний двостадійний метод перероблення тр-олій за принципом «гліцероліз-2 олій — алкоголіз чи естероліз моно-ацил-гліцеринів». Доведено його суттєві переваги за рівнем ефективності та якості біопалива. Описано ще один інноваційний двостадійний метод перероблення тр-олій за принципом «ацетоліз тр-олій з одержанням суміші хлорангідридів вищих жирних кислот — ацилування етанолу чи метанолу хлорангідридами» з одержанням якісного біопалива. Показано, що ацетоліз тр-олій слід розглядати як основу комплексного метода виробництва з них будь-якої біопродукції галузі паливно-мастильних матеріалів. Порівняння показників низки властивостей нових біопалив, одержаних за різними методами, з мінеральним дизельним паливом та композиційним мін-біопаливом показало високу якість як власне біопалива, так і композицій з його додаванням. *Бібл. 24, рис.1, табл. 4.*

Ключові слова: технічні рослинні олії, методи перероблення, алкоголіз, естероліз, ацетоліз, палива біодизельне та композиційне, функціональні показники.

Вступ. Постановка проблеми

Технічні рослинні олії (тр-олії) українського виробництва: ріпакова, соєва генно-модифікована, рицинова (скорочено відповідно «ріпол», «соєол-*гм*», «рицол») — є важливою промисловою сировиною особливого типу з точки зору її поновлюваності, екологічної безпеки та поліфункціональності виробничого використання. Встановлення доцільних, ефективних та перспективних напрямків перероблення тр-олій на якісні, екобезпечні матеріали нового типу — біосинтетичні з визначеними функціональними властивостями за галузевими призначеннями — є актуальною проблемою. Практикою досліджень даної проблеми (зарубіжних, вітчизняних, у тому числі наших) доведено, що найбільш доцільно та перспективно переробляти тр-олії на базові біокомпоненти для виробництва сучасних композиційних паливно-мастильних (ПМ)-матеріалів. Зокрема вже понад 20 років у науці країн Європи налагоджена технологія виробництва біопалив за традиційним методом алкоголіза тр-олій, а також розроблені способи його раціонального використання як біокомпонента дизельного чи інших палив [1–3].

Успіх розроблення досконалих та ефективних методів перероблення тр-олій на ПМ-матеріали, у тому числі на альтернативні палива, базується на розумінні особливостей їх будови та фізико-хімічних властивостей, які на даний час є ретельно дослідженими та описаними досить основоположно [1, 2]. Стосовно інформаційного середовища про результати досліджень даної проблеми, зокрема як про розроблені інноваційні методи перероблення тр-олій, так і про технологічні процеси виробництва нових біоматеріалів, слід наголосити, що, окрім наших досліджень та розробок (приблизно з 2005 р. та дотепер), результати інших досліджень зосереджено в основному на одному досить недосконалому, традиційному методі алкоголіза олій, причому у варіантах їх метаноліза чи етаноліза [3–6].

Нашими дослідженнями методів та технологій перероблення тр-олій на альтернативні, екобезпечні продукти галузі ПМ-матеріалів доведено, що найбільш раціональним з техніко-економічної точки зору, зокрема можливості розширення асортименту функціонально якісних проміжних та товарних продуктів для різних підгалузевих виробництв, є комплексний підхід до вирішення проблеми. Причому аргументований вибір методів перероблення тр-олій (із всієї номенклатури попередньо розроблених) та послідовність їх технологічного використання залежать значною мірою від особливостей їх будови та фізико-хімічних властивостей [7–9].

Науково-технічні основи вирішення проблеми перероблення тр-олій на біопалива

Наш багаторічний досвід дослідження проблеми перероблення тр-олій на альтернативні палива (приблизно з 2000 р. в університетській науково-дослідній лабораторії композиційних та альтернативних ПМ-матеріалів) дав можливість сформувати стратегічні напрямки цілеспрямованих досліджень як на рівні експериментальних пошуків методів перероблення олій, так і на рівні ефективних їх розробок з одержанням якісних біопалив. Такі стратегічні напрямки вирішення проблеми базуються, з одного боку, на хімічних основах методів перероблення олій як естерів, а саме: алкоголіза, естероліза й ацидоліза, а з іншого — на хіміко-технологічній стадійності їх реалізації (одно- чи двостадійних). Причому се-

ред двостадійних методів пропонуємо розрізняти двостадійні, досить близькі між собою методи етаноліза олій (як і алкоголіза взагалі) та естероліза олій етилацетатом (як і естероліза «простими» естерами взагалі), а також двостадійний метод комплексного перероблення олій на основі ацетоліза олій (як окремий варіант ацидоліза взагалі) [10–13]. Такі стратегічні напрямки досліджень проблеми представлені схемою алгоритму розроблюваних методів перероблення тр-олій (Рис. 1).

Олії (скорочено «ол», зокрема у формулах) є естерами, похідними від триатомного спирту — гліцерину $C_3H_5(OH)_3$ та вищих жирних (ВЖ) кислот $R_{ол}–C(O)–OH$. Молекулярні структури таких естерів, так званих триацилгліцеринів (три-ац-гл) представимо узагальненою формулою $[R_{ол}–C(O)–]_3O_3C_3H_5$, в якій умовно виділяють два типи структурних фрагментів: а) три ацильні (кислотні) залишки $R_{ол}–C(O)–$, де $R_{ол}–$ — вуглецево-водневі групи в структурах як ацильних залишків, так і власне ВЖ-кислот; б) гліцериновий фрагмент $–O_3C_3H_5$, похідний від гліцерину. При побудові формули конкретних ВЖ-кислот чи ацильних груп у складі молекул олій та біопалив фрагмент $R_{ол}–$ скорочених формул замінити на конкретні за складом атомів С та Н формулами $C_{17:п}H_x–$ (значно рідше $C_{15:п}H_y–$,

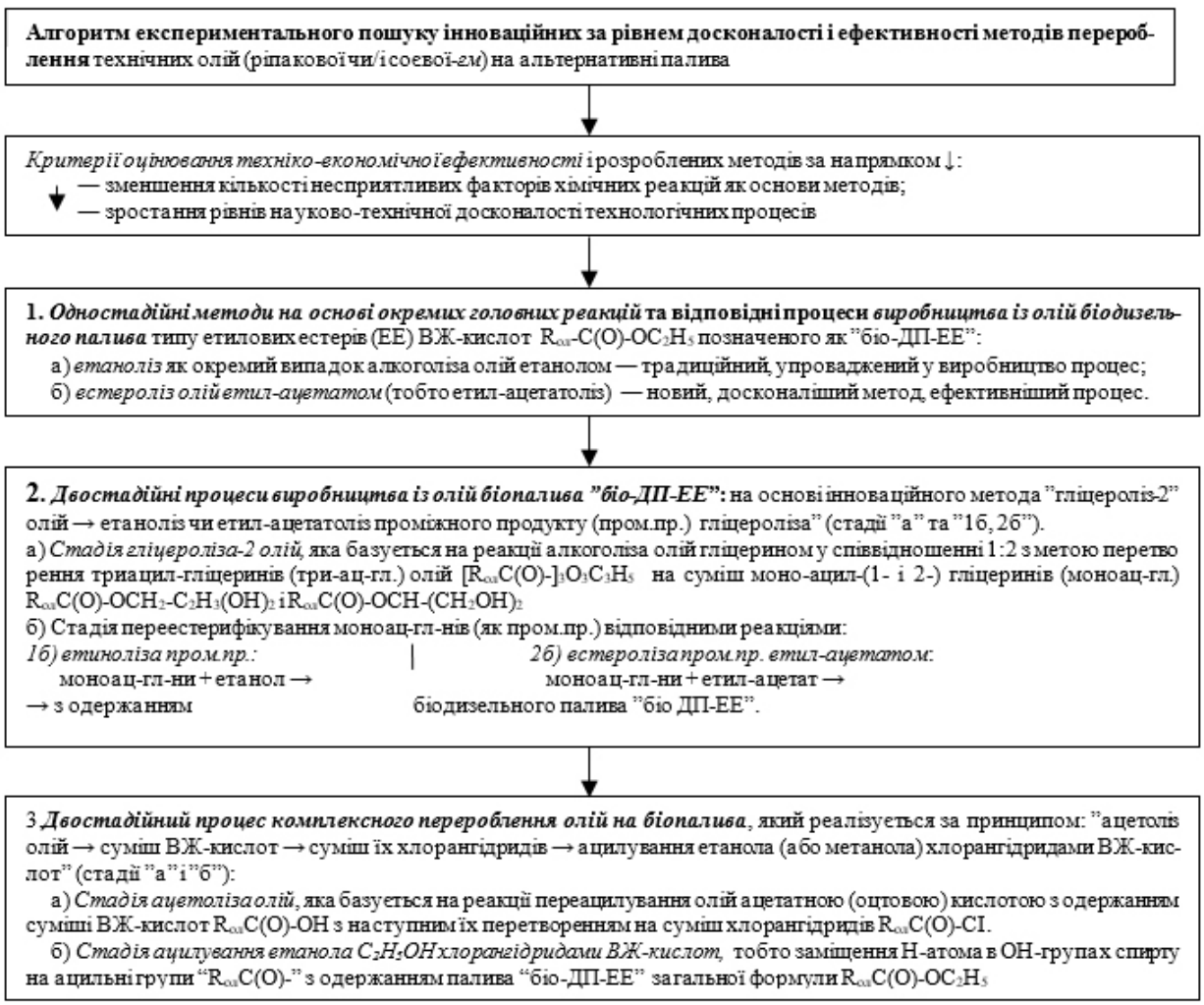


Рис. 1. Схема алгоритму науково-технічних розробок досконалих і ефективних методів перероблення тр-олій на альтернативні палива.

Figure 1. Scheme of algorithm of scientific and technical developments of perfect and effective methods of processing of technical vegetable oils into alternative fuels.

де n — числа (0, 1, 2, 3) подвійних зв'язків (δ + π) в молекулах (0 — відсутність таких); x, y — кількість гідрогену в таких групах). Отже, формули ацильних груп у структурі три-ац-гл-них молекул олій розглядаються як похідні від структур окремих із чотирьох головних ВЖ-кислот, точніше від формул груп $R_{ол}$–, а саме: а) від олеїнової *HOl* — $C_{17:1}H_{33}$–, вмістом ~ 50 %; б) від лінолевої *HLin* — $C_{17:2}H_{31}$–, ~ 25 %; в) від ліноленової *HLi-en* — $C_{17:3}H_{29}$–, ~ 10 %; г) від стеаринової HSt — $C_{17:0}H_{35}$– чи пальмітинової *HPal* — $C_{15:0}H_{31}$–, ~ 8 % [1, 2, 5].

В основі хімічних методів та технологій перероблення тр-олій на альтернативні проміжні чи товарні продукти галузі ПМ-матеріалів (біосинтетичні як за походженням, так і за хімічними перетвореннями) лежать хімічні реакції переестерифікування естерної, триацил-гліцеринної (три-ац-гл-ної) структури олій відносно зв'язаності в їх молекулах ацильних груп $R_{ол}$–C(O)– з гліцериновою компонентою $-O_3C_3H_5$. При цьому мають місце такі хімічні перетворення: а) перебудова молекул із заміною цієї компоненти на простіші алк-оксі-групи –O*Alk* первинних спиртів (наприклад, $-OCH_3$, $-OC_2H_5$ тощо) з утворенням нових естерів таких структур, які не містять естерних груп $-OC(O)R_{ол}$– при вторинних С-атомах; б) перебудова молекул з розділенням зв'язаних в їх структурах груп $R_{ол}$–C(O)– та $-O_3C_3H_5$-компонентів у перебігу взаємодії з кислотами, частіше з оцтовою, з перетворенням ацильних груп на ВЖ-кислоти $R_{ол}$–C(O)–OH.

Відомими на сьогодні методами переестерифікування тр-олій (як і естерів взагалі) з метою виробництва не лише біопалив, а й низки інших біопродуктів галузі ПМ-матеріалів є: а) алкоголіз — взаємодія їх із спиртами (алкоголями); б) ацетоліз — взаємодія їх із ацетатною (оцтовою) кислотою; в) естероліз — взаємодія їх із іншими, простішими за будовою естерами (складними ефірами). Серед цих методів добре дослідженим, технологічно розробленим та упровадженим у виробництво в багатьох країнах є лише алкоголіз, причому у двох його різновидах, а саме: алкоголіз олій метанолом — метаноліз; алкоголіз їх етанолом — етаноліз. Важливо, що всі три методи стосовно хімічних реакцій, які лежать в їх основі, характеризуються низкою практично схожих за кінетичними та термодинамічними факторами закономірностями [7, 9, 12, 14].

1. Усі три типи реакцій є оборотними за своїм перебігом, що можна зобразити відповідними орієнтовно узагальненими схемами:

а) алкоголіза

$$[R_{ол}C(O)-]_3-O_3C_3H_{5(олії)} + 3\ Alk\text{-}OH(спирти) \leftrightarrow 3\ R_{ол}-C(O)-Alk(нові\ естери) + C_3H_5(OH)_3(гліцерин\text{-}спирт),$$

де *Alk* — алкільні радикали, зокрема метальний CH_3–, етильний C_2H_5– тощо;

б) ацетоліза

$$[R_{ол}C(O)-]_3-O_3C_3H_5(олії) + 3\ CH_3COOH(ацетатна\ кислота) \leftrightarrow [CH_3C(O)-]_3O_3C_3H_5(новий\ естер\text{-}триацетин) + 3\ R_{ол}-C(O)-OH(суміш\ ВЖ\text{-}кислот);$$

в) естероліза

$$[R_{ол}C(O)-]_3-O_3C_3H_5(олії) + 3\ R'-C(O)-OAlk(не\ олійний\ естер) \leftrightarrow 3\ R_{ол}-C(O)-Alk(новий\ естер) + [R'C(O)-]_3O_3C_3H_5(новий\ естер\ типу\ триацил\text{-}гліцерину),$$

Загальною особливістю таких оборотних реакцій є досить швидке досягнення невигідного з точки зору досягнення належного виходу продуктів стану хімічної рівноваги, який необхідно зміщувати в бік продуктів реакцій, використовуючи з цією метою добре відомі фактори зміщення рівноваги, наприклад, шляхом значного збільшення концентрації відповідних реагентів (спиртів, оцтової кислоти, неолійних естерів) відносно стехіометрії реакцій залежно від їх властивостей та практично використаних методів (як правило, від 3 до 8–10-кратного). Крім того, як видно з наведених схем, лише естероліз олій відображає варіант повного (або перехресного) переестерифікування, коли із двох сировинних утворюються два продуктових естери, тоді як алкоголіз (частіше метаноліз-етаноліз) та ацетоліз відображають варіанти неповного переестерифікування [10, 15–17].

2. Усі три методи базуються на каталітичних реакціях, причому реакції окремих методів здійснюються за умов певного за своєю природою каталізатора: а) алкоголіз — за умов частіш за все участі в реакції лужних каталізаторів, наприклад, KOH, C_2H_5ONa тощо, інколи за умови кислотних; б) ацетоліз та естероліз — за умов кислотних каталізаторів, наприклад, пара-толуолсульфокислоти (*n-TCK)*, кислотних катіонітів середньої чи високої кислотності [12, 13, 15].

3. За величиною теплового ефекту всі три типи реакцій є або ендотермічними, або із слабким тепловим ефектом. Тому забезпечувати бажану швидкість процесів необхідно за умов нагрівання реакційних мас та ефективного (іноді турбулентного) перемішування їх у реакторах залежно від метода, причому в межах 110–160 °С. Крім того, важливо встановлювати експериментально оптимальну тривалість процесів з урахуванням фізико-хімічних особливостей методів та технологій [15, 17].

4. Процеси алкоголіза характеризуються таким несприятливим технологічним фактором, як гетерогенно-фазовий перебіг реакцій на противагу гомогенним реакціям естероліза та ацетоліза. Гетерогенність реакцій алкоголіза обумовлена досить обмеженою розчинністю спиртів в оліях, окрім рицинової (касторової) олії [6, 11].

Традиційні процеси метаноліза-естероліза ріпакової чи соєвої-*гм* олій з переробленням їх на відповідні естери суміші ВЖ-кислот: метилові $R_{ол}C(O)–OCH_3$ (МЕ) або етилові $R_{ол}C(O)–OC_2H_5$ (ЕЕ), які відомі під назвою біодизельні палива (біо-ДП) та індексовані відповідно біо-ДП-МЕ та біо-ДП-ЕЕ, — упроваджені у виробництво в багатьох країнах. Ці процеси характеризуються низкою недоліків, що виявляються як на стадії виробництва палив, так і на стадії їх використання. На етапі виробництва палив констатують такі несприятливі фактори: а) використання значного надлишку спиртів у межах 3–5-кратного за відношенням до стехіометрії, а отже зростання витрат на їх регенерацію; б) обмеженість температурного режиму в межах спиртів $t_{кип}$ = 70–85 °С проти бажаних хоча б 120–150 °С, а отже швидкості реакцій із зростанням відповідно тривалості процесів (8–10 год); в) помірні виходи біо-ДП (70–80 %), причому незадовільної якості, що обумовлено присутністю у технічних продуктах до 3–5 % небажаних моно-, ді- та триацил-гліцеринів та гліцерину; г) високовартісне очищення технічних біо-ДП вакуумною перегонкою (10–15 мм Hg) за жорстких вимог відповідних ДСТУ до якості біопалива [5, 7, 9].

Методи перероблення олій на біопалива та їх технологічні особливості

Проблему перероблення тр-олій на біо-ДП та його раціонального використання загально визнано досить актуальною в контексті низки об'єктивних факторів, а саме: а) поновлювальність, доступність та екологічна безпечність олійної та іншої, допоміжної сировини; б) техніко-економічна доступність та доцільність хіміко-технологічних методів та переробних технологій, основаних на екологічній безпеці сировинних та продуктових речовин, враховуючі фактор відходів; в) можливість раціонального удосконалення та оптимізації технологічних процесів з покращенням показників їх рентабельності; г) висока біорозщеплюваність біо-ДП (до 85 %) за євростандартом CEC-L33A-94 у порівнянні з еконебезпечними мін-ДП; д) раціональність використання біо-ДП, яка спирається на оцінювання його як біокомпонентного додатка до мін-ДП у межах 10–20 % (об.) на етапі виробництва функціонально якісних композиційних дизельних палив, індексуємих як комп.2-ДП, з біорозщеплюваністю у межах 40–45 % [12–14, 16].

З метою зменшення негативного впливу хоча б одного із перелічених вище несприятливих факторів технологій традиційних процесів метаноліза-етаноліза нами розпочатий цикл досліджень із системного пошуку нових, більш ефективних методів перероблення тр-олій на ПМ-матеріали, зокрема на біо-ДП, або удосконалення таких традиційних процесів. Саме у цьому контексті нами запропонований та практично розроблений новий метод перероблення олій — метод естероліза їх неолійними естерами промислового виробництва, зокрема найдоступнішим естером — етилацетатом [6, 11, 18].

В основі метода естероліза олійних естерів (ол) загальної формули $[R_{ол}–C(O)–]_3O_3C_3H_5$ (де $R_{ол}$ — вуглецево-водневі групи певних ВЖ-кислот $R_{ол}C(O)–OH$), в основному таких чотирьох: $C_{17:1}H_{33}$ — олеїнової (*HOl*); $C_{17:2}H_{31}$ — лінолевої (*HLin*); $C_{17:2}H_{29}$ — ліноленової (*HLien*); $C_{17:0}H_{35}$ — стеаринової (*HSt*) — етилацетатом (як неолійним естером $CH_3C(O)–OC_2H_5$) лежить оборотна хімічна реакція перехресного (або повного) переестерифікувального обміну ацильними [$R_{ол}C(O)–$ та $CH_3C(O)–$], а також спиртовими ($–O_3C_3H_5$ та $–OC_2H_5$) групами взаємодіючих естерів. Реакція ефективно реалізується за умов участі в ній кислотного каталізатора (H^+-каталіз): а) гомогенного, частіш за все з класу п-ТСК (п–CH_3–C_6H_4–SO_3H); б) гетерогенного, частіш за все з класу кислотних катіонітів).

У випадку взаємодії ріпола ($M_{сер}$ 886) з етилацетатом (М 88; d^{20}_4 = 0,900; $t_{кр}$ = –82 °С, $t_{кип}$ = 77,1 °С; $P_{парів}$ = 13,3 кПа/27 °С) має місце утворення двох головних естерних продуктів, а саме:

а) гол.пр.1 — біо-ДП-ЕЕ $R_{ол}C(O)–OC_2H_5$, ($M_{сер}$ 310; d^{20}_4 = 0,8744; $t_{кип}$ ~ 210 °С / 10 мм Hg); б) гол.пр.2 — триацетил-гліцерин або триацетин $[CH_3C(O)–]_3O_3C_3H_5$, (М 218; d^{20}_4 = 1,160; $t_{кр}$ = – 78 °С, $t_{кип}$ = 259 °С або 172 °С / 40 мм Hg, у воді практично не розчинний). Така реакція супроводжується утворенням незначної кількості (до 5–8 %) небажаних супутніх продуктів (суп.пр.) типу моно-ацетил-діацил- ($M_{сер}$ 662) та моноацил-діацетил-гліцеринів, що можна представити рівнянням естероліза:

$$2\,[R_{ол}C(O)–]_3O_3C_3H_5 +$$
$$+\,4\,CH_3C(O)–OC_2H_5 \xleftrightarrow{H^+–каталіз.,..t^oC>100^{/o}C}$$
$$\leftrightarrow 4\,R_{ол}–C(O)–OC_2H_5\ (\text{гол.пр.1}) +$$
$$+\,[CH_3C(O)–]_3O_3C_3H_5\ (\text{гол.пр.2}) +$$
$$+\,[R_{ол}C(O)–OCH_2]_2–CHO–C(O)CH_3\ (\text{суп.пр.}).$$

Визначальною особливістю метода естероліза олій (етилацетатом) є гомогенність реакційних середовищ (сировина та продукти реакції є добре взаєморозчинними) на противагу гетерогенності середовищ у випадку метода алкоголіза, зокрема етаноліза. Гомогенність середовищ реакцій естероліза обумовлює, в свою чергу, появу в їх перебігу низки сприятливих для підвищення ефективності технологічних факторів. Розглянемо деякі з них [7, 17, 19, 20]:

— надлишок етилацетата беруть у межах лише 0,5-кратного за відношенням до стехіометрії реакції у порівнянні з 3–5-кратним надлишком етанола в процесі етаноліза; наприклад, на 1 кг олій беруть 298 мл етилацетата за умови 50 % надлишку;

— техніко-економічна доступність та екобезпечність етилацетата не поступаються етанолу; причому етилацетат — промисловий розчинник та напівпродукт поліфункціонального призначення [2, 19, 20];

— можливість ступінчастого піднімати температуру реакції упродовж процесу від приблизно 100 °С до 130–135 °С, а отже прискорювати її та скорочувати тривалість процесу до 4,5–5 год;

— досягати 85 %-го практичного виходу біо-ДП-ЕЕ, наприклад, з 1 кг тр-олій можна одержувати не менше 680 мл цього палива, а також приблизно 90 мл триацетина (гол.пр.2), який разом із супутнім продуктом та залишковою олією (після виділення чистого біо-ДП-ЕЕ) можуть бути компонентом котельного палива у комбінації з мазутом. Можна також виділяти чистий триацетин (під вакуумом за умови 170 °С / 40 мм Hg) з метою використання його як технічної рідини у виробництві мастильних матеріалів;

— можливість покращувати певні експлуатаційні властивості біопалива (зокрема знижувати його в'язкість та температуру спалаху) додаванням до біо-ДП-ЕЕ оптимальної кількості регенерованого етилацетата (10–15 % (об.)) як сприятливого низьков'язкісного паливного компонента ($t_{кип}$ = 77 °С) [21–23].

Незважаючи на очевидний більший рівень досконалості та ефективності метода естероліза тролій етилацетатом (естероліза взагалі) порівняно із традиційним, промисловим етанолізом олій (алкоголізом взагалі), обидва методи мають такий серйозний недолік, як накопичення у продуктових масах кожного з цих процесів певної кількості досить шкідливих для палив так званих гліцеридів, зокрема моно- та ді-ацилгліцеринів (у випадку етаноліза — до 15 % (ваг.), естероліза — до 8 % (ваг.)). Забруднювальний ефект гліцеридів обумовлений не лише різкою відмінністю їх функціональних властивостей від таких для палив, а й витратністю вакуумних операцій очищення біопалива від таких шкідливих та добре розчинних у паливі компонентів. Вміст гліцеридів та гліцерину досить жорстко лімітується в очищеному біопаливі вимогами відповідних ДСТУ та ISO.

Причиною утворення шкідливих для палив гліцеридів є синергетичний вплив як мінімум двох провідних факторів на перебіг відповідних реакцій. З одного боку, суттєва різниця енергій взаємодій естерних груп молекул 1,2,3-триацилгліцеринів обумовлює послідовне їх переестерифікування в міру зниження швидкості в часі. Спочатку взаємодіють усі три ацильні групи з утворенням естерного біопалива (біо-ДП-ЕЕ), потім лише дві групи з утворенням моно-ацил-гліцеринів, далі лише одна група з утворенням діацил-гліцеринів; кінцева продуктова маса містить ще і залишкову олію. З іншого боку, оборотність реакцій алкоголіза та естероліза з різним рівнем зміщеності їх вправо (тобто до головного та супутніх продуктів) провокує явище неповної переестерифікованості ацильних груп з накопиченням гліцеридів [13, 16, 19]. Хімічна сутність та технологічні особливості одностадійних методів виробництва біопалива із тролій наведені у табл. 1.

Таблиця 1. Одностадійні методи перероблення тр-олій на біопалива типу біо-ДП
Table 1. One-stage methods of processing technical vegetable oils into biofuels such as bio-DP

Назва метода	Хімічні основи метода	Особливості переробного процесу
Традиційний, упроваджений у виробництво метод алкоголіза олій (метаноліза-етаноліза)		
Метаноліз чи етаноліз олій як окремий випадок алкоголізу олій взагалі; одностадійні процеси; лужний каталіз (OH^-–каталіз)	Взаємодія три-ац-гл-них молекул олій з метанолом CH_3OH (метаноліз) чи з етанолом C_2H_5OH (етаноліз), яка призводить до заміни гліцеринової їх компоненти $-O_3C_3H_5$ на відповідні алкокси-компоненти: $-OCH_3$ (метоксі-) чи $-OC_2H_5$ (етоксі-) з утворенням відповідних естерів: МЕ- чи ЕЕ-суміші ВЖ-кислот — біопалива (пр.1) $R_{б.ол.}–C(O)–OCH_3$ чи $(–C_2H_5)$ у суміші із супутніми моно- та діацил-гліцеринами та гліцерином як ОН-вмісними, полярними, а отже гідрофільними сполуками (пр.2 і пр.3) відповідно до рівняння: $3\,[R_{ол}–C(O)]_3–O_3C_3H_5 + 6\,C_2H_5OH \xrightarrow{OH^-–каталіз} 6\,R_{б.ол}–C(O)–OC_2H_5$ (пр.1) + $+ R_{ол}–C(O)–OCH_2–C_2H_3(OH)_2$ (пр.2) + $+ [R_{ол}–C(O)–OCH_2]_2CH–OH$ (пр.3) + $+ C_3H_5(OH)_3$ — гліцерин вторинний (пр. — продукт)	Всебічно досліджений, технологічно розроблений та техніко-економічно оцінений метод. В його основі — оборотні, гетерогенні хімічні реакції (↔). Потреба зміщення хімічної рівноваги. Високо отрутний метанол. Лужний каталіз (C_2H_5ONa, KOH). Низька селективність відносно біопалива. Витратний спосіб виділення чистого біопалива, низькі його виходи та якість
Інноваційний метод (розроблений вперше) естероліза олій етилацетатом		
Естероліз олій метил- чи етилацетатами (найпростішими, промислового виробництва) як окремий випадок естеролізу олій будь-якими естерами взагалі	Метод міжмолекулярного переестерифікування олійних естерів (тобто три-ац-гл-нів) у перебігу їх взаємодії з найпростішими неолійними естерами промислового виробництва, частіше метил- чи етилацетатами $CH_3C(O)$-OCH_3 $(–O_2H_5)$, із взаємним обміном кислотними (ацильними $R_{ол}–C(O)–$, $CH_3C(O)–$) та спиртовими $(–O_3C_3H_5$, $–OCH_3$ чи $–OC_2H_5)$ компонентами їх молекул, що призводить до утворення двох нових естерів: метилових МЕ- чи етилових ЕЕ-ВЖ-кислот (пр.1) та ацил-ацетил-заміщених гліцеринів (пр.2 і пр.3) як супутніх сполук, які не містять ОН-груп. Наприклад, естероліз олій (ол) етилацетатом: $3\,[R_{ол}–C(O)]_3–O_3C_3H_5 + CH_3C(O)–OC_2H_5 \xrightarrow{H^{\pm}–каталіз} R_{ол}–C(O)–OC_2H_5$ (пр.1) + $+ [CH_3C(O)–OCH_2]_2–CH–OC(O)R_{ол}$ (пр.2) + $+ [R_{ол}C(O)–OCH_2]_2–CH–OC(O)CH_3$ (пр.3) + $+ [CH_3C(O)]_3–O_3C_3H_5$ (триацетин)	Новий, більш перспективний, ніж метаноліз чи етаноліз олій, метод. Оборотні, гомогенні реакції (↔), потреба зміщення хімічної рівноваги. Кислотний каталіз (катіоніти, аріл-сульфокислоти). Оскільки головний та супутні продукти — естерні (гомогенне середовище), потрібно менше витрат на очищення біопалива

Аналіз розглянутого механізму реакцій алкоголіза та естероліза олій, що супроводжуються утворенням шкідливих для палива гліцеридів, вказує на важливий прикладний аспект їх удосконалення. Саме у контексті пошуку досконаліших методів одержання біопалив нами запропоновано інноваційні методи, які базуються на реалізації переробних процесів у два етапи. Першим етапом є перетворення три-ац-гл-них молекул олій $[R_{ол}C(O)–]_3–O_3C_3H_5$ на моно-ацил-гліцеринні молекули $R_{ол}C(O)–OCH_2–C_2H_3(OH)_2$, використовуючи реакцію алкоголіза олій гліцерином у співвідношенні 1 : 2 (так званий гліцероліз-2). Наступним є етап здійснення високоселективної реакції алкоголіза моно-ац-гл-нів (зокрема етанолом) чи естероліза моно-ац-гл-нів (зокрема етилацетатом) з одержанням біопалив (зокрема біо-ДП-ЕЕ) з мінімальним вмістом гліцеридів.

Методи та технології перероблення тр-олій на паливні біокомпоненти спираються на комплекс типових сировинних матеріалів: як олійних, зокрема ріпакову та соєву-*гм* олії, так і досить доступних за техніко-економічними показниками (вартість, простота технологій, екобезпека тощо) неолійних. Неолійною сировиною промислового виробництва є спирти та естери відповідної будови та властивостей, а також ацетатна (оцтова) кислота $CH_3C(O)–OH$. Серед сировинних спиртів відповідно до їх будови, властивостей та призначень виділяють дві групи: 1) спирти найпростішої будови, водорозчинні, з низькими температурами кипіння ($t_{кип} < 80$ °C), зокрема етанол C_2H_5OH та метанол CH_3OH, які використовуються у процесах алкоголіза олій типу етаноліза чи метаноліза (за умов, як правило, лужного ОН-каталіза) з метою одержання естерних біопалив: відповідно етилових (ЕЕ) чи метилових

(МЕ) естерів ВЖ-кислот; 2) спирти, які практично нерозчинні у воді та з температурами кипіння $t_{кип}$ > 110 °С, зокрема н-бутанол $CH_3–(CH_2)_2–CH_2–OH$, *ізо*-бутанол $(CH_3)_2–CH–CH_2–OH$, 2-етил-гексанол $CH_3–(CH_2)_3–CH(C_2H_5)–CH_2–OH$ тощо, які рекомендовано використовувати для процесів алкоголіза (за умов, як правило, кислотного H^+-каталіза) з метою одержання естерних біокомпонентів спеціального призначення, зокрема потенційних низьков'язкісних біоолив (біол.), технічних біорідин (біо.р.), розчинників (р.) [12, 13, 17, 19].

Серед сировинних естерів відповідно до їх будови, властивостей та призначень виділяють також дві групи: естери, похідні від згаданих вище спиртів та ацетатної (оцтової) кислоти, так звані ацетатні естери, які використовують для процесів естероліза ріпола чи соєола-*гм.* Найпростіші естери — етил- чи метилацетати $CH_3C(O)–OC_2H_5$, $(–OCH_3)$ — розглядають як сировину для одержання естерних біопалив двох типів: ЕЕ- чи МЕ-ВЖ-кислот. Серед трохи складніших за будовою естерів слід виділити *н*-бутил-, *ізо*-бутил- чи 2-етил-гексил-ацетати загальної формули $CH_3C(O)–O\mathit{Alk}$ (де *Alk* — відповідно $CH_2–C_3H_7$, $–CH_2–CH(CH_3)_2$, $–CH_2–CH(C_2H_5)–C_4H_9$) як сировину для одержання низьков'язкісних біол., біо.р. чи р. [1, 2, 15, 19].

Ацетатна (оцтова) кислота використовується як сировина у поцесі реалізації метода ацетоліза базових олій (тр-олій взагалі) як окремого випадку метода ацидоліза їх з метою одержання сумішей ВЖ-кислот загальної формули $R_{ол}C(O)–OH$ — проміжного продукту поліфункціонального призначення, але у першу чергу для перероблення на естерні біопалива (з використанням їх похідних — хлорангідридів) [2, 15].

Систематизація одностадійних методів перероблення тр-олій на альтернативні палива естерної будови типу біодизельного палива біо-ДП-ЕЕ з акцентом на хімічних їх основах, технологічних особливостях переробних процесів та порівняльний аналіз методів наведені у табл. 1 [6, 11, 19, 20].

Систематизація інноваційних двостадійних методів перероблення тр-олій на біодизельне паливо типу біо-ДП-ЕЕ з акцентом на такі їх характеристики, як хімічні основи кожного з методів, визначальні особливості їх переробних технологій та порівняльний аналіз із одностадійними методами, наведені у табл. 2.

Теоретичні основи хімічного модифікування олійних естерів (триацил-гліцеринів, як і естерів взагалі) з метою виробництва біопалив базуються на трьох можливих за певних умов реакціях їх переестерифікування, а саме: а) алкоголіз олій спиртами, зокрема етаноліз-метаноліз; б) естероліз олій не олійними низькомолекулярними естерами, зокрема етил- чи метилацетатами; в) ацетоліз олій ацетатною (оцтовою) кислотою (як окремий варіант ацидоліза олій кислотами взагалі). Причому, якщо методи алкоголіза та естероліза з одержанням нових біопаливних естерів як головних продуктів досить добре розроблені (у тому числі і авторами) на рівнях як хімічних основ, так і технологій (див. табл. 1 та 2), то метод ацетоліза олій досі практично не досліджений.

Крім того, ацетоліз олій по суті дещо відрізняється від алкоголіза та естероліза як мінімум за двома ознаками: по-перше, це є реакція переацилування, тобто обміну відповідними кислотними групами сировинних продуктів: ацильними $R–C(O)–$ (від ВЖ-кислот) та ацетильними $CH_3–C(O)–$ (від ацетатної кислоти); по-друге, як головний продукт одержують не естерні біопалива, а суміш ВЖ-кислот як проміжні продукти поліфункціонального призначення (у тому числі для виробництва біопалива) [6, 18, 20].

Важливо наголосити, що ацетоліз (як ріполу чи соєолу-*гм*, так і вперше нами розроблених композицій олій спеціального використання) слід вважати початковим етапом інноваційного методу комплексного процесу їх перероблення з виробництвом важливого та сприятливого за функціональними властивостями проміжного продукту — сумішей ВЖ-кислот (в основному чотирьох: *HOl* ~ 50 %, *HLin* ~ 26 %, *HLin-en* ~ 10 %, *HSt* ~ 8 %), — призначеного для подальшого їх перероблення на низку продуктів та напівпродуктів галузі ПМ-матеріалів. Серед перевірених на практиці напрямків перероблення сумішей ВЖ-кислот слід виділити найважливіші: а) виробництво біокомпонентів для композиційних дизельних та реактивних палив, зокрема типу біо-ДП-ЕЕ; б) одержання напівпродуктів виробництва пластичних мастил, наприклад, сумішей солей металів Li, K, Na, Ca, Al, а також сумішей амідів та алкіл-амідів кислот $R_{ол}C(O)–NH_2$, $R_{ол}C(O)–NH\mathit{Alk}$ тощо; в) виробництво біоолив та біоолив-присадок з універсальними функціями, зокрема естерного чи ді-

Таблиця 2. Характеристики інноваційних двостадійних процесів перероблення тр-олій на біопалива типу біо-ДП-ЕЕ

Table 2. Characteristics of innovative two-stage processes of processing of technical vegetable oils into biofuels such as bio-DP-EE

Назва метода	Хімічні основи метода	Особливості переробного процесу
Перша стадія двостадійного процеса на основі метода алкоголіза олій гліцерином (1 : 2), так званого гліцероліза-2		
Гліцероліз–2 – перша стадія перероблення олій на проміжний продукт – моно–ацил–гліцерини (м-ац-гл-ни)	Гліцероліз–2 олій – окремий випадок методу алкоголіза олій гліцерином (М 92), причому в розрахунку 2,2–2,5 моля на 1 моль олій, з метою перетворення триац-гл-них молекул базових олій (б.ол.), наприклад, ріпола (М 886) на суміш моно-1,2-ацил-гліцеринів (м-ац-гл, М 356) відповідно до рівняння реакції: $2\ [R_{б.ол}–C(O)]_3–O_3C_3H_5 + 4\ C_3H_5(OH)_3 \leftrightarrow$ $\leftrightarrow 3\ R_{б.ол}–C(O)–OCH_2–C_2H_3(OH)_2 +$ $+ 3\ (HO–CH_2)_2–CH–C(O)–R_{ол}.$ Одержують проміжні продукти — м-ац-гл-ни багатофункціонального використання, у тому числі для подальшого перероблення на естерні біопалива. На виробництво 1 кг м-ац-гл-нів необхідно витратити 830–850 г ріпола за умов ~ 90 %-ої конверсії	Оборотна реакція (↔), потреба зміщення хімічної рівноваги; лужний каталіз (C_2H_5ONa, KOH); нагрівання у межах 150–160 °С (досягається гомогенність середовища) протягом 4 год. Промивання кінцевої маси водою. Вихід м-ац-гл-нів — технічного водонерозчинного продукту — не менше 90 %
Друга стадія двостадійного процеса на основі метода етаноліза м-ац-гл-нів (пром.пр. гліцеролізу-2) етанолом		
Етаноліз проміжного продукту гліцероліза-2 олій — м-ац-гл-нів	Більш ефективний у порівнянні з традиційним одностадійним етанолізом (чи метанолізом) триац-гл-нів б.ол. метод високої селективності, який базується на реакції алкоголіза проміжного продукту першої стадії — м-ац-гл-нів, наприклад, $R_{б.ол}C(O)–OCH_2–C_2H_3(OH)_2$ етанолом C_2H_5OH (рідше метанолом CH_3OH) із заміною гліцеринової компоненти $–OCH_2–C_2H_3(OH)_2$ м-ац-гл-нів на спиртові групи етоксі-OC_2H_5 (рідше метоксі-OCH_3) з утворенням ЕЕ- (або МЕ-) естерів суміші ВЖ-кислот як біопалив та гліцерину вторинного відповідно до рівняння: $R_{б.ол}C(O)–OCH_2–C_2H_3(OH)_2.+\ C_2H_5OH \xrightarrow{OH^–\text{–каталіз}}$ $\rightarrow R_{б.ол}C(O)–OC_2H_5$ (біо-ДП-ЕЕ) + $+\ C_3H_5(OH)_3$ (гліцерин вторинний). Технологічні переваги метода: гомогенність реакційної маси; помірний надлишок спирту (в межах 20–30 % (об.)); можливість нагрівання у межах 100–130 °С впродовж 4 год; висока селективність відносно біопалива, а отже й високий його вихід, простіші операції виділення із продуктової маси.	Новий, більш перспективний у порівнянні з традиційним алкоголізом (етаноліз зам. метод). Оборотні, гомогенні реакції (↔), лужний каталіз (C_2H_5ONa, KOH). Мінімальний надлишок спиртів (у межах 20–30 %), висока селективність відносно біопалива; низькі витрати на його виділення, високий вихід палива (85–90 %)
Друга стадія двостадійного процеса на основі метода естероліза м-ац-гл-нів (пром.пр. гліцероліза-2) етилацетатом		
Естероліз проміжного продукту гліцероліза-2 олій — м-ац-гл-нів — ацетат-ними естерами, похідними від певних спиртів, зокрема етил- (рідше метил-) ацетатами	Більш ефективний метод у порівнянні не лише з традиційним алкоголізом триац-гл-нів олій (зокрема етанолізом), але навітьз розглянутим вище одностадійним естеролізом власне олій такими ж ацетатами. Мова йде про високоселективне переестерифікування двох різних моноестерів: м-ац-гл-нів, наприклад, $R_{б.ол}–C(O)–OCH_2–C_2H_3(OH)_3$ як олійних моно-естерів неолійними моно-естерами промислового виробництва, частіш за все етил- чи метилацетатами $CH_3–C(O)–OC_2H_5(–OCH_3)$ за умов кислотного каталізу з утворенням нових відповідної будови естерів: ЕЕ- чи МЕ-ВЖ-кислот, тобто біопалив, як головного продукту, а також супутнього моно-ацетил-гліцерина $CH_3–C(O)–OCH_2–C_2H_3(OH)_2$, так званого моно-ацетина (добре розчиненого у воді та у спиртах) відповідно до рівняння: $R_{б.ол}C(O)–OCH_2–C_2H_3(OH)_2 + CH_3C(O)–OC_2H_5 \xrightarrow{H^{\pm}\text{–каталіз}}$ $\rightarrow R_{б.ол}C(O)–OC_2H_5$ (біо-ДП-ЕЕ) + $+ CH_3C(O)–OCH_2–C_2H_3(OH)_2$ (м-ац)	Новий, більш перспективний у порівнянні з естеролізом власне самих олій (тобто т-ац-гл-нів) метод. Оборотні, гомогенні реакції (↔), кислотний каталіз (кислотні катіоніти, арілсульфокислоти); мінімальний надлишок етил- чи метилацетатів. Висока селективність відносно біопалива, низькі витрати на його виділення, високий вихід якісного палива (85–90 %)

естерного типу; г) виробництво змащувально-охолоджувальних рідин для процесів обробки металів та ін. [12, 13, 16, 18]. Наші дослідження проблеми перероблення сумішей ВЖ-кислот за сформованими напрямками а), в), г) дали можливість розробити низку інноваційних та ефективних за техніко-економічними показниками методів та технологій одержання важливих для галузі ПМ-матеріалів продуктів.

За напрямком а) — виробництво якісних біопалив типу біо-ДП-ЕЕ (МЕ) за двома стадіями (на противагу традиційному, недосконалому та низькоефективному методу естерофікації ВЖ-кислот спиртами): 1) ацетоліз олій з одержанням спочатку суміші ВЖ-кислот, а далі суміші їх хлорангідридів (ХлАн); 2) ацилування відповідних спиртів ХлАн-ми за відомим методом. Причому процеси перетворення ВЖ-кислот на їх

Таблиця 3. Хіміко-технологічні характеристики інноваційного метода ацетоліза олій (ріпола чи соєола-*гм*) як основи двостадійного процесу комплексного їх перероблення на біопалива

Table 3. Chemical-technological characteristics of the innovative method of acetolysis of oils (ripola or soeo-la-*gm*) as the basis of a two-stage process of their complex processing into biofuels

Назва метода, стадії	Хімічні основи метода	Особливості реакції, метода, технології
Перша стадія — перероблення олій на проміжні продукти (пром.пр.): а) суміші ВЖ-кислот; б) суміші хлорангідридів (ХлАн) ВЖ-кислот		
1. Ацетоліз олій ацетатною кислотою концентрованою (НАс конц.) з одержанням суміші ВЖ-кислот (гол.пр.) та супутніх продуктів (суп.пр.1 і 2)	Ацетоліз олій НАс конц. — метод заміщення ацильних груп R–C(O)– в ацил-гліцеринних молекулах олій на ацетильні групи $CH_3C(O)$– НАс з одержанням продуктів: суміші ВЖ-кислот (гол.пр.) та нових естерів — ацетил-гліцеринів (суп.пр.1 і 2) відповідно до рівняння реакції: $3\,[R_{ол.}C(O)]_3–O_3C_3H_5 + 8\,CH_3C(O)–OH \xleftarrow{H^+-каталіз}$ (ріпол, М ~ 886, НАс конц. 120–150 °С) $\leftrightarrow 8\,R_{ол.}C(O)–OH + 2\,[CH_3C(O)]_3–O_3C_3H_5 +$ (суміш ВЖК, М ~ 281, гол.пр. триацетин, М ~ 218, суп.пр.1) $+\,[CH_3C(O)–OCH_2]_2–CHO–C(O)R_{ол}$ (1,2-діацетил-2-ацил-гліцерини, М ~ 442, суп.пр.2)	Гомогенна, оборотна реакція (↔): 100 %-ий надлишок НАс конц., 120–150 °С з перемішуванням близько 10 год; вихід — приблизно 90 % від теоретичного; H^+-каталізатор (*n*-ТСК-та). З продуктової маси відділяють ВЖ-кислоти при –5 °С протягом 2 год; відганяють триацетин за умов 170 °С / 40 мм Hg. Залишок — котельне паливо
2. Перетворення суміші ВЖ-кислот на суміш їх хлорангідридів (ХлАн)	ХлАн-ди ВЖ-кислот — їх похідні досить високої реакційної здатності, які одержують реакцією взаємодії ВЖ-кислот із спеціальним промисловим реагентом $SOCl_2$(ТХл)–HC(O)–$N(CH_3)_2$(ДМФА) у середовищі інертного розчинника $CHCl_3$ відповідно до рівняння: $8\,R_{ол}C(O)–OH + 8\,SOCl_2 + HC(O)–N(CH_3)_2 \xrightarrow{CHCl_3}$ (суміш ВЖК ТХл ДМФА) $\rightarrow 8\,R_{ол}C(O)–Cl + 8\,SO_2\uparrow + 8\,HCl\uparrow + HC(O)–N(CH_3)_2$ (суміш ХлАн-ВЖК ДМФА)	Гомогенна, необоротна реакція, висока швидкість та ефективність за 20 °С. Практично кількісний вихід головного продукта (ХлАн-дів ВЖ-кислот) приблизно 98 %. Газуваті SO_2 та HCl відганяють продуванням азотом. Відганяють розчинник та ДМФА
Друга стадія — виробництво біопалива за методом ацилування спиртів ХлАн-дами		
Ацилування етанола хлорангідридами (ХлАн) ВЖ-кислот у водно-лужному розчині за методом Шоттена-Баумана	Ацилування етанола C_2H_5OH сумішшю ХлАн-дів ВЖ-кислот у водних розчинах КОН (чи NaOH), в яких саме такі ХлАн-ди є гідролітично стійкими, дає можливість отримувати біопаливо $R_{ол}C(O)–OC_2H_5$ відповідно до рівняння реакції: $R_{ол}C(O)–Cl + C_2H_5OH + KOH \xrightarrow{H_2O}$ $\rightarrow R_{ол}C(O)–OC_2H_5 + KCl + H_2O.$ За розрахованими сировинними реагентами та КОН (рівняння реакції) готують два розчини: а) етанол у 20 %-му водному розчині КОН; б) ХлАн-ВЖК у мінімальному об'ємі хлороформа. В переміщуваний розчин етанола при 25 °С вносять порціями протягом 30 хв розчин ХлАн-ВЖК. Через 1 год відганяють $CHCl_3$ із продуктової маси	Гомогенна, необоротна реакція, висока швидкість та ефективність за 25 °С. Практично кількісний вихід єдиного, водонерозчинного продукту — біопалива; його промивають теплою водою та сушать. Одержано біопаливо типу біо-ДП-ЕЕ з виходом приблизно 98 % від теоретичного

Примітка. Загальний практичний вихід якісного за вимогами ДСТУ 7178-2009 біопалива біо-ДП-ЕЕ з урахуванням етапів першої та другої стадій складає приблизно 86 % від теорії.

ХлАн-ди та ацилування спиртів базуються на необоротних, високошвидкісних та технологічно розроблених реакціях з використанням промислової сировини. Зокрема ці процеси характеризуються такими параметрами: тривалість ~ 30 хв, температура ~ 20 °С, вихід продукту — не нижче 90 % від теоретичного [6, 18, 19].

За напрямком в) — виробництво базових для мастильної галузі продуктів нового типу, а саме: біоолив, біоолив-присадок — практично за таким же методом, але за умов ацилуванням найпростіших гліколів промислового виробництва (наприклад, етиленгліколя) ХлАн-ми ВЖ-кислот [8, 9, 11, 14].

За напрямком г) — виробництво мастильно-охолоджувальних емульсій для процесів обробки металів [9, 11, 12, 17].

Хімічні основи та технологічні особливості процесу комплексного перероблення ріпола чи соєола-*гм* за двома стадіями: 1) ацетоліз олій з одержанням сумішей ВЖ-кислот з наступним їх перетворенням на їх Хл-Ан-ди; 2) ацилування етанола (спиртів взагалі) ХлАн-дами ВЖ-кислот з одержанням біопалива типу біо-ДП-ЕЕ (або МЕ) — наведені у табл. 3.

Раціональне використання біопалив із олій

Представляло інтерес встановлення впливу кожного з двох розглянутих інноваційних методів перероблення ріпола на біопалива типу біодизельного як етилових естерів ВЖ-кислот (скорочено ет. чи ЕЕ), які включають етап чи стадію утворення таких естерів відповідно до хімічної сутності кожного з методів (за рахунок етаноліза чи ацилування етанола): а) двостадійного за стадіями «гліцероліз-2 олій — етаноліз моно-ацил-гліцеринів» з одержанням палива типу біо.*n*-ет.2 [19, 20]; б) двостадійного за стадіями «ацетоліз олій — ацилування етанола ХлАн-дами ВЖ-кислот» з одержанням палива типу біо-ДП-ЕЕ [18].

У табл. 4 наведені результати порівняння властивостей названих типів біопалив з мінеральним ДП літнім (мін-ДПл), а також з композиційним ДП (Комп.-2-ДП) на основі мін-ДПл з додатком 10 % (об.) біопалива біо-ДП-ЕЕ [3, 5, 21, 24]. Практикою доведено, що безпосереднє використання у дизельних двигунах добре очищених за вимогами відповідних ДСТУ для біо-ДП-МЕ та біо-ДП-ЕЕ біодизельних палив (див. табл. 4)

Таблиця 4. Порівняння основних показників функціональних властивостей дизельних палив

Table 4. Comparison of the main indicators of functional properties of a number of diesel fuels (DP), in particular biofuels of types bio.p.-et.2 and bio-DP-EE; mineral summer (min-DPl) and composite Comp.-2-DP

Показники властивостей	біо.п.-ет.2, ДСТУ 7178-2009	біо-ДП-ЕЕ	Мін-ДПл, ДСТУ 4840:2007	Комп.2-ДП ДСТУ 8345-2014
Густина за 20 °С, кг/м^3	870–876	867–870	840–860	860–865
В'язкість* за 20 °С, мм^2/с	7,0–7,5	6,6–7,0	3,0–6,0	4,5–5,0
Цетанове число (ЦЧ)	≥ 51	≥ 52	≥ 50	≥ 51
Температура, °С:				
спалаху у закритому тиглі	110–115	105–110	≥ 65	70–75
застигання, не вище	–7	–9	–10…–12	–9…–11
фільтруємості, не вище	–10	–6	–5	15…–6
Кислотне число (КЧ), мг КОН/г	≤ 0,50	≤ 0,65	≤ 0,03	≤ 0,05
Коксуємість** 10 %-го залишку, %.	≤ 0,35	≤ 0,31	≤ 0,32	≤ 0,32
Вміст сірки, %	–	–	≤ 0,01	≤ 0,01
Корозія, на Cu-пластині (50 °С, 3 год)	витримує	витримує	витримує	витримує
Масова частка гліцеридів, %	0,55	0,30	–	0,1–0,15
Склад палив за відношенням С/Н.	6,4	6,6	6,9	6,7–6,8
Теплота спалювання, МДж/кг	35	36	43	~ 41
Біорозщеплюваність***, %.	82	85	25	~ 47
Антифрикційні властивості****, $d_{зн}$*, мм	0,60	0,52	0,45	0,45

Примітка: Дизельні палива (ДП) — біопалива типів біо.п.-ет.2 та біо-ДП-ЕЕ; мінеральні літнього (мін-ДПл) та композиційні Комп.-2-ДП. * В'язкість кінематична. ** Коксуємість залишку перегонки. *** Біорозщеплюваність за тестом CEC-L 33A-94. **** $d_{зн}$ — діаметр плям зношування кульок випробування на машині тертя за ГОСТ 9190-94.

практично неможливе без попереднього переналаштування двигунів (як правило, досить трудомісткого). Ця обставина обумовлена значною різницею головних функціональних характеристик двох типів палив, а саме: біо-ДП у порівнянні з традиційними мін-ДП (див. табл. 4), зокрема: а) завищеними значеннями двох показників, а саме: кінематичної в'язкості ν, мм^2/с (ν 40° чи ν 100°) біо-ДП та температури кипіння $t_{кип}$, °С, біо-ДП; б) заниженими значеннями такого важливого показника, як теплота спалювання $\Delta H_{спал.}$, кДж/кг [9, 21–23].

Аналіз даних табл. 4 показує, що експериментальні зразки біопалив, одержаних за технологіями обох інноваційних методів перероблення ріпола, не поступаються за своїми характеристиками кращим традиційним мінеральним паливам і, отже, можуть бути біокомпонентами виробництва якісних композиційних дизельних (чи реактивних) палив на основі традиційних мінеральних.

Висновки

Сформовано стратегічні напрямки дослідження проблеми та на їх основі визначені закономірності впливу низки факторів, зокрема будови та властивостей олій, ресурсо- та енергозбереження, екобезпеки, а також сучасного стану та потреб паливної галузі на аргументований вибір напрямків розроблення інноваційних, більш ефективних методів та технологій перероблення олій на альтернативні палива.

Техніко-економічний аналіз традиційного метода етаноліза-метаноліза олій показав наявність низки суттєвих недоліків, недосконалостей, а отже і низької ефективності промислової його технології та нагальної потреби удосконалення.

Доведено, що розроблений нами новий метод естероліза олій промисловим етилацетатом, незважаючи на певні переваги у порівнянні з традиційним етанолізом олій, характеризується певною недосконалістю та недостатнім рівнем ефективності.

Нами запропонований інноваційний двостадійний метод реалізації алкоголіза (зокрема етанолом) чи естероліза (зокрема етилацетатом): спочатку перша стадія — гліцероліз-2, а потім алкоголіз чи естероліз проміжного продукту — моно-ацил-гліцеринів.

Розроблено інноваційний процес комплексного двостадійного перероблення олій на ПМ-матеріали, який базується на новому методі ацетоліза олій як першій стадії процеса з одержанням головного проміжного продукта — суміші ВЖ-кислот, а далі їх похідних — хлорангідридів як основи наступної стадії — виробництва практично всього асортименту продуктів галузі, зокрема біопалива.

Список літератури

1. Тютюнников Б.Н. Химия жиров. М. : Колос, 1992. 448 с.

2. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л.Кнунянца. М. : Сов. энцикл., 1988–1992. Т. 1–5.

3. Васильев И.П. Экологически чистые направления получения и использования топлив растительного происхождения в двигателях внутреннего сгорания. *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2005. № 1. С. 19–25.

4. Черваков О.В., Филинская И.И., Копитон В.О. Способы переэтерификации жиросодержащего сырья методом алкоголиза. *Вопросы химии и химической технологии.* 2009. № 4. С. 72–79.

5. Снежкин Ю.Ф, Дмитренко Н.В., Михайлик В.А., Немчик А.Ф. Пути развития производства композиционных топлив (Обзор). *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2007. № 1. С. 3–10.

6. Кириченко В.І., Сіренко. Г.О., Бойченко С.В. Сучасні паливно-мастильні матеріали : Стан та поступ розвитку. Ч. І: Паливні матеріали. Івано-Франківськ : Приватне вид-во Супрун В.П., 2016. 207 с.

7. Zhon Weiyand, Sanur K., David G.B. Ethyl esters from the singlephase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils. *J. Am. Oil Chem.Soc.* 2003. № 4. P. 367–371.

8. Rudnik L.R. Synthetics, Mineral Oils and Bio-Based Fluids. New York : Ed. Marcel Dekker, 2005. 680 p.

9. Erhan S.Z., Perez J.M. Bio-Based Industrial Fluids and Lubricants. *J. Am. Oil Chem. Soc. Press*, IL. 2002. 385 p.

10. Кириченко В.В., Полумбрик О.М., Кириченко В.І. Хіміко-технологічні аспекти комплексної переробки технічних олій на нові екологічно безпечні продукти. *Вопросы химии и химической технологии*. 2008. № 1. С. 141–144.

11. Сіренко Г.О., Кириченко В.І., Сулима І.В. Фізико-хімія паливно-мастильних матеріалів. Івано-Франківськ : Приватне видавництво Супрун В.П., 2017. 507 с.

12. Кириченко В.И., Бойченко С.В, Кириченко В.В., Нездоровин В.П. Комплексная переработка технических растительных масел. Концепція, методы и технологии. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2013. № 4. С. 31–40.

13. Кириченко В.В., Полумбрик О.М., Кириченко В.І. Якісні біоматеріали із технічних олій : Стан і пер-

спективи переробки. *Хімічна промисловість України*. 2008. № 3. С. 9–18.

14. Кириченко В.І., Бойченко С.В. Технології перероблення технічних олій на біосинтетичні матеріали та раціонального їх використання. *Экология, энерго- и ресурсосбережение* : Сб. тр. науч.-практ. конф. «Казантип-Эко-2011». Харьков : Укр.ДНТЦ «Энергосталь», 2011. Т. 1. С. 118–125.

15. Бюлер R., Пирсон Д. Органические синтезы. Ч. 2. М. : Мир, 1973.

16. Кириченко В.В., Полумбрик О.М., Кириченко В.І. Особливості системного підходу до комплексної переробки соєвої олії на біосинтетичні матеріали із визначеними властивостями. *Хімічна промисловість України*. 2008. № 5. С. 14–22.

17. Wang P.S., Tat M.E., van Gerpen J. The production of fatty acide isopropyl esters and their use as a diesel engine fuel. *J. Am. Oil Chem. Soc*. 2005. № 11. P. 845–849.

18. Кириченко В.І., Кириченко В.В., Нездоровін В.П. Ацетоліз технічних олій як основа комплексного їх перероблення на альтернативні біопродукти паливно-мастильної галузі : Інноваційний метод і технологія. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2021. № 3. С. 43–57.

19. Кириченко В.І., Кириченко В.В., Нездоровін В.П. Альтернативні палива із технічних олій: Інноваційні методи, технології одержання та використання. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2020. № 2. С. 43–54.

20. Kyrychenko V.I., Kyrychenko V.V., Ribun V.S., Skladaniuk M.B. Alternative Fuels from Vegetable Oils: Innovative Methods and Technologies of Production and Usage. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020. Vol. 21, № 3. pp. 552–559.

21. Васильев И.П. Результаты испытаний в дизельном двигателе смесей топлив растительного происхождения. *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2007. № 2. С. 3–11.

22. Семенов В.Г. Оптимизация состава бинарного альтернативного дизельного топлива. *Химия и технология топлив и масел*. 2003. № 4. С. 29–32.

23. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости : Ассортимент и применение / Под ред. В. М. Школьникова. М. : Химия, 1989. 432 с.

24. Сафонов А.С., Ушаков А.И., Орешенков А.В. Качество автомобильных топлив. СП6. : НПИКЦ, 2006. 400 с.

Надійшла до редакції 16.02.2022

***Кириченко В.И.*[1]**, *докт. техн. наук, канд. хим. наук, проф.*,
***Кириченко В.В.*[2]**, *канд. хим. наук*, ***Нездоровин В.П.*[1]**, *канд. хим. наук*
[1] ***Хмельницкий национальный университет, Хмельницкий***
ул. Институтская, 11, 29016 Хмельницкий, Украина, e-mail: vikirich@ukr.net
[2] ***ООО «Пейселл», Киев***
ул. Соломенская, 11А, 03110 Киев, Украина, e-mail: vk.kyrychenko@ gmail.com

Систематизация и технико-экономический анализ методов и технологий переработки технических растительных масел на альтернативные топлива (Обзор)

Изложены материалы системного научно-технического анализа результатов исследования проблемы переработки технических растительных (тр-) масел, в частности, рапсового или соевого-*гм* на альтернативные топлива нового типа — биотоплива — как отражение комплекса современных факторов ресурсо- и энергосбережения, эффективных методов и технологий, экологической безопасности производства и рационального использования. Информационная система анализа развития данной проблемы охватывает определенные этапы, в частности: а) период от ее становления на уровне задач исследования с разработкой первого перерабатывающего метода — метанолиза-этанолиза тр-масел и технологии так называемого традиционного производства биотоплива; б) формирование алгоритма

системного поиска совершенных и эффективных методов переработки тр-масел с достижением современного состояния проблемы; в) сравнительный технико-экономический анализ традиционного и инновационных методов. Отмечено, что в процедурах поиска и разработки эффективных методов производства биотоплива необходимо опираться на механизмы трех типичных обратимых реакций переэстерификации триацил-глицеринных молекул тр-масел как эстеров, лежащих в их основе, а именно: а) алкоголиза тр-масел метанолом или этанолом — в основе метода метанолиза-этанолиза; б) эстеролиза тр-масел не масляными, низкомолекулярными эстерами, в частности, этилацетатом — в основе метода эстеролиза; в) ацетолиза тр-масел ацетатной кислотой — в основе комплексного метода «ацетолиз — ацилирование спиртов». Охарактеризованы существенные недостатки и несовершенства традиционного метанолиза, снижающие его эффективность и качество биотоплива. Аргументировано рассмотрены их причины и последствия. Информировано об впервые нами разработанном методе эстеролиза тр-масел этилацетатом и технологических основах получения по нему биотоплива как более совершенной и эффективной альтернативе традиционному метанолизу. Причем отмечены некоторые его недостатки и их влияние на качество топлива. Предложен альтернативный одностадийным методам алкоголиза и эстеролиза тр-масел инновационный двустадийный метод переработки их по принципу «глицеролиз-2 масел — алкоголиз или эстеролиз моно-ацил-глицеринов». Доказаны его существенные преимущества по уровню эффективности и качеству биотоплива. Описан еще один инновационный двустадийный метод переработки тр-масел по принципу «ацетолиз тр-масел с получением смеси хлорангидридов высших жирных кислот — ацилирование этанола или метанола хлорангидридами» с получением качественного биотоплива. Показано, что ацетолиз тр-масел следует рассматривать как основу комплексного метода производства из них любой биопродукции отрасли топливно-смазочных материалов. Сравнение показателей ряда свойств новых биотоплив, полученных разными методами, с минеральным дизельным топливом и композиционным мин-био-топливом показало высокое качество как собственно биотоплива, так и композиций с его добавлением. *Библ. 24, рис. 1, табл. 4.*
Ключевые слова: технические растительные масла, методы переработки, алкоголиз, эстеролиз, ацетолиз, топлива биодизельное и композиционное, функциональные показатели.

***Kyrychenko V.I.*[1]**, *Doctor of Pedagogical Sciences, Candidate of Chemical Sciences, Professor,* ***Kyrychenko V.V.*[2]**, *Candidate of Chemical Sciences,* ***Nezdorovin V.P.*[1]**, *Candidate of Chemicals Sciences*

[1] ***Khmelnytsky National University, Khmelnytsky***

11, Institutska Str., 29016 Khmelnytsky, Ukraine, e-mail: vikirich@ukr.net

[2] ***Pyisell LLC, Kyiv, Ukraine***

11A, Solomyenska Str., 03110 Kyiv, Ukraine, e-mail: vk.kyrychenko@gmail.com

Systematization and Technical and Economic Analysis of Methods and Technologies Conversion of Technical Oils into Alternative Fuels (Review)

The review presents the materials of a systematic scientific and technical analysis of the results of studying the problem of processing technical vegetable (tv-) oils, in particular rapeseed or soybean oils, into alternative fuels of a new type — biofuels as a reflection of a complex of modern factors of resource and energy saving, effective methods and technologies, ecological

production safety and rational use. The information system for analyzing the development of this problem covers certain stages, in particular: a) the period from its formation at the level of research tasks with the development of the first processing method — methanolysis-ethanolysis of tv-oils and the technology of the so-called traditional biofuel production; b) formation of an algorithm for searching for perfect and effective methods of processing tv-oils with the achievement of the current state of the problem; c) comparative technical and economic analysis of traditional and innovative methods. It is noted that in the procedures for the search and development of effective methods for the production of biofuels, it is necessary to rely on the mechanisms of three typical, reversible reactions of transesterification of triacylglycerol molecules of tv-oils as esters underlying them, namely: a) alcoholysis of tv-oils with methanol or ethanol — at the heart of the methanolysis-ethanolysis method; b) esterolysis of tv-oils by non-oily, low molecular weight esters, in particular ethyl acetate — the methods of esterolysis are based on; c) acetolysis of tv-oils with acetate acid — the basis of the complex method "acetolysis — acylation of alcohols". Significant disadvantages and imperfections of traditional methanolysis, which reduce its efficiency and quality of biofuel, are characterized. Their causes and consequences are reasonably considered. It was informed about the method we developed for the first time for the esterolysis of tv-oils with ethyl acetate and the technological foundations of biofuel production by it as a more perfect and efficient alternative to traditional methanolysis. Moreover, some of its shortcomings and their impact on fuel quality are noted. An innovative two-stage method of processing them according to the principle of "glycerolysis-2 oils — alcoholysis or esterolysis of mono-acyl-glycerols", alternative to the one-stage methods of alcoholysis and esterolysis of tv-oils has been proposed. Its significant advantages in terms of efficiency and quality of biofuel have been proven. Another innovative two-stage method of processing tv-oils according to the principle of "acetolysis of tv-oils with obtaining a mixture of acid chlorides of high-liquid acids — acylation of ethanol or methanol with acid chlorides" with obtaining high-quality biofuel is described. It is shown that acetolysis of tv-oils should be considered as the basis of a complex method of production from them of any bioproduct of the tv-materials industry. Comparison of indicators of a number of properties of new biofuels obtained by different methods with mineral diesel fuel and composite min-bio-fuel showed the high quality of both biofuel itself and compositions with its addition. *Bibl. 24, Fig. 1, Tab. 4.*

Keywords: technical vegetable oils, processing methods, alcoholysis, esterolysis, acetolysis, biodiesel and compositional fuels, functional indicators.

References

1. Tiutiunnikov B.N. Khimiya zhirov. [Chemistry of fats]. Moscow : Kolos, 1992. 448 p. (Rus.)

2. Khimicheskaya entsiklopediya. [Chemical encyclopedia] Ad. I.L. Knunyats. Moscow : Sovietskaya Encyclopedia, 1988–1992. Vol. 1–5. (Rus.)

3. Vasilyev I.P. Ecologicheski chistye napravleniya polucheniya i ispol'zovaniya topliv rastitelnogo proiskhozhdeniya v dvigatelyakh vnutrennego sgoraniya. [Ecologically clean directions of obtaining and using fuels of vegetable origin in internal combustion engines]. *Ecotekhnologii i Resursosberezheniye.* 2005. No. 1. pp. 19–25. (Rus.)

4. Chervakov O.V., Filinskaya I.I., Kopiton V.O. Sposoby pereeterificatsii zhirosoderzhashchego syrya metodom alcogoliza. [Techniques of reetherification of fat-containing raw materials by the method of alcoholysis]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2009. No. 4. pp. 72–79. (Rus.)

5. Snezhkin Yu.F., Dmitrenko N.V., Mikhailik V.A., Nemchik A.F. Puti razvitiya proizvodstva kompozitsionnykh topliv. (Obzor). [Ways of development of composite fuels production (Review)]. *Ecotekhnologii i Resursozberezheniye*. 2007. No. 1, pp. 3–10. (Rus.)

6. Kirichenko V.I., Sirenko G.O., Boychenko S.V. Suchasni palyvno-mastylni materialy: stan ta postup rozvytku. Ch. 2: Mastylni materially. [Modern fuel and lubricating materials: the state and the course of development. Part 2: Fuel materials]. Ivano-Frankivsk : Private Publishers Suprun V.P., 2016. 207 p. (Ukr.)

7. Zhon Weiyand , Sanur K., David G.B. Ethyl esters from the singlephase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc*. 2003. No. 4. pp. 367–371.

8. Rudnik L.R. Synthetics, Mineral Oils and Bio-Based Fluids. New York : Ed. Marcel Dekker, 2005. 680 p.

9. Erhan S.Z., Perez J.M. Bio-Based Industrial Flu-

ids and Lubricants. *J. Am. Oil Chem. Soc. Press*, IL. 2002. 385 p.

10. Kyrychenko V.I., Plymbryk O.M., Kyrychenko V.I. Khimiko-tekhnologichni aspecty komplexnoyi pererobky tekhnichnykh oliy na novi ecologo bezpechni producty. [Chemical and technological aspects of comprehensive processing of technical oils into new ecologically-friendly products]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2008. No. 1. pp. 141–144. (Ukr.)

11. Sirenko G.O., Kirichenko V.I., Sulima I.V. Phisico-chimiya palyvno-mastylnych materialiv. [Physical chemistry of fuel and lubricating materials]. Ivano-Frankivsk : Private Publishers Suprun V.P., 2017. 507 p. (Ukr.)

12. Kirichenko V.I., Boychenko S.V., Kirichenko V.V., Nezdorovin V.P. [Complex processing of technical vegetable oils. Concept, methods and technologies]. *Energotekhnologii i Resursozberezheniye*. 2013, No. 4. pp. 31–40. (Rus.)

13. Kirichenko V.V., Polumbrik O.M., Kirichenko V.I. Jakisni biomaterialy iz tehnichnyh olij: Stan i perspektyvy pererobky. *Himichna promyslovist Ukrainy. [Chemical Industry of Ukraine].* 2008. No. 3. pp. 9–18. (Ukr.)

14. Kirichenko V.I., Boychenko S.V. Technologies for the transformation of technical oliy on biosynthetic materials and rational energy saving. *Ecology, energy and resource saving* : Proceedings of scientific and practical conference "Kazantip-Eco-2011". Kharkiv, Ukr. : Energostal, 2011. 1. pp. 118–125. (Ukr.)

15. Buehler C.A., Pearson D.E. Organicheskiye sintezy. [Organic syntheses]. Part 2. Moscow : Mir, 1973. (Rus.)

16. Kirichenko V.V., Polumbrik O.M., Kirichenko V.I. [Features of a systematic approach to the complex processing of soybean oil into biosynthetic materials with certain properties]. *Himichna promyslovist Ukrainy. [Chemical Industry of Ukraine].* 2008. No. 5. pp. 14–22. (Ukr.)

17. Wang P.S., Tat M.E., van Gerpen J. The production of fatty acide isopropyl esters and their use as a diesel engine fuel. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2005. No. 11. pp. 845-849.

18. Kirichenko V.I., Kirichenko V.V., Nezdorovin V.P. [Acetolysis of technical oils as a basis for their complex processing into alternative bioproducts of the fuel and lubricants industry: Innovative method and technology]. *Energotekhnologii i Resursozberezheniye*. 2021. No. 3. pp. 43–57. (Ukr.)

19. Kirichenko V.I., Kirichenko V.V., Nezdorovin V.P. Alernatyvni palyva iz tekhnichnykh oliy: Innovatsiyni metody, tekhnolohiyi oderzhannya ta vykorystannya. [Alternative fuels from technical oils: Innovative methods, technologies of production and use]. *Enerhotekhnolohiyi ta resursozberezhennya*. 2020. No. 2. pp. 43–54. (Ukr.)

20. Kyrychenko V.I., Kyrychenko V.V., Ribun V.S., Skladaniuk M.B. Alternative Fuels from Vegetable Oils: Innovative Methods and Technologies of Production and Usage. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2020. 21 (3). pp. 552–559.

21. Vasilyev I.P. Rezultaty ispytaniy v dizelnom dvigatele smesei topliv rastitelnogo proiskhozhdeniya. [The results of testing mixtures of fuels of vegetable origin in a diesel engine]. *Ecotekhnologii i Resursosberezheniye*. 2007. No. 2, pp. 3–11. (Rus.)

22. Semenov V.G. Optimizatsiya sostava binarnogo al'ternativnogo dizelnogo topliva. [Optimization of the composition of binary alternative diesel fuel]. *Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel*. 2003. No. 4, pp.29–32. (Rus.)

23. Topliva, smazochnye materialy, tehnicheskiye zhidkosti. Assortiment i primeneniye. [Fuels, lubricants, technical fluids: Range and application]. Ed. V. M. Shkolnikov. Moscow : Himiya, 1989. 432 p. (Rus.)

24. Safronov A.C., Ushakov A.I.,Oreshenkov A.V. Kachestvo avtomobil'nykh topliv. [Quality of automobile fuels]. Saint-Petersburg : NPIKC, 2006. 400 p. (Rus.)

Received February 16, 2022

УДК 662.6
DOI: 10.33070/etars.2.2022.03

Вольчин І.А.[1,2], *докт. техн. наук, ORCID: 0000-0002-5388-4984,*
Провалов О.Ю.[1], *канд. техн. наук, ORCID: 0000-0002-5191-2259,*
Мокрецький В.О.[2], *ORCID: 0000-0002-9517-3857*
[1] ***Інститут теплоенергетичних технологій НАН України, Київ***
вул. Андріївська, 19, 04070 Київ, Україна, e-mail: ceti@i.kiev.ua
[2] ***Національний університет харчових технологій, Київ***
вул. Володимирська, 68, 01033 Київ, Україна, e-mail: info@nuft.edu.ua

Вплив каталітичної паливної добавки на процес виробництва клінкеру

Проведено промислові дослідження впливу подачі рідинної каталітичної паливної добавки на 4-х клінкерних печах, що працюють за сухим методом, на якісні характеристики клінкеру, роботу технологічного обладнання та екологічні показники. Подача каталітичної добавки REDUXCO з витратою не менше 100 мг/т палива в канали первинного повітря пальника печі та канали подачі повітря до кальцинатора сприяла зниженню питомих енерговитрат палива на 3,6–6,7 % при використанні антрациту як палива; для нафтового коксу — на 3,4–3,6 %; суміші вугілля та RDF — на 5,7 %. Отримано збільшення вмісту аліту — основного компоненту клінкеру — на 0,46–0,9 % та зниження вмісту вільного оксиду кальцію на 0,9 % як наслідок зростання температури в зоні спікання за рахунок інтенсифікації газофазних реакцій горіння. Отримано експериментальні підтвердження покращання сталості режимів роботи клінкерної печі та зниження вмісту оксиду вуглецю у відхідних газах. *Бібл. 14, рис. 7, табл. 1.*
Ключові слова: клінкер, обертова піч, каталітична добавка, питомі енерговитрати, аліт.

Світове виробництво цементу в 2020 р. у світі становило 4,1 млрд т [1]. У всьому переліку цементів на портландцемент припадає не менше 75 % усього виробітку цементу. Портландцемент використовується як основний інгредієнт бетону, штукатурки та спеціальних розчинів. Це дрібний порошок, отриманий шляхом нагрівання вапняку та глинистих мінералів у печі для утворення клінкеру, подрібнення клінкеру та додавання гіпсу та інших компонентів [2].

Хімічний склад клінкеру, %: CaO — 62–76; SiO_2 — 20–23; Al_2O_3 — 4–7; Fe_2O_3 — 2–5; MgO — 1–5. Його мінералогічний склад включає тверді розчини на основі аліту $3CaO{\cdot}SiO_2$, або C_3S (45–65 %), беліту $2CaO{\cdot}SiO_2$, або C_2S (5–30 %), алюмінату кальцію $CaO{\cdot}Al_2O_3$, або CA (3–14 %), алюмоферату кальцію $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$, або C_4AF (10–18 %).

При отриманні клінкеру шляхом обпалення сировинної маси, що складається, головним чином, з вапняку та глини, витрачається значна кількість теплової енергії. При мокрому способі отримання клінкеру, коли сировина надходить у технологічний процес у вигляді шламу, питома витрата теплової енергії становить 5900–6700 кДж/кг клінкеру [3–6]. Альтернативою є сухий спосіб утворення клінкеру. Його перевагами є:

— менша питома витрата теплової енергії на випал клінкеру — 2900–4000 кДж/кг клінкеру;

— менший на 30–40 % обсяг пічних газів при аналогічній продуктивності та можливість їх вторинного використання для сушіння компонентів, що суттєво знижує енерговитрати виробництва клінкеру та вимагає менших капіталовкладень на знепилювання;

— менша металомісткість випалювальних печей за більшої продуктивності порівняно з «мокрою» технологією. Виробнича потужність печей при «сухому» способі — від 3000 до 5000 т продукту на добу, що на 100–200 % вище, ніж на аналогічному обладнанні, що працює за «мокрою» технологією;

— відсутня потреба у наявності потужних джерел технологічної води.

Недоліками сухого способу випалу клінкеру є:

© Вольчин І.А., Провалов О.М., Мокрецький В.О., 2022

— більша кількість утвореного пилу, що зумовлює складність забезпечення санітарних норм та охорону навколишнього простору;

— відносна складність конструкції випалювальних печей;

— більш вузький діапазон змін характеристик сировинної маси щодо хімічного складу та її дисперсності;

— відносно низький коефіцієнт використання печей — від 0,7 до 0,8;

— вища трудомісткість та енергоємність на помел компонентів, що зумовлено їхньою низькою вологістю.

Пічний агрегат сухого способу виробництва (рис. 1) складається з обертової печі 6, системи циклонних теплообмінників 4, завантажувальної головки 5, зволожувача 3, електрофільтрів 2, димососів 1, розвантажувальної головки 7, пристрою для спалювання палива 8, охолоджувача клінкеру 9.

На відміну від мокрого способу при сухому способі матеріал у вигляді сухого борошна перед подачею в піч попередньо підігрівається в циклонних теплообмінниках потоком гарячих газів, що виходять з печі. При сухому способі обертові печі виконуються короткими, та температура газів, що відходять з печі, не перевищує 1100 °С. Сировинне борошно подається після дозування транспортними пристроями у вихідний газохід циклону ступеня III та завдяки високій швидкості потоку димових газів у газоходах (12–20 м/с) вноситься у циклони ступеня IV. Тут сировинна суміш уловлюється та по тічках надходить у вихідний газохід циклону ступеня II, звідки потім вноситься у циклон ступеня III. Між гарячими газами та сировинною сумішшю відбувається інтенсивний теплообмін, який так само здійснюється і в циклонах ступенів II та I. З циклону I ступеня матеріал подається в обертову піч. Пройшовши чотири ступені циклонів, сировина нагрівається до 700–800 °С та частково розкладається з виділенням вуглекислого газу (декарбонізується). Остаточна декарбонізація та процеси утворення клінкеру здійснюються в обертовій печі. Швидкість обертання печі становить 1,2–1,5 хв$^{-1}$ [3–5].Температура відхідних газів на виході батарейних циклонів ступеня IV не перевищує 300 °С. Єфективність пилоочищення цих циклонів приблизно 0,85. Перед електрофільтрами, що виконують остаточне очищення димових газів, як правило, монтується зволожувальна установка, яка знижує температуру газів до 200–250 °С. Для подолання великих опорів у газовому тракті пічного агрегату потрібні димососи, які створюють високе розрідження (5–6 кПа). Часто використовується система двох димососів: перед електрофільтрами та за ними. У сучасних технологічних лініях тепловідхідних з циклонних

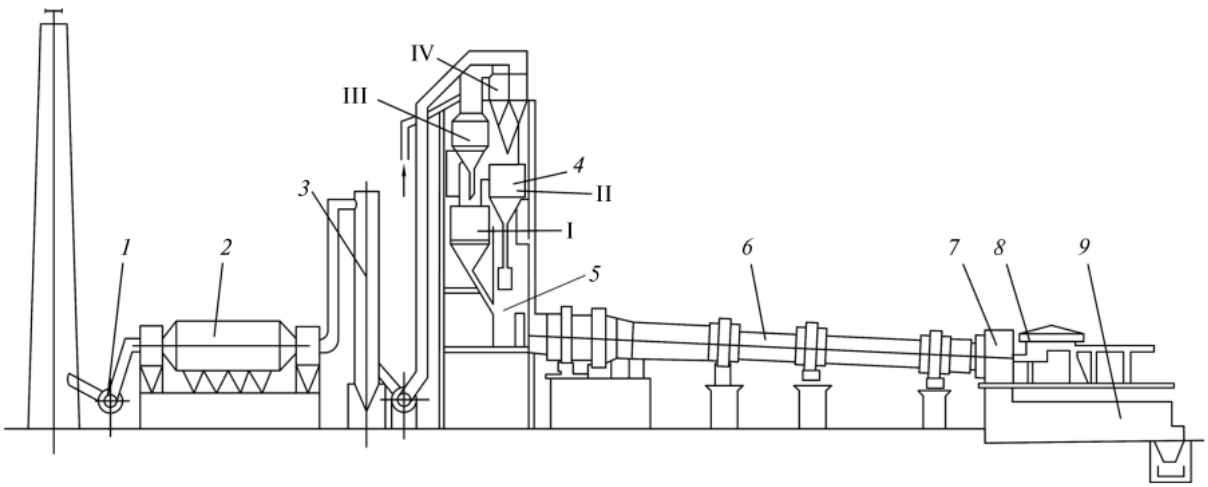


Рис. 1. Пічний агрегат сухого способу виробництва: 1 — димосос; 2 — електрофільтр; 3 — зволожувач відхідних газів; 4 — батарея циклонних теплообмінників; 5 — завантажувальна головка печі; 6 — обертова піч; 7 — розвантажувальна головка; 8 — пристрій для спалювання палива; 9 — холодильник клінкеру.

Fig. 1. Kiln unit of the dry method of clinker production: 1 — ID-fan; 2 — electrostatic precipitator; 3 — exhaust gases humidifier; 4 — battery of cyclone heat exchangers; 5 — loading head of the kiln; 6 — rotary kiln; 7 — unloading head; 8 — fuel combustion device; 9 — clinker refrigerator.

теплообмінників газів використовують для сушіння сировини в помольних відділеннях.

На рис. 2 наведено температурний графік печі 5 × 75 м сухого способу виробництва клінкеру продуктивністю до 1800 т/день. При загальній розрахунковій довжині печі 71,6 м лише одна зона декарбонізації (*a*) займає 65 % довжини. На зону екзотермічних реакцій (*b*) припадає лише 10 %. Дві останні зони — спікання (*c*) та охолодження (*d*) — займають 25 % загальної довжини.

У зоні *підігріву* в циклонних теплообмінниках (IV–I) при поступовому нагріванні сировини до 700 °С згоряють органічні домішки, що знаходяться у ній, з глиняних мінералів видаляється кристало-хімічна вода (при 450–500 °С) та утворюється безводний каолініт $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

У зоні *декарбонізації* температура матеріалу піднімається від 700 до 900 °С. Тут завершується процес дисоціації карбонатних солей кальцію та магнію та з'являється значна кількість вільного оксиду кальцію CaO. Термічна дисоціаці $CaCO_3$ — це ендотермічний процес з великим поглинанням теплоти (1780 кДж на 1 кг $CaCO_3$), тому споживання теплоти у цій зоні печі найбільше. У цій же зоні відбувається розпад дегідратованих глинистих мінералів на оксиди SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, які вступають у хімічну взаємодію з CaO. У результаті цих реакцій, що відбуваються у твердому стані, утворюються мінерали аліту, $CaO \cdot Al_2O_3$ та частково беліту.

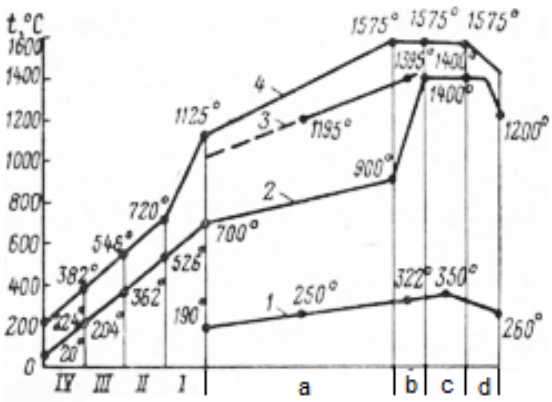


Рис. 2. Профілі температур пічного агрегату розміром 5 × 75 м [3, 4] за сухим способом виробництва: I–IV — номери циклонів; *a* — зона декарбонізації; *b* — зона екзотермічних реакцій; *c* — зона спікання; *d* — зона охолодження; 1 — крива температури корпусу печі; 2 — крива температури матеріалу; 3 — крива температури футерівки; 4 — крива температури газів.

Fig. 2. Temperature profiles of the kiln unit of the size of 5 × 75 m for dry method of clinker production [3, 4]: I–IV is number of cyclones; *a* is the decarbonization zone; *b* is the zone of exothermic reactions; *c* is the sintering zone; *d* is the cooling zone; 1 — the temperature curve of the kiln body; 2 — the temperature curve of the solid material; 3 — the temperature curve of the kiln lining; 4 — the gas temperature curve.

У зоні *екзотермічних реакцій* (900–1400 °С) проходять твердофазові реакції утворення $3CaO \cdot Al_2O_3$, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ та $2CaO \cdot SiO_2$. Ці екзотермічні реакції на порівняно короткій ділянці печі супроводжуються виділенням великої кількості теплоти (до 420 кДж на 1 кг клінкеру) та інтенсивним підвищенням температури матеріалу.

У зоні *спікання* температура обпалювального матеріалу досягає найвищого значення (1300–1450 °С), необхідного для часткового плавлення матеріалу та утворення головного мінералу клінкеру — аліту C_3S. Починаючи з 1300 °С, утворюється розплав у кількості 20–30 % обсягу обпалювальної маси відносно легкоплавких мінералів $3CaO \cdot Al_2O_3$, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, а також MgO та легкоплавких домішок. При підвищенні температури до 1400–1450 °С у клінкерній рідині розчиняються беліт C_2S й CaO та з них у розплаві відбувається утворення аліту, що призводить майже до повного зв'язування оксиду кальцію (у клінкері вміст вільного CaO — не більше 1 %). Аліт погано розчиняється у розплаві та внаслідок цього виділяється з нього у вигляді дрібних кристалів, що тягне за собою подальше розчинення у розплаві беліту та CaO.

У зоні *охолодження* температура клінкеру знижується від 1400 до 1000 °С. Охолодження клінкеру здійснюється потоком повітря та має виконуватися за можливості максимально швидко з метою застигання рідкої фази у вигляді так званого клінкерного скла з мінімальним вмістом кристалів C_3A, C_4AF та MgO. Високий вміст склофази у готовому портландцементі сприяє підвищенню його хімічної активності та сульфатостійкості. Крім того, швидке охолодження сприяє стабілізації фази аліту.

Цементний клінкер виходить з обертової печі у вигляді дрібних каменеподібних зерен — гранул темно-сірого або зеленувато-сірого кольору. Після виходу з печі клінкер інтенсивно охолоджується з 1000 до 100–200 °С у холодильниках повітрям, що рухається назустріч потоку клінкеру або проходить через шар гарячого клінкеру.

У процесі удосконалення сухого способу виробництва клінкеру найбільш енергоємний процес декарбонізації сировинного борошна винесений з обертової печі у спеціальний пристрій — реактор-декарбонізатор [3–6], або кальцинатор [7], в якому він протікає швидше та з використанням теплоти відхідних газів (рис. 3).

Сировинне борошно спочатку надходить у систему циклонних теплообмінників, де, перебуваючи у суспендованому стані, нагрівається газами, що рухаються назустріч (знизу-вгору), та вже гарячою подається у декарбонізатор. Безпосередньо в кальцинаторі (декарбонізаторі) спалюється близько 60 % палива. Повітря для спалювання палива в кальцинаторі з температурою близько 600 °С надходить з холодильника клінкеру. Це дає можливість швидко та майже повністю (до 95 %) завершити розкладання $CaCO_3$ та інших карбонатів. Залишок палива спалюється, як завжди, у гарячому кінці обертової печі. Теплообмінний пристрій з декарбонізатором встановлюють біля печі. У декарбонізаторі відбувається спалювання палива та відходів різного типу з мінімальними екологічними ризиками завдяки високому вмісту оксидів кальцію та магнію в матеріалі [7].

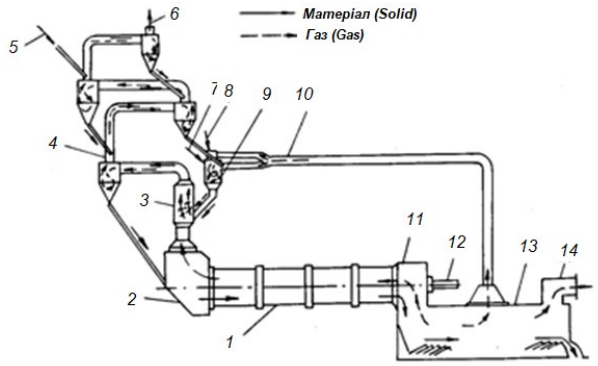


Рис. 3. Схема печного агрегату з реактором-декарбонізатором: 1 — обертова піч; 2 — завантажувальна голівка; 3 — змішувальна камера; 4 — газохід циклонного теплообмінника; 5 — подача сировинного борошна; 6 — відведення гарячих відхідних газів з печі; 7, 8 — подача палива в декарбонізатор; 9 — декарбонізатор; 10 — подача повітря в декарбонізатор з холодильника клінкеру; 11 — розвантажувальна голівка; 12 — паливний пальник; 13 — холодильник клінкеру; 14 — відведення надлишкового повітря в аспіраційну установку.

Fig. 3. Scheme of the kiln unit with the calciner: 1 — rotary kiln; 2 — loading head; 3 — mixing chamber; 4 — gas duct of the cyclone heat exchanger; 5 — supply of raw meal; 6 — removal of hot exhaust gases from the kiln; 7, 8 — fuel supply to the calciner; 9 — the calciner; 10 — air supply to the calciner from the clinker refrigerator; 11 — unloading head; 12 — fuel burner; 13 — clinker refrigerator; 14 — removal of excess air to the aspiration facility.

На рис. 4 показано хід температури та час перебування газу і твердої фази у печному агрегаті сухого способу отримання клінкеру з кальцинатором (декарбонізатором) [7]. При споживанні в кальцинаторі близько 60 % палива за рахунок ендотермічних реакцій розкладу сировини та нагрівання матеріалу теплом відхідних газів їх температура знижується з 1150 до 900 °С, а температура матеріалу зростає від 700 до 800 °С. В обертовій печі основний час перебування припадає на зону *екзотермічних реакцій* та зону *спікання*.

Застосування реактора-декарбонізатора дає можливість прискорити технологічний процес, підвищити добову продуктивність технологічних ліній до 3000 т клінкеру, зменшити довжину клінкерної печі, ефективно використовувати теплоту відхідних газів з печі та холодильника клінкеру, і тим самим знизити затрати паливно-енергетичних ресурсів.

Процес виробництва цементного клінкеру пов'язаний не тільки з високими затратами енергії палива (3000–4000 кДж/кг клінкеру при сухому способі), але із значними викидами вуглекислого газу. На 1 т клінкеру утворюється до 900–1000 кг діоксиду вуглецю [7]. Тому задача зниження питомих затрат палива в цементному виробництві носить не тільки енергозберігаючий, але й кліматичний характер та є дуже актуальною.

Підвищення температури матеріалу в зоні спікання та зоні проходження екзотермічних реакцій є активним засобом інтенсифікації процесу та зростання ефективності печі. Підвищення температури спікання від 1400 до 1700 °С сприяє скороченню часу процесу утворення клінкеру з 30 до 3 хв, тобто зменшує час перебування матеріалу в зоні спікання та збільшує продуктивність печі [6].

Інтенсивне спалювання палива дає можливість підвищити продуктивність печі за рахунок збільшення витрати палива. Оскільки при високій температурі швидкість горіння палива визначається дифузійним механізмом, то важливим фактором є якість підготовленої суміші палива та

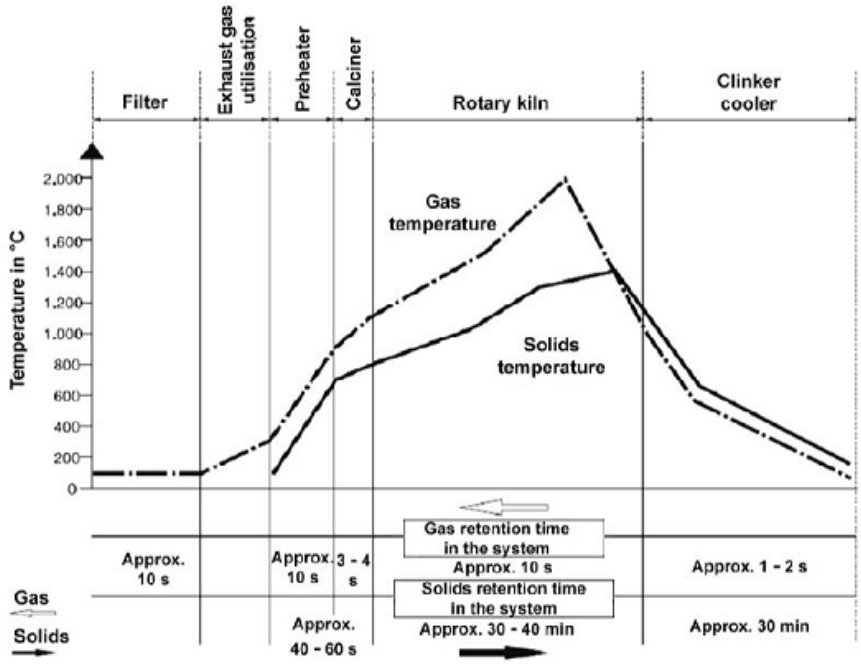


Рис. 4. Профілі температур та часу перебування газової та твердої фаз процесу виробництва клінкеру з кальцинатором (декарбонізатором).

Fig. 4. Profiles of temperature and time retention for gas and solid phases of clinker production process with calciner.

окисника для вищої швидкості підведення окисника до палива. Це досягається застосуванням удосконалених пальників з високими швидкостями вилітання палива. Позитивно впливає на ефективність горіння палива підігрів повітря, що зменшує час індукції займання палива. Перспективним є збагачення повітря киснем, що йде на спалювання палива. Це дає можливість підвищити ККД печі за рахунок зниження втрат тепла з відхідними газами. Вплив підвищеного вмісту кисню в окиснику (до 27 %) на характеристики роботи обертової клінкерної печі показано у статті [8]. Зростання вмісту кисню від 21 до 25,6 % призвело до підвищення температури клінкеру на 100 °С (рис. 5).

При використанні повітря як окисника питомий вихід клінкеру був 5,67 т/т вугілля, при підвищенні вмісту кисню до 23–25 % він становив 6,03 т/т вугілля, при вмісті кисню 25–27 % — 6,05 т/т вугілля. Спостерігалося також зниження вмісту вільного оксиду кальцію F-CaO з 1,4 до 0,9 %, що є ознакою хорошої якості клінкеру, при зростанні вмісту кисню до 27 %.

У статтях [9, 10] шляхом чисельного та експериментального моделювання було показано, що збагачення киснем повітря, висока швидкість нагріву повітря та палива, використання дрібного помелу вугілля, коли більше 60 % має розмір менше 74 мкм, підвищують інтенсивність горіння та знижують час повного вигоряння палива.

Іншим шляхом підвищення інтенсивності горіння є використання каталітичних добавок до палива. Для цього було проведено цикл промис-

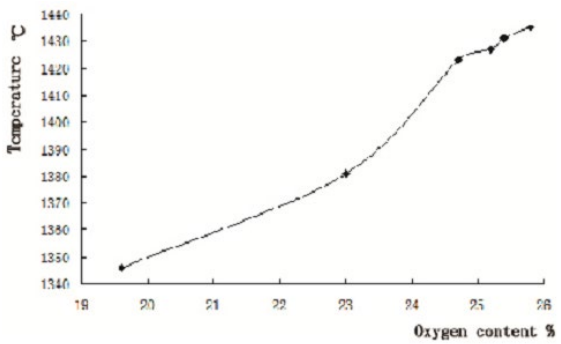


Рис. 5. Залежність температури клінкеру від концентрації кисню в окиснику [8].

Fig. 5. Relationship between oxygen concentration and the temperature of the clinker [8].

лових випробувань застосування добавки горіння до палива для можливості зменшення питомих затрат палива на виробіток клінкеру без погіршення його якості.

Метою проведення випробувань було визначення впливу застосування добавки на:

— процес спалювання палива в обертовій печі;

— стабільність роботи печі;

— зниження питомої витрати на виробництво клінкеру;

— зміни характеристик сировини;

— зміни якісних характеристик виробленого клінкеру;

— викиди забруднюючих речовин.

У випробуваннях на цементних заводах використовувалася як паливна добавка рідинна каталітична добавка REDUXCO компанії Dagas (Польща). Вона являє собою водний розчин продукту реакції оцтової кислоти та ацетилферо-цену, та бутан-1-олу, та 2-метилпропан-1-олу, та пропан-1-олу, та пропан-2-олу, який зареєстрований в Європейському агентстві хімічних речовин REACH ECHA [11]. Хімічна формула добавки — $C_5H_5FeC_5H_4COC_xH_n$. Вона є джерелом утворення вільних радикалів у газовому середовищі. Застосування каталітичної добавки горіння REDUXCO сприяє меншій енергії активації хімічних реакцій [12]. У результаті ланцюгові радикальні реакції газофазного окислення CO та вуглеводнів відбуваються з вищою швидкістю. На рис. 6 наведено схему ланцюгового високотемпературного окислення (горіння) оксиду вуглецю [13]. Позитивний вплив даної добавки горіння за рахунок ланцюгових радикальних реакцій в газовому середовищі на підвищення ефективності роботи водогрійного котла описано у роботі [14].

Випробування були проведені на 4 цементних заводах, які працюють за сухим способом виробництва клінкеру. Зроблено аналіз застосування каталітичної добавки у порівнянні з параметрами до його застосування. Параметри режиму роботи печі фіксувалися автоматичною системою реєстрації даних, аналізи сировини та клінкеру проводилися у лабораторії заводу. Питома витрата добавки горіння REDUXCO становила не менше 100 мг/т палива та визначалася умовою сталої роботи пічного агрегату.

На цементному заводі XI MĂNG VĨNH SƠN (В'єтнам) застосовується сухий спосіб виробництва клінкеру. Продуктивність обертової печі — 67 т/год клінкеру. Піч оснащена попереднім кальцинатором з газоходом третинного повітря, по якому гаряче повітря з температурою 610–800 °C подається у кальцинатор з холодильника клінкеру.

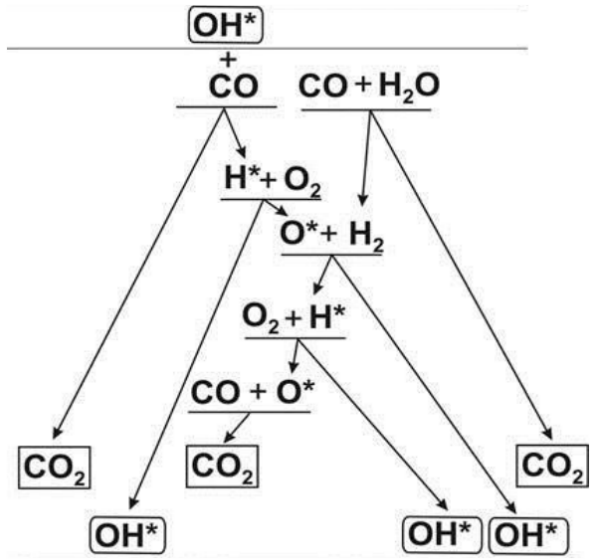


Рис. 6. Ланцюговий механізм горіння оксиду вуглецю.
Fig. 6. The chain mechanism of carbon oxide combustion.

Основне паливо — антрацит (В'єтнам) з такими характеристиками:

— зола A^r — 30,09–31,20 %;

— сірка S_a^t — 0,51–2,31 %;

— вихід летких V^{rdaf} — 6,34–6,87 %;

— теплота згоряння Q_i^r — 23,48–28,89 МДж/кг (5600–6900 ккал/кг).

В основний пальник печі подається 40 % вугільного пилу, в кальцинатор — 60 %. Експерименти здійснювалися у двох режимах: виробництво клінкеру без додавання добавки (11 діб) та з подачею добавки (12 діб). У процесі удосконалення сухого способу виробництва клінкеру найбільш енергоємний процес декарбонізації сировинного борошна винесений з обертової печі у спеціальний реактор горіння. Питома витрата добавки становила 200 г/т вугільного пилу. Рідинна добавка подавалася в канал первинного повітря основного пальника клінкерної печі та газохід третинного повітря для кальцинатора.

Застосування рідинної добавки REDUXCO підвищило ефективність процесу спалювання вугільного палива у печі цементного заводу: зниження питомої витрати палива становило 3,6–6,7 %

(з 3035 до 2833 кДж/кг клінкеру).

За даними тепловізійних вимірювань, температура залізного корпусу печі у зоні спікання (10 м від гарячого кінця печі) зросла на 100 °С — від 320 до 420 °С. Це свідчить про підвищення температури у зоні спікання, що призводить до підвищеної конверсії беліту C_2S та вільного оксиду кальцію CaO в аліт C_3S. Мінералогічний аналіз клінкеру показав зростання вміст аліту від 56,1 до 68,48 %; при цьому вміст у беліту C_2S зменшився з 17,80 до 4,93 %. Вміст вільного оксиду азоту F-CaO був менше 0,5 %. Таким чином, зросла реактивність клінкеру.

Застосування добавки дало можливість розширити діапазон допустимого вмісту сірки у вугіллі до 3 %. Завдяки високій температурі у зоні спікання розширюється зона рідкої фази в клінкерній печі та зменшується утворення кільцевих відкладень, що містять сульфати, між зоною екзотермічних реакцій і зоною спікання та між зоною спікання і зоною охолодження.

На цементному заводі Monselice (Італія) застосовується сухий спосіб виробництва клінкеру. Продуктивність обертової печі по сировині — близько 130 т/год.

Паливо — нафтовий кокс (Petroleum Coke) з такими характеристиками:

— зола — 0,43 %;

— волога — 6,45 %;

— вихід летких V^{daf} — 9,54 %;

— сірка — 4,5 %;

— фіксований вуглець — 4,5;

— теплота згоряння — 34,79 МДж/кг (8309 ккал/кг).

Оцінка застосування добавки REDUXCO здійснювалася порівнянням параметрів роботи печі у двох режимах тривалістю по 14 діб: до подачі каталізатора та під час подачі каталізатора.

Добавка REDUXCO подавалася в канал первинного повітря основного пальника печі. Питома витрата добавки становила 100 г/т палива. Подача рідинної добавки здійснювалася безперервно.

У період подачі добавки були досягнуті такі параметри роботи печі:

1) застосування добавки REDUXCO підвищує ефективність процесу спалювання палива у печі цементного заводу: питома витрата палива на виробництво клінкеру знизилася на 3,4 % — з 3203 до 3094 кДж/кг клінкеру — при збільшенні витрати оброблюваної сировини на 3 т/год — від 120,8 до 123,8 т/год;

2) застосування добавки підвищило температуру в зоні спікання (за даними тепловізорних вимірювань, температура залізного корпусу печі на відмітці 9–11 м збільшилася від 280–290 до 380 °С); зросла температура корпусу печі на відмітці 26,5–32,5 м від 280–290 до 360–380 °С — на 70–100 °С;

3) діапазон зміни температур на вході у піч зменшився з 150 °С (800–950 °С) до 40 °С (870–910 °С), що свідчить про стабілізацію технологічного процесу випалювання у печі;

4) зниження вмісту NO_x у відхідних газах на 31 % — з 857 до 586 млн$^{-1}$;

5) зниження емісії CO на 55 % — з 621 до 280 млн$^{-1}$;

6) застосування рідинної добавки дало можливість замінити у сировині глину на пісок за умови збереження якості клінкеру; витрата піску зросла на 5,7 т/год, або на 207 %, — від 5,3 до 11,0 т/год.

Тести щодо застосування добавки REDUXCO на цементному заводі Kaštela (Хорватія), на якому застосовується сухий спосіб виробництва клінкеру з продуктивністю обертової печі по сировині 230 т/год з кальцинатором, дали такі результати.

Паливо — нафтовий кокс (Petroleum Coke) з такими характеристиками:

— зола — 0,42–0,48 %;

— волога — 6,43–6,78 %;

— вихід летких V^{daf} — 9,50–9,62 %;

— сірка — 3,09 %;

— фіксований вуглець — 82,00–83,14 %;

— теплота згоряння — 33,49–34,57 МДж/кг (8000–8257 ккал/кг).

Оцінка застосування добавки REDUXCO здійснювалася порівнянням параметрів роботи печі у двох режимах: до подачі каталізатора та під час подачі каталізатора.

Місця подачі добавки REDUXCO:

— канал первинного повітря основного пальника печі;

— канал третинного повітря до кальцинатора.

Витрата добавки становила 100 г на 1 т розмеленого палива. Подача добавки здійснювалася безперервно.

За період подачі добавки було досягнуто таких параметрів роботи печі:

1) застосування добавки підвищило ефективність процесу спалювання палива у печі цемент-

ного заводу, знизилася питома витрата палива на виробництво клінкеру на 3,6 % — з 3182 до 3065 кДж/кг клінкеру — при збільшенні кількості оброблюваної сировини від 230 т/год до 233 т/год;

2) у режимі при подачі каталітичної добавки спостерігалося підвищення температури в зоні спікання печі (на відмітці 8–10 м) від 1350 до 1430–1440 °С (на 80–90 °С);

3) збільшився вміст аліту C_3S в клінкері від 69,73 до 70,19 % (на 0,46 %); при цьому вміст вільного оксиду кальцію F-CaO зменшився на 0,89 % — з 1,71 до 0,82 %.

На цементному заводі Lafarge Cementownia Kujawy w Bielawach (Польща) використовується сухий спосіб виробництва клінкеру. Продуктивність обертової печі — до 330 т/год сировинного борошна. Піч оснащена кальцинатором.

Основне паливо — польське кам'яне вугілля з такими характеристиками:

— зола — 0,42–0,48 %;
— волога — 6,43–6,78 %;
— вихід летких V^{daf} — 9,50–9,62 %;
— сірка — 3,09 %;
— теплота згоряння — 33,49–34,57 МДж/кг (8000–8257 ккал/кг).

Альтернативне паливо (RDF) мало такі характеристики:

— зола — 0,42–0,48 %;
— волога — 6,43–6,78 %;
— вихід летких V^{daf} — 9,50–9,62 %;
— сірка — 3,09 %;
— теплота згоряння — 33,49–34,57 МДж/кг (8000–8257 ккал/кг).

Оцінка ефективності застосування добавки REDUXCO здійснювалася порівнянням роботи клінкерної печі на 3-х режимах: до подачі добавки; під час подачі добавки; після припинення подачі добавки. Тривалість кожного режиму була не менше 21 дня.

Місця подачі рідинної каталітичної добавки REDUXCO:

— канал первинного повітря основного пальника;

— канал подавання альтернативного палива RDF основного пальника.

Витрата добавки становила 500 г/т вугільного пилу та 200 г/т альтернативного палива.

Добавка у кальцинатор (реактор-декарбонізатор) не подавалася.

На рис. 7 наведено витяг з робочого графіку роботи печі під час випробувань щодо питомої витрати палива (кДж/кг) на виробіток клінкеру (знизу) та кількість виробленого клінкеру

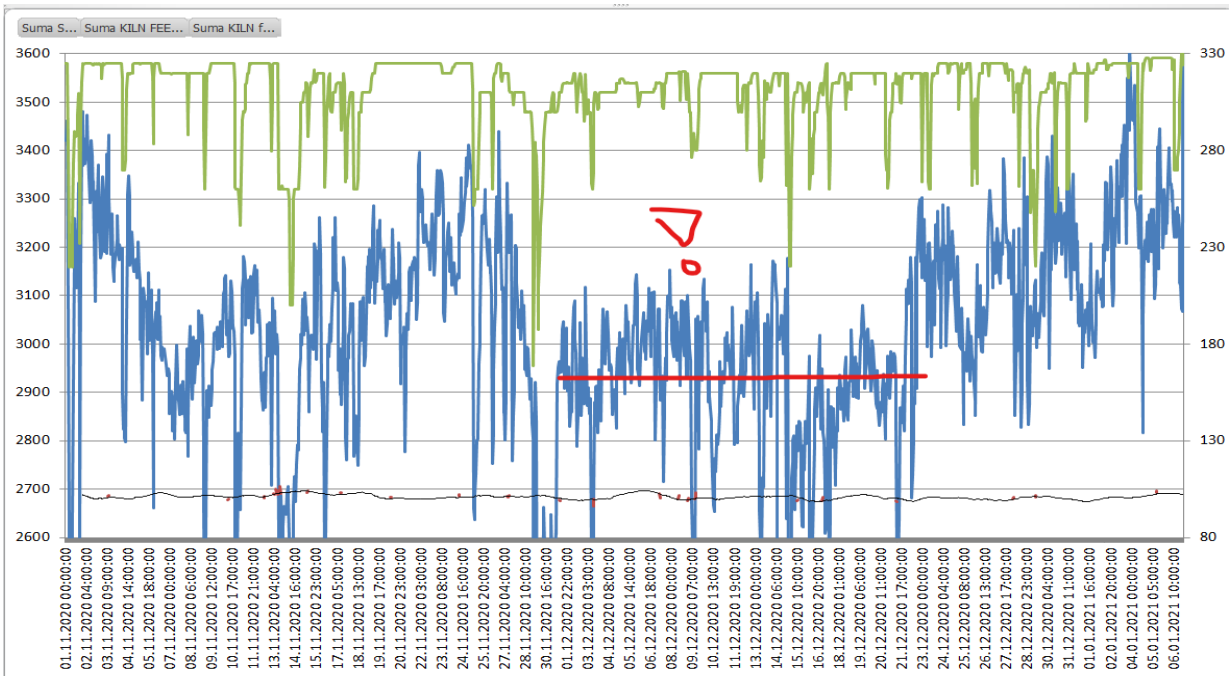


Рис. 7. Графіки питомої витрати палива (знизу) та виробництва клінкеру (зверху).

Fig. 7. Operating graphs of specific fuel consumption (down) and clinker production (up).

Таблиця 1. Витрати по різних видах палива та місця подачі палива, т/год

Table 1. Consumption of different types of fuel and fuel input points, t/h

Режим роботи	Основний пальник		Кальцинатор		Разом	
	вугілля	RDF	вугілля	RDF	вугілля	RDF
Без добавки	3,5	8,5	1,1	18,6	4,6	27,1
З добавкою	3,8	8,0	1,2	16,2	5,0	24,2

(зверху). Питомі енергозатрати на виробництво клінк еру при подачі каталізатора зменшилися на 5,68 % — з 3113,2 до 2936,5 МДж/т.

У табл. 1 наведено витрати різних видів палива в основний пальник та кальцинатор у режимах без подачі добавки та з подачею добавки.

При застосуванні добавки REDUXCO спостерігалося незначне зростання температури в зоні спікання (від 1166 до 1181 °С), при цьому викиди оксидів азоту зросли від 414 до 467 мг/нм^3. Зменшення споживання палива на 5,68 %, зростання температури клінкеру на 15 °С та збільшення емісії оксидів азоту на 53 мг/нм^3 є свідченнями інтенсифікації процесу горіння при подаванні каталітичної добавки.

Використання добавки REDUXCO позитивно вплинуло також на якість виробленого клінкеру. Вміст аліту C_3S як основного компонента зріс від 65,9 до 66,8 %, вміст вільного оксиду кальцію F-CaO упав з 1,52 до 1,45 %.

Висновки

Підприємства виробництва цементу є одними з основних споживачів палива та емітентів вуглекислого газу. З метою економії енергоресурсів та зниження навантаження на клімат розробляються та випробовуються нові методи інтенсифікації процесу при виробництві клінкеру, які включають, наприклад, застосування окисника з підвищеним вмістом кисню чи спеціальних добавок.

Проведені експериментальні дослідження впливу додавання каталітичної добавки REDUXCO у вигляді водного розчину, яка зареєстрована у REACH ECHA та має хімічну формулу $C_5H_5FeC_5H_4COC_xH_n$, на процес спалювання палива у клінкерних печах та на формування клінкеру. Застосування даної добавки сприяє підвищенню інтенсивності газофазних радикальних реакцій спалювання. Випробування ефективності добавки були проведені на 4-х цементних заводах із сухим способом виробництва клінкеру у 4-х країнах світу.

На клінкерній печі, яка використовує в'єтнамський антрацит як паливо, рідинна добавка REDUXCO з питомою витратою 200 г/т палива подавалася в канал первинного повітря основного пальника клінкерної печі та газохід третинного повітря для кальцинатора. Це дало можливість знизити питомі енерговитрати з 3035 до 2833 кДж/кг клінкеру та підвищити температуру корпусу печі в зоні спікання на 100 °С. Мінералогічний склад клінкеру покращився та показав зростання вмісту аліту як основного компонента від 56,1 до 68,48 %. Вміст беліту зменшився з 17,80 до 4,93 %. Вміст вільного CaO був до 0,5 %.

На двох цементних заводах, які спалюють нафтовий кокс, застосування добавки REDUXCO з питомою витратою 100 г/т палива призвело до зниження питомих енерговитрат на 3,4–3,6 %. Температура корпусу печі зросла на 80–100 °С, температура клінкеру в зоні спікання збільшилася від 1350 до 1430–1440 °С. Якість клінкеру зросла за рахунок збільшення вмісту аліту від 69,73 до 70,19 % та зменшення вмісту вільного оксиду кальцію з 1,71 до 0,82 %.

Спалювання суміші вугілля та альтернативного палива RDF у клінкерній печі сприяє зниженню забруднення довкілля відходами, зменшенню викидів забруднюючих речовин та парникових газів. Введення добавки REDUXCO у канали подачі вугілля з витратою 500 мг/т та альтернативного палива з витратою 200 мг/т основного пальника призвело для зниження питомих енерговитрат з 3113,2 до 2936,5 кДж/кг клінкеру. При цьому вміст аліту зріс від 65,9 до 66,8 %, вміст вільного оксиду кальцію впав з 1,52 до 1,45 %.

Список літератури

1. URL: https://www.statista.com/statistics/1087115/global-cement-production-volume/

2. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Портленд-цемент (минералогический и гранулометрический состав, процессы модификации и гидратации). М. : Стройиздат, 1974. 328 с.

3. Алексеев Б.В. Технология производства цемента. М. : Высшая школа, 1980. 266 с.

4. Duda W. Cement-Data-Book. London : MacDonald & Evans, 1985. 407 p.

5. Проектирование цементных заводов / Под ред. П.В.Зозули, Ю.В.Никифорова. СПб.: Синтез, 1995. 446 с.

6. Краткий справочник технолога цементного завода / Под ред. И.В.Кравченко, Т.Г.Мешик. М.: Стройиздат, 1974. 304 с.

7. Franke Schorcht, Ioanna Kourti, Bianca Maria Scalet, Serge Roudier, Luis Delgado Sancho (2013). Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide. Joint Research Centre of the European Commission. Institute for Prospective Technological Studies. Seville, Spain. 506 p. DOI:10.2788/12850.

8. Liu Y.Q., Zhang A.M., Qing S., Li F.S., Yang S.P., Yang Z.F. Experimental study on improving cement quality with oxygen-enriched combustion technology *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2015. Vol. 103, 012030, DOI: 10.1088/1757-899X/103/1/012030.

9. Wang Sh., Lu Ji., Li W., Li Ji., Hu Zh. Modeling of Pulverized Coal Combustion in Cement Rotary Kiln. *Energy & Fuels*, 2006. Vol. 20, P. 2350–2356, DOI: 10.1088/1757-899X/103/1/012030, DOI: 10.1021/ef060027p.

10. Zhong Q., Zhang J., Yang Yo., Li Qi., Xu B., Jiang T. (2018) Thermal behavior of coal used in rotary kiln and its combustion intensification. *Energies*, Vol. 11, 1055; DOI: 10.3390/en11051055

11. REDUXCO. Reaction products of acetic acid and acetylferrocene and butan-1-ol and 2-methylpropan-1-ol and propan-1-ol and propan-2-ol. — URL: https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.112.877

12. REDUXCO. Katalizator spalania. — URL: http://dagas.pl/images/pdf/reduxco-PL.pdf

13. Przybylski W., Majcher M., Borkowski L., Jaroszek A. (2010), Impact of REDUXCO Catalyst Addition to Incineration Chamber on Effectiveness and Reliability of WR 15-N Boiler Work in Heating Plant in Strzelce Opolskie. *Rocznik Ochrona Środowiska*, Vol. 12, P. 947–954.

14. Вольчин И.А., Провалов А.Ю. (2012). Испытания активаторов горения на котлоагрегате ТП-100. *Енергетика та електрифікація*. № 6. С. 45–53.

Надійшла до редакції 5.04.2022

Вольчин И.А.[1,2], *докт. техн. наук, ORCID: 0000-0002-5388-4984,*
Провалов А.Ю.[1], *канд. техн. наук, ORCID: 0000-0002-5191-2259,*
Мокрецкий В.А.[2], *ORCID: 0000-0002-9517-3857*
[1] ***Институт теплоэнергетических технологий НАН Украины, Киев***
ул. Андреевская, 19, 04070 Киев, Украина, e-mail: ceti@i.kiev.ua
[2] ***Национальный университет пищевых технологий, Киев***
ул. Владимирская, 68, 01033 Киев, Украина, e-mail: info@nuft.edu.ua

Влияние каталитической топливной добавки на процесс производства клинкера

Проведены промышленные испытания влияния подачи жидкой каталитической топливной добавки на 4-х клинкерных печах, работающих по сухому методу, на качественные характеристики клинкера, работу технологического оборудования и экологические показатели. Подача каталитической добавки REDUXCO с расходом не меньше 100 мг/т топлива в каналы первичного воздуха горелки печи и каналы подачи воздуха к кальцинатору способствовала снижению удельных энергозатрат топлива на 3,6–6,7 % при использовании антрацита как топлива; для нефтяного кокса — на 3,4–3,6 %; смеси угля и RDF — на 5,7 %. Получено увеличение содержания алита — основного компонента клинкера — на 0,46–0,9 % и снижение содержания свободного оксида кальция на 0,9 % вследствие увеличения температуры в зоне спекания за счет интенсификации газофазных реакций горе-

ния. Получены экспериментальные подтверждения улучшения постоянства режимов работы клинкерной печи и снижения содержания оксида углерода в отходящих газах. *Библ. 14, рис. 7, табл. 1.*

Ключевые слова: клинкер, вращающаяся печь, каталитическая добавка, удельные энергозатраты, алит.

***Volchyn I. A.*[1]**, *Doctor of of Technical Sciences, ORCID: 0000-0002-5388-4984,* ***Provalov O.Yu.*[1]**, *Candidate of Technical Sciences, ORCID: 0000-0002-5191-2259,* ***Mokretskyy V.O.*[2]**, *ORCID: 0000-0002-9517-3857*

[1] ***Thermal Energy Technology Institute of the NAS of Ukraine, Kyiv***
19, Andriivska Str., 04070 Kyiv, Ukraine, e-mail: ceti@i.kiev.ua

[2] ***National University of Food Technologies, Kyiv,***
68, Volodymyrska Str., 01033 Kyiv, Ukraina, e-mail: info@nuft.edu.ua

Impact of Catalytic Fuel Additive on Clinker Production Process

Industrial studies of the effect of supplying a liquid catalytic fuel additive to 4 clinker kilns operating according to the dry method on the quality characteristics of clinker, the operation of technological equipment and environmental indicators have been carried out. The supply of REDUXCO catalytic additive with a flow rate of at least 100 mg/t of fuel into the primary air channels of the furnace burner and the air supply channels to the calciner helped to reduce the specific energy consumption of fuel by 3.6–6.7% when using anthracite as fuel; for petroleum coke - by 3.4–3.6%; mixtures of coal and RDF - by 5.7%. An increase in the content of alite - the main component of clinker - by 0.46–0.9% and a decrease in the content of free calcium oxide by 0.9% as a result of an increase in temperature in the sintering zone due to the intensification of gas-phase combustion reactions. Experimental confirmations of the improvement of the stability of the clinker kiln operating modes and the reduction of the carbon monoxide content in the exhaust gases were obtained. *Bibl. 14, Fig. 7, Tab. 1.*

Keywords: clinker, rotary kiln, catalytic additive, specific energy consumption, alite

References

1. URL: https://www.statista.com/statistics/1087115/global-cement-production-volume/.

2. Butt J.M., Timashev V.V. (1974). [Portland-cement (mineralogical and granulometric composition, modification and hydration processes)]. Moscow : Stroyizdat. 328 p. (Rus.)

3. Alekseyev B.V. (1980). [Technology of Cement Production]. Moscow : Vysshaya shkola. 266 p. (Rus.)

4. Duda W. (1985). Cement-Data-Book. MacDonald & Evans. London. 407 p.

5. Proektirovanie tsementnykh zavodov. [Design of Cement Plants]. (1995). Ed. P. V. Zozulia, Yu. V. Nikiforov. Sankt-Peterburg : Sintez. 446 p. (Rus.)

6. [Reference Book of a Cement Plant Technologist] (1974). Edited by I.V.Kravchenko, T.G.Meshik. Moscow : Stroyizdat. 304 p. (Rus.).

7 . Franke Schorcht, Ioanna Kourti, Bianca Maria Scalet, Serge Roudier, Luis Delgado Sancho (2013). Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide. Joint Research Centre of the European Commission. Institute for Prospective Technological Studies. Seville, Spain. 506 p. DOI:10.2788/12850.

8. Liu Y.Q., Zhang A.M., Qing S., Li F.S., Yang S.P., Yang Z.F. (2015). Experimental study on improving cement quality with oxygen-enriched combustion technology *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 103, 012030, DOI: 10.1088/1757-899X/

103/1/012030.

9. Wang Sh., Lu Ji., Li W., Li Ji., Hu Zh. (2006). Modeling of Pulverized Coal Combustion in Cement Rotary Kiln. *Energy & Fuels*, 20, pp. 2350–2356, DOI: 10.1088/1757-899X/103/1/012030, DOI: 10.1021/ef060027p.

10. Zhong Q., Zhang J., Yang Yo., Li Qi., Xu B., Jiang T. (2018). Thermal behavior of coal used in rotary kiln and its combustion intensification. *Energies*, 11, 1055; DOI: 10.3390/en11051055.

11. REDUXCO. Reaction products of acetic acid and acetylferrocene and butan-1-ol and 2-methylpropan-1-ol and propan-1-ol and propan-2-ol. — URL: https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.112.877

12. REDUXCO. Katalizator spalania. — URL: http://dagas.pl/images/pdf/reduxco-PL.pdf

13. Przybylski W., Majcher M., Borkowski L., Jaroszek A. (2010). Impact of REDUXCO Catalyst Addition to Incineration Chamber on Effectiveness and Reliability of WR 15-N Boiler Work in Heating Plant in Strzelce Opolskie. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 12, pp. 947–954.

14. Volchyn I.A., Provalov A.Yu. (2012). Tests of combustion activators on the TP-100 boiler unit. *Energetika ta elektrifikatsiia.* [*Energy and electrification*]. No. 6. pp. 45–53. (Rus.)

Received April 5, 2022

Переробка сировини та ресурсозбереження

УДК 502.174:628.4.043-034-049.2(048.83)
DOI: 10.33070/etars.2.2022.04

Мікульонок І.О., *докт. техн. наук, проф., ORCID: 0000-0001-8268-7229*
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ
просп. Перемоги, 37, 03056 Київ, Україна, e-mail: i.mikulionok@kpi.ua

Стан та перспективи поводження з металовмісними побутовими відходами

Наведено основні дані щодо обсягів утворення побутових металовмісних відходів, зокрема алюмінієвих банок з-під напоїв, консервних банок, відпрацьованого електричного та електронного обладнання, електротехнічних джерел живлення (акумуляторів та гальванічних елементів), а також освітлювальних ламп. Розглянуто основні методи поводження із зазначеними відходами, та наведено їхній критичний аналіз. Особливу увагу приділено методам перероблення та утилізування таких поширених натепер відходів, як відпрацьоване електричне та електронне обладнання, хімічні джерела електричного струму, а також освітлювальні лампи. З огляду на стрімке зростання обсягів використання електричної та електронної продукції показано, що наразі спостерігається тенденція не стільки вдосконалювати методи утилізації відповідних відходів, скільки забезпечити випуск більш довговічних товарів, які передбачають можливість їх ремонту. Пропонується поступовий перехід від стратегії 3R (Reuse, Reduce, Recycle — повторно використовувати, скорочувати, переробляти на вторинні матеріальні ресурси) до стратегії 10R (Refuse, Rethink, Reconsider, Reuse, Repair, Refurbish, Remanufacture, Repurpose, Recycle, Recover — відмовлятися, переосмислювати, переглядати, повторно використовувати, ремонтувати, оновлювати, переробляти, перепрофілювати, переробляти на вторинні матеріальні ресурси та відновлювати). При цьому не знімається з порядку денного й розроблення ефективних технологій вилучення з металовмісних побутових відходів не лише традиційних заліза, алюмінію, міді та їхніх сплавів, а й більш дефіцитних металів, зокрема рідкісноземельних та важких металів, а також металів платинової групи, що дасть можливість істотно знизити техногенне навантаження на довкілля. *Бібл. 69, табл. 1.*

Ключові слова: побутові металовмісні відходи, алюмінієві банки, електричне та електронне обладнання, електричні акумулятори, поводження з відходами, утилізація відходів.

© Мікульонок І.О., 2022

Металеві відходи є одними з найбільш поширених твердих побутових відходів. Їхня частка в загальному обсязі твердих побутових відходів становить 4 % в Європі [1] та 9,1 % у США [2], що робить металеві відходи разом з відходами з полімерів [3–5] та скла [6] одними з джерел як потенційної вторинної сировини, так і небезпеки для довкілля.

Метали та їхні сплави завдяки унікальним властивостям (передусім міцності, жорсткості, стійкості до агресивних середовищ, високій теплопровідності, естетичній привабливості, високій технологічності та ін.) залишаються одними з найбільш затребуваних конструкційних, оздоблювальних та захисних матеріалів, використовуваних у виробництві найрізноманітнішої продукції. Крім традиційного застосування в промисловості, металева продукція широко розповсюджена і в побуті. Це насамперед металева упаковка, металева фольга, столовий посуд та столове приладдя, які достатньо легко утилізуються. Більш складними в поводженні є відходи такої продукції, як електричне та електронне обладнання, електротехнічні джерела живлення (акумулятори, гальванічні елементи), а також освітлювальні лампи. До складу металовмісних побутових відходів входять не лише традиційні залізо, алюміній, мідь та їхні сплави, а й більш дефіцитні метали, зокрема рідкісноземельні й важкі метали, а також метали платинової групи, які є не лише цінним джерелом вторинної сировини, а й підґрунтям для зниження техногенного навантаження на довкілля. При цьому близько 70 % небезпечних для навколишнього природного середовища та здоров'я людини речовин, що надходять до складу побутових відходів, міститься у відходах електричного та електронного обладнання [7].

Основними передумовами утилізації металовмісних відходів (передусім металевих, тобто таких, до складу яких метали входять не у вигляді хімічних сполук, а у чистому вигляді або у вигляді сплавів з іншими металами) є такі:

1) кородування більшості металів та сплавів у природних умовах та потрапляння продуктів корозії у навколишнє середовище, що є небезпечним для людини, а також тваринного й рослинного світів;

2) можливість багаторазового перероблення металевих відходів практично без втрати якості одержуваної продукції порівняно з аналогічною продукцією, що виготовляється з первинної сировини;

3) металева вторинна сировина дає можливість заощадити паливно-енергетичні ресурси; наприклад, переплавлення алюмінієвих відходів потребує лише 5 % енергії, що витрачається на виробництво первинного алюмінію з природної сировини [8]; для міді цей показник становить 17 %, сталі — 26 %, свинцю — 36 %, цинку — 40 % [9].

Отже, перероблення металовмісних відходів не лише забезпечує екологічну безпеку, а й зберігає природні ресурси й здешевшує виробництво продукції з металу. Таким чином, металовмісні відходи становлять значний ресурсний потенціал як вторинна сировина, проте навіть за умови доцільності їх перероблення значна частка металовмісних відходів досі піддається захороненню [7].

Мета досліджень

Мета роботи полягає у критичному аналізі стану й перспектив поводження з металовмісними відходами, які є одним з поширених видів твердих побутових відходів.

Основні операції поводження з металевими відходами

Металеві відходи, до складу яких метали входять у чистому вигляді або у вигляді сплавів з іншими металами, зазвичай поділяють на три групи: чорні, кольорові й дорогоцінні.

Основними операціями поводження з металевими відходами, як і з більшістю інших, є їх збирання, зберігання, транспортування, обробляння та перероблення, утилізування, а також видалення [3–6].

Збирання металевих відходів

Вторинні чорні метали у загальному випадку (як відходи виробництва й споживання) поділяють [10]:

— за змістом вуглецю на два класи: сталеві лом та відходи, а також чавунні лом та відходи;

— за наявністю легувальних елементів на дві категорії: А — вуглецеві; Б — леговані;

— за показниками якості на 28 видів;

— за змістом легувальних елементів на 67 груп.

Лом та відходи двошарових сталей збирають в окремі металозбірники.

Лом та відходи кольорових металів та сплавів

збирають роздільно за найменуваннями металів та за видами брухту й відходів відповідно до класифікації [11].

Відходи біметалів, що складаються з двох та більше кольорових металів, збирають в окремі металозбірники.

Не допускається засміченість брухту й відходів кольорових металів неметалевими домішками, чорними та іншими кольоровими металами.

Лом гальванічних елементів та батарей збирають роздільно за найменуваннями лектроліту (лужний, сольовий).

Лом електровакуумних приладів та електроламп збирають роздільно за групами виробів.

Побутовий брухт збирають роздільно за найменуваннями металів.

Зазвичай певну металовмісну продукцію виготовляють із застосуванням відповідних металів та сплавів, проте для гарантованої ідентифікації виду металу, що входить до складу тієї чи іншої продукції, іноді застосовують ідентифікацію за наявним маркованням (кодом перероблення, або рецикловим кодом)(табл. 1) [12].

Рекомендовані складові п'ятиступеневого ієрархічного порядку поводження з металевими відходами [13]: попередження утворення, підготовка до повторного використання, використання як вторинних матеріальних ресурсів, використання як вторинних матеріальних ресурсів після рекуперації енергії, остаточне розміщення.

Розглянемо окремі ступені ієрархічного порядку поводження з металовмісними відходами на прикладі електричного та електронного обладнання, яке втратило свої споживчі властивості [13].

Попередження утворення відходів та скорочення їх кількості

Господарюючі суб'єкти, які використовують електричне та електронне обладнання, мають вживати заходи, що дають можливість скорочувати утворення відпрацьованого електричного та електронного обладнання, в тому числі здійснювати вибір обладнання з тривалим терміном служби, а також проводити заміну його несправних частин замість заміни всього приладу або пристрою.

Повторне використання побічної продукції іншими споживачами

Рекомендується повторно використовувати побічну продукцію. Наприклад, часто справне електричне та електронне обладнання виходить з ужитку та не використовується через придбання більш технічно досконалої продукції. У цьому разі попереднє обладнання доцільно передавати іншому споживачеві.

Підготовка відпрацьованого електричного та електронного обладнання до повторного використання

Деякі види відпрацьованого електричного та електронного обладнання можуть бути підготовлені для повторного використання з мінімальними витратами, наприклад, за допомогою ремонту.

Таблиця 1. Знаки коду перероблення для металевих та металовмісних відходів

Table 1. Recycling code signs for metal waste

Ідентифікатор матеріалу	Тип відходів	Приклади продукції
8 Lead	Свинцево-кислотний акумулятор	Автомобільні акумулятори
9 Alkaline	Лужний елемент	Батарейки для ТВ пульту, батарейки для ліхтарів
10 NiCD	Нікель-кадмієвий акумулятор	Інші елементи живлення
11 NiMH	Нікель-металогідридний акумулятор	
12 Li	Літієвий елемент	Батареї мобільних телефонів, переносні зарядні пристрої
13 SO(Z)	Срібно-цинковий акумулятор	Срібно-цинковий акумулятор
14 CZ	Цинк-вугільна батарея	Батарейки для ліхтарів
40 FE	Сталь	Консервні банки
41 ALU	Алюміній	Банки для безалкогольних напоїв, дезодоранти, одноразові контейнери для харчових продуктів, алюмінієва фольга, радіатори
92	Пластик / Різні метали	
98	Скло / Різні метали	

Використання відпрацьованого електричного та електронного обладнання як вторинних матеріальних ресурсів

Якщо відпрацьоване електричне та електронне обладнання не може бути відремонтованим, його потрібно демонтувати для використання окремих вузлів, частин та деталей під час обслуговування або ремонту іншого відпрацьованого електричного та електронного обладнання або в інших цілях.

Інші підходи до використання відпрацьованого електричного та електронного обладнання

Якщо відпрацьоване електричне та електронне обладнання не може бути використане як вторинні матеріальні ресурси, його варто обробляти іншими методами. Наприклад, після видалення люмінофорного покриття зі скляного екрану електронно-променевих трубок телевізорів для подальшого вилучення з нього металів застосовують подрібнення скляних екранів [14–16]; при цьому одержана скляна крихта може бути використана як заповнювач бетонів або під час виробництва облицювальної й тротуарної плитки.

Також може бути застосоване термічне оброблення відпрацьованого електричного та електронного обладнання з метою рекуперації енергії.

При цьому будь-яке відпрацьоване електричне та електронне обладнання, яке піддається обробленню, має передбачати вилучення з нього окремих компонентів або речовин та їх окреме перероблення й розміщення (наприклад, видалення люмінофорного покриття з електронно-променевих трубок, видалення хлорфторвуглеців, гідрохлорфторвуглеців та гідрофторвуглеців з холодильників, видалення рідкокристалічних екранів з комп'ютерних моніторів).

Видаляння відходів

Будь-які відходи, що утворилися в результаті ремонтних та відновлювальних робіт відпрацьованого електричного та електронного обладнання, включаючи демонтаж, та які не можуть бути перероблені, піддають спалюванню або направляють на захоронення.

Далі розглянемо напрями й перспективи поводження з найбільш поширеними металовмісними побутовими відходами.

Алюмінієві банки з-під напоїв

Алюміній — достатньо зручний метал для вторинного перероблення. За останні 40 років понад половини алюмінієвих відходів було піддано повторному переробленню. Його переплавлення потребує лише 5 % енергії, що витрачається на виробництво первинного алюмінію з природної сировини. При цьому алюміній, як і скло [6], може перероблюватися багаторазово [8].

Найбільш розповсюдженим видом алюмінієвих побутових відходів є алюмінієві банки. Натепер найчастіше використовуються банки місткістю 0,33 та 0,5 л (в Європі виготовляють банки місткістю від 150 мл до 1 л), при цьому маса найбільш поширеної банки місткістю 0,5 л становить приблизно 15,5 г. Алюмінієві банки в природних умовах розкладаються понад 500 років, що не лише спричинює потенційну втрату цінної сировини, а й створює небезпеку для довкілля, оскільки потрапляння у них води створює сприятливі умови для розмноження шкідливих мікроорганізмів, комах та гризунів.

У розвинених країнах алюмінієві банки приймають у пунктах вторинної сировини, а також у фандоматах (тароматах) — роботизованих агрегатах, які вимінюють у населення оборотну упаковку в обмін на певну грошову винагороду або на бали чи чеки, які можна використовувати в магазинах або для проїзду на громадському транспорті.

Цікаве застосування використаних алюмінієвих банок запропоновано в Єгипті [17]: банки з обрізаними основами й кришками послідовно складають між собою з отриманням ефективних сонячних колекторів. Недолік конструкції запропонованих сонячних колекторів — неможливість використання здеформованих та пошкоджених банок, а також банок різного типорозміру.

Досліджено процес переплавлення алюмінієвих банок на виливок, у тому числі з додаванням 50 % (мас.) первинного алюмінію або з додаванням 4 % (мас.) рисового лушпиння та 2 % (мас.) магнію [18]. Порівняно з першими двома виливками додавання до вторинного алюмінію рисового лушпиння та магнію сприяло підвищенню твердості та зменшенню крихкості й густини третього виливка.

Також досліджено властивості виливків, отриманих переплавленням алюмінієвих банок з додаванням як технічного алюмінію, так і міді та магнію [19].

Використані алюмінієві банки запропоновано обробляти водними розчинами для отримання водню з метою подальшого генерування з нього електричної та/або теплової енергії. Одержаний у результаті хімічної реакції твердий залишок піддавали сушінню з подальшим прожарюванням за температури 1200 °С для перетворення його на глинозем [20]. Метод отримання водню з алюмінієвих банок запропоновано також у праці [21].

Розроблено технологію одержання високопористого глинозему з розміром наночастинок 20–40 нм як основи термостійкого каталізатора з високою питомою поверхнею [22]. У праці [23] наведено технологію отримання наночастинок термодинамічно стабільного α-Al_2O_3 розміром 54–58 нм.

Запропоновано технологію отримання нанокристалічного γ-Al_2O_3 із середнім розміром частинок 68,56 нм та питомою поверхнею 311 $м^2/г$, який може бути застосований як основа термостійкого каталізатора [24].

Досліджено отримання за допомогою гідротермального методу високоефективних адсорбентів у вигляді наноструктурних цеолітів з алюмінієвих банок та кремнію різного походження [25].

Більш складним виявляється перероблення алюмінієвих банок з внутрішнім захисним епоксидним покриттям, яке призначене для запобігання безпосередньому контакту вмісту банок з алюмінієм [26]. Звичайний спосіб перероблення таких банок неприйнятний через згоряння епоксидного покриття та забруднення продуктами згоряння вторинного алюмінію. Перед переплавленням банок алюмінієву складову банок запропоновано розчиняти біологічним вилуговуванням за допомогою бактерій (ефективність вилуговування становить майже 92 % після трьох тижнів інкубації), при цьому епоксидне покриття залишається незмінним, що дає можливість його також надалі утилізувати.

Запропоновано переробляти алюмінієві банки на металічну піну [27]. У результаті досліджень отримано алюмінієву піну з однорідною пористою структурою з середньою пористістю 80 %, середнім розміром пор 3 мм, густиною 400 $кг/м^3$ та границею міцності під час стискання 22 МПа.

Розроблено технологію отримання дешевого й високоякісного композиційного матеріалу на основі перероблених алюмінієвих банок з-під напоїв з додаванням частинок діоксиду кремнію та піноутворювача. Досліджено вплив технологічних параметрів, а саме: температури й часу — на структуру, густину та міцність наповненого піноалюмінію. Зразки з доданням 10 % (мас.) частинок діоксиду кремнію та 6 % (мас.) піноутворювача характеризуються рівномірним розподілом та розміром закритих газових комірок майже правильної форми [28].

Консервні банки

У багатьох країнах харчові продукти споживають не лише у свіжому вигляді, а й перероблеными або обробленими для можливості тривалого зберігання, зокрема у консервних банках.

Консервна банка — це герметичний контейнер для довгострокового зберігання харчових продуктів у герметичному середовищі, найчастіше виконаний з тонкою лудженої сталі (консервної жерсті) або алюмінію. У консервних банках може зберігатися найрізноманітніший вміст, але найчастіше вони застосовуються для тривалого зберігання консервованих продуктів харчування. Як і алюмінієві банки з-під напоїв, консервні банки не передбачають можливість повторної герметизації, оскільки їх відкриття призводить до розрізання металу упаковки.

Матеріалом для виробництва консервних банок зазвичай є біла жерсть завтовшки 0,12–0,36 мм із захисним олов'яним покриттям обох поверхонь. Проте захисні покриття (зазвичай внутрішні) можуть бути з інших матеріалів, наприклад, полімерні. Наявність покриттів ускладнює процес перероблення відходів консервних банок.

Відпрацьоване електричне та електронне обладнання

До найбільш поширених категорій електричного та електронного обладнання, що втратило свої споживчі властивості, належать [13, 29]:

— великогабаритне побутове обладнання (наприклад, холодильне обладнання, пральні машини, кондиціонери);

— малогабаритне побутове обладнання (наприклад, пилососи, праски, тостери);

— телекомунікаційне обладнання (наприклад, телевізори, оргтехніка, персональна обчислювальна техніка);

— обладнання для запису й відтворення звуку або зображень (наприклад, радіоприймачі, відеокамери, магнітофони);

— освітлювальні лампи;

— господарське електрообладнання (напри-

клад, дрилі, пилки, швейні машини);

— іграшки та обладнання для розваг та спорту (наприклад, електричні залізниці, відеоігри, спортивне обладнання з електричними або електронними компонентами, ігрові автомати);

— медичні пристрої (за винятком імплантованої та інфікованої продукції);

— обладнання та прилади для моніторингу й контролю;

— торгові автомати й банкомати.

Крім традиційних сталі, чавуну, алюмінію та міді, в електричному та електронному обладнанні містяться й інші метали. Наприклад, персональний комп'ютер, крім полімерних матеріалів та скла, містить алюміній, барій, берилій, ванадій, вісмут, галій, германій, європій, залізо, золото, індій, ітрій, кобальт, марганець, мідь, нікель, ніобій, олово, паладій, родій, ртуть, рутеній, свинець, срібло, талій, тербій, хром, цинк, телур (металоїд), миш'як та сурму (напівметали) [29]. Окремі компоненти електричного та електронного обладнання можуть стати джерелом вторинних рідкісних (у тому числі рідкісноземельних) металів: празеодиму, неодиму, самарію й диспрозію (високоефективні магніти, наприклад, у навушниках та жорстких дисках комп'ютерів), індію (сенсорні екрани й фотоелементи), галію й телуру (фотоелементи), ербію (оптичне волокно), танталу (конденсатори), лантану й церію (акумулятори), лантану, церію, європію, тербію та ітрію (флуоресцентні покриття та енергозберігаючі лампи) [29].

Світовий обсяг відходів електричного та електронного обладнання (WEEE — Waste electrical and electronic equipment) у 2016 році становив близько 44,7 млн т, або 6,1 кг на душу населення. За прогнозами, у 2021 році обсяг цих відходів зросте до 52,2 млн т зі щорічними темпами зростання від 3 до 4 % [30].

Одним з поширених видів електронних відходів є друковані плати, до складу яких входять конструкційні пластмаси (зокрема склотекстоліт, гетинакс), а також багато металів (у тому числі й важких): Al, Cd, Cr, Hg, Pb, Ni, Cu, Au, Ag, Pd, Sn, Fe та ін. Для вилучення металів з друкованих плат (зокрема Cu, Al, Fe) запропоновано застосовувати плазмові технології, під час яких органічні складові плат згоряють, а метали надалі піддаються вилуговуванню [31, 32]. Також показано, що в результаті плазмового оброблення друкованих плат утворюється значна кількість CO, який може бути використаний як енергетичний газ, а сам метод плазмового оброблення має високу економічну привабливість за значної енергоефективності [33].

Дорогоцінні метали з друкованих плат зазвичай вилучають на афінажних заводах [34].

У загальному випадку до складу друкованих плат можуть входити такі метали: Al, Sb, Be, Bi, Cd, Cr, Co, Cu, Ga, Au, Fe, In, Pb, Hg, Pd, Pt, Ru, Na, Ta, Sn, W, Zn [35]. Проте отримання деяких з них у результаті утилізації друкованих плат за сучасного рівня техніки й технологій неможливо або економічно недоцільно.

Джерелом такого цінного легкого металу, як індій (а також таких розповсюджених металів, як алюміній та залізо), можуть бути відпрацьовані плоскопанельні дисплеї. Розроблено технологію, яка дає можливість утилізувати до 90 % індію з рідкокристалічних дисплеїв [36].

Джерелом рідкісноземельних металів можуть бути люмінесцентні лампи, до складу люмінофору яких входять європій, тербій, індій, лантан, церій, до 70 % світового виробництва яких використовуються саме для одержання люмінофорів [37]. Проте натепер зазвичай утилізуються лише скло, алюміній та ртуть, які входять до складу люмінесцентних ламп, а рештки люмінофора піддаються захороненню на полігонах. При цьому однією з проблем утилізації люмінесцентних ламп є вилучення з них такого небезпечного металу, як ртуть [38]. Зокрема в лінійних (трубчастих) люмінесцентних лампах зазвичай міститься від 1 до 70 мг ртуті (для порівняння ртутний термометр може містити близько 2 г ртуті), яка після виходу лампи з ладу розподіляється між газовим середовищем, нанесеним на скляну трубку люмінофором, скляною трубкою (колбою), а також алюмінієвими цоколями.

Розроблено технології вилуговування рідкісноземельних металів з люмінофору відпрацьованих люмінесцентних ламп, які забезпечують вилучення 98,6 % (мас.) ітрію, 96,2 % (мас.) європію, 98,9 % (мас.) лантану, 98,2 % (мас.) церію та 96,5 % (мас.) тербію [39], а також понад 95 % (мас.) ітрію, європію, тербію, лантану, церію та гадолінію [40]. При цьому показано, що ступінь подрібнення використаних ламп істотно впливає на ступінь вилучення ртуті (середній розмір частинок подрібнених ламп не має перевищувати 100 мкм) [41], а технології вилуговування характеризуються незначною витратою розчинників, зручністю й точністю контролю перебігу процесу, низьким енергоспоживанням, а також ви-

сокими екологічними показниками [42].

Незважаючи на те, що з 2020 року Мінаматська конвенція про ртуть [43] заборонила виробництво, експорт та імпорт декількох різних видів ртутьвмісної продукції, у тому числі електричних батарей, електричних вимикачів та реле, деяких видів компактних люмінесцентних ламп (КЛЛ), люмінесцентних ламп з холодним катодом або із зовнішнім електродом, ртутних термометрів та приладів вимірювання тиску, у світі залишаються значні запаси зазначеної продукції, тому питання утилізування її відходів залишається актуальним.

Іншим поширеним потенційним джерелом вторинних металів є світлодіодні (LED) лампи, до складу яких входять такі метали, як Al, Cu, Ga, Y, Ce, In, Pb, Au, Ag, більшість з яких можуть бути виділені із застосуванням гідрометалургійних процесів. Зокрема вміст золота у світлодіодних лампах становить 0,01–0,07 % (мас.), що часто більше, ніж у золотоносній руді [44]. Проте відновлення рідкісноземельних металів гідрометалургійними процесами робить негативний внесок у процес глобального потепління, адже супроводжується значними викидами в атмосферу діоксиду вуглецю [45].

Очікується, що до 2030 року на частку світлодіодних ламп припадатиме 74 % ринку джерел світла [46], що сприятиме заощадженню електроенергії на 46 % [47], тому натепер проводяться інтенсивні пошуки не стільки ефективних методів утилізації світлодіодних ламп, скільки шляхів відновлення їх працездатності [48].

Електротехнічні джерела живлення (акумулятори й гальванічні елементи)

У сучасній техніці використовують шість основних типів хімічних джерел електричного струму багаторазової та одноразової дії — акумуляторів та гальванічних елементів, які відрізняються за хімічним складом [49]:

1) нікель-кадмієві (NiCd). Добре відпрацьована й вивчена технологія, але має низьку густину енергії. Використовується там, де важлива довговічність, здатність забезпечити високий струм навантаження та малу вартість. Основні сфери застосування: портативні радіостанції, медичне обладнання, професійні відеокамери та електроінструмент. NiCd акумулятори містять токсичні матеріали та є екологічно небезпечними;

2) нікель-металогідридні (NiMH). Порівняно з NiCd мають більшу густину енергії, але менший термін експлуатації. NiMH акумулятори не містять токсичних матеріалів. Використовуються у мобільних телефонах та портативних комп'ютерах;

3) літій-іонні (Li-ion). Найбільш поширені акумулятори. Використовуються там, де потрібна висока густина енергії та низька маса, але вони дорожчі за решту типів акумуляторів. Використовуються у комп'ютерах та мобільних телефонах;

4) літій-полімерні (Li-polymer). Розроблені як більш дешева версія Li-ion акумуляторів та за густиною енергії аналогічні Li-ion. Li-polymer акумулятори дуже компактні, тому зазвичай використовуються у мобільних телефонах;

5) свинцево-кислотні акумулятори (LA). Застосовуються там, де потрібна велика потужність, а маса не має значення. Основна сфера застосування — стартерні акумуляторні батареї. Герметичні свинцево-кислотні (SLA) — один із видів свинцево-кислотних акумуляторів. Типові сфери застосування — стаціонарне медичне обладнання, електромобілі, системи аварійного енергопостачання, джерела безперебійного живлення (UPS);

6) лужні (алкалінові) елементи живлення — марганцево-цинкові гальванічні елементи живлення з лужним електролітом. Ці елементи використовуються тоді, коли не потрібна велика потужність. Невеликий термін служби елементів компенсується дуже низьким струмом саморозряду, що робить їх найбільш доцільними для застосування у портативних магнітолах та ліхтарях.

За прогнозами, світовий ринок елементів живлення у 2025 році становитиме понад 100 млрд USD з щорічним зростанням на 10 % у період з 2010 по 2025 роки [50].

Одними з найбільш поширених видів джерел електричної енергії для автомобілів та силової електроніки є літій-іонні акумулятори (батареї), попит на які лише зростатиме щонайменше найближчі 15–20 років [51, 52]. Ці акумулятори характеризуються великою питомою потужністю та тривалим терміном експлуатації. При цьому серед електрохімічних джерел струму загальна потужність літій-іонних акумуляторів у 2018 році склала понад 86 % [12], а їхній світовий ринок у 2020 році перевищив 32 млрд USD [50]. Потреба в металах для акумуляторів електромобілів у 2019 році становила близько 19 тис. т для кобальту, 17 тис. т для літію, 22 тис. т для марганцю та, за прогнозами, у 2030 році вона зросте у 10 разів [53], при цьому маса відпрацьованих аку-

муляторів електромобілів у 2030 році досягне 4 млн т [54], а кількість електромобілів у світі — 140 млн одиниць [55], що становитиме певну проблему, адже існуючих виробничих потужностей з їх утилізації буде недостатньо. Станом на 2014 рік частка світового споживання літію й кобальту в акумуляторних батареях становила 35 та 41 % відповідно та надалі вона лише зростатиме [56].

Загальна потужність автомобільних літій-іонних акумуляторів збільшилася від 31 ГВт у 2016 році до 120 ГВт у 2020 році. Для такого зростання знадобилося понад 0,55 млн т таких матеріалів, як літій, кобальт, марганець, нікель та графіт [51].

Для утилізації літій-іонних акумуляторів зазвичай використовують окремо або в комбінації такі технології, як пірометалургія та гідрометалургія (високо- та низькотемпературні металургійні процеси), кріогенне подрібнення або інші механічні процеси для попереднього розділення відходів на компоненти, а також екстракція розчинником для оброблення електроліту, катодних та анодних матеріалів. При цьому як розчинник може бути використаний надкритичний діоксид вуглецю, який на відміну від багатьох органічних розчинників характеризується негорючістю, нетоксичністю, а також хімічною інертністю.

У результаті механічних процесів утилізації (які зазвичай проводять разом з гідрометалургією) цільовим продуктом є Li_2CO_3, гідрометалургії — мідь, алюміній, кобальт та Li_2CO_3, пірометалургії — мідь, нікель, кобальт та незначна частка заліза, а екстракції розчинником, зокрема надкритичним CO_2, — майже усі компоненти, крім матеріалу сепаратора (розміщений між електродами й виготовлений з синтетичних пористих матеріалів сепаратор застосовується для відокремлення позитивних та негативних електродів з метою запобігання короткому замиканню) [51]. При цьому шлак, який є одним з продуктів пірометалургії, можна додавати у бетонні суміші [54].

Понад 90 % літію може бути вилучено триступеневою протитечійною екстракцією β-дікетоном, який після проведення процесу екстракції може бути повністю регенерований [57]. Недолік методу — горючість, токсичність та хімічна активність екстрагенту.

Наприклад, лише у Китаї 2020 року було використано 0,5 млн т літій-іонних акумуляторів та гальванічних елементів (циліндричних, конічних (у вигляді круглих «таблеток»), призматичних та плоских). За умови повного перероблення цієї кількості батарей можна було б одержати приблизно 90 тис. т заліза, 75 тис. т літію, 60 тис. т кобальту, 45 тис. т міді, а також 35 тис. т полімерних матеріалів [58]. Взагалі технологія літій-іонних елементів живлення передбачає використання таких металів, як алюміній, кобальт, мідь, залізо, літій, марганець, нікель, олово, титан [54]. Розмір літій-іонних елементів живлення може коливатися від міліметрів (у вигляді «таблеток») до десятків сантиметрів (електромобільні акумулятори, маса яких досягає 250 кг, об'єм — 0,5 $м^3$; при цьому річний продаж електромобілів у 2017 році перевищив 1 млн одиниць [59]).

Майже усі компоненти літій-іонних акумуляторів та гальванічних елементів можуть бути перероблені багатоступінчастими процесами. Зокрема сталеву та полімерну оболонки відокремлюють механічними або фізичними методами. Катод ($LiCoO_2$) та анод (графіт) можуть бути відокремлені від струмознімачів (алюмінієвої й мідної фольги) механічними або фізичними методами (нагрівання, розчинення з метою видалення полівінілденфториду (недопустима назва «Фторопласт-2» [60, 61]) або органічного клею, що з'єднує між собою графіт та алюмінієву або мідну фольгу), після чого металеву фольгу переробляють безпосередньо, а графітний анод може бути використаний для одержання графену або композиційних матеріалів, у тому числі й полімерних композиційних матеріалів [62–64]. Матеріал катоду $LiCoO_2$ перероблюється переважно за механохімічним методом (попереднє подрібнення матеріалу катоду з наступним кислотним вилуговуванням за кімнатної температури), гідрометалургійним методом (спочатку $LiCoO_2$ піддається кислотному або біологічному вилуговуванню, після чого метали з одержаного розчину можуть бути відновлені хімічним або електрохімічним осадженням, а також екстрагуванням органічним розчинником) [58]. При цьому за гідрометалургійним методом відновлюють 99 % Al, 93 % Li, 89 % Co, 97 % Ni, 98 % Cu, 98 % Mn та 99 % Fe [65].

Показано, що випалюванням без доступу кисню літій-іонних елементів можна отримати до 91,3 % вихідного літію у вигляді карбонату літію, при цьому марганець отримують у вигляді його оксиду [66].

Аналіз технологій перероблення нікель-металогідридних акумуляторів наведено у праці [67].

У працях [50, 68] докладно проаналізовано

особливості будови найбільш розповсюджених типів елементів живлення, а також методів їх утилізації з точки зору втілення у життя принципу 3R (Reuse, Reduce, Recycle — повторне використання, скорочення й перероблення) або більш всеосяжного принципу 3E (Efficiency, Economy, Environment — ефективність, економіка, довкілля).

І нарешті, металеві відходи можуть бути піддані спалюванню для одержання здебільшого теплової енергії. Зазвичай це відбувається під час спалювання несортованих твердих побутових відходів.

За даними Агентства з охорони навколишнього середовища США, 2018 року з 25,6 млн т утворених металевих побутових відходів було перероблено 8,72 млн т (34,1 %), піддано спалюванню з метою рекуперації енергії 2,95 млн т (11,5 %), а видаленню (захороненню) — 13,93 млн т (54,4 %) [69].

Видалення металовмісних відходів

Основному методу видалення металовмісних відходів — захороненню — підлягають зазвичай істотно забруднені відходи, наприклад, металева фольга із залишками їжі. При цьому перед захороненням відходи можуть бути піддані знешкоджуванню, тобто обробленню, спрямованому на змінення й переведення небезпечних складників відходів у безпечні форми [6].

Поводження з металовмісними відходами є проблемою навіть високорозвинених країн. Так, Директивою 94/62/ЄС Європейського Парламенту і Ради про упаковку та відходи від упаковки ухвалено рішення про необхідність повторного перероблення не пізніше 31.12.2025 року 50 % чорних металів та 50 % алюмінію, а не пізніше 31.12.2030 року — 75 % чорних металів та 75 % алюмінію [7].

Як видно з наведеного огляду, проблема поводження з металовмісними побутовими відходами залишається актуальною, проте перспектива її вирішення достатньо оптимістична.

Висновки

Аналіз сучасного стану проблеми поводження з побутовими металовмісними відходами, передусім побутовою технікою, дає можливість зробити висновок, що наразі спостерігається тенденція не стільки вдосконалювати методи її утилізації, скільки забезпечити випуск більш довговічної продукції, які передбачають можливість її ефективного ремонту. Іншими словами, потрібно здійснювати поступовий перехід від стратегії 3R (Reuse, Reduce, Recycle — повторно використовувати, скорочувати, переробляти як вторинні матеріальні ресурси) до стратегії 10R (Refuse, Rethink, Reconsider, Reuse, Repair, Refurbish, Remanufacture, Repurpose, Recycle and Recover — відмовлятися, переосмислювати, переглядати, повтор-но використовувати, ремонтувати, оновлювати, переробляти, перепрофілювати, переробляти як вторинні матеріальні ресурси та відновлювати) [48]. Такий перехід має активізувати у споживачів «зелене мислення»: здійснюючи ремонт техніки, ми скорочуємо кількість побутових відходів, тобто, майже не змінюючи різноманітні прис-трої, ми маємо скоротити виробництво зайвої продукції.

При цьому не знімається з порядку денного й розроблення ефективних технологій вилучення дефіцитних матеріалів, зокрема рідкісноземельних та важких металів, а також металів платинової групи з побутових металовмісних відходів, що дасть можливість істотно знизити техногенне навантаження на довкілля.

Список літератури

1. Miteva K. Production of sustainable energy from solid waste by pyrolysis — A review. *Recycling and Sustainable Development*. 2017. Vol. 12, № 1. P. 69–77. DOI: 10.5937/ror1901069M.

2. Cui H., Sošić G. Recycling Common Materials: Effectiveness, Optimal Decisions, and Coordination Mechanisms. *European Journal of Operational Research*. 2018. Vol. 274. P. 1055–1068. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ejor.2018.11.010

3. Мікульонок І.О. Стан та перспективи поводження з твердими полімерними відходами. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2021. № 2. С. 52–73. DOI: https://doi.org/10.33070/etars.2.2021.05.

4. Мікульонок І.О. Стан та перспективи поводження з використаними ПЕТ-пляшками. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2021. № 4. С. 45–61. DOI: https://doi.org/10.33070/etars.4.2021.05.

5. Мікульонок І.О. Стан та перспективи поводження з пневматичними шинами, що втратили свої споживчі властивості. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2021. № 3. С. 63–83. DOI: https://doi.org/ 10.33070/etars.3.2021.06

6. Мікульонок І.О. Стан та перспективи поводження зі скляними відходами. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2022. № 1. С. 33–50. DOI: https://

doi.org/10.33070/etars.1.2022.04.

7. Про схвалення Національної стратегії управління відходами в Україні до 2030 року : Схвалено розпорядженням Кабінету Міністрів України від 08.11.2017 р., № 820-р. — https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/820-2017-%D1%80#Text (Дата доступу 27.11.2021)

8. Как зарабатывать деньги на банках : Кто и для чего скупает алюминиевые банки? — https://www.vtorma.ua/ru/usloviya-vtormy-dlya-priema-loma-alyuminievyh-banok-2/ (Дата доступу 27.11.2021)

9. Клинков А.С., Беляев П.С., Однолько В.Г., Соколов М.В., Макеев П.В., Шашков И.В. Утилизация и переработка твёрдых бытовых отходов. Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2015. 188 с. — https://www.tstu.ru/book/elib/pdf/2015/sokolov-t.pdf

10. ГОСТ 2787–75. Металлы черные вторичные. Общие технические условия. Москва : ИПК Издательство стандартов. 2002. 52 с.

11. ГОСТ Р 54564–2011. Лом и отходы цветных металлов и сплавов. Общие технические условия. Москва : Стандартинформ, 2013. 59 с.

12. Fan E., Li L., Wang Z., Lin J., Huang Y., Yao Y., Chen R., Wu F. Sustainable Recycling Technology for Li-Ion Batteries and Beyond: Challenges and Future Prospects. *Chemical Reviews*. 2020. Article acs.chemrev.9b00535. 44 p. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00535

13. ГОСТ Р 56828.31–2017. Наилучшие доступные технологии. Ресурсорзбережение. Иерархический порядок обращения с отходами. Москва : Стандартинформ, 2017. 24 с.

14. Мікульонок І.О. Механічні, гідромеханічні і масообмінні процеси та обладнання хімічної технології. Київ : НТУУ «КПІ», 2014. 340 с. — https://ela.kpi.ua/handle/123456789/38169

15. Мікульонок І.О. Механічні та гідромеханічні процеси, апарати і машини хімічної технології. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, Вид-во «Політехніка»», 2018. 172 с.

16. Mikulionok I.O. Classification of Roll Grinders for Lumpy and Bulk Materials (Survey of Patents). *Chemical and Petroleum Engineering*. 2021. Vol. 56, № 11–12. P. 951–957. DOI: https://doi.org/10.1007/s10556-021-00867-3

17. Kishk S.S., ElGamal R.A., ElMasry G.M. Effectiveness of Recyclable Aluminum Cans in Fabricating an Efficient Solar Collector for Drying Agricultural Products. *Renewable Energy*. 2019. Vol. 133(C). P. 307–316. DOI: 10.1016/j.renene.2018.10.028

18. Holzschuh G.G., Dörr D.S., Moraes J.A.R., Garcia S.B. Metal matrix production : Casting of recycled aluminum cans and incorporation of rice husk ash and magnesium. *Journal of Composite Materials*. 2020. Vol. 54, № 22. P. 3229–3241. DOI: https://doi.org/10.1177/0021998320911964

19. Holzschuh G.G., Moraes J.A.R., Garcia S.B., Zanesco I., Kipper L.M., Cassia Schneide R. Casting of recycled aluminum, Al + Cu + Mg alloy formation and lamination process of an electric current conductor. *Research Square*. 2021. 21 p. DOI: https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-443027/v1

20. Buryakovskaya O.A., Meshkov E.A., Vlaskin M.S., Shkolnokov E.I., Zhuk A.Z. Utilization of Aluminum Waste with Hydrogen and Heat Generation. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017. Vol. 250. Article 012007. 5 p. DOI: 10.1088/1757-899X/250/1/012007

21. Yang H., Zhang H., Peng R., Zhang S., Huang X., Zhao Z. Highly efficient hydrolysis of magnetic milled powder from waste aluminum (Al) cans with low-concentrated alkaline solution for hydrogen generation. *International Journal of Energy Research*. 2019. Article er.4621. 10 p. DOI: 10.1002/er.4621

22. Fakhimi O., Najafi A., Khalaj G. A facile rout to obtain Al_2O_3 nanopowder via recycling aluminum cans by sol-gel method. *Materials Research Express*. 2020. Vol. 7, № 4. Article 045008. 13 p. DOI: https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab8653

23. López-Juárez R., Razo-Pérez N., Pйrez-Juache T., Hernandez-Cristobal O., Reyes-López S.Y. Synthesis of α-Al_2O_3 from aluminum cans by wet-chemical methods. *Results in Physics*. 2018. Vol. 11. P. 1075–1079. DOI: https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.11.037

24. Ahmedzeki N.S., Hussein S., Abdulnabi W.A. Recycling Waste Cans to Nano Gamma Alumina: Effect of the Calcination Temperature and pH. *International Journal of Current Engineering and Technology*. 2017. Vol. 7, № 1. 8 p. — https://inpressco.com/wp-content/uploads/2017/01/Paper1482-88.pdf

25. Abdelrahman E.A. Synthesis of zeolite nanostructures from waste aluminum cans for efficient removal of malachite green dye from aqueous media. *Journal of Molecular Liquids*. 2018. Vol. 253. P. 72–82. DOI: https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.038

26. Kremser K., Gerl P., Pellis A., Guebitz G.M. A new bioleaching strategy for the selective recovery of aluminum from multi-layer beverage cans. *Waste Management*. 2021. Vol. 120. P. 16–24. DOI: https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.11.012

27. Prieto Martнnez V., Torres Torres J., Flores Valdйs A. Recycling of aluminum beverage cans for metallic foams manufacturing. *Journal of Porous Materials*. 2017. Vol. 24, № 3. P. 707–712. DOI: 10.1007/s10934-016-0307-8

28. Daoud A., Abou El-Khair M.T., Fairouz F., Mohamed E., Lotfy A. Effect of Processing Parameters on 7075 Al-4Silica Particle Waste Composite Foams Produced with Recycled Aluminum Cans. *Physics* of *Metals* and *Metallography*. 2021. Article in Press. DOI: https://doi.org/10.1134/S0031918X21130032

29. ГОСТ 55102–2012. Ресурсорзбережение. Обращение с отходами. Руководство по безопасному сбору, хранению, транспортированию и разборке отработавшего электротехнического и электронного оборудова-

ния, за исключением ртутьсодержащих устройств и приборов. Москва : Стандартинформ, 2014. 12 с.

30. Kumar S., Singh V. E-waste: generation, environmental and health impacts, recycling and status of e-waste legislations. *Journal of Emerging Technologies and Innovative Research*. 2019. Vol. 6, № 4. P. 592–600. — https://www.researchgate.net/publication/332874565

31. Rath S.S., Nayak P., Mukherjee P.S., Chaudhury G.R., Mishra B.K. Treatment of electronic waste to recover metal values using thermal plasma coupled with acid leaching – A response surface modeling approach. *Waste Management*. 2012. Vol. 32, № 3. P. 575–583. DOI: 10.1016/j.wasman.2011.11.001

32. Sikarwar V.S., Hrabovský M., Van Oost G., Pohořelý M., Jeremiáš M. Progress in waste utilization via thermal plasma. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2020. Vol. 81. Article 100873. 34 p. DOI: 10.1016/j.pecs.2020.100873

33. Wang S.B., Cheng C.M., Lan W., Zhang X.H., Liu D.P., Yang S.Z. Experimental Study of Thermal Plasma Processing Waste Circuit Boards. *Advanced Materials Research*. 2013. Vol. 652–654. P. 1553–1561. DOI: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.652-654.1553

34. Волкова А.В. Рынок утилизации отходов (2018 год). Москва : НИУ ВШЭ. 87 с. — https://dcenter.hse.ru/data/2018/07/11/1151608260/Рынок%20утилизации%20отходов%202018.pdf

35. Pahari A.K., Dubey B.K. Waste from Electrical and Electronics Equipment. In: Plastics to Energy : Fuel, Chemicals, and Sustainability Implications. London: Elsevier Inc., 2019. P. 443–468. DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813140-4.00018-2

36. Fontana D., Forte F., Pietrantonio M., Pucciarmati S. Recent developments on recycling end-of-life flat panel displays : A comprehensive review focused on indium. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2021. Vol. 51, № 5, P. 429–456. DOI: https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1729073

37. Tan Q., Li J. Rare earth metal recovery from typical e-waste. In: Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Handbook. 2nd ed. London: Elsevier Inc., 2019. P. 393–421. DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102158-3.00015-X

38. Kadam A.R., Nair G.B., Dhoble S.J. Insights into the extraction of mercury from fluorescent lamps : A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019. Vol. 7, № 4. Article 103279. DOI: https://doi.org/doi:10.1016/j.jece.2019.103279

39. Anand A., Singh R., Sheik A.R., Ghosh M.K., Sanjay K. Leaching of Rare Earth Metals from Phosphor Coating of Waste Fluorescent Lamps. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2019. Vol. 72. P. 623–634. DOI: https://doi.org/10.1007/s12666-018-1511-9

40. Patil A.B., Tarik M., Struis R.P.W.J., Ludwig C. Exploiting end-of-life lamps fluorescent powder e-waste as a secondary resource for critical rare earth metals. *Resources, Conservation and Recycling*. 2021. Vol. 164, Article 105153. 8 p. DOI: https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105153

41. Lecler M.-T., Zimmermann F., Silvente E., Masson A. Morиle Y., Remy A., Chollot A. Improving the work environment in the fluorescent lamp recycling sector by optimizing mercury elimination. *Waste Management*. 2018. Vol. 76. P. 250–260. DOI: https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.037

42. Rai V., Liu D., Xia D., Jayaraman Y., Gabriel J.-C.P. Electrochemical Approaches for the Recovery of Metals from ElectronicWaste : A Critical Review. *Recycling*. 2021. Vol. 6, №. 3. Article 53. DOI: https://doi.org/10.3390/recycling6030053

43. Minamata Convention on Mercury — Text and Annexes. — https://www.mercuryconvention.org/en/resources/minamata-convention-mercury-text-and-annexes (Дата доступу 27.11.2021)

44. Cenci M.P., Dal Berto F.C., Castillo B.W., Veit H.M. Precious and critical metals from wasted LED lamps: characterization and evaluation. *Environmental Technology*. 2020. 12 p. DOI: https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1856939

45. Liu L., Keoleian G,A. LCA of rare earth and critical metal recovery and replacement decisions for commercial lighting waste management. *Resources, Conservation and Recycling*. 2020. Vol. 159. Article 104846. 12 p. DOI: https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104846

46. Rahman S.M.M., Kim J., Lerondel G., Bouzidi Y., Clerget L. Value Retention Options in Circular Economy : Issues and Challenges of LED Lamp Preprocessing. *Sustainability*. 2019. Vol. 11, № 17. Article 4723. DOI: 10.3390/su11174723

47. Mizanur Rahman S.M., Kim J., Lerondel G., Bouzidi Y., Nomenyo K., Clerget L. Missing research focus in end-of-life management of light-emitting diode (LED) lamps. Resources. *Conservation and Recycling*, 2017. Vol. 127(C). P. 256–258. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.04.013

48. Rahman S.M., Pompidou S., Alix T., Laratte B. A review of LED lamp recycling process from the 10 R strategy perspective. *Sustainable Production and Consumption*. 2021. Vol. 28. P. 1178–1191. DOI: https://doi.org/10.1016/j.spc.2021.07.025

49. Новые химические технологии. Сепараторы для аккумуляторных батарей. — https://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=794 (Дата доступу 27.11.2021)

50. Zhang X., Li Li., Fan E., Xue Q., Bian Y., Wu F., Chen R. Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries. *Chemical Society Reviews*. 2018. Article 10.1039.C8CS00297E. 64 p. DOI: 10.1039/c8cs00297e

51. Steward D., Mayyas A., Mann M. Economics and Challenges of Li-Ion Battery Recycling from End-of-Life Vehicles. *Procedia Manufacturing*. 2019. Vol. 33. P. 272–279. DOI: 10.1016/j.promfg.2019.04.033

52. Piątek J., Afyon S., Budnyak T.M., Budnyk S., Sipponen M.H., Slabon A. Sustainable Li-Ion Batteries : Chemistry and Recycling. *Advanced Energy Materials*. 2020. Vol. 11, № 43. Article 2003456. 31 p. DOI: https://doi.org/10.1002/aenm.202003456

53. Fan M., Chang X., Meng Q., Wan L., Guo Y. Progress in the sustainable recycling of spent lithium-ion batteries. *SusMat*. 2021. Vol. 1, № 2. P. 241–254. DOI: https://doi.org/10.1002/sus2.16

54. Pinegar H., Smith Y.R. Recycling of End-of-Life Lithium Ion Batteries. Part I: Commercial Processes. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2019. Vol. 5. P. 402–416. DOI: https://doi.org/10.1007/s40831-019-00235-9

55. Bai Y., Muralidharan N., Sun Y.-K., Passerini S., Stanley Whittingham M., Belharouak I. Energy and environmental aspects in recycling lithium-ion batteries: Concept of Battery Identity Global Passport. *Materials Today*. 2020. Vol. 41. P. 304–315. DOI: https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.09.001

56. Zhang S., Ding Y., Liu B., Chang C. Supply and demand of some critical metals and present status of their recycling in WEEE. *Waste Management*. 2017. Vol. 65. P. 113–127. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.04.003

57. Zhang L., Li L., Rui H., Shi D., Peng X., Ji L., Song X. Lithium recovery from effluent of spent lithium battery recycling process using solvent extraction. *Journal of Hazardous Materials*. 2020. Article 122840. 25 p. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122840

58. Zhang W., Xu, C., He W., Li G., Huang J. A review on management of spent lithium ion batteries and strategy for resource recycling of all components from them. *Waste Management & Research*. 2018. Vol. 36, № 2. P. 99–112. DOI: 10.1177/0734242X17744655

59. Harper G., Sommerville R., Kendrick E., Driscoll L., Slater P., Stolkin R., Walton A., Christensen P., Heidrich O., Lambert S., Abbott A., Ryder K., Gaines L., Anderson P. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles. *Nature*. 2019. Vol. 575 (7781). P. 75–86. DOI: https://doi.org/10.1038/ s41586-019-1682-5

60. Мікульонок І.О. Технологічні основи перероблення полімерів, пластмас і гумових сумішей. Київ : НТУУ «КПІ», 2015. 312 с.

61. Мікульонок І.О. Технологічні основи перероблення полімерних матеріалів. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. 292 с. — https://ela.kpi.ua/handle/123456789/35084

62. Мікульонок І.О. Термопластичні композитні матеріали та їх наповнювачі. Класифікація та загальні відомості. *Хімічна промисловість України*. 2005. № 5. С. 30–39.

63. Мікульонок І.О., Радченко Л.Б. Полімерні композитні матеріали й вироби з них. Одержання, перероблення та властивості. Київ : ІВЦ «Видавництво "Політехніка"», 2005. 179 с.

64. Микулёнок И.О. Классификация термопластических композиционных материалов и их наполнителей. *Пластические массы*. 2012. № 9. С. 29–38.

65. Velázquez-Martínez O., Valio J., Santasalo-Aarnio A., Reuter M., Serna-Guerrero R. A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective. *Batteries*. 2019. Vol. 5, № 4. P. 68–100. DOI: 10.3390/batteries5040068

66. Xiao J., Li J., Xu Z. Recycling Metals from Lithium Ion Battery by Mechanical Separation and Vacuum Metallurgy. *Journal of Hazardous Materials*. 2017. Vol. 338, № 15. P. 124–131. DOI: http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.jhazmat.2017.05.024

67. Silvestri L., Forcina A., Arcese G., Bella G. Recycling technologies of nickels metal hydride batteries: An LCA based analysis. *Journal of Cleaner Production*. 2020. Vol. 273. Article 123083. 13 p. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123083

68. Kim H.-J., Krishna TNV, Zeb K., Rajangam V., Gopi C.V.V.M., Sambasivam S., Raghavendra K.V.G., Obaidat I.M. A Comprehensive Review of Li-Ion Battery Materials and Their Recycling Techniques. *Electronics*. 2020. Vol. 9, № 7. Article 1161. 44 p. DOI: 10.3390/electronics9071161.

69. Advancing Sustainable Materials Management: 2018 Fact Sheet. Assessing Trends in Materials Generation and Management in the United States. — https://www.epa.gov/sites/default/files/2021-01/documents/2018_ff_fact_sheet_dec_2020_fnl_508.pdf

Надійшла до редакції 01.12.2021

Микулёнок И.О., *докт. техн. наук, проф.,*
ORCID: 0000-0001-8268-7229
Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», Киев
просп. Победы, 37, 03056 Киев, Украина, e-mail: i.mikulionok@kpi.ua

Состояние и перспективы обращения с металлосодержащими бытовыми отходами

Приведены основные данные об объёмах образования бытовых металлосодержащих отходов, в частности, алюминиевых банок из-под напитков, консервных банок, отработанного электрического и электронного оборудования, электротехнических источников питания (аккумуляторов и гальванических элементов), а также осветительных ламп. Рассмотрены основные методы обращения с указанными отходами и приведен их критический анализ. Особое внимание уделено методам переработки и утилизации таких распространенных теперь отходов, как отработанное электрическое и электронное оборудование, химические источники электрического тока, а также осветительные лампы. Учитывая стремительный рост объемов использования электрической и электронной продукции, показано, что в настоящее время наблюдается тенденция не столько совершенствования методов утилизации соответствующих отходов, сколько обеспечения выпуска более долговечных товаров, предусматривающих возможность их ремонта. Предлагается постепенный переход от стратегии 3R (Reuse, Reduce, Recycle — повторно использовать, сокращать, перерабатывать во вторичные материальные ресурсы) к стратегии 10R (Refuse, Rethink, Reconsider, Reuse, Repair, Refurbish, Remanufacture, Repurpose, Recycle, Recover — отказываться, переосмысливать, пересматривать, повторно использовать, ремонтировать, обновлять, перерабатывать, перепрофилировать, перерабатывать во вторичные материальные ресурсы и восстанавливать). При этом не снимается с повестки дня и разработка эффективных технологий извлечения из металлосодержащих бытовых отходов не только традиционных железа, алюминия, меди и их сплавов, но и более дефицитных металлов, в том числе редкоземельных и тяжелых металлов, а также металлов платиновой группы, что позволит существенно снизить техногенную нагрузку на окружающую среду. *Библ. 69, табл. 1.*
Ключевые слова: бытовые металлосодержащие отходы, алюминиевые банки, электрическое и электронное оборудование, электрические аккумуляторы, обращение с отходами, утилизация отходов.

Mikulionok I.O., *Doctor of Technical Sciences, Professor,*
ORCID: 0000-0001-8268-7229
National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv
37, Peremohy Ave., 03056 Kyiv, Ukraine, e-mail: i.mikulionok@kpi.ua

State and Prospects of Handling Metal-Containing Household Waste

The basic data on the volume of world production of glass and glass products are presented. The ways of handling glass products that have lost their consumer properties are analyzed. The basic data on the volume of the formation of household (municipal) metal-containing

waste, in particular, aluminum cans for drinks, cans, waste electrical and electronic equipment, electrical power sources (batteries and galvanic cells), as well as lighting lamps. The main methods of handling the indicated waste are considered and their critical analysis is presented. Particular attention is paid to the recycling and disposal of common waste such as waste electrical and electronic equipment, chemical sources of electrical current, and lighting lamps. Taking into account the rapid growth in the consumption of electrical and electronic products, it is shown that now there is a tendency not so much to improve the methods of disposal of the corresponding waste, but to ensure the production of more durable goods that provide for the possibility of their repair. A gradual transition from the 3R strategy (Reuse, Reduce, Recycle) to the 10R strategy (Refuse, Rethink, Reconsider, Reuse, Repair, Refurbish, Remanufacture, Repurpose, Recycle, Recover) is proposed. At the same time, the development of effective technologies for extracting not only traditional iron, aluminum, copper and their alloys from metal-containing household waste is not removed from the agenda, but also more scarce metals, including rare earth and heavy metals, as well as platinum group metals, which will allow significantly reduce the man-made load on the environment. *Bibl. 69, Tab. 1.*
Keywords: household metal waste, aluminum cans, electrical and electronic equipment, electric batteries, waste management, recycling waste.

References

1. Miteva K. (2017). Production of sustainable energy from solid waste by pyrolysis — A review. *Recycling and Sustainable Development*, 12 (1), pp. 69–77. DOI: 10.5937/ror1901069M.

2. Cui H., Sošić G. (2018). Recycling Common Materials: Effectiveness, Optimal Decisions, and Coordination Mechanisms. *European Journal of Operational Research*, 274, pp. 1055–1068. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ejor.2018.11.010

3. Mikulionok I.O. (2021). Stan ta perspektyvy povodzhennia z tverdymy polimernymy vidkhodamy. [A state of art and prospects of plastic solid waste management]. *Energotokhnologii ta resursozberezhennia*, No. 2, pp. 52–73. DOI: 10.33070/etars.2.2021.05. (Ukr.)

4. Mikulionok I.O. (2021). Stan ta perspektyvy povodzhennia z vykorystanymy PET-pliashkamy. [State and prospects of handling used PET bottles]. *Energotokhnologii ta resursozberezhennia*, No. 4, pp. 45–61. DOI: 10.33070/etars.4.2021.05. (Ukr.)

5. Mikulionok I.O. (2021). Stan ta perspektyvy povodzhennia z pnevmatychnymy shynamy, shcho vtratyly svoi spozhyvchi vlastyvosti (Ogliad). [A state of art and prospects of used pneumatic tires management (Review)]. *Energotokhnologii ta resursozberezhennia*, No. 3, pp. 63–83. DOI: 10.33070/etars.3.2021.06. (Ukr.)

6. Mikulionok I.O. (2022). Stan ta perspektyvy povodzhennia zi sklianymy vidkhodamy. [State and prospects of glass waste management]. *Energotokhnologii ta resursozberezhennia*, No. 1, pp. 33–50. DOI: 10.33070/etars.1.2022.04. (Ukr.)

7. Pro skhvalennia Natsionalnoi strategii upravlinnia vadkhodamy v Ukraini do 2030 roku : Skhvaleno rozporiadzhenniam Kabinetu Ministriv Ukrainy vid 08.11.2017. [On approval of the National Waste Management Strategy in Ukraine until 2030: approved by the order of the Cabinet of Ministers of Ukraine dated November 8, 2017, No. 820-r.]. — URL: https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/820-2017-%D1%80#Text (Accessed November 27, 2021) (Ukr.)

8. Kak zarabatyvat dengi na bankakh : Kto i dlya chego skupayet alyuminiyevyye banki? [How to make money on cans : Who buys aluminum cans and why?]. — https://www.vtorma.ua/ru/usloviya-vtormy-dlya-priema-loma-alyuminievyh-banok-2/ (Accessed November 27, 2021) (Rus.)

9. Klinkov A.S., Belyayev P.S., Odnolko V.G., Sokolov M.V., Makeyev P.V., Shashkov I.V. (2015). Utilizatsiya i pererabotka tvyergykh bytovykh otkhodov. [Disposal and processing of solid household waste]. Tambov : Izdatelstvo FGBOU VPO «TGTU», 188 p. — https://www.tstu.ru/book/elib/pdf/2015/sokolov-t.pdf (Rus.)

10. GOST 2787–75. Metally chernyye vtorichnyye. Obshchiye takhnicheskiye usloviya. [Ferrous secondary metal. General technical requirements]. Moscow : IPK Izdatelstvo standartov, 2002, 52 p. (Rus.)

11. GOST R 54564–2011. Lom i otkhody tsvetnykh metallov i splavov. Obshchiye takhnicheskiye usloviya. [Non-ferrous metals and alloys scrap and waste. General specifications]. Moscow : Standartinform, 2013, 59 p. (Rus.)

12. Fan E., Li L., Wang Z., Lin J., Huang Y., Yao Y., Chen R., Wu F. (2020). Sustainable Recycling Technology for Li-Ion Batteries and Beyond: Challenges and Future Prospects. *Chemical Reviews*, Article acs.chemrev.9b00535, 44 p. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00535

13. GOST R 56828.31–2017. Nailuchsgiye dostupnyye tekhnologii. Resursosberezheniye. Iyerarkhichexkiy poryadok obrashcheniya s otkhodami. [Best available techniques. Resources saving. The hierarchical order of waste treatment]. Moscow : Standartinform, 2017. 24 p. (Rus.)

14. Mikulionok I.O. (2014). Mekhanichni, hidromek-

hanichni i masoobminni protsessy ta obladnannia khimichnoi tekhnologii. [Mechanical, Hydromechanical, and Mass-Exchange Processes and Equipment in Chemical Engineering]. Kyiv : NTUU «KPI», 340 p. — https://ela.kpi.ua/handle/123456789/38169 (Ukr.)

15. Мікульонок І.О. (2018). Mekhanichni ta hidromekhanichni protsessy, aparaty i mashiny khimichnoi tekhnologii. [Mechanical and hydromechanical processes, apparatuses and machines of chemical technology]. Kyiv : Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Vydavnytstvo «Politekhnika», 172 p. (Rus.)

16. Mikulionok I.O. (2021). Classification of Roll Grinders for Lumpy and Bulk Materials (Survey of Patents). *Chemical and Petroleum Engineering*, 56 (11–12), pp. 951–957. DOI: https://doi.org/10.1007/s10556-021-00867-3

17. Kishk S.S., ElGamal R.A., ElMasry G.M. (2019). Effectiveness of Recyclable Aluminum Cans in Fabricating an Efficient Solar Collector for Drying Agricultural Products. *Renewable Energy*, 133(C), pp. 307–316. DOI: 10.1016/j.renene.2018.10.028

18. Holzschuh G.G., Dörr D.S., Moraes J.A.R., Garcia S.B. (2020). Metal matrix production : Casting of recycled aluminum cans and incorporation of rice husk ash and magnesium. *Journal of Composite Materials*, 54 (22), pp. 3229–3241. DOI: https://doi.org/10.1177/0021998320911964

19. Holzschuh G.G., Moraes J.A.R., Garcia S.B., Zanesco I., Kipper L.M., Cassia Schneide R. (2021). Casting of recycled aluminum, Al + Cu + Mg alloy formation and lamination process of an electric current conductor. *Research Square*, 21 p. DOI: https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-443027/v1

20. Buryakovskaya O.A., Meshkov E.A., Vlaskin M.S., Shkolnokov E.I., Zhuk A.Z. (2017). Utilization of Aluminum Waste with Hydrogen and Heat Generation. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 250, Article 012007, 5 p. DOI: 10.1088/1757-899X/250/1/012007

21. Yang H., Zhang H., Peng R., Zhang S., Huang X., Zhao Z. (2019). Highly efficient hydrolysis of magnetic milled powder from waste aluminum (Al) cans with low-concentrated alkaline solution for hydrogen generation. *International Journal of Energy Research*, Article er.4621, 10 p. DOI: 10.1002/er.4621

22. Fakhimi O., Najafi A., Khalaj G. (2020). A facile rout to obtain Al_2O_3 nanopowder via recycling aluminum cans by sol-gel method. *Materials Research Express*, 7 (4), Article 045008, 13 p. DOI: https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab8653

23. López-Juárez R., Razo-Perez N., Pérez-Juache T., Hernandez-Cristobal O., Reyes-López S.Y. (2018). Synthesis of α-Al_2O_3 from aluminum cans by wet-chemical methods. *Results in Physics*, 11, pp. 1075–1079. DOI: https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.11.037

24. Ahmedzeki N.S., Hussein S., Abdulnabi W.A. (2017). Recycling Waste Cans to Nano Gamma Alumina: Effect of the Calcination Temperature and pH. *International Journal of Current Engineering and Technology*, 7 (1), 8 p. — https://inpressco.com/wp-content/uploads/2017/01/Paper1482-88.pdf

25. Abdelrahman E.A. (2018). Synthesis of zeolite nanostructures from waste aluminum cans for efficient removal of malachite green dye from aqueous media. *Journal of Molecular Liquids*, 253, pp. 72–82. DOI: https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.038

26. Kremser K., Gerl P., Pellis A., Guebitz G.M. (2021). A new bioleaching strategy for the selective recovery of aluminum from multi-layer beverage cans. *Waste Management*, 120, pp. 16–24. DOI: https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.11.012

27. Prieto Martнnez V., Torres Torres J., Flores Valdйs A. (2017). Recycling of aluminum beverage cans for metallic foams manufacturing. *Journal of Porous Materials*, 24 (3), pp. 707–712. DOI: 10.1007/s10934-016-0307-8

28. Daoud A., Abou El-Khair M.T., Fairouz F., Mohamed E., Lotfy A. (2021). Effect of Processing Parameters on 7075 Al-Silica Particle Waste Composite Foams Produced with Recycled Aluminum Cans. *Physics* of *Metals* and *Metallography*, Article in Press. DOI: https://doi.org/10.1134/S0031918X21130032

29. GOST 55102–2012. Resursozberezheniye. Obrashcheniye s otkhodami. Rukovodstvo po bezopasnomu sboru, khraneniyu, transportirovaniyu i razborke otrabotavshego elektrotekhnicheskogo i elektronnogo oborudovaniya, za isklyucheniyem rtutsoderzhashchikh ustroystn i priborov. [Resources saving. Waste treatment. Guideline on the safe collection, storing, transporting and disassembling of the waste electrical and electronic equipment except mercury-containing devices and appliances]. Moscow : Standartinform, 2014. 12 p. (Rus.)

30. Kumar S., Singh V. (2019). E-waste: generation, environmental and health impacts, recycling and status of e-waste legislations. *Journal of Emerging Technologies and Innovative Research*, 6 (4), pp. 592–600. — https://www.researchgate.net/publication/332874565

31. Rath S.S., Nayak P., Mukherjee P.S., Chaudhury G.R., Mishra B.K. (2012). Treatment of electronic waste to recover metal values using thermal plasma coupled with acid leaching – A response surface modeling approach. *Waste Management*, 32 (3), pp. 575–583. DOI: 10.1016/j.wasman.2011.11.001

32. Sikarwar V.S., Hrabovský M., Van Oost G., Pohořelý M., Jeremiáš M. (2020). Progress in waste utilization via thermal plasma. *Progress in Energy and Combustion Science*, 81, Article 100873, 34 p. DOI: 10.1016/j.pecs.2020.100873

33. Wang S.B., Cheng C.M., Lan W., Zhang X.H., Liu D.P., Yang S.Z. (2013). Experimental Study of Thermal Plasma Processing Waste Circuit Boards. *Advanced Materials Research*, 652–654, pp. 1553–1561. DOI: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ AMR.652-654.1553

34. Volkova A.V. (2018). Rymok utilizatsii otkhodov (2018 god). [Waste disposal market (2018)]. Moscow : NIU VShE, 87 p. — https://dcenter.hse.ru/data/2018/07/11/1151608260/Рынок%20утилизации%20отходов%202018.pdf (Rus.)

35. Pahari A.K., Dubey B.K. (2019). Waste from Electrical and Electronics Equipment. In: Plastics to Energ : Fuel, Chemicals, and Sustainability Implications. London : Elsevier Inc., pp. 443–468. DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813140-4.00018-2

36. Fontana D., Forte F., Pietrantonio M., Pucciarmati S. (2021). Recent developments on recycling end-of-life flat panel displays : A comprehensive review focused on indium. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 51 (5), pp. 429–456. DOI: https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1729073

37. Tan Q., Li J. (2019). Rare earth metal recovery from typical e-waste. In: Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Handbook. 2nd ed. London : Elsevier Inc, pp. 393–421. DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102158-3.00015-X

38. Kadam A.R., Nair G.B., Dhoble S.J. (2019). Insights into the extraction of mercury from fluorescent lamps : A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (4), Article 103279. DOI: https://doi.org/doi:10.1016/j.jece.2019.103279

39. Anand A., Singh R., Sheik A.R., Ghosh M.K., Sanjay K. (2019). Leaching of Rare Earth Metals from Phosphor Coating of Waste Fluorescent Lamps. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 72, pp. 623–634. DOI: https://doi.org/10.1007/s12666-018-1511-9

40. Patil A.B., Tarik M., Struis R.P.W.J., Ludwig C. (2021). Exploiting end-of-life lamps fluorescent powder e-waste as a secondary resource for critical rare earth metals. *Resources, Conservation and Recycling*, 164, Article 105153, 8 p. DOI: https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105153

41. Lecler M.-T., Zimmermann F., Silvente E., Masson A. Morиle Y., Remy A., Chollot A. (2018). Improving the work environment in the fluorescent lamp recycling sector by optimizing mercury elimination. *Waste Management*, 76, pp. 250–260. DOI: https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.037

42. Rai V., Liu D., Xia D., Jayaraman Y., Gabriel J.-C.P. (2021). Electrochemical Approaches for the Recovery of Metals from ElectronicWaste : A Critical Review. *Recycling*, 6 (3), Article 53. DOI: https://doi.org/10.3390/recycling6030053

43. Minamata Convention on Mercury — Text and Annexes. — https://www.mercuryconvention.org/en/resources/minamata-convention-mercury-text-and-annexes (Accessed November 27, 2021)

44. Cenci M.P., Dal Berto F.C., Castillo B.W., Veit H.M. (2020). Precious and critical metals from wasted LED lamps: characterization and evaluation. *Environmental Technology*, 12 p. DOI: https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1856939

45. Liu L., Keoleian G,A. (2020). LCA of rare earth and critical metal recovery and replacement decisions for commercial lighting waste management. *Resources, Conservation and Recycling*, 159, Article 104846, 12 p. DOI: https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104846

46. Rahman S.M.M., Kim J., Lerondel G., Bouzidi Y., Clerget L. (2019). Value Retention Options in Circular Economy: Issues and Challenges of LED Lamp Preprocessing. *Sustainability*, 11 (17), Article 4723. DOI: 10.3390/su11174723

47. Mizanur Rahman S.M., Kim J., Lerondel G., Bouzidi Y., Nomenyo K., Clerget L. (2017). Missing research focus in end-of-life management of light-emitting diode (LED) lamps. Resources. *Conservation and Recycling*, 127(C), pp. 256–258. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.04.013

48. Rahman S.M., Pompidou S., Alix T., Laratte B. (2021). A review of LED lamp recycling process from the 10 R strategy perspective. *Sustainable Production and Consumption*, 28, pp. 1178–1191. DOI: https://doi.org/10.1016/j.spc.2021.07.025

49. Novyye khimicheskiye tekhnologii. Separatory dlia akkumulyatornykh batarey. [New chemical technologies. Battery separators]. — https://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=794 (Accessed November 27, 2021) (Rus.)

50. Zhang X., Li Li., Fan E., Xue Q., Bian Y., Wu F., Chen R. (2018). Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries. *Chemical Society Reviews*, Aticle 10.1039.C8CS00297E, 64 p. DOI: 10.1039/c8cs00297e

51. Steward D., Mayyas A., Mann M. (2019). Economics and Challenges of Li-Ion Battery Recycling from End-of-Life Vehicles. *Procedia Manufacturing*, 33, pp. 272–279. DOI: 10.1016/j.promfg.2019.04.033

52. Piątek J., Afyon S., Budnyak T.M., Budnyk S., Sipponen M.H., Slabon A. (2020). Sustainable Li-Ion Batteries : Chemistry and Recycling. *Advanced Energy Materials*, 11 (43), Article 2003456, 31 p. DOI: https://doi.org/10.1002/aenm.202003456

53. Fan M., Chang X., Meng Q., Wan L., Guo Y. (2021). Progress in the sustainable recycling of spent lithium-ion batteries. *SusMat*, 1 (2), pp. 241–254. DOI: https://doi.org/10.1002/sus2.16

54. Pinegar H., Smith Y.R. (2019). Recycling of End-of-Life Lithium Ion Batteries. Part I: Commercial Processes. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 5, pp. 402–416. DOI: https://doi.org/10.1007/s40831-019-00235-9

55. Bai Y., Muralidharan N., Sun Y.-K., Passerini S., Stanley Whittingham M., Belharouak I. (2020). Energy and environmental aspects in recycling lithium-ion batteries: Concept of Battery Identity Global Passport. *Materials Today*, 41, pp. 304–315. DOI: https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.09.001

56. Zhang S., Ding Y., Liu B., Chang C. (2017). Supply and demand of some critical metals and present status of their recycling in WEEE. *Waste Management*,

65, pp. 113–127. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.04.003

57. Zhang L., Li L., Rui H., Shi D., Peng X., Ji L., Song X. (2020). Lithium recovery from effluent of spent lithium battery recycling process using solvent extraction. *Journal of Hazardous Materials*, Article 122840, 25 p. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122840

58. Zhang W., Xu, C., He W., Li G., Huang J. (2018). A review on management of spent lithium ion batteries and strategy for resource recycling of all components from them. *Waste Management & Research*, 36 (2). pp. 99–112. DOI: 10.1177/0734242X17744655

59. Harper G., Sommerville R., Kendrick E., Driscoll L., Slater P., Stolkin R., Walton A., Christensen P., Heidrich O., Lambert S., Abbott A., Ryder K., Gaines L., Anderson P. (2019). Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles. *Nature*, 575 (7781), pp. 75–86. DOI: https://doi.org/10.1038/s41586-019-1682-5

60. Mikulionok I.O. (2015). Tekhnologichni osnovy pereroblennia polimeriv, plastmas i gumovykh sumishei. [Technological bases of processing of polymers, plastics and rubber mixtures]. Kyiv : NTUU «KPI». 312 p. (Ukr.)

61. Mikulionok I.O. (2020). Tekhnologichni osnovy pereroblennia polimernykh materialiv. [Technological bases of processing of polymeric materials]. Kyiv : KPI im. Igoria Sikorskoho. 292 p. – URL: https://ela.kpi.ua/handle/123456789/35084 (Ukr.)

62. Mikulionok I.O. (2005). Termoplastychni kompozytni materialy ta yikh napovniuvachi. Klasyfikatsiia ta zagalni vidomosti. [Thermoplastic composite materials and their fillers. Classification and general information]. *Himichna promislovist' Ukraini*, No. 5, pp. 30–39. (Ukr.)

63. Mikulionok I.O., Radchenko L.B. (2005). Polimerni kompozytni materially y vyroby z nykh. Oderzhannia, pereroblennia ta vlastyvosti. [Polymercomposite materials and products from them. Obtaining, processing and properties]. Kyiv : IVTs «Vydavnytstvo "Politekhnika"», 179 p. (Ukr.).

64. Mikulionok I.O. (2012). Klassifikatsiya termoplasticheskikh kompozitsionnykh materialov i ikh napolniteley [Classification of thermoplastic composites and their fillers]. *Plasnicheskiye massy*, 9, pp. 29–38. (Rus.)

65. Velázquez-Martínez O., Valio J., Santasalo-Aarnio A., Reuter M., Serna-Guerrero R. (2019). A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective. *Batteries*, 5 (4), pp. 68–100. DOI: 10.3390/batteries5040068

66. Xiao J., Li J., Xu Z. (2017). Recycling Metals from Lithium Ion Battery by Mechanical Separation and Vacuum Metallurgy. *Journal of Hazardous Materials*, 338 (15), pp. 124–131. DOI: http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.jhazmat.2017.05.024

67. Silvestri L., Forcina A., Arcese G., Bella G. (2020). Recycling technologies of nickel metal hydride batteries: An LCA based analysis. *Journal of Cleaner Production*, 273, Article 123083, 13 p. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123083

68. Kim H.-J., Krishna TNV, Zeb K., Rajangam V., Gopi C.V.V.M., Sambasivam S., Raghavendra K.V.G., Obaidat I.M. (2020). A Comprehensive Review of Li-Ion Battery Materials and Their Recycling Techniques. *Electronics*, 9 (7), Article 1161. 44 p. DOI: 10.3390/electronics9071161.

69. Advancing Sustainable Materials Management: 2018 Fact Sheet. Assessing Trends in Materials Generation and Management in the United States. – https://www.epa.gov/sites/default/files/2021-01/documents/2018_ff_fact_sheet_dec_2020_fnl_508.pdf

Received December 1, 2021

УДК 504.064:628.4.045
DOI: 10.33070/etars.2.2022.05

Праженнік Ю.Г., Ховавко О.І., *канд. техн. наук,*
ORCID: 0000-0001-7372-5174, ***Марчук Ю.В.,*** *канд. техн. наук,*
Снігур О.В., Небесний А.А.
Інститут газу Національної академії наук України, Київ
вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, e-mail: uprazh@gmail.com

Теоретичні та експериментальні дослідження методів термохімічної переробки твердих побутових відходів

Наведено результати термодинамічного аналізу процесів термохімічної переробки твердих побутових відходів (ТПВ). Для проведення розрахунків використано програмне забезпечення TERRA, за допомогою якого розраховувалися показники рівноважного стану продуктів реакції. Показано, що точність результатів розрахунку визначається точністю значення нижчої теплотворної здатності $Q_н^р$, що використовується. Контрольні розрахунки виконано для чистого вуглецю, глюкози, целюлози, поліетилену. Термодинамічний аналіз можливостей термохімічної утилізації виконано на підставі проведених досліджень складу ТПВ, одержаних безпосередньо з полігонів України. Показано, що адіабатична температура суттєво залежить від вмісту оксидів — компонентів золи — та їхнього хімічного складу. Розроблено та виготовлено лабораторну установку для вимірювання температури, ваги та складу газу. Дослідження провадилося за допомогою системи на базі персонального комп'ютера з використанням модуля сполучення територіально-розподільних датчиків I-7018 та I-7520 — ізольованого модуля конвертора каналу зв'язку SR-232/RS-485. Для досліджень термічної обробки ТПВ запропоновано поєднання термогравітаційного аналізу з можливістю хроматографічного контролю складу газової фази на всіх етапах термічної обробки. Виконано кінетичні дослідження газифікації деревини за допомогою гравіметричного аналізу з одночасним визначенням складу газової фази. *Бібл. 16, рис. 4, табл. 2.*
Ключові слова: тверді побутові відходи, термохімічна утилізація, термогравіметрія, хроматографічний аналіз.

Україна щорічно споживає близько 210 млн т умовного палива та належать до енергодефіцитних країн, тому що задовольняє свої потреби в енергоспоживанні на 53 %, імпортує 75 % необхідного об'єму природного газу та 85 % сирої нафти й нафтопродуктів. Така структура первинних енергоресурсів (ПЕР) економічно недоцільна, спричиняє залежність України від країн-експортерів нафти і газу та загрожує її енергетичній та національній безпеці. Виходячи із завдань державної політики енергозбереження на період до 2015 року, в Україні необхідно забезпечити зниження споживання ПЕР по відношенню до 1990 року на 108 млн т у.п. [1].

Новий критерій оцінки економічного розвитку країн, який з'явився за останні десятиріччя, — це частка енергії, виробленої з нетрадиційних та відновлюваних джерел. У високо розвинутих країнах вона досягає від 0,7 % (Велика Британія) до 64,5 % (Ісландія) та має чіткі тенденції до збільшення у майбутньому.

Важливе місце серед відновлюваних джерел енергії займають тверді побутові відходи (ТПВ). Вони накопичуються постійно та після відповідної переробки можуть використовуватися в енергетиці, хімічних технологіях, виробництві водню набагато ефективніше, ніж традиційне органічне паливо. ТПВ невичерпні, їх потенціал мало змінюється у часі (до того ж у бік підвищення); крім того, процеси термохімічної утилізації ТПВ допомагають підвищенню екологічної безпеки навколишнього середовища.

Мета цієї роботи — теоретичні та експериментальні дослідження процесів термохімічної ути-

© Праженнік Ю.Г., Ховавко О.І., Марчук Ю.В., Снігур О.В., Небесний А.А., 2022

лізації твердих побутових відходів з виробленням теплової та електричної енергії, а також горючих газових сумішей, які можуть використовуватись як паливо та сировина для подальшого хімічного синтезу, водневої енергетики тощо.

Кінцевою метою цього напрямку досліджень є розробка технології та обладнання термохімічної утилізації ТПВ, оптимізація техніко-економічних показників процесу, в тому числі мінімізація шкідливих викидів.

Термодинамічний аналіз процесів термохімічної переробки ТПВ українського походження. Особливості комп'ютерних програм. Види розрахунків

Програма TERRA [2], за допомогою якої розраховувалися показники рівноважного стану продуктів реакції, дає можливість виконувати два види розрахунків: 1) розрахунок рівноважного складу продуктів реакції при заданих параметрах вихідної суміші та температурі продуктів $T_{пр}$, К; 2) розрахунок адіабатичної температури $T_{ад}$, К, та рівноважного складу продуктів при заданих параметрах вихідної суміші.

У розрахунках першого виду програма використовує тільки табличні значення констант рівноваги потрібної кількості незалежних реакцій за участю компонентів (елементів) вихідної суміші [3].

У розрахунках другого виду програма використовує також табличні значення ентальпій утворення та/або повних ентальпій компонентів (речовин) вихідної суміші та продуктів реакції [3].

Усі названі значення у широкому діапазоні температур заведені у програму як константи (точніше — апроксимовані у вигляді поліномів) та долучаються до розрахунку в автоматичному режимі. Дані [3] не викликають сумніву та мають найбільшу точність.

Проблеми виникають при розрахунках термохімічних перетворень за участю твердих або рідких палив, для яких більш-менш точно визначений тільки елементний склад, за допомогою якого без додаткової інформації неможливо визначити теплоту утворення або повну ентальпію.

У цих випадках до характеристик вихідної суміші найчастіше додають значення нижчої або вищої теплотворної здатності палива. Оскільки переважна більшість твердих та рідких палив не є індивідуальними речовинами, точність результатів розрахунку визначається точністю застосованого значення нижчої теплотворної здатності $Q_н^р$.

Порівняльна оцінка методів визначення величини $Q_н^р$ [4] дала можливість зробити висновок, що найбільш точні результати (за винятком експериментального методу) дає формула Д.І.Менделєєва.

Величина теплотворної здатності є надзвичайно важливою характеристикою твердого палива, зокрема ТПВ: на її підставі виконуються теоретичний аналіз процесів газифікації твердих палив та термохімічної переробки ТПВ з одержанням теплової енергії або синтез-газу, практичні розрахунки технологічних параметрів, а також оптимізація технологічних режимів промислових процесів.

Як показано раніше [2], нижча робоча теплота згоряння $Q_н^р$ ТПВ найкраще апроксимується формулою Менделєєва [5], яка найширше уживана в інженерних та теоретичних розрахунках, а також формулою Держстандарту України [6], яка співпадає з [5] після перерахунку з ккал на кДж шляхом множення на коефіцієнт 4,187:

$$Q_н^р = 339\ C^р + 1030\ H^р - 109\ (O^р - S^р) - 25\ W^р\ ,\ кДж/кг. \quad (1)$$

Детальний порівняльний аналіз результатів розрахунку $Q_н^р$ за різними формулами описаний у [6].

Усі розглянуті емпіричні формули, наведені в численних публікаціях та підтверджені практичним використанням, дають надійні результати стосовно таких твердих палив, як кам'яне та буре вугілля, торф, деревина та інші, молекулярний склад яких значною мірою подібний. Що ж стосується ТПВ, основну частину горючої маси складають речовини, істотно відмінні від попередніх: харчові відходи, рослини, пластик, текстиль, шкіра, а отже, теплові ефекти деструкції та окислення цих молекул можуть істотно впливати на результати розрахунків [7]. Застосування цих формул у розрахунках ТПВ не знайшло достатнього підтвердження.

У країнах Західної Європи та США поширене використання формули Дюлонга, яка застосовується для розрахунків як твердих, так і рідких палив, хоча у деяких джерелах [8–10] визнається менш точною, ніж (1). Однак, з огляду на досягнення вказаних країн у галузі термохімічної утилізації ТПВ можливість застосування цієї формули у порівнянні з раніше отриманими результатами потребує додаткового розгляду.

Зокрема, у публікації [11] запропонована Modified Dulong formula (для вологих умов):

$$BTU/lb = 145\ C + 610\ (H_2 - O_2/8) + 40\ S + 10\ N.$$

Перерахунок у систему СІ можна здійснити за формулою:

$$Q_н^р = [145\ C + 610\ (H_2 - O_2/8) + 40\ S + 10\ N] \times 2{,}326 = 337\ C + 1419\ (H_2 - O_2/8) + 93\ S + 23\ N,\ кДж/кг, \quad (2)$$

але ця формула викликає сумнів, оскільки до правої частини не входить значення вологості W (можливо, вологість враховано зменшеними концентраціями решти компонентів).

Натомість, у публікації [6] запропонована формула Дюлонга у такому вигляді:

$$Q_н^р = 81{,}4\ C + 342(H - O/8) + 25\ S - 6\ (9\ H + W),\ ккал/кг,$$

або після перерахунку

$$Q_н^р = 341\ C + 1432\ (H - O/8) + 105\ S - 25\ (9\ H + W),\ кДж/кг, \quad (3)$$

до якої не входить значення азоту N.

У роботі [7] формула Дюлонга наведена у такому вигляді:

$$Q_н^р = [8080\ C + 34460\ (H - (O + N)/8) + 2250\ S]/100, \quad (4)$$

а також вказано, що формула (1) є більш прийнятною для вугілля. До того ж усі розрахункові формули дають більш-менш подібні результати, які проте відхиляються від величини, що віднайдена емпіричним шляхом.

Для палив з високим вмістом кисню (деревина, торф, буре вугілля) за формулою Дюлонга одержують менші значення теплоти згорання [11]. Наприклад, різниця між теплотворною здатністю горючої маси деревини, визначеною калориметрично (4510 ккал/кг) та розрахованою за формулою Дюлонга (4360 ккал/кг), складає 4510 − 4360 = 150 ккал/кг (або 3,3 %), у перерахунку на кДж/кг: 18883 − 18255 = 628 кДж/кг.

З метою порівняльних розрахунків величини $Q_н$ скористуємося обґрунтованим значенням елементного складу та $Q_н$ деревини [3].

Значення $Q_н$, % на робочу/суху масу: C — 40,5/50,63; H — 4,8/6,0; O — 33,8/42,25; N — 0,1/0,13; A — 0,8/1,0; W — 20,0/−; $Q_н$ — 14480/18100 кДж/кг [8].

Розрахунок проведено за формулами:

(1) — $Q_н^р = 339 \times 40{,}5 + 1030 \times 4{,}8 - 109 \times 33{,}8 - 25 \times 20{,}0 = 13730 + 4944 - 3684 - 500 = 14490$ кДж/кг;

(2) — $Q_н^р = 337 \times 40{,}5 + 1419\ (2{,}4 - 16{,}9/8) + 0 + 23{,}26 \times 0{,}1 = 13649 + 412 + 23{,}26 = 14084$ кДж/кг;

(3) — $Q_н^р = 341 \times 40{,}5 + 1432\ (4{,}8 - 33{,}8/8) + 0 - 25\ (9 \cdot 4{,}8 + 20) = 13811 + 823 - 1580 = 13054$ кДж/кг;

(4) — $Q_н^р = [8080 \times 40{,}5 + 34460 \times (4{,}8 - (33{,}8 + 0{,}1)/8) + 0]/100 = (327240 + 19384)/100 = 3466$ ккал/кг $(\times 4{,}187 = 16879$ кДж/кг).

З обґрунтованим у [8] значенням $Q_н^р$ = 14,48 МДж/кг найкраще збігається значення 14,49 МДж/кг, отримане за формулою Менделєєва, та близьке до нього 14,084 МДж/кг — за формулою (2) (відносна похибка — 2,7 %).

Еталонними значеннями можуть бути індивідуальні речовини, для яких надійне значення $Q_н^р$ може розраховуватися за допомогою таблиць термодинамічних властивостей [3] або взяте з джерел, які викликають певну довіру. Контрольні розрахунки виконані для речовин, наведених нижче.

1. Чистий вуглець (C = 100 %):

— за таблицями [1], $Q_н^р$ = 32792 кДж/кг;

— за різними джерелами, у середньому $Q_н^р$ = 32800 кДж/кг;

— за формулою Менделєєва, $Q_н^р$ = 33900 кДж/кг;

— за формулою Дюлонга (2), $Q_н^р$ = 33700 кДж/кг.

2. Глюкоза ($C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2 = 6\ CO_2 + 6\ H_2O$ + + 2826 кДж/моль. Склад, % (мас.): C — 40; H — 6,667; O — 53,333) [12]:

— за даними [9], $Q_н^р$ = 15700 кДж/кг;

— за формулою (1), $Q_н^р$ = 14614 кДж/кг;

— за формулою (2), $Q_н^р$ = 13480 кДж/кг.

3. Целюлоза ($(C_6H_{10}O_5)_n + (6\ O_2)_n = (6\ CO_2)_n +$ + $(5\ H_2O)_n$ + 16400 кДж/кг. Склад, % (мас.): C — 44,45; H — 6,17; O — 49,38) [13]:

— за формулою (1), $Q_н^р$ = 16042 кДж/кг;
— за формулою (2), $Q_н^р$ = 14980 кДж/кг.

4. Поліетилен ($(CH_2)_n$ + 1,5n O_2 = n CO_2 + + n H_2O + 47,14 МДж/кг. Склад, % (мас.): С — 85,7; Н — 14,3) (табл. 1):
— за даними [13], $Q_н^р$ = 47140 кДж/кг;
— за формулою (1), $Q_н^р$ = 43781 кДж/кг;
— за формулою (2), $Q_н^р$ = 47328 кДж/кг.

5. Каучук натуральний ($(C_5H_8)_n$. Склад, % (мас.): С — 88,2; Н — 11,8):
— за даними [14], $Q_н^р$ = 44730 кДж/кг;
— за формулою (1): $Q_н^р$ = 42054 кДж/кг;
— за формулою (2): $Q_н^р$ = 46467 кДж/кг.

Отже, окремі приклади, розглянуті вище, дають можливість дійти попереднього висновку: формула Дюлонга має перевагу для розрахунку $Q_н^р$ тих компонентів ТПВ, які не містять кисню у складі горючої маси, в інших випадках перевагу має формула Менделєєва.

Для остаточного висновку наведених прикладів не досить. Найбільшу точність мають експериментальні дані, отримані за методом калориметричної бомби [15]. Але, оскільки існує безкінечна кількість складів ТПВ, то, на нашу думку, слід накопичувати банк даних експериментально винайдених $Q_н^р$ компонентів морфологічного складу (сухої маси), а теплотворну здатність ТПВ обчислювати за принципом адитивності $Q_н^р$ окремих компонентів [16].

Дослідження кінетики процесів газифікації

Для проведення досліджень була розроблена та виготовлена лабораторна установка, схема якої зображена на рис. 1.

Установка складається з блоку реактор — піч, допоміжного обладнання, систем вимірювання та обробки експериментальних даних.

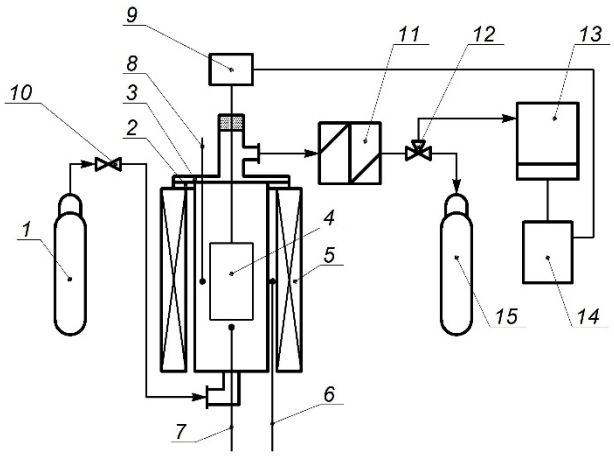


Рис. 1. Схема лабораторної установки: 1 — балон; 2 — реактор; 3 — кришка; 4 — кошик з навіскою; 5 — піч; 6–8 — термопара; 9 — датчик ваги; 10, 12 — вентиль; 11 — холодильник; 13 — хроматограф; 14 — система комп'ютерної обробки даних; 15 — ресивер.

Fig. 1. Scheme of laboratory unit: 1 — cylinder; 2 — reactor; 3 — cover; 4 — basket with a sample; 5 — furnace; 6–8 — thermocouple; 9 — weight sensor; 10, 12 — valve; 11 — cooler; 13 — chromatograph; 14 — computer; 15 — receiver.

Основним апаратом установки є блок реактор — піч. У ньому встановлені термопари: 6 — для вимірювання та регулювання температури у зоні нагрівання; 7 — контрольна для визначення температури під кошиком; 8 — між кошиком із зразком та внутрішньою стінкою реактора. Кришка 3 герметично з'єднана з реактором, у верхній частині розташовано ущільнювач. Корзина з навіскою (зразком) 4, підвішена усередині реактора за допомогою тяги, яка проходить крізь ущільнювач та з'єднана з датчиком ваги 9. Реактор, піч, корзина та термопари розміщені вертикально. Коливання температури у робочій зоні печі знаходяться у межах ± 30 °С. Продукти піролізу охолоджуються в холодильнику 11, аналізуються за допомогою хроматографа 13 та збираються у ресивері 15.

Вимірювання температури, ваги та складу газу під час проведення досліджень провадилося за допомогою системи на базі персонального комп'ютера з використанням модуля сполучення територіальнорозподільних датчиків І-7018 та

Таблиця 1. Молекулярна маса та формула поліетилену
Table 1. Molecular mass and formula of polyethylene

Середньомасова молекулярна вага [14]				
Поліетилен	Молекулярна вага	Середня молекулярна вага	n	Формула
ВД	80.000–500.000	290.000	20.700	(CH2)20.700
СД	300.000–400.000	350.000	25.000	(CH2)25.000
НД	80.000–3000.000	1540.000	110.000	(CH2)110.000

Примітка. Оскільки величина «n» не впливає на склад палива, виражений у масових відсотках, розрахунок за формулами (1) та (2) для поліетилену високого (ВД), середнього (СД) та низького тиску (НД) дає однакові результати.

I-7520 — ізольованого модуля конвертора каналу зв'язку SR-232/RS-485.

Склад газу аналізувався на стаціонарному хроматографі ЛХМ-80, поз. 13.

Проведення експерименту

Перед початком досліду пробу ТПВ або компоненту морфологічного складу вміщують у кошику 4, після чого монтують верхню фланцеву кришку 3 та з'єднують з іншими елементами схеми (див. рис. 1). Далі подають напругу на піч 5, встановлюють та підтримують задану температуру в печі та всередині реактора. Маса зразка та температура фіксуються системою комп'ютерної обробки даних 14. Проби синтез-газу відбираються періодично на виході з реактора та аналізуються хроматографом ЛХМ-80.

Результати експерименту

Результати експерименту наведені на рис. 2. Як видно з графіку, протягом 50 хв відбувалося повільне нагрівання внутрішнього простору реактора та зразка до 240–260 °С, далі починалося виділення синтез-газу; процес закінчувався приблизно на 90-й хвилині від початку експерименту при температурі (440 ± 10) °С. Маса зразка з корзиною зменшилася з 65 до 42,5 г, відповідно маса зразка — на 22,5 г. Результати аналізів проб синтез-газу, відібраних на відрізку 50–90 хв, наведені на рис. 3. Для більшої наочності на рис. 4 наведені суми горючих компонентів газової суміші: $CO + H_2$ та $CO + H_2 + CH_4$.

Застосована методика аналізу на ЛХМ-80 не дає можливості окремо визначити концентрації азоту та кисню у пробі газу, і тому показник N_2

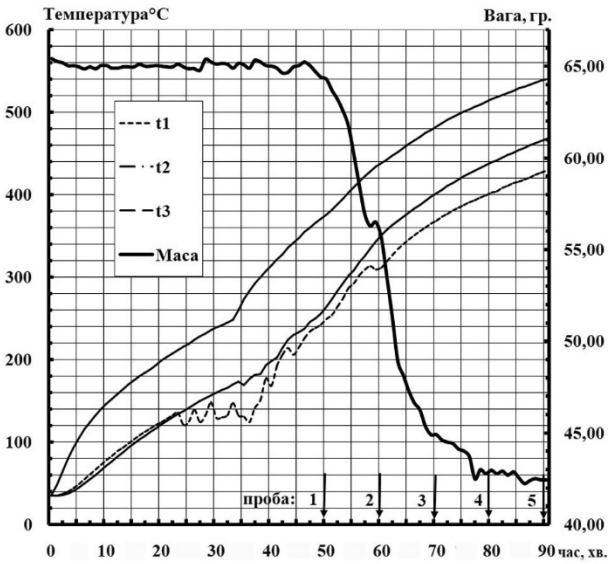


Рис. 2. Кінетика процесу газифікації деревини (α < 1).

Fig. 2. Kinetics of wood gasification process (α <1).

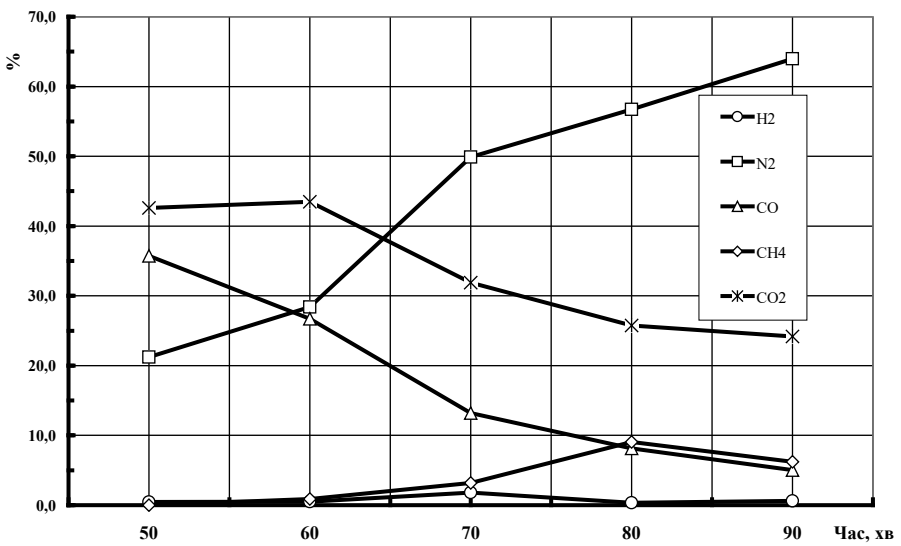


Рис. 3. Зміна складу синтез-газу у процесі газифікації деревини (α < 1).

Fig. 3. Change in the composition of synthesis gas at the process of wood gasification (α <1).

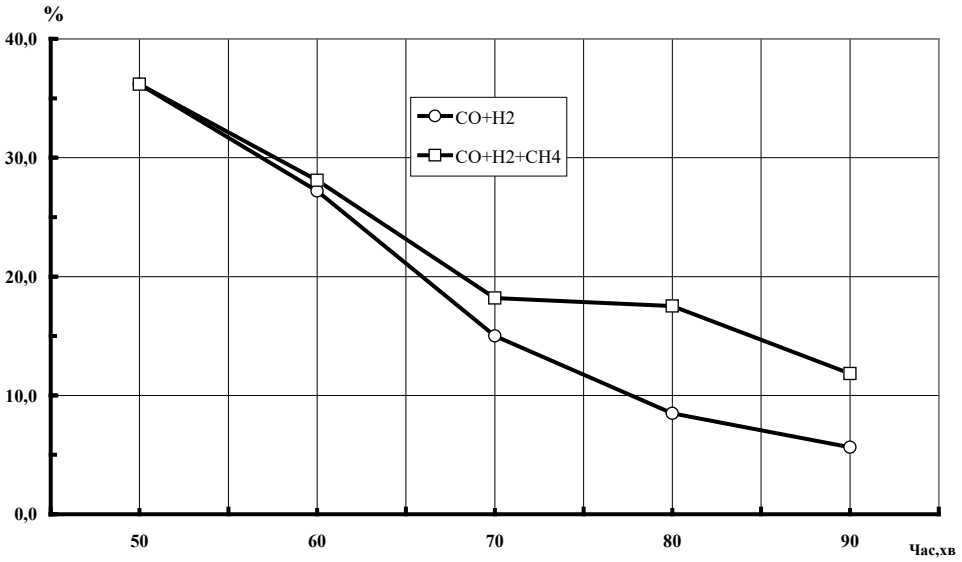


Рис. 4. Зміна концентрацій горючих компонентів синтез-газу у процесі газифікації деревини ($\alpha < 1$).
Fig. 4. Change in concentrations of combustible components of synthesis gas at the process of wood gasification ($\alpha < 1$).

слід інтерпретувати як ($O_2 + N_2$). Стійке підвищення цього показника може означати зниження сумарної концентрації усіх інших компонентів або завершення процесу газифікації та пов'язане з ним накопичення повітря, що надходить до реакційного простору. Останнє припущення підтверджується одночасним зниженням С, що входить до складу СО та CO_2.

Порівняння кривих на рис. 4 та кривої CH_4 на рис. 3 свідчить про зростання ролі процесу метанізації, який відбувається із зменшенням об'єму за реакціями:

$$CO + 3\ H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O;$$

$$2\ CO + 2\ H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2.$$

Слід особливо відзначити надзвичайно важливу, до того ж подвійну позитивну роль цих реакцій у процесі газифікації ТПВ (та інших твердих палив), а саме: зменшення об'єму газоподібного палива призводить до підвищення питомої теплотворної здатності (тобто на одиницю об'єму, при незмінній масі);

Оскільки ці реакції мають досить великий ендотермічний ефект, додаткове підвищення теплотворної здатності відбувається за рахунок фізичної ентальпії реагентів, яка в іншому випадку втрачається у холодильнику. Інакше кажучи, хвостові відділи реакційного простору відіграють роль утилізаційного теплообмінника.

Окремо слід дослідити можливість подальшого зниження температури за рахунок метанізації шляхом застосування селективних каталізаторів (вибіркової активності, з гальмуванням реакцій утворення сажі).

Обговорення результатів

Результатом експериментальних досліджень є оцінка теплотворної здатності синтез-газу, отриманого в процесі газифікації.

Теплотворна здатність палива визначається як різниця повних ентальпій вихідної суміші та продуктів повного згоряння ($\alpha = 1$) при температурі T_0; у даному випадку при 298,15 К на 100 молей синтез-газу згідно з рівнянням

$$(\text{ПСН}_4)CH_4 + (\text{ПСО})CO + (\text{П}H_2)H_2 + x\ O_2 = \\ = (\text{ПСН} + \text{ПСО})CO_2 + (\text{П}H_2)H_2O,$$

де Пі — стехіометричний коефіцієнт і-го реагенту, який дорівнює мольному (об'ємному) відсотку; з балансу кисню визначаємо x = 13,5.

Вихідні дані та результати розрахунку наведені у табл. 2.

При розгляді результатів слід взяти до уваги, що дискретність відбору проб з інтервалом 10 хв, вірогідно, не дала можливості виявити нетрива-

Таблиця 2. Результати розрахунку теплотворної здатності ТПВ

Table 2. Calculating results of calorific value of solid wastes

Номер проби	На 100 моль синтез-газу				Нижча теплотворна здатність		
	CH_4	CO	H_2	$CO_2 + N_2$	кДж/моль	кДж/м^3	ккал/м^3
1	0	36	0	решта	102	4554	1088
2	0	27	0	решта	76	3393	810
3	2	14	2	решта	51	2277	544
4	9	9	0	решта	54	2411	576
5	6	5	1	решта	36	1607	384

лий відрізок часу з максимальною концентрацією горючих компонентів, особливо дуже короткий момент виходу летких. У стаціонарному (або псевдостаціонарному) процесі такі відрізки перекривають один одного, створюючи потік стабільного складу.

Висновки

На підставі проведених досліджень складу ТПВ, одержаних безпосередньо з полігонів України, проведений термодинамічний аналіз можливостей їхньої термохімічної утилізації.

Доведено, що для підвищення точності розрахунків (з урахуванням кількості золи, яка утворюється, та її складу) треба обов'язково приймати до уваги розраховані склади та температури продуктів газифікації ТПВ у стані адіабатичної рівноваги.

Показано, що адіабатична температура суттєво залежить від вмісту оксидів — компонентів золи — та їхнього хімічного складу. Приблизно оцінена величина похибки розрахунків за програмою TERRA.

Вивчена можливість урахування обмеженої кількості компонентів золи при розрахунках та доведена обґрунтованість застосовності таких обмежень.

Вперше для досліджень термічної обробки ТПВ запропоновано поєднання термогравітаційного аналізу з можливістю хроматографічного контролю складу газової фази на всіх етапах термічної обробки.

Вперше виконані кінетичні дослідження газифікації деревини за допомогою гравіметричного аналізу з одночасними визначенням складу газової фази.

Список літератури

1. Поровский М.И. Политика энергосбережения Госкомэнергосбережения Украины. — http://www.alfar.ru/smart/4/647/ (Дата доступу 18.11.2021)

2. Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. М.: МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2013. 96 с.

3. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М. : Наука, 1978. Т. 1. 328 с.

4. Федорова Н.И., Михайлова Е.С., Исмагилов З.Р. Зависимость теплоты сгорания углей от их химического состава. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2015, № 2. С. 135–138. DOI: 10.15372/ KhUR20150205.

5. Равич М.Б. Топливо и эффективность его использования. М. : Наука, 1971. 358 с.

6. ДСТУ 3581-97 (ГОСТ 30517-97). Енергозбереження. Методи вимірювання і розрахунку теплоти згоряння палива. Київ: Держстандарт, 1999. 16 с.

7. Снигур А.В., Праженник Ю.Г, Марчук Ю.В., Бондаренко Б.И. Термрдинамическое моделирование процессов газификации горючей массы твердого топлива. *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. 2017. № 1. С. 27–38. — https://doi.org/10.33070/etars.1.2017.03

8. Mohamed Sawalem, Ibrahim Badi, Suleman Aljamel. Evaluation of solid wastes for utilization in biogas plant in Libya — A Case study. *International journal of engineering sciences & research technology*. Sawalem. 2015. Vol. 4, № 11. P. 577–583.

9. Равич М.Б. Эффективность использования топлива. М. : Наука, 1977. 344 с.

10. Добрянский А.Е. Анализ нефтяных продуктов. М. : ОНТИ, 1936. 454 с.

11. Поконова Ю.В. Новый справочник химика и технолога. Ч. 1. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. СПб. : Мир и семья, 2002. 988 с. 454 с.

12. Казин В.Н., Плисс Е.М., Русаков А.И. Физическая химия : Учебное пособие для академического бакалавраты. М. : Юрайт, 2019. 182 с.

13. Удельная теплота сгорания топлива и горючих материалов. — http://www.thermalinfo.ru/etointeresno/udelnaya-teplota-sgoraniya-topliva-i-goryuchih-materialov (Дата доступу 18.11.2021)

14. Земский Г.Т. Огнеопасные свойства неорганических и органических материалов : Справочник. М. : ВНИИПО, 2016. 970 с.

15. ГОСТ 33108-214. Топливо твердое из бытовых отходов. Определение теплоты сгорания. М.: Стандартинформ, 2016. 44 с.

16. Снигур А.В., Праженник Ю.Г, Марчук Ю.В., Бондаренко Б.И. Термодинимический анализ методов обеспечения автотермичности процессов воздушной газификации комбинированных топлив. *Энерготехнологии и ресурсосбережение.* 2018. № 1. С. 21–30. — https://doi.org/10.33070/etars.1.2018.03

Надійшла до редакції 10.04.2022

Праженник Ю.Г., Ховавко А.И., *канд. техн. наук,*
ORCID:.0000-0001-7372-5174, ***Марчук Ю.В.,*** *канд. техн. наук,*
Снигур А.В., Небесный А.А.
Інститут газа Национальной академии наук Украины, Киев
ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: uprazh@gmail.com

Теоретические и экспериментальные исследования методов термохимической переработки твердых бытовых отходов

Приведены результаты термодинамического анализа процессов термохимической переработки твердых бытовых отходов (ТБО). Для проведения расчетов использовано программное обеспечение TERRA, с помощью которого рассчитывались показатели равновесного состояния продуктов реакции. Показано, что точность результатов расчета определяется точностью используемого значения низшей теплотворной способности $Q_н^р$. Контрольные расчеты выполнены для чистого углерода, глюкозы, целлюлозы, полиэтилена. Термодинамический анализ возможностей термохимической утилизации выполнен на основании проведенных исследований состава ТБО, полученных непосредственно с полигонов Украины. Показано, что адиабатическая температура существенно зависит от содержания оксидов — компонентов золы — и их химического состава. Разработана и изготовлена лабораторная установка для измерения температуры, веса и состава газа. Исследования проводились с помощью системы на базе персонального компьютера с использованием модуля сопряжения территориально-распределительных датчиков I-7018 и I-7520 — изолированного модуля конвертора канала связи SR-232/RS-485. Для исследований термической обработки ТБО предложено сочетание термогравитационного анализа с возможностью хроматографического контроля состава газовой фазы на всех этапах термической обработки. Выполнены кинетические исследования газификации древесины с помощью гравиметрического анализа с одновременным определением состава газовой фазы. *Библ. 16, рис. 4, табл. 2.*

Ключевые слова: твердые бытовые отходы, термохимическая утилизация, термогравиметрия, хроматографический анализ.

Prazhennik Yu.G., Khovavko O.I., *Candidate of Technical Sciences,*
ORCID: 0000-0001-7372-5174, ***Marchuk Yu.V.,***
Candidate of Technical Sciences, ***Snigur O.V., Nebesniy A.A.***
The Gas Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv
39, Dehtiarivska Str., 03113 Kyiv, Ukraine, e-mail: uprazh@gmail.com

Theoretical and Experimental Studies of Methods of Thermochemical Processing of Municipal Solid Wastes

Thermodynamic analysis of thermochemical processing of MSW of Ukrainian origin is performed. The software TERRA was used for calculations, with the help of which the equilibrium indicators of the reaction products were calculated. It is shown that the accuracy of the calculation results is determined by the accuracy of the used value of the lower calorific value. Control calculations were performed for the following substances: pure carbon, glucose, cellulose, polyethylene. Thermodynamic analysis of the possibilities of thermochemical utilization was performed on the basis of studies of the composition of MSW obtained directly from landfills in Ukraine. It is shown that the adiabatic temperature significantly depends on the content of oxides — ash components — and their chemical composition. For experimental researches the laboratory installation was developed and constructed. Measurement of temperature, weight and composition of gas during researches was carried out by means of system on the basis of personal computer using the module of connection of territorial-distribution sensors I-7018 and I-7520 — isolated module of a converter of communication channel SR-232/RS-485. For the first time, a combination of thermogravity analysis with a possibility of chromatographic control of a composition of the gas phase at all stages of heat treatment was proposed for studies of MSW heat treatment. For the first time, kinetic studies of wood gasification were performed using gravimetric analysis with simultaneous determination of the gas phase composition. *Bibl. 16, Fig. 4, Tab. 2.*

Keywords: municipal solid wastes, thermochemical utilization, thermogravimetry, chromatographic analysis.

References

1. Porovsky M.I. [Energy saving policy of the State Committee for Energy and Saving of Ukraine]. — http://www.alfar.ru/smart/4/647/ (Accessed November 18, 2021) (Rus.)

2. Belov G.V., Trusov B.G. [Thermodynamic modeling of chemically reactive systems]. Moscow : MGTU named after N.E. Bauman, 2013. 96 p. (Rus.)

3. Gurvich L.V., Vejc I.V., Medvedev V.A. [Thermodynamic properties of individual substances]. Moscow : Nauka, 1978. 1. 328 p. (Rus.)

4. Fedorova N.I., Mikhailova E.S., Ismagilov Z.R. [Dependence of the heat of combustion of coals on their chemical composition]. *Himija v interesah ustojchivogo razvitia*. 2015, No. 2. pp. 135–138. DOI: 10.15372/KhUR20150205. (Rus.)

5. Ravich M.B. [Fuel and efficiency of its use]. Moscow : Nauka, 1971. 345 p. (Rus.)

6. DSTU 3581-97 (GOST 30517-97). [Energy saving. Methods of measuring and calculating the heat of combustion of fuel]. Kyiv : Dergstandart, 1999. 16 p. (Ukr.)

7. Snigur A.V., Prazhennik Yu.G., Marchuk Yu.V., Bondarenko B.I. (2017). [Thermodynamic modeling of solid fuel combustible weight gasification processes]. *Ecotekhnologii i Resursosberezheniye [Energy Technologies and Resource Saving]*, No. 1, pp. 27–38. — https://doi.org/10.33070/etars.1.2017.03 (Rus.)

8. Mohamed Sawalem, Ibrahim Badi, Suleman Aljamel. Evaluation of solid wastes for utilization in biogas plant in Libya — A Case study. *International journal of engineering sciences & research technology*. Sawalem. 2015. 4 (11). pp. 577–583.

9. Ravich M.B. [Efficiency of use fuel]. Moscow : Nauka, 1977. 344 p. (Rus.)

10. Dobryansky A.E. [Analysis of petroleum products]. Moscow : ONTI, 1936. 454 p. (Rus.)

11. Pokonova Y.V. [New reference book of chemist and technologist. Part 1: Raw materials and products of the industry of organic and inorganic substances]. St.-Petersburg : Mir i semja, 2002. 988 p. (Rus.)

12. Kazin V.N., Pliss E.M., Rusakov A.I. [Physicalchemistry : A textbook for the academic bachelor]. Moscow : Yrait, 2019. 182 p. (Rus.).

13. [Specific heat of combustion of fuel and combustible materials] — http://www.thermalinfo.ru/eto-interesno/udelnaya-teplota-sgoraniya-topliva-i-goryuchih-materialov (Accessed November 18, 2021) (Rus.)

14. Zemsky G.T. [Flammable properties of inorganic and organic materials: reference book]. Moscow : VNIIPO, 2016. 970 p. (Rus.)

15. GOST 33108-214. [Solid fuel from municipal solid waste. Determination of heat of combustion]. Moscow : Standartinform, 2016. 44 p. (Rus.)

16. Snigur A.V., Prazhennik Yu.G., Marchuk Yu.V, Bondarenko B.I. (2018). [Thermodynamic analysis of methods for providing autothermicity of combined fuels air gasification processes]. *Ecotekhnologii i Resursosberezheniye [Energy Technologies and Resource Saving]*, No. 1, pp. 21–30. — https:// doi.org/10.33070/etars.1.2018.03 (Rus.)

Received April 10, 2022

УДК 633.002.68:620.9
DOI: 10.33070/etars.2.2022.06

Осьмак О.О., Серьогін О.О., *докт. техн. наук*
Національний університет харчових технологій, Київ
вул. Володимирська, 68, 01033 Київ, Україна, e-mail: seryoginoo@ukr.net

Новітні технології виробництва та використання біопалив

Наведено порівняльні характеристики твердих паливних матеріалів, елементний склад горючої та робочої мас. Здійснено розрахунок основних геометричних параметрів газогенератора для питомої продуктивності 350 кг/м^2·год. Наведено результати економічної доцільності процесу газифікації палива. Оцінено прибуток від впровадження технології використання біопалив. Наведені у роботі розрахунки свідчать про ефективність та доцільність використання біопалива як енергоресурсів України. *Бібл. 5, табл. 2.*

Ключові слова: енергоресурси, біомаса, теплотворна здатність, газифікація палива, газогенератор

Використання альтернативних та відновлювальних джерел енергії є одним з дієвих шляхів, направлених на подолання кризових явищ перш за все в комунальній та промисловій енергетиці [1–5]. Як енергоресурси біомасу (бадилля, хвостики буряку, відходи спиртової та масложирової промисловості тощо) вже використовують у Польщі, Угорщині, Чехії та інших країнах Європи.

Для опалення та технологічних потреб використовують побічні продукти агропромислового комплексу та переробної промисловості України. Енергоресурси рослинної біомаси (солома, зернові культури, кукурудза, соняшник, буряк, гілки плодових дерев та винограду) можливо ефективно утилізувати, якщо вони розташовані на невеликих відстанях від об'єкту опалення (бажано на самому підприємстві) та їх кількість достатня для виробничих потреб. При цьому важливими елементами технічного забезпечення відповідних технологій є: а) машини по підготовці біомаси для переробки; б) сховища та обладнання для зберігання біомаси; в) технологічне обладнання для спалювання, газогенерації, піролізу, метанування біомаси; г) системи контролю, керування технологічними процесами на всіх етапах виробництва та застосування біопалив.

Сільськогосподарська переробна біомаса, що може використовуватись як паливо, має ряд особливостей, які відрізняють її від традиційних енергоресурсів, що застосовуються для опалення та технологічних цілей.

Деякі характеристики твердого біопалива, у першу чергу, зовнішні (щільність, розміри части-

© Осьмак О.О., Серьогін О.О., 2022

нок, специфічність поверхні) за допомогою подрібнення та ущільнення можуть бути змінені, проте його основні паливно-технологічні характеристики прийнято розглядати як сталі.

Найважливішою паливно-технологічною характеристикою біомаси є її теплотворна здатність, яка залежить від багатьох чинників: генетичних особливостей енергетичних рослин, впливу навколишнього середовища, умов зберігання, вологості тощо.

Середня теплотворна здатність енергетичної сировини наведена нижче:

Солома, МДж/кг	—	10,5
Стебла кукурудзи, МДж/кг	—	12,5
Гілки плодових дерев, МДж/кг	—	10,5
Стебла соняшника, МДж/кг	—	12,5
Виноградна лоза, МДж/кг	—	14,2

Теплотворна здатність біопалива (кДж/кг) зменшується пропорційно збільшенню вмісту в матеріалі вологи та може бути визначена за формулою:

$$Q_н^р = Q_н^в - 25{,}5\ W,$$

де $Q_н^в$ — вища теплота згоряння; W — вміст вологи в біомасі, %.

Температуру горіння біомаси із сільськогосподарських відходів можна розрахувати, знаючи її складові. У процесі горіння біомаси (її перетворення на CO_2 та H_2O) корисна енергія, що виділяється, складає приблизно 450 кДж на 1 моль вуглецю (38 МДж на 12 кг вуглецю).

Порівняльний вміст окремих хімічних складових соломи з іншими матеріалами, що використовуються як тверде біопаливо, наведено у табл. 1.

Нами розроблена методика розрахунку енергоконверсії різних органічних сумішей. Приймаємо елементний склад горючої та робочої маси використовуваного палива (табл. 2).

Таблиця 1. Порівняльна характеристика твердих паливних матеріалів

Table 1. Comparative characteristics of solid fuel materials

Паливний матеріал	Вміст у зневодненому та беззольному матеріалі, %				
	C	O	H	N	S
Солома	39–43	37–39	4,8–5,6	0,3–0,6	0,04–0,1
Дерево	48–50	41–43	5,4–6,0	0,1–0,8	0,03–0,04
Деревне вугілля	84	13	3	0,1	0,01
Буре вугілля	63–74	16–26	5,0–6,0	0,09–0,19	0,03–0,39
Кам'яне вугілля	81–92	1,4–10	4,0–5,0	0,12–0,17	0,06–0,14

Таблиця 2. Характеристики використовуваного палива

Table 2. Characteristics of the used fuel

Показник	На горючу масу палива, %	На робочу масу палива, %
Вуглець C	50,5	32,825
Азот N_2	0,6	0,39
Водень H_2	6,2	4,03
Кисень O_2	42,7	27,755
Разом	**100,0**	**100,0**
Зольність A	15,0	15,0
Вологість W	20,0	20,0

При аналітичному розрахунку теплотворна здатність палива знаходиться за формулою Менделєєва:
вища теплотворна здатність

$$Q^в = 81\ C + 300\ H + 26\cdot(O - S) - 6\ (9\ H + W) = 4252\ ккал/кг;$$

нижча теплотворна здатність

$$Q^н = Q^в - 51\ H_р - W_р = 3926\ ккал/кг.$$

Питома маса палива $\gamma_т = 700$ кг/м^3.

Елементний склад прийнятого генераторного газу наведений нижче:

CO_2, %	—	14,6
O_2, %	—	0,7 %
CO, %	—	12,8 %
H_2, %	—	15,1 %
CH_4, %	—	2,5 %
N_2, %	—	54,3 %
Разом, %	—	**100,0** %

Теплотворна здатність вказаного складу 1 м^3 генераторного газу при нормальних фізичних умовах буде рівною:

$$Q_{н.у.} = 30{,}35\ CO + 25{,}7\ H_2 + 85{,}7\ CH_4 = 30{,}35 \times 12{,}8 + 25{,}7 \times 15{,}1 + 85{,}7 \times 2{,}5 = 991\ ккал/м^3.$$

Вихід сухого газу з 1 кг палива (за розрахунком) рівний - V_c = 1,96 м^3/кг.

Витрата палива $M_{рп}$ = 443 кг/год.

Витрата повітря на дуття

$V_{пов}$ = 1,35 м^3/кг (1,74 кг газу/кг палива),

або

$$V_t = 1{,}35 \times 443 = 598 \text{ м}^3/\text{год} = 9{,}97 \text{ м}^3/\text{хв} = 0{,}166 \text{ м}^3/\text{с}.$$

Розрахунок основних геометричних параметрів газогенератора

Задаємося необхідною тепловою потужністю газогенератора (вона може бути задана), наприклад, $N_{пал.}$ = 1000 кВт, або 860.000 ккал/год.

При теплотворній здатності генераторного газу $Q_{н.у.}$ = 991 ккал/м^3 потрібен газогенератор з потужністю по виробленому газу:

$$N_{газ} = N_{пал}/Q_{н.у.} = 860000/991 = 868 \text{ м}^3/\text{год}.$$

При виході газу з 1 кг палива $V_{газ}$ = 1,96 м^3/кг потрібно газифікувати палива:

$$M_{р.пал.} = N_{газ}/V_{газ} = 868/1{,}96 = 443{,}0 \text{ кг/год}.$$

При питомій продуктивності газогенератора n = 350 кг/(м^2·год) площа поперечного перерізу шахти газогенератора рівна:

$$S_ш = M_{р.пал}/n = 443/350 = 1{,}13 \text{ м}^2.$$

При цьому діаметр шахти рівний:

$$D_ш = (4\ S_ш/\pi)^{0,5} = (4 \times 1{,}13/\pi)^{0,5} = 1{,}2 \text{ м}.$$

Висока вологість палива зумовлює його попереднє сушіння. Процес підсушки краще проводити у спеціалізованій частині газогенератора для максимального використання тепла процесу.

Час просушування приймаємо h = 4 год.

При цьому об'єм камери сушки рівний:

$$V_{кам.с.} = \gamma_{пал.}\ h/M_{р.пал} = 700 \times 4/443 = 6{,}3 \text{ м}^3.$$

Висота шахти підсушки рівна:

$$H_ш = 4\ V_{кам.с.}/\pi\ D_ш^2 = 4 \times 6{,}3/\pi\ \ 1{,}2^2 = 5{,}6 \text{ м}.$$

Висота реакторної зони (робоча зона) газогенератора $H_{роб.зони}$ = 0,85 м.

Загальна висота шахти газогенератора рівна:

$$H_г = H_ш + H_{роб.зони} = 6{,}5 \text{ м}.$$

Загальна маса газогенератора складається з маси, кг:

а) основного корпусу — 1920;

б) допоміжного корпусу — 1280;

в) перекриття шахти газогенератора — 1180;

г) циклона — 350;

д) площадки для обслуговування — 1670;

е) усього ~ 8000 кг.

Розрахунок економічної доцільності газифікації палива

Постановка задачі: «Всі витрати мають окупатися за перший рік експлуатації».

Розрахунок витрат на виготовлення газогенератора

Витрати складаються з вартості, грн:

а) виготовлення газогенератора та необхідних металоконструкцій (ціна за 1 т обладнання — 6000 грн) — 8 × 6000 = 48000;

б) повітродувного пристрою — 5000;

в) конвеєра подачі палива — 10000;

г) вартості проекту — 10000 (якщо замовників декілька);

д) коефіцієнт неврахованих витрат — 1,15;

е) усього ~ 82000.

При цьому амортизаційні відрахування при умові окупності за 1 рік рівні:

$$82000/12 = 6830 \text{ грн/міс}.$$

Витрати та затрати на електроенергію:

$$5{,}0 \text{ кВт} \times 24 \times 0{,}2 \times 30 = 720 \text{ грн/міс}.$$

Зарплата 2 робітників по 3 зміни з врахуванням $К_{сп.}$ = 1,2 та нарахуваннями на заробітну плату 1,38 та ставкою 500 грн/міс.:

$$2 \times 3 \times 1{,}2 \times 500 \times 1{,}38 = 4968 \text{ грн/міс}.$$

Вартість палива до розрахунку не приймається.

Вироблення еквівалентного товарного газу газогенератором

При еквіваленті природному газу $Q_{н.у.}/Q_{пр.газ}$ = 0,117 кількість генераторного газа рівна:

$$E_{газ.} = N_{пал.}\ Q_{н.у.}/Q_{пр.газ} = 868000 \times 991/8500 = 101\ м^3.$$

$$B_{ел.ен.} = E_{газ.}\ 24 \times 30 = 101 \times 24 \times 30 = 72720\ м^3/міс.$$

Вартість виробленого газу при вартості природного $Ц_{пр}$ = 0,3 грн/м^3:

$$Ц_{газ.} = B_{ел.ен.}\ Ц_{пр} = 72720 \times 0{,}3 = 21800\ грн/міс.$$

Тобто прогнозований прибуток в місяць становитиме:

$$Д = Ц_{газ} - витрати = 21800 - 6830 - 720 - 4968 = 9282\ грн/міс.$$

При первинних витратах 82000 грн затрати окупаються за 82000/9282 ~ 9 міс.

Список літератури

1. Серьогін О.О., Осьмак О.О. Альтернативні види палива — перспективний напрям розвитку енергетичного комплексу України. *Енерготехнології та ресурсозбереження.* 2021. № 1. С. 53–58.

2. Гелетуха Г.Г., Железная Т.А., Жовнир Н.М., Матвеев Ю.В. Современное состояние и перспективы развития биоэнергетики в Украине. *Промышленная теплотехника*. 2005. Т. 27, № 1. С. 78–85.

3. Мхитарян Н.М., Кудря С.А., Резцов В.Ф., Суржик Т.В., Яценко Л.В. Потенциал и перспективы использования возобновляемых источников энергии на Украине. *Альтернативная энергетика и экология*. 2022. № 8. С. 150–163.

4. Dubrovin V., Melnychuk M. Agricultural and environmental engineering for Bioenergy Production. *Proceeding of the 33th CIOSTA and 5th Cigr Conference,* Reggio Colabria. 2009. Vol. 2. P. 1121–1123.

5. Левин Б.И. Использование твердых бытовых отходов в системах энергоснабжения. М. : Энергоиздат, 1982. 224 с.

Надійшла до редакції 20.10.2020

Осьмак А.А., Серёгин А.А., *докт. техн. наук*
Национальный университет пищевых технологий, Киев
ул. Владимирская, 68, 01033 Киев, Украина, e-mail: seryoginoo@ukr.net

Новейшие технологии производства и использования биотоплива

Приведены сравнительные характеристики твердых топливных материалов, элементный состав горючей и рабочей масс. Произведен расчет основных геометрических параметров газогенератора для удельной производительности 350 кг/(м^2·ч). Приведены результаты экономической целесообразности процесса газификации топлива. Оценена прибыль от внедрения технологии использования биотоплива. Представленные в работе расчеты свидетельствуют об эффективности и целесообразности использования биотоплива в качестве энергоресурсов Украины. *Библ. 5, табл. 2.*

Ключевые слова: энергоресурсы, биомасса, теплотворная способность, газификация топлива, газогенератор.

Os'mak O.O., Seryohin O.O., *Doctor of Technical Sciences*
National University of Food Technologies, Kyev
68, Volodymyrska Str., 01033 Kyiv, Ukraine, e-mail: seryoginoo@ukr.net

Newest Technology of Production and Use the Biofuels

The article presents a comparative characteristic of solid fuel materials, the elemental composition of the combustible and working masses. The calculation of the main geometrical parameters of the gas generator for a specific productivity of 350 kg/(m²·h) was made. The results of the economic feasibility of the fuel gasification process are presented, and the profit from the introduction of biofuel technology is also estimated. The calculations presented in the work testify to the efficiency and expediency of using biofuels as energy resources of Ukraine. *Bibl. 5, Tab. 2.*

Keywords: energy, biomass, calorific value, fuel gasification, gasifier.

References

1. Seriogin O.O., Osmak O.O. [Alternative fuels are a promising direction for the development of Ukraine's energy sector]. *Energotekhnologii ta Resursosberegenie*. 2021. No. 1. P. 53–58. (Ukr.)

2. Geletuha G.G., Jeleznaya T.A., Jovmir N.M., Matveyev Y.B. [Current state and prospects of bioenergy development in Ukraine]. *Promishlennaya teplotehnika*. 2005. 27 (1). pp. 78–85. (Rus.)

3. Mhitarian N.M., Kydria S.A., Reszov V.F., Syrjik T.V., Yatzenko L.V. [Potential and prospects for the use of renewable energy sources in Ukraine]. *Alternativnaya energetika i ekologiya*. 2022. No. 8. pp. 150–163. (Rus.)

4. Dubrovin V., Melnychuk M. Agricultural & environmental engineering for Bioenergy Production. *Proceedings of the 33th CIOSTA & 5th CIGR Conference.* Reggio Colabria. 2009. 2. pp. 1121–1123.

5. Levin B.I. [Use of municipal solid waste in power supply systems]. Moscow : Energoizdat, 1982. 224 p. (Rus.)

Received October 20, 2020

Захист навколишнього середовища

УДК 621.311
DOI: 10.33070/etars.2.2022.07

***Вольчин І.А.*[1,2]**, *докт. техн. наук, ORCID: 0000-0002-5388-4984,*
***Ясинецький А.О.*[1]**, *канд. техн. наук, ORCID: 0000-0001-9591-3651,*
***Пшибильскі В.Я.*[2]**, *ORCID: 0000-0001-6987-5890*
[1] ***Інститут теплоенергетичних технологій НАН України, Київ***
вул. Андріївська, 19, 04070 Київ, Україна, e-mail: ceti@i.kiev.ua
[2] ***Національний університет харчових технологій, Київ***
вул. Володимирська, 68, 01601 Київ, Україна, e-mail: info@nuft.edu.ua

Екологічні аспекти ролі «зеленого» амоніаку в енергетиці України

При виробництві амоніаку за традиційною технологією Габера-Боша з використанням природного газу або вугілля викидається велика кількість діоксиду вуглецю та споживається значна кількість електроенергії, при генерації якої витрачається багато викопного палива та утворюється велика кількість викидів забруднюючих речовин та CO_2. Перехід на виробництво «зеленого» амоніаку за допомогою електроенергії від відновлювальних джерел енергії та АЕС вимагатиме суттєвого зростання їх потужності. Це дасть можливість не тільки позбутися викидів CO_2 при виробництві NH_3, але й позбутися викидів забруднюючих речовин та парникових газів на ТЕС за рахунок заміни їх потужностей на «зелені» потужності. Амоніак як паливо має екологічні переваги перед традиційними паливами, бо при його спалюванні відсутні викиди пилу, діоксиду сірки, оксиду вуглецю та діоксиду вуглецю. Утворюються лише оксиди азоту, викиди яких зменшуються при застосуванні технологій селективного відновлення. Перспективним є спалювання сумішей амоніаку та водню. Спільне спалювання вугілля та амоніаку в існуючих котлах дає можливість значно зменшити викиди забруднюючих речовин та CO_2. *Бібл. 18, рис. 2, табл. 2.*
Ключові слова: амоніак, енергетика, діоксид вуглецю, водень, викиди, забруднюючі речовини.

Боротьба з кліматичними змінами виводить на порядок денний у світі питання зменшення антропогенних викидів вуглекислого газу. До найбільших виробників діоксиду вуглецю традиційно відноситься теплова енергетика, підприємства якої споживають викопне паливо, головним ком-

© Вольчин І.А., Ясинецький А.О., Пшибильскі В.Я., 2022

понентом якого є вуглець. Значний внесок у викиди вуглекислого газу дає амонійна промисловість. У світі в 2020 р. було вироблено 144 млн т амоніаку [1]. За основною традиційною технологією виробництва амоніаку (процес Габера-Боша при високій температурі та під тиском) [2] споживається велика кількість природного газу або вугілля, тому в середньому при виробництві 1 т NH_3 споживається 415 кВт·год електроенергії [3] та викидається 3,45 т вуглекислого газу [4]. Питомі викиди діоксиду для країн Центральної Європи та Росії становили 3,31 т/т NH_3 [4]. Оцінка загальносвітових викидів діоксиду вуглецю від виробництва амоніаку дає значення майже 500 млн т CO_2, а споживання електроенергії, значна частина якої виробляється шляхом спалювання викопного палива, становитиме близько 60 млрд кВт·год. При поточному річному виробітку в Україні 5 млн т NH_3 викиди діоксиду вуглецю будуть 16,6 млн т за рік, споживання електроенергії — 2,07 млрд кВт·год.

У 2020 р. в Україні було вироблено близько 150 млрд кВт·год електроенергії [5]. На частку ТЕС генеруючих компаній (ГК), які працюють на вугіллі, припало 26,5 % загального виробітку, тому можна оцінити річні загальні валові викиди забруднюючих речовин та CO_2 при виробництві амоніаку.

У табл. 1 наведено середні значення питомих викидів забруднюючих речовин та парникових газів на одиницю відпущеної електроенергії на вугільних ТЕС України [6] та оцінку викидів забруднюючих речовин від ТЕС ГК для виробництва електроенергії, яка пішла на виробництво 5 млн т амоніаку. Там наведено також оцінку валових викидів забруднюючих речовин та вуглекислого газу від ТЕС ГК за 2020 р.

Таким чином, існуючі технології виробництва амоніаку є причиною утворення в Україні 2,5 тис. т золи, 9,0 тис. т діоксиду сірки, 1,3 тис. т оксидів азоту та 0,6 млн т діоксиду вуглецю.

Таблиця 1. Викиди забруднюючих речовин ТЕС
Table 1. Pollutants emissions from TPP

Забруднююча речовина	Питомий викид, г/кВт·год	Викиди ТЕС за 2020 р.	Викиди ТЕС на генерацію NH_3
Пил (зола)	4,51	161,2 тис. т	2,5 тис. т
SO_2	16,35	582,1 тис. т	9,0 тис. т
NO_x	2,41	86,0 тис. т	1,3 тис. т
CO	0,13	6,0 тис. т	0,1 тис. т
CO_2	1100	39,6 млн т	0,6 млн т

Відмова від споживання вуглецевого палива при виробництві амоніаку призведе до повного скорочення викидів CO_2. Наразі питомі витрати електроенергії при використанні «зеленого» варіанту технології Габера-Боша з використанням електролізу води як джерела водню становлять 11–12 кВт·год на 1 кг амоніаку [7]. Очікується, що при промисловому впровадженні технологій електрохімічного синтезу амоніаку питомі витрати електроенергії становитимуть близько 8 кВт·год/кг NH_3 [8].

Тоді для виробництва 5 млн т/рік амоніаку за «зеленою» традиційною технологією Габера-Боша потрібно спожити 55–60 млрд кВт·год електричної енергії, що майже на 53–58 млрд кВт·год більше за поточне споживання електроенергії. Середньорічна затребувана електрична потужність на таке виробництво амоніаку становитиме 6,28–6,85 ГВт. Джерелами виробництва такої додаткової кількості електричної енергії мають стати вуглецьнейтральні електричні потужності: атомні електричні станції та відновлювальні джерела енергії — сонячні, вітрові, гідравлічні електростанції та електростанції на біомасі та біогазі. Ці потужності можуть замінити потужності існуючих вугільних ТЕС ГК, які беруть участь у регулюванні частоти та навантаження в ОЕС України. Таким чином можна повністю позбутися викидів забруднюючих речовин та діоксиду вуглецю, що утворюються при спалюванні вугілля, а саме: в 2020 р. — 161,2 тис. т золи, 581,1 тис. т діоксиду сірки, 86,0 тис. т оксидів азоту, 6,0 тис. т оксиду вуглецю та 39,6 млн т вуглекислого газу. Крім того, якщо існуючі 12 енергоблоків потужністю 1000 МВт атомних електростанцій будуть працювати цілодобово в базовому режимі, то це дасть можливість за рахунок роботи АЕС у час нічного провалу тривалістю 6 год отримати віртуальні «нові» потужності 3 ГВт для генерації амоніаку.

Очікуване зростання світового виробництва амоніаку, головним чином, «зеленого» в 2050 р. до 1,2 млрд т [9] або більш ніж у 8 разів, переважно на енергетичні цілі вимагатиме витрат електроенергії від відновлювальних джерел та атомної енергетики у розмірі $(66–72)\times10^{12}$ кВт·год із залученням для цього в середньому 7,53–8,22 ТВт потужності.

З енергетичної точки зору «зелений» амоніак слід розглядати як сховище хімічної енергії, що

може зберігатися тривалий час (наприклад, місяці) і яку слід використовувати в разі гострої потреби енергосистеми або споживача в генерації нової потужності, оскільки енергозатрати на виробництво «зеленого» амоніаку завжди будуть вищими за кількість енергії, виробленої при спалюванні такого палива [10]. Але з екологічної точки зору амоніак як паливо має значні переваги перед традиційними вуглецьмісткими паливами. Викиди після спалювання будь-якого палива пов'язані, насамперед, з його складом. Вугілля містить органічну складову та мінеральну складову, яка після термічної дії перетворюється на летку золу та шлак. Мазут як основне паливо для теплоенергетики з продуктів нафтоперероблки містить, головним чином, рідкі вуглеводні та незначну частину сполук сірки та мінеральної складової. У природному газі, що є основним паливом для ТЕЦ та котельних міст, основним компонентом є метан.

У табл. 2 наведено основні складові різних видів палива та забруднюючі речовини, які утворюються при їх спалюванні в повітрі, що містить, головним чином, азот та кисень.

Найбільш екологічним паливом є водень, продуктом окиснення якого є водяна пара. Але при горінні водню у повітрі можливе утворення термічних NO_x. Спалювання амоніаку замість традиційного палива, що містить вуглець, практично виключає утворення частинок золи, діоксиду сірки та оксидів вуглецю. Тому перехід з вуглецевого палива на амонійне дасть можливість дотримуватися суворих європейських екологічних вимог щодо викидів забруднюючих речовин.

На відміну від палива, що містить вуглець, при спалюванні газоподібного амоніаку в середовищі кисню (повітря) основними продуктами будуть молекулярний азот та водяна пара за реакцією:

$$4\ NH_3 + 3\ O_2 \leftrightarrow 2\ N_2 + 6\ H_2O. \qquad (1)$$

При спільному спалюванні амоніаку та водню [11–14] при мольному співвідношенні 50/50 швидкість горіння збільшується у 4–5 разів, при цьому нижча об'ємна теплота згоряння суміші становитиме 12,5 МДж/нм^3, продуктами згоряння будуть азот та водяна пара:

$$4\ NH_3 + 4\ H_2 + 5\ O_2 \leftrightarrow 2\ N_2 + 10\ H_2O. \qquad (2)$$

Надлишок кисню в зоні горіння потрібний для запобігання викидам амоніаку в повітря, граничне значення вмісту якого в димових газах становить 5 млн$^{-1}$. При наявності надлишку кисню в зоні горіння можуть утворюватися оксиди азоту за реакцією:

$$4\ NH_3 + 5\ O_2 \leftrightarrow 4\ NO + 6\ H_2O. \qquad (3)$$

Для зменшення їх вмісту в димових газах можуть бути застосовані відомі технології селективного каталітичного відновлення (СКВ) чи селективного некаталітичного відновлення (СНКВ) при використанні амоніаку як реагента за основною реакцією:

$$4\ NH_3 + 4\ NO + O_2 \leftrightarrow 4\ N_2 + 6\ H_2O. \qquad (4)$$

Ефективність СКВ становить близько 90 %, а СНКВ — від 50 до 60 %.

На рис. 1 наведена схема експериментальної газової турбіни потужністю 2 МВт для спалювання природного газу та амоніаку у співвідношенні 80/20 по теплу або 2/1 по об'єму [14, 15]. Рідкий амоніак при тиску 10 бар при кімнатній температурі доставляється ззовні. Він переходить у газову фазу у випарнику, який нагрівається теплом гарячої води. Більша частина амоніаку стикається та використовується як паливо, що надходить до камери згоряння (combustor) газотурбінної установки, куди також подаються природний газ та повітря.

На виході газової турбіни розташовані теплообмінники та система каталітичного відновлення для зниження викидів утворених оксидів азоту. Реагентом для СКВ є незначна частина амоніаку, що зберігається після випарника в акумуляторі низького тиску. Це дало можливість знизити викиди оксидів азоту більш ніж на 95 % у всьому діапазоні змін частки амоніаку в суміші (рис. 2).

Таблиця 2. Забруднюючі речовини при спалюванні різних палив у повітрі

Table 2. Pollutants after burning the different fuels in the air

Паливо	Склад	Забруднюючі речовини
Вугілля	$C_cH_hO_oN_nS_sA_aW_w$	CO_2, CO, NO, NO_2, SO_2, зола, шлак
Мазут	$C_cH_hS_sW_w$	CO_2, CO, NO, NO_2, SO_2, зола
Природний газ	C_cH_h ($CH_4 > 90$ %)	CO_2, CO, NO, NO_2
Амоніак	NH_3	NO, NO_2
Водень	H_2	NO, NO_2

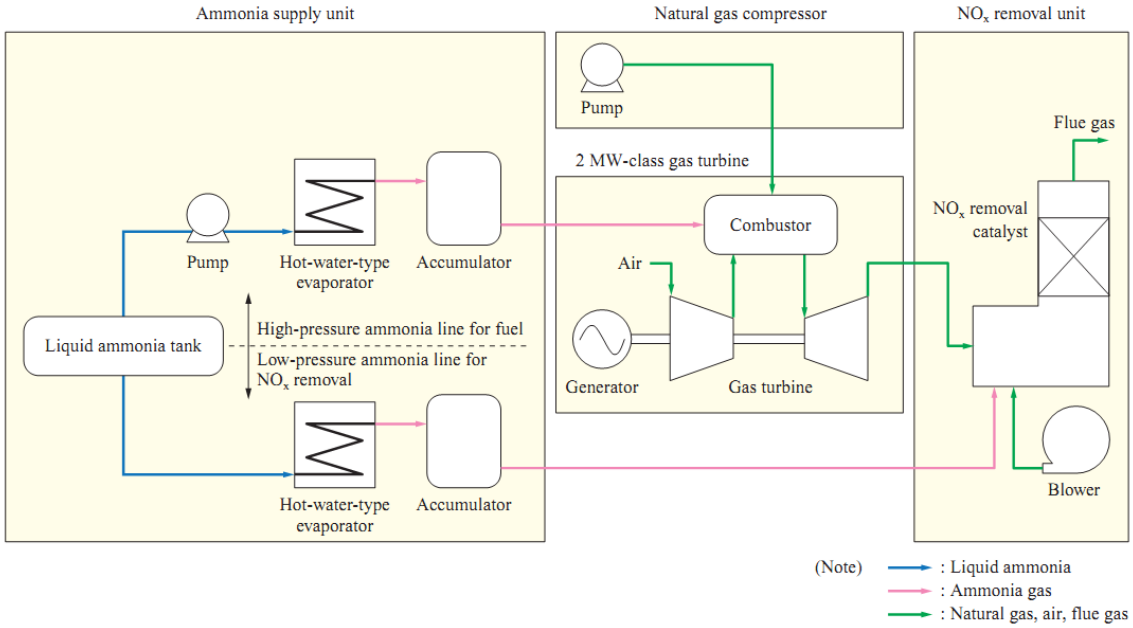


Рис. 1. Схема газової турбіни для спалювання суміші природного газу та амоніаку [14].

Fig.1. Scheme of gas turbine for co-combustion natural gas and ammonia [14].

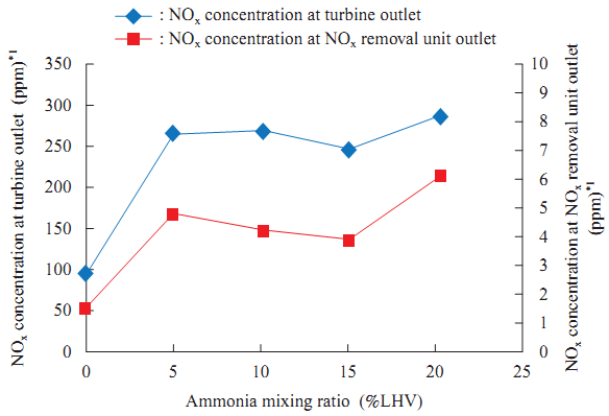


Рис. 2. Вплив частки амоніаку в суміші на концентрацію NO_x на виході газової турбіни та виході системи СКВ [14].

Fig. 2. Effect of ammonia mixing ratio on NO_x concentration at turbine outlet and SCR unit outlet [14].

Перехід на спільне спалювання вугілля та амоніаку (20 % за енергетичним вмістом) в існуючих котлах, як це реалізовується в пілотному проєкті на енергоблоці 1000 МВт в Японії [16–18], дасть можливість скоротити, згідно даних табл. 1, викиди пилу на 32,2 тис. т, діоксиду сірки — на 116,4 тис. т, оксиду вуглецю — на 1,2 тис. т, вуглекислого газу — на 8 млн т.

Повний перехід на амоніак або на його суміш з воднем як безвуглецеве паливо дасть можливість повністю виключити викиди пилу, діоксиду сірки, оксиду та діоксиду вуглецю. При цьому не буде необхідності витрачати людські та матеріальні ресурси на роботу та обслуговування газоочисних установок, поводження з відходами та їх утилізацію.

Висновки

Виробництво амоніаку за традиційною технологією Габера-Боша з використанням природного газу або вугілля є значним продуцентом вуглекислого газу — 500 млн т CO_2 при річному виробітку 144 млн т NH_3. Крім того, для виробництва амоніаку споживається близько 60 млрд кВт·год електроенергії, яка переважним чином виробляється на ТЕС на викопному паливі.

При річному виробництві амоніаку в Україні 5 млн т утворюється 16,6 млн т діоксиду сірки та споживається 2,07 млрд кВт·год електроенергії. При частці вугільних ТЕС 26,5 % у річному виробітку електроенергії в ОЕС України їх викиди на виробництво амоніаку становили 2,5 тис. т золи, 9,0 тис. т діоксиду сірки, 1,3 тис. т оксидів азоту та 0,6 млн т діоксиду вуглецю.

Перехід на виробництво «зеленого» амоніаку

дасть можливість повністю позбутися викидів діоксиду вуглецю та забруднюючих речовин. При цьому витрати електроенергії на генерацію «зеленого» амоніаку в Україні будуть становити 55–60 млрд кВт·год. Для цього потрібно ввести у середньому додаткових 6,22–6,85 ГВт електричних потужностей відновлювальних джерел та атомної енергетики. Ці потужності можуть повністю замінити вугільні ТЕС в ОЕС України, тим самим повністю позбутися викидів забруднюючих речовин та парникових газів від спалювання та не витрачати ресурси на роботу та обслуговування газоочисних установок, поводження з відходами та їх утилізацію. Використання АЕС для виробництва «зеленого» NH_3 під час нічних провалів суттєво скоротить потребу в нових потужностях.

Амоніак як паливо має значні екологічні переваги перед вуглецьвміщуючими паливами. При спалюванні амоніаку відсутні викиди пилу, діоксиду сірки, оксиду вуглецю та діоксиду вуглецю, утворюються лише оксиди азоту, викиди яких можна значно знизити застосуванням технологій СКВ або СНКВ.

З технологічної та екологічної точок зору перспективним є використання сумішей амоніаку та водню, спалювання яких має швидкість горіння у 4–5 разів вище, ніж чистого амоніаку, а забруднюючими речовинам будуть лише оксиди азоту. Додавання 20 % амоніаку до вугілля дає можливість значно знизити викиди забруднюючих речовин та вуглекислого газу. Такий пілотний проєкт проходить перевірку на вугільному енергоблоці 1000 МВт в Японії.

Список літератури

1. Li J., Lai S., Chen D., Wu R., Kobayashi N., Deng L. and Huang H. (2021). A Review on Combustion Characteristics of Ammonia as a Carbon-Free Fuel. *Front. Energy Res*. 9: 760356. DOI: 10.3389/fenrg.2021.76035.

2. Yapicioglu A., Dincer I. (2019). A review on clean ammonia as a potential fuel for power generators. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 103: 96–108. DOI: 10.1016/j.rser.2018.12.023.

3. Energy Efficiency and Cost Saving Opportunities for Ammonia and Nitrogenous Fertilizer Production. An ENERGY STAR® Guide for Energy & Plant Managers; March 2017. – URL: https://www.energystar.gov/sites/default/files/tools/Fertilizer_guide_170418_508.pdf

4. Yapicioglu A., Dincer I. (2019). A review on clean ammonia as a potential fuel for power generators. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 103: 96–108. DOI: 10.1016/j.rser.2018.12.023.

5. Чернявський М.В., Мірошниченко Є.С. (2021). Зміни в структурі генерації електроенергії в Україні та перспективи розвитку теплової енергетики. *XVII Міжнародна науково-практична конференція «Вугільна теплоенергетика: шляхи реконструкції та розвитку».* Київ : Інститут теплоенергетичних технологій НАН України. С. 31–38. DOI: 10.48126/conf2021.

6. Вольчин І.А., Дунаєвська Н.І., Гапонич Л.С., Чернявський М.В, Топал О.І., Засядько Я.І. (2013). Перспективи впровадження чистих вугільних технологій в енергетику України. Київ : Гнозіс. 308 с.

7. Soloveichik G. (2019). Electrochemical synthesis of ammonia as a potential alternative to the Haber-Bosch process. *Nature Catalysis*. May 2019. Vol. 2. P. 377–380. DOI: 10.1038/s41929-019-0280-0.

8. Nayak-Luke R., Banares-Alcantara R., Wilkinson Ia. (2018) 'Green' ammonia: Impact of renewable energy intermittency on plant sizing and levelized cost of ammonia (LCOA). *Ind. Eng. Chem. Res*. 57, 14607–14616. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b02447

9. Erdemir D., Dincer I. (2020). A perspective on the use of ammonia as a clean fuel: challenges and solutions. *Int. J. Energy. Res*. 2020; 1–8. DOI: 10.1002/er.6232.

10. Valera-Medina A., Xiao H., Owen-Jones M., David W.I.F., Bowen P.J. (2018). Ammonia for power. *Progress in Energy and Combustion Science*. 69. 63–102. DOI: 10.1016/j.pecs.2018.07.001.

11. Wang Sh., Elbaz A.M., Wang Zh., Roberts W.L. (2021). The effect of oxygen content on the turbulent flame speed of ammonia/oxygen/nitrogen expanding flames under elevated pressures. *Combustion and Flame*, 232, 111521. DOI: 10.1016/j.combustflame.2021.111521.

12. Shrestha K.P., Lhuillier Ch., Barbosa A.A., Brequigny P., Contino F., Mounaпm-Rousselle Ch., Seidel L., Mauss F. (2020). An experimental and modeling study of ammonia with enriched oxygen content and ammonia/hydrogen laminar lame speed at elevated pressure and temperature. *Proceedings of the Combustion Institute*. 38. Iss. 2, 2163-2174. DOI: 10.1016/j.proci.2020.06.197.

13. Zhang F., Chen G., Wu D., Li T., Zhang Zh., Wang N. (2020). Characteristics of Ammonia/Hydrogen Premixed Combustion in a Novel Linear Engine Generator. *Proceedings*, 58, 2; DOI: 10.3390/WEF-06925.

14. Valera-Medina A., Amer-Hatem F., Azad A.K., Dedoussi I.C., de Joannon M., Fernandes R.X., Glarborg P., Hashemi H., He X., Mashruk S., McGowan J., Mounaim-Rouselle C., Ortiz-Prado A., Ortiz-Valera A., Rossetti I., Shu B., Yehia M., Xiao H., and Costa M. (2021). Review on Ammonia as a Potential Fuel: From Synthesis to Economics. *Energy Fuels*, 35, 6964–7029. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c03685.

15. Ito Sh., Uchida M., Suda T., Fujimori T. (2020). Development of Ammonia Gas Turbine Co-Generation Technology. *IHI Engineering Revue*. Vol. 53, No. 1. P. 1–6.

16. Kobayashi H., Hayakawa A., Kunkuma K.D., Somarathne A., Okafor E.C. (2019). Science and technology of ammonia combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*. 37. P. 109–133. DOI: 10.1016/j.proci.2018.09.029.

17. Nagatani G., Ishii H., Ito T., Ohno E., Okuma Yo. (2020). Development of Co-Firing Method of Pulverized Coal and Ammonia to Reduce Greenhouse Gas Emissions. *IHI Engineering Review*. Vol. 53, № 1. P. 1–10.

18. Lee, H.; Lee, M. (2021). Recent Advances in Ammonia Combustion Technology in Thermal Power Generation System for Carbon Emission Reduction. *Energies*, 14, 5604. DOI: 10.3390/en14185604.

Надійшла до редакції 5.05.2022

***Вольчин И.А.*[1,2]**, *докт. техн. наук, ORCID: 0000-0002-5388-4984,*
***Ясинецкий А.А.*[1]**, *канд. техн. наук, ORCID: 0000-0001-9591-3651,*
***Пшибыльски В.Я.*[2]**, *ORCID: 0000-0001-6987-5890*
[1] ***Институт теплоэнергетических технологий НАН Украины, Киев***
ул. Андреевская, 19, 04070 Киев, Украина, e-mail: ceti@i.kiev.ua
[2] ***Национальный университет пищевых технологий, Киев***
ул. Владимирская, 68, 01033 Киев, Украина, e-mail: info@nuft.edu.ua

Экологические аспекты роли «зеленого» аммиака в энергетике Украины

При получении аммиака по традиционной технологии Габера-Боша с использованием природного газа или угля выбрасывается большое количество диоксида углерода и расходуется значительное количество электроэнергии, при генерации которой затрачивается много ископаемого топлива и образуется большое количество выбросов загрязняющих веществ и CO_2. Переход на производство «зеленого» аммиака с помощью электроэнергии от возобновляемых источников энергии и АЭС потребует существенного увеличения их мощности. Это позволит не только избежать выбросов CO_2 при производстве NH_3, но и избежать выбросов загрязняющих веществ и парниковых газов на ТЭС за счет замены их мощностей на «зеленые» мощности. Аммиак как топливо имеет экологические преимущества перед традиционными топливами, так как при его сжигании отсутствуют выбросы пыли, диоксида серы, оксида углерода и диоксида углерода. Образуются только оксиды азота, выбросы которых уменьшают при применении технологий селективного восстановления. Перспективно сжигание смесей аммиака и водорода. Совместное сжигание угля и аммиака в существующих котлах позволяет значительно уменьшить выбросы загрязняющих веществ и CO_2. *Библ. 18, рис. 2, табл. 2.*

Ключевые слова: аммиак, энергетика, диоксид углерода, водород, выбросы, загрязняющие вещества.

Volchyn I.A.[1], *Doctor of Technical Sciences, ORCID: 0000-0002-5388-4984,* ***Yasynetskyi A.O.***[1], *Candidate of Technical Sciences, ORCID: 0000-0002-6330-8868,*
Przybylski W.Ja.[2], *ORCID: 0000-0001-6987-5890*
[1] ***Thermal Energy Technology Institute of the NAS of Ukraine, Kyiv***
19, Andriivska Str., 04070 Kyiv, Ukraine, e-mail: ceti@i.kiev.ua
[2] ***National University of Food Technologies, Kyiv***
68, Volodymyrska Str., 01033 Kyiv, Ukraina, e-mail: info@nuft.edu.ua

Environmental Aspects of Green Ammonia Role in Ukrainian Energy Sector

Ammonia production using traditional Gaber-Bosch technology using natural gas or coal emits large amounts of carbon dioxide and consumes a significant amount of electricity, which generates a lot of fossil fuels and generates large amounts of pollutants and CO_2. The transition to the production of "green" ammonia with the help of electricity from renewable energy sources and nuclear power plants will require a significant increase in their capacity. This will not only get rid of CO_2 emissions from NH_3 production, but also get rid of pollutant and greenhouse gas emissions from thermal power plants by replacing their capacity with "green" capacity. Ammonia as a fuel has environmental advantages over traditional fuels, because its combustion does not emit dust, sulfur dioxide, carbon monoxide and carbon dioxide. Only nitrogen oxides are formed, the emissions of which are reduced by the use of selective reduction technologies. Combustion of mixtures of ammonia and hydrogen is promising. Co-combustion of coal and ammonia in existing boilers makes it possible to significantly reduce emissions of pollutants and CO_2. *Bibl. 18, Fig. 2, Tab. 2.*
Keywords: ammonia, energy, carbon dioxide, hydrogen, emissions, pollutants.

References

1. Li J., Lai S., Chen D., Wu R., Kobayashi N., Deng L. and Huang H. (2021). A Review on Combustion Characteristics of Ammonia as a Carbon-Free Fuel. *Front. Energy Res*. 9: 760356. DOI: 10.3389/fenrg.2021.76035.

2. Yapicioglu A., Dincer I. (2019). A review on clean ammonia as a potential fuel for power generators. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 103: 96–108. DOI: 10.1016/j.rser.2018.12.023.

3. Energy Efficiency and Cost Saving Opportunities for Ammonia and Nitrogenous Fertilizer Production. An ENERGY STAR® Guide for Energy & Plant Managers; March 2017. — URL: https://www.energystar.gov/sites/default/files/tools/Fertilizer_guide_170418_508.pdf

4. Yapicioglu A., Dincer I. (2019). A review on clean ammonia as a potential fuel for power generators. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 103: 96–108. DOI: 10.1016/j.rser.2018.12.023.

5. Chernyavskyy M.V., Miroshnychenko Ye.S. (2021). [Changes in the Structure of Electricity Generation in Ukraine and Prospects of Thermal Energy Development]. *Proceeding of XVII International Scientific-Practical Conference "Coal Thermal Energy Industry: The Ways of Rehabilitation and Development".* Kyiv : Thermal Energy Technology Institute. pp. 31–38. DOI: 10.48126/conf2021 (Ukr.)

6. Volchyn I., Dunayevska N., Haponych L., Chernyavskyi M., Topal A., Zasyadko Ya. (2013). [Prospects for the Implementation of Clean Coal Technologies in the Energy Sector of Ukraine]. Kyiv : Gnozis. 308 p. (Ukr.)

7. Soloveichik G. (2019). Electrochemical synthesis of ammonia as a potential alternative to the Haber-Bosch process. *Nature Catalysis*. May 2019. Vol. 2. pp. 377–380. DOI: 10.1038/s41929-019-0280-0.

8. Nayak-Luke R., Banares-Alcantara R., Wilkinson Ia. (2018). 'Green' ammonia: Impact of renewable energy intermittency on plant sizing and levelized cost of ammonia (LCOA). *Ind. Eng. Chem. Res*. 57, 14607–14616. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b02447.

9. Erdemir D., Dincer I. (2020). A perspective on the use of ammonia as a clean fuel: challenges and solutions. *Int. J. Energy. Res*. 2020; 1–8. DOI: 10.1002/er.6232.

10. Valera-Medina A., Xiao H., Owen-Jones M., Da

vid W.I.F., Bowen P.J. (2018). Ammonia for power. *Progress in Energy and Combustion Science*. 69. pp. 63–102. DOI: 10.1016/j.pecs.2018.07.001.

11. Wang Sh., Elbaz A.M., Wang Zh., Roberts W.L. (2021). The effect of oxygen content on the turbulent flame speed of ammonia/oxygen/nitrogen expanding flames under elevated pressures. *Combustion and Flame*, 232, 111521. DOI: 10.1016/j.combustflame.2021.111521.

12. Shrestha K.P., Lhuillier Ch., Barbosa A.A., Brequigny P., Contino F., Mounaпm-Rousselle Ch., Seidel L., Mauss F. (2020). An experimental and modeling study of ammonia with enriched oxygen content and ammonia/hydrogen laminar lame speed at elevated pressure and temperature. *Proceedings of the Combustion Institute*. 38. Iss. 2, 2163-2174. DOI: 10.1016/j.proci.2020.06.197.

13. Zhang F., Chen G., Wu D., Li T., Zhang Zh., Wang N. (2020). Characteristics of Ammonia/Hydrogen Premixed Combustion in a Novel Linear Engine Generator. *Proceedings*, 58, 2; DOI: 10.3390/WEF-06925.

14. Valera-Medina A., Amer-Hatem F., Azad A.K., Dedoussi I.C., de Joannon M., Fernandes R.X., Glarborg P., Hashemi H., He X., Mashruk S., McGowan J., Mounaim-Rouselle C., Ortiz-Prado A., Ortiz-Valera A., Rossetti I., Shu B., Yehia M., Xiao H., and Costa M. (2021). Review on Ammonia as a Potential Fuel: From Synthesis to Economics. *Energy Fuels*, 35, pp. 6964–7029. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c03685.

15. Ito Sh., Uchida M., Suda T., Fujimori T. (2020). Development of Ammonia Gas Turbine Co-Generation Technology. *IHI Engineering Revue*. 53 (1). pp. 1–6.

16. Kobayashi H., Hayakawa A., Kunkuma K.D., Somarathne A., Okafor E.C. (2019). Science and technology of ammonia combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*. 37. pp. 109–133. DOI: 10.1016/j.proci.2018.09.029.

17. Nagatani G., Ishii H., Ito T., Ohno E., Okuma Yo. (2020). Development of Co-Firing Method of Pulverized Coal and Ammonia to Reduce Greenhouse Gas Emissions. *IHI Engineering Review*. 53 (1). pp. 1–10.

18. Lee, H.; Lee, M. (2021). Recent Advances in Ammonia Combustion Technology in Thermal Power Generation System for Carbon Emission Reduction. *Energies*, 14, 5604. DOI: 10.3390/en14185604.

Received April 5, 2022