

# *ЕНЕРГОТЕХНОЛОГІЇ ТА РЕСУРСОЗБЕРЕЖЕННЯ*

*Науково-технічний журнал*

*№ 3, 2025*

Заснований у січні 1960 р. Виходить друком 4 рази на рік (том 84)

---

## **Зміст**

### **Паливо та енергетика**

- 5 **Dudnyk O.M., Ostapchuk M.V., Sokolovska I.S., Zhovtyansky V.A.** Plasma steam-air conversion of solid biomass and the problem of equilibrium assumption in the gasification process
- 26 **Фіалко Н.М., Сігал О.І., Халатов А.А., Падерно Д.Ю. Меранова Н.О., Плашихін С.В., Шеренковський Ю.В.** Розвиток методів та технологій покриття пікових навантажень в енергетиці України
- 39 **Kolienko A.G., Sigal O.I., Gupalo O.V., Akhmednabiev R.M.** Research on the efficiency of hydrogen combustion, alternative and natural non-interchangeable gases
- 51 **Дерій В.О., Нечаєва Т.П., Згуровець О.В.** Дослідження потреб енергосистем у накопичувачах електроенергії при масовому впровадженні електростанцій негарантованої потужності

### **Енергозберігаючі технології**

- 65 **Nikitin Ye.Ye., Dutka O.V.** Transformation of outdated district heating systems
- 80 **Gurbanov G.R., Gasimzade A.V., Abdullayeva Z.A.** Energy savings through the application of efficient compositions in the preparation of heavy oils for transportation
- 92 **Звягінцев В.Л., Козін В.М., Івченко О.В.** Уточнений тепловий баланс відпущеної теплової енергії системи централізованого тепlopостачання

---

---

## Теплофізичні основи енергетичних процесів

- 105** Троценко Л.М., Пруський О.А., Пилипенко Р.А., Васильєв С.Д., Логвиненко Д.М. Експериментальне дослідження теплотехнічних характеристик полум'я при горінні воденьвмісних сумішей
- 119** Басок Б.І., Гончарук С.М., Данішевський А.С., Гоман Є.І. Динаміка теплофізичних характеристик термоізоляційних матеріалів фасадів будівлі

## Переробка сировини та ресурсозбереження

- 129** Ободович О.М., Булій Ю.В., Сидоренко В.В., Степанова О.Є., Цельєв Б.Я. Вплив комплексної гідромеханічної обробки на дисперсність рослинної сировини в технології отримання паливного етанолу

## Очищення та переробка відходів

- 138** Mikulionok I.O. A state of art and prospects of phosphogypsum management
- 170** Крамар В.Г. Дослідження умов виробництва біометану для забезпечення його сталості згідно з директивами ЄС з відновлюваної енергетики

## Нанотехнології для енергетики

- 181** Морару В.Н. Органофільні бентоніти України. 2. Структура та гідрофільно-органогільна природа поверхні

Відповідальний секретар — Ільєнко Борис Кузьмич

Провідний редактор — Светна Олена Миколаївна

Матеріали номера затверджено Вченою радою Інституту газу НАНУ, протокол № 8 від 09.09.2025.

Підписано до друку 11.09.2025. Формат 84 × 108/16. Папір мел. Друк офс. Наклад 130 прим.

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

© Інститут газу НАН України, 2025

# *ENERGY TECHNOLOGIES AND RESOURCE SAVING*

*Scientific-Technical Journal*

*№ 3, 2025*

Founded in January, 1960. Comes out 4 times a year (volume 84)

---

---

## **Contents**

### **Fuel and Energetics**

- 5 **Dudnyk O.M., Ostapchuk M.V., Sokolovska I.S., Zhovtyansky V.A.** Plasma steam-air conversion of solid biomass and the problem of equilibrium assumption in the gasification process
- 26 **Fialko N.M., Sigal O.I., Khalatov A.A., Paderno D.Yu., Meranova N.O., Plashikhin S.V., Sherenkovskiy Ju.V.** Development of methods and technologies for covering peak loads in the energy sector of Ukraine
- 39 **Kolienko A.G., Sigal O.I., Gupalo O.V., Akhmednabiev R.M.** Research on the efficiency of hydrogen combustion, alternative and natural non-interchangeable gases
- 51 **Derii V.O., Nechaieva T.P., Zgurovets O.V.** Studying the needs of power systems in electricity storage in the case of massive implementation of power plants of non-guaranteed capacity

### **Energy saving technologies**

- 65 **Nikitin Ye.Ye., Dutka O.V.** Transformation of outdated district heating systems
- 80 **Gurbanov G.R., Gasimzade A.V., Abdullayeva Z.A.** Energy savings through the application of efficient compositions in the preparation of heavy oils for transportation
- 92 **Zviahintsev V.L., Kozin V.M., Ivchenko O.V.** Updated heat balance of supplied heat energy by the district heating system

---

---

## Thermophysical basics of energy processes

- 105** **Trotsenko L.M., Pruskiy O.A., Pylypenko R.A., Vasiliev S.D., Logvynenko D.M.** Experimental study of the thermotechnical characteristics of flames during the combustion of hydrogen-containing mixtures
- 119** **Basok B.I., Goncharuk S.M., Danishevskiy A.S., Goman Ye.I.** Thermal physical characteristics dynamics in thermal insulation materials of buildings facade

## Raw material processing and resource saving

- 129** **Obodovych O.M., Bulii Yu.V., Sydorenko V.V., Stepanova O.E., Tselen B.Ya.** Influence of complex hydromechanical treatment on the dispersion of plant raw material in the technology of obtaining fuel ethanol

## Waste treatment and recycling

- 138** **Mikulionok I.O.** A state of art and prospects of phosphogypsum management
- 170** **Kramar V.G.** Research of biomethane production conditions to ensure its sustainability in accordance with the EU renewable energy directive

## Nanotechnology for power industry

- 181** **Moraru V.N.** Organophilic bentonites of Ukraine. Part II. Structure and hydrophilic-organophilic nature of the surface

## Паливо та енергетика

UDC 621.352.6:537.52:544.552.1  
DOI: 10.33070/etars.3.2025.01

**Dudnyk O.M.**<sup>1</sup>, *Candidate of Technical Sciences, ORCID: 0000-0002-9832-1536,*  
**Ostapchuk M.V.**<sup>2</sup>, *Candidate of Technical Sciences, ORCID: 0000-0003-2331-5737,*  
**Sokolovska I.S.**<sup>3</sup>, *Candidate of Technical Sciences, ORCID: 0000-0003-1959-9837,*  
**Zhovtyansky V.A.**<sup>2</sup>, *Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor,*  
*Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine,*  
*ORCID: 0000-0002-9532-423X*

<sup>1</sup> **Thermal Energy Technology Institute of National Academy of Sciences of Ukraine**  
19, Andriivska Str., 04070 Kyiv, Ukraine, e-mail: aldudnyk2018@gmail.com

<sup>2</sup> **The Gas Institute of National Academy of Sciences of Ukraine**  
39, Dehtyariivska Str., 03113 Kyiv, Ukraine, e-mail: zhovt@ukr.net

<sup>3</sup> **General Energy Institute of National Academy of Sciences of Ukraine**  
172, Antonovycha Str., 03150 Kyiv, Ukraine, e-mail: is2002@ukr.net

### Plasma steam-air conversion of solid biomass and the problem of equilibrium assumption in the gasification process

**Abstract.** The acceptability of the approximation of the equilibrium state of plasma if it is used in gasification processes is discussed. The development of technologies for converting solid biomass as an available raw material for distributed electricity generation in Ukraine is carried out to obtain both energy and chemical products. The use of biomass gasification technologies and direct conversion of fuel gas energy into electricity in solid oxide fuel cells allows achieving electrical efficiency of power plants of 42 % or more. Plasma torches are used to produce hydrogen-rich gas with low content of high-molecular compounds, as well as to achieve operating gas temperatures before cells mentioned. The conversion of wood coal, wood waste, and walnut shells was studied at the plasma steam-air gasification unit. The use of a steam plasma torch for steam reforming of volatiles in the pyrolysis zone of an air-gas generator leads to the H<sub>2</sub>/CO molar ratio and H<sub>2</sub> yield increase, as well as to the equivalence ratio and N<sub>2</sub> concentration decrease in all cases of the selected biomass types. It was found that the yield of pure hydrogen could be increased by adding water shift reactors and membrane hydrogen

separation to the existing plant. The production of pure  $H_2$  is  $0.6 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , the cold gas efficiency of  $H_2$  production is 47.7 %, and the electricity consumption is  $27.75 \text{ kWh/kg}$  of  $H_2$ . Due to plasma steam-air gasification of solid biomass and CO conversion, the electricity consumption for  $H_2$  production will be 50.8 % less than the electricity consumption for water electrolysis. It is shown that compared to the latter case, the cost of  $H_2$  production by converting solid biomass, taking into account the costs of electricity, biomass, and water in Ukraine, is 39–44 % lower than the cost of hydrogen obtained by water electrolysis. *Bibl. 52, Fig. 1, Tab. 9.*

**Keywords:** hydrogen production, waste, wood, walnut shell, wood coal, plasma technologies, equilibrium state assumption.

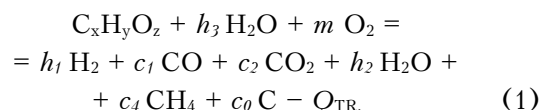
## Introduction

The purpose of this paper is to analyze the state and development of modern technologies for gasification of organic raw materials using plasma technologies in Ukraine. It is based on a brief selective review of developments by foreign authors and experimental studies of gasification processes. Back in the first half of the last century, during World War II, such technologies were actively used, for example, for the production of gas fuels directly on board the so-called gas generator vehicles. Their biggest drawback was the problem of significant soot and tar formation, which significantly reduced their operation cycle [1]. Hydrogen production in the low-temperature processes characteristic of them had only a secondary importance. These technologies lost their role in the second half of the last century due to the advent of the era of cheap natural gas and oil resources. Modern technologies set exactly the opposite tasks. An important factor for their achievement can be additional injection of steam plasma into the reactor. This causes the rise of temperature in the reactor, that is a determining factor to increase the hydrogen concentration during gasification of hydrocarbon-containing raw materials as well as the role of tar and soot formation becomes insignificant. In addition, from the point of the chemistry of the process gasification view, additional hydrogen is introduced into reactor with steam.

### 1. The problem of equilibrium state assumption in the gasification processes using plasma technologies

The role of plasma processes in these technologies has been studied by us for a long time, starting with the works [2, 3]. The initial understanding of such processes was based on a symbiosis of assumptions of two equilibrium processes: (1) the actual

gasification of hydrocarbon feedstock at a given temperature in the reactor, to which (2) plasma was introduced also in equilibrium to a given temperature in the reactor. Thus, the process of plasma-steam gasification on the example of hydrocarbon-containing raw materials can be described by a thermochemical equation in a fairly general form [1, 3–6]:



where

$$Q_{TR} = Q_R + Q_{PL} \quad (2)$$

– total thermal energy released as a result of both chemical reactions  $Q_R$  and due to the plasma jet  $Q_{PL}$  in such a way that the reaction mixture reaches the required temperature  $T_R$  of the gasification products;  $h_3$  and  $m$  – the amount of water and oxygen per 1 kmol of waste;  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_4$ ,  $h_1$ , and  $h_2$  – coefficients for the corresponding reaction products.

The energy component in the presented form (2) allows us to highlight the role of plasma as an additional energy source of value  $Q_{PL}$  determined by the energy input into the plasma jet. It is the introduction of this energy that allows achieving the optimal temperature level  $T_R$  of the gasification process, if it cannot be realized at the expense of  $Q_R$ . This approach allows us to significantly simplify the assessment of the role of plasma in specific processes related to the gasification of any raw material. Indeed, in this case there is no need to determine the contribution to the enthalpy of its individual components and radiation, which is a rather complex problem for plasma. However, this is the main reason for the discrepancies. After all, the plasma is considered as some kind of ephemeral

substance at the temperature of the gasification process, which is usually  $T_p = T_R \sim 1100\text{--}1500\text{ }^\circ\text{C}$  in the case of using plasma technologies. However, none of the plasma-forming components presented in equation (1) will exist in the plasma state at such temperatures. If the plasma is formed by particles with ionization energy  $E_i$ , then the characteristic temperature  $T_{PL}^*$ , at which the maximum degree of ionization of these particles is achieved, consist of

$$T_{PL}^* \sim 0.1 E_i. \quad (3)$$

At least, noticeable ionization of the gas appears at temperatures half as low:

$$T_{PL}^{min} \sim 0.05 E_i. \quad (4)$$

For relatively easily ionized gases, represented in formula (1), the ionization energies are  $E_i = 12.2\text{--}14\text{ eV}$ . Even if we take into account that in the presence of  $N_2$  the ionization process of the mixture proceeds through the formation of intermediate compounds NO, for which  $E_i = 9.3\text{ eV}$ , the plasma temperatures for these cases are still  $T_{PL}^* \sim (1.07\text{--}1.6) \cdot 10^4\text{ K}$  (1 eV corresponds to  $T = 1.16 \cdot 10^4\text{ K}$ ). One way or another, plasma processes in these cases correspond to temperatures above 5,000 K.

If we draw a formal analogy with classical thermal power engineering, the situation looks as if we first obtain a high-potential energy carrier — superheated steam in a supercritical mode, but use it at a temperature of  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , which is complete thermophysical nonsense. This inappropriateness is reinforced by the fact that in the case of plasma, the special chemistry of gasification processes should be taken into account, since the rates of many chemical reactions depend exponentially on the temperature. Namely, the nonlinearity of processes underlies synergistic effects.

Despite the fact that the kinetics of biomass gasification kinetics processes have been studied in quite detail, starting at least with quite old works [7–8], and in general their detailed analysis and list are given in a very recent publication [9], among them there are practically no publications on plasma gasification technologies.

In one of the few works that deals with the temperature range close to plasma [10], the chemical kinetics of coal thermal transformation processes under conditions of vapor-plasma flow temperature  $2000\text{ K} \leq T \leq 5000\text{ K}$  was studied. It is noted that the reaction rate increases very strongly

with temperature, despite the fact that the role of plasma effects themselves is not analyzed. According to the conclusions of the authors of this publication, when the temperature of the medium changes from 3000 K to 5000 K, the rate constant of the basic reaction  $C + H_2O = CO + H_2$  increases by 35 times.

Strictly based on kinetic approaches, we investigated the effect of non-equilibrium growth of  $NO_x$  concentration in gasification products of carbonaceous raw materials in technological processes using air plasma torch [11] and showed that in addition to environmental problems, this causes additional energy consumption in the system by almost 5 %. In general, retrospectively assessing the last decades of our research, it should be recognized that the results of studies of kinetic processes in a clearly non-equilibrium plasma of glow discharges turned out to be deeper [11–13]. Even in conditions of such complex effects as radiation transfer, understanding of the features of plasma deviation from the equilibrium state has found a more concrete representation than in gasification processes [14–16].

## 2. Studies of solid biomass conversion in decentralized energetic systems

The number of power plants designed to implement the principle of Waste-to-Energy (WtE) — the use of waste to produce heat, electricity and other products — has increased worldwide [17]. The use of solid biomass and plastic waste conversion processes (carbonization, pyrolysis, gasification, partial oxidation, and combustion) plays a significant role, especially in the decentralized conversion of waste energy into value-added products [18].

Among non-fossil fuels, biomass is a renewable energy source available in many forms such as agricultural, forestry, algae, wood product manufacturing waste, food production waste, etc. Biomass has been used in many ways to produce energy for centuries and it still accounts for about 10–14 % of the world's total energy supply, while for developed countries this share is significantly higher, i.e. 40–45 % [19, 20]. A review of biomass processing and conversion technologies for hydrogen production and its separation using membranes is given in [21]. Biomass can be processed in many ways depending on the end use and the required products obtained using chemical, thermal, thermochemical, and biochemical technologies [21].

The works [22] and [23] consider the design features of the experimental plant and numerical studies of the two-stage process of thermo-chemical processing of biomass (bagasse and birch) in a moving bed with the production of gas with heating value of  $19.2 \text{ MJ/nm}^3$  during the pyrolysis. The effect of recirculation of high-temperature pyrolysis gases on the gasification process of solid biomass is determined.

The work [24] presents a method for two-stage thermal processing of solid fuel (pyrolysis-combustion and pyrolysis-gasification) in pressurized circulating fluidized bed for combined-cycle power plants. The developed demonstration plant (PCFB-1.0) for this process with thermal power of 10 MW and a laboratory plant (RSK-2-D) for studying the features of solid fuel conversion in pressurized fluidized bed (PFB) are described. The results of burnout time of solid fuels and their cokes in PFB are presented.

Recently, there has been a significant increase in attention to the processes of water and organic waste conversion with the additional use of electrical energy to produce fuel and other value-added products. Electrical energy is produced using renewable energy sources to produce hydrogen. The produced hydrogen and carbon dioxide obtained from the combustion of organic fuels or fermentation processes are used to produce fuels and other products. A new term has appeared – e-products (e-methane, e-methanol, e-diesel fuel, e-ammonia). Thus, e-products are obtained through the use of renewable electrical energy, water, and carbon dioxide. The basic principles for creating new circular economy with natural circulation of water (which is obtained from combustion or fermentation products and then used to produce hydrogen) and carbon dioxide (obtained from combustion or fermentation products and used to produce e-products) are provided. Renewable power-to-fuel (PtF) is a key technology for the transition towards fossil-free energy systems. As a consequence, it helps to potentially decarbonize the energy sector by reducing the carbon footprint and GHG emissions. In addition, the PtF concept is an energy transformation that is capable of providing services for the balancing of the electricity grid thanks to its adaptable operation and long-term storage capacities for renewable energy surplus [25, 26].

Research and implementation of combined processes for the highly efficient use of hydrogen and organic fuel using fuel cell electrochemical gene-

rators are ongoing worldwide [27]. The electrical efficiency of combined power plants using electrochemical generators on solid oxide fuel cells and natural gas is 60 % for the electric capacity of power plants of 1 kW to 2000 kW. The type of selected fuel significantly affects the electrical efficiency of these plants.

The work [28] shows the results of combining a solid biomass steam gasifier with an electrochemical generator on solid oxide fuel cells (SOFC). Four experiments were carried out with industrially suitable cell designs, which demonstrated stable operation for 30 hours without structural degradation of the fuel cell anodes based on nickel/cerium and nickel/zirconium at  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  if heavy tars were partially removed.

The work [29] shows the results of continuous and dynamic operation of the SOFC system using gas after gasification of biomass pellets for more than 200 hours. The SOFC system was operated under different load conditions, 50 % and 100 % load, and achieved an overall electrical efficiency of 42 %.

Multi-generation configuration of the biomass-based system for the production of electricity, heating, hydrogen, and fresh water was proposed in work [30]. The configuration of the SOFC system using gas after gasification was evaluated from the thermodynamic and economic points of view using an artificial neural network to predict the key results.

For the efficient operation of SOFC solid biomass power plants, it is necessary not only to obtain hydrogen-rich gas, but also to obtain high temperature of this gas (above  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ). This can be achieved by using plasma torches in the process of solid biomass gasification or steam reforming of the produced gas.

The authors of article [31] analyzed the use of plasma technology for processing biomass in the form of dried mixed animal manure (manure containing 30 % moisture). Irrational use of manure, as well as its huge amount, can negatively affect the environment. Compared with biomass fermentation, plasma treatment of manure can significantly increase the production of fuel gas, primarily synthesis gas ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ). 70 kW DC plasma torch and a plasma reactor with a manure processing capacity of 50 kg/h were used for the experiments. During pyrolysis and gasification of manure, the plasma reactor consumed electrical energy of 1.5 and 1.4 kWh per kg of manure, respectively.

The article [32] shows the circuit of the pilot plant for plasma steam-air downdraft gasification of solid biomass with thermal capacity of 500 kW (the thermal capacity of the plant in relation to the wet biomass consumption is 450 kW and the plasma torch capacity is 50 kW). The plant uses an air plasma torch Gas Plasma Arc Torch AK-1-50 DC of the Canadian corporation High Temperature Technologies Corp., Chateauguay, QC, Canada [33]. This corporation manufactures plasma torches that operate up to 300 hours before changing electrodes with an electrical efficiency of 90 %. The gasifier is based on a fixed bed downdraft gasifier which was collaboratively designed and developed by the Suranaree University of Technology, Thailand, and Satake Corporation Co., Ltd., Japan. The source for obtaining steam and hydrogen is the increased moisture content in solid biomass. The temperature in the partial oxidation zone of the gasifier did not exceed 900 °C. In the pyrolysis zone, the temperature was 200 °C to 700 °C. There were no high temperatures in the gasifier. Nitrogen oxides were also not detected at the outlet of the gasifier. The hydrogen content in the dry produced fuel gas was 20.3–23.8 vol. %, nitrogen content was 43.4–44.8 vol. %. The H<sub>2</sub>/CO ratio in the produced fuel gas was 1.1–1.7 mol/mol. The lower heating value of the produced fuel gas was 5.05–5.80 MJ/Nm<sup>3</sup>. The plasma steam-air plant can operate in stationary mode for up to 200 hours (8.3 days), and then the electrodes in the plasma torch need to be changed. During this time, 26 tons of biomass can be processed and 43 thousand Nm<sup>3</sup>

of fuel gas can be produced with cold gas efficiency of more than 60 %, taking into account the electric capacity of the plasma torch. The advantage of this technology is a very low tar content in the gas after cooling at the level of 3 mg/Nm<sup>3</sup> and an increased hydrogen yield. The yield of hydrogen with the produced fuel gas in recalculation on dry ash-free biomass consumption was 0.5–0.6 Nm<sup>3</sup>/kg.

A review of the current technologies of renewable hydrogen production from biomass [34] was done in frame of the European Union's Horizon 2020 Research and Innovation Programme. This work presents a literature review of technologies for hydrogen production from sustainably harvested forest biomass. An overview of available technologies is included, but thermochemical production methods are emphasized. Results show that biomass gasification coupled with steam methane reforming and water gas shift reactors reaches the highest biomass to hydrogen conversion yields.

The Table 1 shows results of conceptual and techno-economic studies on biomass gasification-based hydrogen production in cases of the use of following technologies: electrolysis of water; dual fluidized bed (DFB – steam gasification of biomass in a first bubbling fluidized bed using heat of circulating solid material and combustion of obtained char in the second circulating fluidized bed for heating circulating solid material), water gas shift catalytic conversion (WGS) and pressure swing adsorption (PSA); torrefaction, DFB, steam methane reforming (SMR) and WGS; anaerobic digestion and SMR; DFB, WGS, and PSA;

**Table 1. Results of conceptual and techno-economic studies on biomass gasification-based hydrogen production**

Reference	Technology	Feed stock	Feed stoke-to-H <sub>2</sub> efficiency, %	Yield of hydrogen		Cost of hydrogen	
				kg/kg of dry biomass	Nm <sup>3</sup> /kg of dry biomass	EUR/kWh	EUR/kg
[35]	Electrolysis	Water	66.4	–	–	0.19	7.52
[36]	DFB + WGS (3-step) + PSA (tar removed)	Pine	19.0	0.03	0.336	0.20	6.67
[37]	Torrefaction + DFB + SMR + WGS (2-step)	Pine	69.6	0.107	1.198	0.05–0.176	1.67–5.87
[35]	Anaerobic digestion + Steam reforming	Maize silage	47.0	–	–	0.152	5.07
[35]	DFB + WGS + PSA (tar removed)	Wood chips	40.0	0.058	0.650	0.148	4.93
[38]	EF + WGS	Pine wood	50.0	0.078	0.874	0.086	2.87
[38]	DFB	Pine wood	38.0	0.061	0.683	0.078	2.60

entrained flow gasification (EF) of the dust pine wood; DFB. Clean hydrogen was obtained in cases of electrolysis of water and conversion of solid biomass using WGS and PSA processes. Enriched by hydrogen synthesis gas is the result of wood conversion without the use of PSA process.

The cost of clean hydrogen obtained by solid biomass conversion (1.67–6.67 EUR/kg) was in all cases less than the cost of hydrogen obtained by water electrolysis (7.52 EUR/kg). Further reduction in the cost of hydrogen in case of solid biomass use can be achieved using new membrane technologies for hydrogen separation instead of traditional PSA technology.

A review of the current membrane technologies for hydrogen production was presented in [39]. Membrane-based gas separation technologies have been proven to be more efficient than conventional technologies. This review explores the transition from conventional separation methods such as pressure swing adsorption (PSA) and cryogenic distillation (CD) to advanced membrane technologies with high selectivity and efficiency of hydrogen purification. The focus is on a variety of membrane materials and their respective membrane characteristics: various metallic membranes including dense, doped, and amorphous metal membranes; various inorganic membranes such as zeolites, silica, and CMSM; and polymeric membranes for the selective separation of hydrogen from CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>. Mixed matrix membranes are also outlined, involving the incorporation of inorganic fillers to improve the performance. By analyzing various conventional and advanced technologies, authors of this review provides a comprehensive material perspective of membranes for hydrogen separation, thereby endorsing the development of hydrogen energy for a sustainable future.

The work [40] provides information on the Air Liquide Corporation's hydrogen separation plant using modules with the ALaS H<sub>2</sub> polymer membrane. The ALaS membrane can process raw gas flows with a hydrogen content of up to 20 vol. % to produce hydrogen with a purity of 99.0 %. More than 175 Air Liquide Corporation's hydrogen separation plants using the ALaS polymer membrane have been installed worldwide, and 2900 modules with this membrane are in operation.

We have previously created experimental plants for studying the processes of plasma steam gasification of steam coal and solid organic waste and steam-air plasma gasification of solid organic

waste. These processes have been studied using various types of these organic raw materials.

The work [41] presents a description of an experimental plasma steam plant for producing gas with a high hydrogen content using solid fuel and the results of the research of plasma steam gasification of Ukrainian power coal. High-ash anthracite of Donetsk coal basin and brown coals of the Kirovograd region were used for the studies. In the study of plasma steam gasification of anthracite, the dry gas composition was, vol. %: H<sub>2</sub> – 61.6–62.3; CO – 11.53–13.5; CO<sub>2</sub> – 24.5–24.8; CH<sub>4</sub> – 0.3–0.4. In the study of plasma steam gasification of brown coals, the dry gas composition was, vol. %: H<sub>2</sub> – 61.4–66.1; CO – 1.8–10.6; CO<sub>2</sub> – 26.7–32.11; CH<sub>4</sub> – 0.01–1.33.

The work [18] presents a description of experimental plasma steam-air plant for producing hydrogen-rich fuel gas using solid organic waste (pellets from sewage sludge of an aeration station, rubber crumb of worn automobile tires and mixture of these wastes) and the research results. During the research of sewage sludge conversion, the dry fuel gas composition was, vol. %: H<sub>2</sub> – 14.0–17.4; CO – 8.3–12.2; CO<sub>2</sub> – 15.5–20.0; CH<sub>4</sub> – 0.3–1.0; N<sub>2</sub> – 2.2–60.3. The cold gas efficiency of gasification was 27.7–39.1 %. During the research of rubber crumb conversion, the dry fuel gas composition was, vol. %: H<sub>2</sub> – 16.3–20.5; CO – 12.9–19.0; CO<sub>2</sub> – 8.0–11.4; CH<sub>4</sub> – 2.1–3.5; N<sub>2</sub> – 51.1–56.5. The cold gas efficiency of gasification was 44.1–55.4 %. During the research of the conversion of the mixture of these wastes, the dry fuel gas composition was, vol. %: H<sub>2</sub> – 12.2–14.1; CO – 8.9–9.7; CO<sub>2</sub> – 13.3–13.6; CH<sub>4</sub> – 0.6–0.8; N<sub>2</sub> – 62.3–64.5. The cold gas efficiency of gasification was 29.6–31.5 %.

The work [42] shows the results of the research of plasma steam catalytic reforming of gas obtained after air gasifier. Pine and oak were used for air gasifier operation. The research was conducted to reduce the tar in the produced fuel gas. The composition of the produced fuel gas was affected by the electric capacity of the steam plasma torch at the same thermal capacity of the gasifier. With an increase in the electric capacity of the steam plasma torch from 0.95 to 1.45 kW, the hydrogen content in the produced dry fuel gas increased from 21.4 to 30.3 vol. %. During the research of plasma steam catalytic reforming of the gas obtained after an air gasifier, the composition of the dry fuel gas was vol. %: H<sub>2</sub> – 21.4–30.3; CO – 12.2–16.2;

$\text{CO}_2$  – 12.5–13.2;  $\text{CH}_4$  – 0.8–1.5;  $\text{N}_2$  – 39.8–48.3.

In the work shown below, solid biofuels were used for plasma steam-air gasification research: wood coal, wood waste, and walnut shells. Two additional parameters were used to analyze the results: the equivalence ratio (ER) and the electricity consumption per 1 kg of produced hydrogen (kWh/kg).

It was made a comparison of the circuits in cases of steam plasma use in the pyrolysis zone of the air gasifier and in the steam catalytic reforming reactor after the air gasifier at the same electric capacity of the steam plasma torch.

The circuit for producing pure hydrogen with the addition of water-shift reactors and membrane separation of hydrogen to a plasma steam-air gasification plant is proposed. The circuit was developed taking into account the existing experience in producing hydrogen through steam gasification of coal and biomass, catalytic conversion of CO and linkage of  $\text{CO}_2$  in a gasifier by lime or calcined dolomite and an aqueous solution of monoethanolamine after water-shift reactor, as well as in producing hydrogen in the processes of catalytic steam conversion of volatile matter of coal and solid organic waste [43, 44]. The consumptions of electric energy per kg of produced hydrogen and per kg of “green” hydrogen after the electrolyzer are determined. These electric energy consumptions for producing hydrogen are compared. The costs of the produced hydrogen and “green” hydrogen are determined taking into account the cost of electricity, water, and wood waste in Ukraine for household consumers and enterprises. The costs of hydrogen (after installing a plasma steam-air gasification unit and water-shift reactors and membrane separation of hydrogen) and “green” hydrogen after electrolysis are compared.

### 3. Methods and feedstocks

The experimental plant for plasma steam-air gasification of solid organic waste with downdraft plasma steam-air gasifier was created to increase the productivity of the plasma-steam equipment using atmospheric oxygen (Fig. 1). This plant was used for research of gasification of wood coal, wood waste, and walnut shell.

The following equipment was used for the research: steam plasma torch Multiplaz 3500 [45] for obtaining steam plasma flow I, air compressor VK-50 for obtaining air flow II, gasifier, hot cyclone 6,

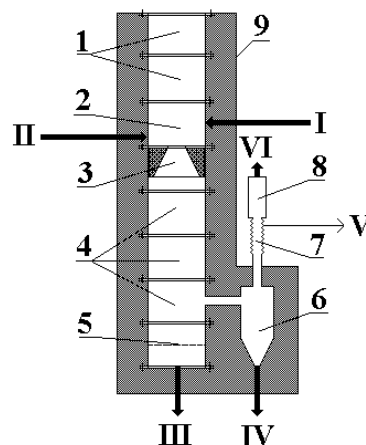


Figure 1. The experimental plant for plasma steam-air gasification of solid organic waste: 1 – fuel sections; 2 – pyrolysis and steam reforming of volatile matter section; 3 – portion oxidizing section; 4 – gasification sections; 5 – bottom ash section; 6 – cyclone; 7 – cooler; 8 – burner; 9 – thermal insulation; I – steam plasma flow; II – air; III – bottom ash; IV – fly ash; V – gas for analysis; VI – flue gas.

cooler 7 and ejection burner 8. The gasifier consists on sections of fuel 1, pyrolysis and steam reforming of volatile matter 2, portion oxidizing (with nozzle) 3, gasification 4, and collection of bottom ash 5. Thermal insulation 9 of gasifier and hot cyclone was used for a decrease in heat losses and improve in efficiency of waste conversion. The gasifier consists of seven steel sections with a height of 130 mm, an internal diameter of 79 mm, and a thickness of 5 mm each. The thickness of the thermal insulation of the sections is 80 mm. The thermal insulation is made of densely packed kaolin wool.

The test procedures are as follows. The gasifier was started using a plasma torch and wood coal. Wood coal with a particle size of 10–20 mm was loaded into the gasifier. The top part of gasifier was closed. The plasma torch turned on. After 1 min, the plasma torch was turned off, and air was supplied to the gasifier by the compressor. After warming up the gasifier for 100 min, the air supply was stopped; the top part of gasifier was opened and loaded with solid waste. The particle size of wood waste was up to 10 mm and walnut shell up to 20 mm. The top part of gasifier was closing; plasma torch and compressor were turned on.

Gas sampling was carried after the cooler (V). The composition of the produced dry fuel gas was determined using the chromatograph. Air flow rate is determined using the flow meter. The water con-

sumption in the plasma torch was determined depending on the electric capacity of the plasma torch [46]. As a result of the calculation of the mass and heat balance of the experimental plant, the solid waste consumption, efficiency, and yield of hydrogen were determined.

The results of proximate and ultimate analysis of bio-fuels are presented in Table 2 and Table 3.

The following relationships and parameters were used for estimation of plasma steam-air gasification of solid bio-fuel.

The equation of interaction of dry ash free (DAF) bio-fuel with oxygen of the air and steam is following:

$$\begin{aligned} C_x H_y O_z N_f + h_3 H_2O + (21/79) \cdot a O_2 + a N_2 = \\ = c_1 CO + c_2 CO_2 + c_3 CH_4 + \\ + h_1 H_2 + h_2 H_2O + n_1 N_2, \end{aligned} \quad (5)$$

where  $c_1, c_2, c_3, h_1, h_2, n_1$  are contents of CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, and N<sub>2</sub> in produced fuel gas respectively, mol.;  $f$  is relative nitrogen content in DAF bio-fuel;  $h_3$  is steam content in the blast, mol.;  $a$  is nitrogen content in the blast, mol.

Following coefficients on the base material balance are:

$$\begin{aligned} x &= c_1 + c_2 + c_3; \\ y &= 2h_1 + 4c_3 + 2h_2 - 2h_3; \\ z &= c_1 + 2c_2 + h_2 - 2(21/79) \cdot a; \\ a &= n_1 - (f/2). \end{aligned}$$

**Table 2. The results of proximate analysis of bio-fuels**

Bio-fuel	Moisture, wt. %	Ash, wt. %	Volatile matter, wt. %	Fixed carbon, wt. %
Wood coal	8.2	1.1	16.0	74.7
Wood waste	9.8	0.7	73.2	16.3
Walnut shell	9.4	0.3	70.1	20.2

**Table 3. The results of ultimate analysis of bio-fuels**

Bio-fuel	C, wt. %	H, wt. %	O, wt. %	N, wt. %	Ash, wt. %	Moisture, wt. %	Lower heating value, MJ/kg
Wood coal	81.1	1.2	8.3	0.2	1.1	8.2	27.84
Wood waste	44.8	5.4	38.4	0.9	0.7	9.8	16.32
Walnut shell	45.1	5.3	38.8	1.1	0.3	9.4	16.28

The steam use degree is, %:

$$X_{H_2O} = [(h_3 - h_2)/h_3] \cdot 100, \quad (6)$$

The equivalence ratio (ER):

$$ER = R_{air}^{gas} / R_{air}^{comb}, \quad (7)$$

where  $R_{air}^{gas}, R_{air}^{comb}$  are air/fuel ratio for gasification and stoichiometric air/fuel ratio for combustion of selected solid organic fuel.

Lower heating value of the produced dry fuel gas is, MJ/Nm<sup>3</sup>:

$$\begin{aligned} Q_{id} = \{ [CO] \cdot Q_{CO}^d + [H_2] \cdot Q_{H_2}^d + \\ + [CH_4] \cdot Q_{CH_4}^d \} / 100, \end{aligned} \quad (8)$$

where [CO], [H<sub>2</sub>], [CH<sub>4</sub>] are concentrations of CO, H<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub> in the dry fuel gas, respectively, vol. %;  $Q_{CO}^d, Q_{H_2}^d, Q_{CH_4}^d$  are lower heating values of CO, H<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub>, respectively, MJ/Nm<sup>3</sup>.

Thermal capacity of the gasifier on the base of consumption of solid bio-fuel is, kW:

$$W_{th}^s = G_s (Q_l^s / 3.6), \quad (9)$$

where  $G_s$  is consumption of solid bio-fuel, kg/h;  $Q_l^s$  is lower heating value of solid bio-fuel, MJ/kg.

Thermal capacity of gasifier on the base of yield of the produced dry fuel gas is, kW:

$$W_{th}^{gas} = V_s (Q_l^d / 3.6), \quad (10)$$

where  $V_g$  is yield of the produced dry fuel gas, Nm<sup>3</sup>/h.

Cold gas efficiency is, %:

$$\eta_{cg} = [W_{th}^{gas} / (W_{th}^s + W_{pt})] \cdot 100, \quad (11)$$

where  $W_{pt}$  is electric capacity of plasma torch, kW. Hydrogen yield in recalculation on consumption

of dry ash free solid bio-fuel is,  $\text{Nm}^3/\text{kg}$ :

$$Y_{\text{H}_2} = V_{\text{H}_2}/G_{\text{s}}^{\text{daf}}, \quad (12)$$

where  $V_{\text{H}_2}$  is hydrogen yield in content of the produced fuel gas,  $\text{Nm}^3/\text{h}$ ;  $G_{\text{s}}^{\text{daf}}$  is consumption of dry ash free solid bio-fuel,  $\text{kg}/\text{h}$ .

Electricity consumption in recalculation on 1 kg of the produced hydrogen is,  $\text{kWh}/\text{kg}$ :

$$\text{EC} = W_{\text{pt}}/(V_{\text{H}_2} \cdot \rho_{\text{H}_2}), \quad (13)$$

where  $\rho_{\text{H}_2}$  is density of hydrogen,  $\text{kg}/\text{Nm}^3$ .

## 4. Results and discussion

### 4.1. Wood coal conversion

Table 4 shows the results of research of wood coal air gasification without the use of a steam plasma torch.

During wood coal air gasification at wood coal consumption of 0.35–0.38  $\text{kg}/\text{h}$ , the hydrogen content was 1.5–2.0 vol. % in the produced dry fuel gas, vol. %:  $\text{CO}$  – 15.8–17.3,  $\text{CO}_2$  – 10.9–11.8,  $\text{CH}_4$  – 0.2–0.5, and  $\text{N}_2$  – 69.6–70.3. The ratio  $\text{H}_2/\text{CO}$  in the produced fuel gas was 0.09–0.12 mol/mol. Cold gas efficiency was 44.5–47.2 %.

The hydrogen yield was 0.11–0.12  $\text{Nm}^3/\text{kg}$  of dry ash-free wood coal.

Table 5 shows the results of research of wood coal air gasification using a steam plasma torch. Molar ratio of steam/oxygen in the blast was 0.87–0.94 mol/mol. Electric capacity of the steam plasma torch was 0.73–0.75  $\text{kW}$ .

During plasma steam-air gasification of wood coal at the steam/oxygen ratio in the blast of 0.87–0.94 mol/mol and wood coal consumption of 0.16–0.17  $\text{kg}/\text{h}$ , the composition of the produced dry fuel gas was, vol. %:  $\text{H}_2$  – 7.8–9.1,  $\text{CO}$  – 11.6–15.0,  $\text{CO}_2$  – 13.6–15.5,  $\text{CH}_4$  – 0.3, and  $\text{N}_2$  – 62.0–64.8. The degree of steam use was 39.5–43.5 %.

Due to the use of a steam plasma torch, at the steam/oxygen molar ratio of 0.87–0.94 mol/mol in the initial blast, the hydrogen yield was increased from 0.11–0.12 to 0.47–0.53  $\text{Nm}^3/\text{kg}$  of dry ash-free wood coal with an increase in the  $\text{H}_2/\text{CO}$  molar ratio from 0.2–0.3 to 0.6–0.7.

### 4.2. Wood waste conversion

The research of wood waste plasma steam-air gasification was carried out in three ranges of the ratio of steam/oxygen in the blast, mol/mol: 0.79, 1.21–1.22, and 1.53 (Table 6). Electric capa-

**Table 4. The results of experimental research of wood coal air gasification**

Wood coal consumption, $\text{kg}/\text{h}$	Thermal capacity of the plant in relation to wood coal consumption, $\text{kW}$	Air consumption, $\text{Nm}^3/\text{h}$	ER	Yield of dry fuel gas, $\text{Nm}^3/\text{h}$	Composition of the produced dry fuel gas, vol. %				
					$\text{H}_2$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{N}_2$
0.348	2.69	1.63	0.65	1.85	2.0	17.3	10.9	0.2	69.6
0.375	2.90	1.81	0.66	2.04	1.5	16.2	11.7	0.5	70.1
0.383	2.96	1.85	0.67	2.08	1.9	15.8	11.8	0.2	70.3

**Continuation of Table 4**

The ratio of $\text{H}_2/\text{CO}$ in the produced fuel gas, mol/mol	Lower heating value of the produced dry fuel gas, $\text{MJ}/\text{Nm}^3$	Thermal capacity of the plant in relation to the yield of the produced fuel gas, $\text{kW}$	Cold gas efficiency, %	Hydrogen yield in recalculation on dry ash-free wood coal consumption, $\text{Nm}^3/\text{kg}$
0.12	2.48	1.27	47.2	0.120
0.09	2.28	1.29	44.5	0.115
0.12	2.28	1.32	44.6	0.115

**Table 5. The results of research of wood coal plasma steam-air gasification of wood coal**

Wood coal consumption, kg/h	Thermal capacity of the plant in relation to wood coal consumption, kW	Electric capacity of the steam plasma torch, kW	Water consumption in the plasma torch, g/min	Air consumption, Nm <sup>3</sup> /h	ER	Molar ratio of steam/oxygen in the blast, mol/mol	Yield of dry fuel gas, Nm <sup>3</sup> /h
0.161	1.24	0.75	1.83	0.73	0.63	0.89	0.890
0.166	1.29	0.73	1.80	0.73	0.61	0.87	0.910
0.169	1.30	0.74	1.82	0.69	0.57	0.94	0.885

**Continuation of Table 5**

Composition of the produced dry fuel gas, vol. %					H <sub>2</sub> /CO in the produced fuel gas, mol/mol	Lower heating value of the produced dry fuel gas, MJ/Nm <sup>3</sup>	Thermal capacity of the plant in relation to the yield of the produced fuel gas, kW	Cold gas efficiency, %	Steam use degree, %	Hydrogen yield in recalculation on dry ash-free wood coal consumption, Nm <sup>3</sup> /kg
H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>						
7.8	11.6	15.5	0.3	64.8	0.67	2.42	0.60	30.1	39.5	0.474
8.7	11.9	15.5	0.3	63.6	0.73	2.55	0.64	31.7	43.5	0.525
9.1	15.0	13.6	0.3	62.0	0.61	2.98	0.73	35.8	46.4	0.527

**Table 6. The results of research of wood waste plasma steam-air gasification**

Wood waste consumption, kg/h	Thermal capacity of the plant in relation to wood waste consumption, kW	Electric capacity of the steam plasma torch, kW	Water consumption in the plasma torch, g/min	Air consumption, Nm <sup>3</sup> /h	ER	Molar ratio of steam/oxygen in the blast, mol/mol	Yield of dry fuel gas, Nm <sup>3</sup> /h
0.35	1.58	0.57	1.54	0.70	0.47	0.78	0.97
0.42	1.89	0.57	1.54	0.70	0.44	0.78	1.08
0.35	1.58	0.92	2.11	0.66	0.45	1.14	0.95
0.40	1.82	0.94	2.13	0.62	0.34	1.22	1.09
0.52	2.33	1.46	2.99	0.70	0.29	1.52	1.35
0.51	2.29	1.46	2.99	0.70	0.30	1.52	1.34

**Continuation of Table 6**

Composition of the produced dry fuel gas, vol. %					H <sub>2</sub> /CO in the produced fuel gas, mol/mol	Lower heating value of the produced dry fuel gas, MJ/Nm <sup>3</sup>	Thermal capacity of the plant in relation to the yield of the produced fuel gas, kW	Cold gas efficiency, %	Hydrogen yield in recalculation on dry ash-free wood waste consumption, Nm <sup>3</sup> /kg	Electricity consumption in recalculation on 1 kg of hydrogen in produced fuel gas, kWh/kg
H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>						
12.3	20.1	10.4	0.4	56.8	0.61	4.01	1.08	50.2	0.38	53.5
16.1	23.4	9.2	0.4	50.9	0.69	4.84	1.46	59.4	0.46	36.7
14.3	19.6	11.2	0.4	54.6	0.73	4.17	1.10	44.0	0.44	75.8
21.7	21.6	11.5	0.9	44.3	1.00	5.40	1.65	56.3	0.61	44.9
24.5	20.1	13.3	1.9	40.2	1.22	5.87	2.23	55.8	0.67	50.5
24.2	16.8	15.9	2.9	40.2	1.44	5.78	2.33	56.0	0.65	50.4

city of the steam plasma torch was, kW: 0.57, 0.92–0.94, and 1.46.

The hydrogen content in the produced dry fuel gas was, respectively, vol. %: 12.3–16.1, 14.3–21.7, and 24.2–24.5. In the first range of studies, the molar ratio of  $H_2/CO$  was 0.61–0.69, in the second – 0.73–1.00, in the third – 1.22–1.44.

The electricity consumption in recalculation on 1 kg of hydrogen in produced fuel gas was, kWh/kg: in the first range of studies – 36.7–53.5, in the second – 44.9–75.8 and in the third – 50.4–50.5. The cold gas efficiency of wood waste gasification was from 44.0 to 59.4 %. With an increase in the steam/oxygen ratio, the hydrogen yield increased from 0.38 to 0.67  $Nm^3/kg$  of dry ash-free wood waste.

The use of a steam plasma torch in the process of air gasification of wood waste enabled an increase in the molar ratio of  $H_2/CO$  in the produced fuel gas and an increase in the of hydrogen yield with the produced fuel gas.

### **4.3. Conversion of walnut shell**

The research of walnut shell steam-air gasification was carried out in two ranges of the ratio of steam/oxygen in the blast, mol/mol: 0.8–0.9 and 1.3–1.4 (Table 7). Electric capacity of the steam plasma torch was, kW: 0.45–0.48 and 0.95–1.03.

The hydrogen content in the produced dry fuel gas was, respectively, vol. %: 12.9–14.7 and 21.8–24.3. In the first range of studies, the molar ratio of  $H_2/CO$  was 0.46–0.49, in the second – 0.80–0.98. The electricity consumption in recalculation on 1 kg of hydrogen in the produced fuel gas was, kWh/kg: in the first range of studies – 41.1–44.4 and in the second – 35.9–48.5. With an increase in the ratio of steam/oxygen in the blast, the hydrogen yield increased from 0.36 to 0.59  $Nm^3/kg$  of dry ash free walnut shell. The cold gas efficiency of walnut shell gasification was from 57.6 to 62.5 %. The use of a steam plasma torch in the process of walnut shell gasification enabled an increase in the molar ratio of  $H_2/CO$  in the produced fuel gas and an increase in the hydrogen yield with the produced fuel gas.

### **4.4. Comparison of solid biomass gasification results**

Table 8 shows the results of solid biomass gasification using a steam plasma torch in the pyrolysis

zone of the gasifier and in the reactor after the gasifier [42, 46] at an electric capacity of the plasma torch of 0.9 kW.

Comparison of circuits for connecting a steam plasma torch to the pyrolysis zone of an air gasifier and to catalytic reforming reactor (for conversion of the obtained fuel gas after air gasifier) at an electric capacity of the plasma torch of 0.9 kW showed the following. The circuit with the steam plasma torch connection in the pyrolysis zone had better indices in relation to hydrogen content in the produced fuel gas (21.7–24.3 vol. %), lower heating value of the produced dry fuel gas (5.4–6.4  $MJ/Nm^3$ ) and thermal capacity of the plant in relation to gas yield (1.7–2.2 kW). Air consumption was reduced by 29.5–34.1 % and lower heating value of the produced dry fuel gas was increased up to 5.4–6.3  $MJ/Nm^3$  due to the increase in the steam/oxygen ratio in the blast from 0.9 to 1.2–1.3 mol/mol.

Table 9 shows the results of solid biomass gasification using a steam plasma torch in the pyrolysis zone of the gasifier and in the reactor after the gasifier at an electric capacity of the plasma torch of 1.5 kW.

In the case if the electric capacity of the steam plasma torch is 1.5 kW and the steam plasma torch is connected to the pyrolysis zone of the air gasifier, due to the increase in the steam/oxygen ratio in the blast to 1.5 mol/mol compared to the plasma torch connected to the catalytic reforming reactor, the air consumption was reduced by 43.6 % and gases with practically the same lower heating value (5.6–5.9  $MJ/Nm^3$ ) were obtained. In the case of the connection of the plasma torch to the catalytic reforming reactor, the following were obtained: dry fuel gas with hydrogen content of 30.3 vol. % and increased thermal capacity of the plant in relation to the fuel gas yield (3.4 kW).

An increase in the hydrogen content in the produced fuel gases achieved with the additional use of a CO catalytic conversion reactor [43]. In the case of the plant operation in the volatile steam conversion mode using a CO catalytic conversion reactor, the hydrogen content in the produced dry fuel gas will be 37.1 vol. %. And in the case of the plant operation in mode of the steam reforming of the produced fuel gas, it will be 39.8 vol. %. As a result of the exothermic water shift reaction in the CO conversion reactor, the lower heating value of the produced dry fuel gas will be 4.6 and 4.5  $MJ/Nm^3$ , respectively.

**Table 7. The results of studies of walnut shell plasma steam-air gasification**

Walnut shell consumption, kg/h	Thermal capacity of the plant in relation to wood walnut shell consumption, kW	Electric capacity of the steam plasma torch, kW	Water consumption in the plasma torch, g/min	Air consumption, Nm <sup>3</sup> /h	ER	Molar ratio of steam/oxygen in the blast, mol/mol	Yield of dry fuel gas, Nm <sup>3</sup> /h
0.36	1.61	0.45	1.35	0.58	0.40	0.83	0.88
0.41	1.83	0.48	1.39	0.55	0.35	0.90	0.89
0.55	2.49	0.95	2.15	0.58	0.27	1.32	1.22
0.57	2.56	0.98	2.20	0.58	0.28	1.35	1.22
0.46	2.10	1.03	2.28	0.58	0.30	1.40	1.09

**Continuation of Table 7**

Composition of the produced dry fuel gas, vol. %					H <sub>2</sub> /CO in the produced fuel gas, mol/mol	Lower heating value of the produced dry fuel gas, MJ/Nm <sup>3</sup>	Thermal capacity of the plant in relation to the yield of the produced fuel gas, kW	Cold gas efficiency, %	Hydrogen yield in recalculation on dry ash free walnut shell consumption, Nm <sup>3</sup> /kg	Electricity consumption in recalculation on 1 kg of hydrogen in produced fuel gas, kWh/kg
H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>						
12.9	28.3	0.3	6.3	52.2	0.46	5.06	1.24	60.2	0.355	44.4
14.7	29.8	0.5	7.0	48.0	0.49	5.52	1.36	58.9	0.361	41.1
24.3	25.7	1.3	11.0	37.7	0.95	6.33	2.15	62.5	0.594	35.9
24.0	24.6	0.9	12.6	37.9	0.98	6.02	2.04	57.6	0.572	37.5
21.8	27.3	0.7	8.2	42.0	0.80	6.03	1.83	58.5	0.568	48.5

**Table 8. The results of solid biomass gasification using the steam plasma torch in the pyrolysis zone of the gasifier and in the reactor after the gasifier at an electric capacity of the plasma torch of 0.9 kW**

Operating mode	Fuel	Electric capacity of the steam plasma torch, kW	Air consumption in the gasifier, Nm <sup>3</sup> /h	Water consumption in the plasma torch, g/min	Molar ratio of steam/oxygen in the blast, mol/mol
Steam reforming of volatiles	Wood waste	0.94	0.62	2.13	1.22
	Walnut shell	0.95	0.58	2.15	1.32
Steam reforming of the produced fuel gas	Wood	0.95	0.88	2.15	0.87

**Continuation of Table 8**

Yield of the produced dry fuel gas, Nm <sup>3</sup> /h	Composition of the produced dry fuel gas, vol. %					Molar ratio of H <sub>2</sub> /CO, mol/mol	Lower heating value of the produced dry fuel gas, MJ/Nm <sup>3</sup>	Thermal capacity of the plant in relation to the yield of the produced fuel gas, kW
	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>			
1.11	21.7	21.6	0.9	11.5	44.3	1.0	5.4	1.65
1.22	24.3	25.7	1.3	11.0	37.7	0.9	6.3	2.15
0.72*	21.4	16.2	1.5	12.5	48.4	1.3	4.9	0.98

*Note.* 50 % of the fuel gas obtained after wood gasification was fed to steam catalytic reforming.

**Table 9. The results of solid biomass gasification using the steam plasma torch in the pyrolysis zone of the gasifier and in the reactor after the gasifier at an electric capacity of the plasma torch of 1.5 kW**

Operating mode	Fuel	Electric capacity of the steam plasma torch, kW	Air consumption in the gasifier, Nm <sup>3</sup> /h	Water consumption in the plasma torch, g/min	Molar ratio of steam/oxygen in the blast, mol/mol
Steam reforming of volatiles	Wood waste	1.46	0.70	3.0	1.52
Steam reforming of the produced fuel gas	Wood	1.45	1.10	3.0	0.97

**Continuation of Table 9**

Yield of the produced dry fuel gas, Nm <sup>3</sup> /h	Composition of the produced dry fuel gas, vol. %					Molar ratio of H <sub>2</sub> /CO, mol/mol	Lower heating value of the produced dry fuel gas, MJ/Nm <sup>3</sup>	Thermal capacity of the plant in relation to the yield of the produced fuel gas, kW
	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>			
1.35	24.5	20.1	1.9	13.3	40.2	1.21	5.87	2.20
2.18	30.3	15.8	0.8	13.2	39.9	1.92	5.56	3.37

### 5. Technical and economic comparison of hydrogen production processes using plasma steam-air conversion of wood waste and “green” hydrogen production using water electrolysis

In case of installing a membrane hydrogen separation reactor at the plant, it will be possible to obtain pure hydrogen.

In the volatile steam conversion mode, taking into account the production of additional hydrogen in the CO catalytic conversion reactor, the yield of pure hydrogen will be 0.6 Nm<sup>3</sup>/h, and the thermal capacity of the plant for hydrogen production will be 1.8 kW.

In the mode using the CO catalytic conversion reactor and the hydrogen membrane separation reactor, the cold gas efficiency of the process of producing pure hydrogen, taking into account the electricity consumption in the plasma torch, will be 47.7 %.

The stoichiometric electricity consumption for producing “green” hydrogen from water is 142.18 MJ/kg (39.49 kWh/kg), and from steam is 120.21 MJ/kg (33.39 kWh/kg) [47].

In the case of an electrolyzer efficiency of 70 %, it is necessary to consume 56.42 kWh of electricity to produce 1 kg of “green” hydrogen from water.

Consumption of electricity 50.5 kWh/kg of the produced hydrogen was in mode of steam reforming of volatiles with maximal hydrogen yield

0.67 Nm<sup>3</sup>/kg dry free ash wood waste (Table. 6). After shift reactor, it is increased hydrogen yield in 1.82 times and it is decreased consumption of electricity up to 27.75 kWh/kg of the produced hydrogen.

Decreasing consumption of electricity on 50.8 % in comparison with electrolysis of water is result of the use of plasma steam-air conversion of solid biomass waste and catalytic conversion CO by steam.

#### 5.1. Hydrogen production by household consumers

With the consumption of wood waste of 0.52 kg/h, water in the plasma torch and water shift reactor of 0.36 kg/h, electricity cost for household consumers of 4.32 UAH/kWh [48], wood waste cost of 3200 UAH/t (3.2 UAH/kg) [49], the water cost of 70.84 UAH/m<sup>3</sup> [50], the cost of hydrogen production is 153.02 UAH/kg (3.68 USD/kg at the NBU exchange rate of 41.5644 UAH/USD). The shares of electricity, wood waste, and water costs in the cost of hydrogen production are respectively, %: 76.7, 20.2, and 3.1.

With the costs of electricity of 4.32 UAH/kWh and water of 70.84 UAH/m<sup>3</sup>, the cost of “green” hydrogen produced with water electrolysis is 250 UAH/kg (6 USD/kg). The shares of electricity and water costs in the cost of hydrogen production are, respectively, %: 97.5 and 2.5.

The cost of hydrogen produced using the processes of plasma steam-air conversion of wood waste is 38.8 % less than the cost of “green” hydrogen.

### **5.2. Hydrogen production by enterprises**

With the consumption of wood waste of 0.52 kg/h, water in the plasma torch and water shift reactor of 0.36 kg/h, the electricity cost for enterprises of 6.9 UAH/kWh [51], the wood waste cost of 3200 UAH/t (3.2 UAH/kg), the water cost of 70.84 UAH/m<sup>3</sup>, the cost of hydrogen production is 223 UAH/kg (5.37 USD/kg). The shares of electricity, wood waste, and water costs in the cost of hydrogen production are respectively, %: 84.0, 13.9, and 2.1.

With the costs of electricity of 6.9 UAH/kWh and water of 70.84 UAH/m<sup>3</sup>, the cost of “green” hydrogen produced with water electrolysis is 396 UAH/kg (9.52 USD/kg). The shares of electricity and water costs in the cost of hydrogen production are, respectively, %: 98.4 and 1.6.

The cost of hydrogen produced using plasma steam-air conversion of wood waste is 43.6 % less than the cost of “green” hydrogen. With an increase in the electricity cost, the difference between the costs of “green” hydrogen and hydrogen produced in the process of plasma steam-air conversion of wood waste increases.

### **Conclusions**

Solid biomass is an available raw material for the development of distributed power generation in Ukraine. Its effective use is ensured by the application of the new technologies for the production of energy and chemical products, based on the principles of converting biomass waste energy into useful energy (Waste-to-Energy, WtE) and the use of renewable energy for the production of fuels (Renewable power-to-fuel, PtF) and other organic products (ammonia, plastic, etc.).

The use of hybrid power plant technologies (a solid biomass gasifier – an electrochemical generator on gaseous gasification products using solid oxide fuel cells) enables obtaining electrical efficiency of power plants of 42 % or more. An increase in energy efficiency is also achieved through the use of plasma torches to produce hydrogen-rich synthesis gas with a low content of high-molecular compounds from biomass, support the operation of gasifiers in maneuverable operating modes, and

ensure the necessary operating temperatures of the produced fuel gas for the operation of SOFC electrochemical generators.

As studies conducted in the European Union have shown, the cost of hydrogen obtained as a result of using technologies for gasification of solid biomass in circulating fluidized bed with subsequent conversion of the obtained gas in water shift and pressure swing adsorption units is 10.9–34.4 % less than the cost of hydrogen obtained as a result of water electrolysis (7.52 euro/kg). The cold gas efficiency of pure hydrogen production using solid biomass was from 19 % to 40 %, and the cost of pure hydrogen was 4.93–6.67 euro/kg.

Further reduction in the cost of hydrogen produced using solid biomass conversion can be achieved by using the modern membrane hydrogen separation technologies instead of the traditional pressure swing adsorption technology.

The plasma steam-air gasification plant was used to study the conversion processes of solid biomass – wood coal, wood waste, and walnut shells.

The use of a steam plasma torch for steam reforming of volatiles in the pyrolysis zone of air gasifier using wood coal, wood waste, and walnut shells at an air flow rate of 0.6–0.7 Nm<sup>3</sup>/h led to an increase in the molar ratio of H<sub>2</sub>/CO in the produced fuel gas, the yield of hydrogen with the produced fuel gas, and a decrease in the equivalence ratio and nitrogen concentration in the produced fuel gas.

An increase in the electric capacity of the steam plasma torch from 0.6 to 1.5 kW in the case of using wood waste at an air flow rate of 0.6–0.7 Nm<sup>3</sup>/h enabled to increase the H<sub>2</sub>/CO ratio in the produced fuel gas from 0.6 to 1.4 mol/mol, the dry fuel gas yield from 1.0 to 1.3 Nm<sup>3</sup>/h, the lower heating value of dry fuel gas from 4.0 to 5.9 MJ/Nm<sup>3</sup>, the hydrogen yield from 0.4 to 0.7 Nm<sup>3</sup>/kg of dry ash-free wood waste, and to reduce the equivalence ratio from 0.5 to 0.3 and the nitrogen concentration in the dry produced fuel gas from 57 to 40 vol. %. At the ratio of steam/oxygen in the blast of 1.52 mol/mol, the electricity consumption in recalculation on 1 kg of hydrogen in the produced fuel gas was 50.5 kWh/kg. The cold gas efficiency of wood waste gasification was 56.0 %.

An increase in the electric capacity of the steam plasma torch from 0.5 to 1.0 kW in the case of using walnut shells at an air flow rate of 0.6 Nm<sup>3</sup>/h enabled to increase the H<sub>2</sub>/CO ratio from 0.5 to

1.0 mol/mol, the dry fuel gas yield from 0.9 to 1.2 Nm<sup>3</sup>/h, the lower heating value from 5.1 to 6.3 MJ/Nm<sup>3</sup>, the hydrogen yield from 0.4 to 0.6 Nm<sup>3</sup>/kg of dry ash-free walnut shells, and to reduce the equivalence ratio from 0.40 to 0.27 and the nitrogen concentration in the dry produced fuel gas from 52 to 38 vol. %. At the ratio of steam/oxygen in the blast of 1.32 mol/mol, electricity consumption in recalculation on 1 kg of hydrogen in the produced fuel gas was 35.9 kWh/kg. The cold gas efficiency of wood waste gasification was 62.5%.

Comparison of circuits for connecting a steam plasma torch to the pyrolysis zone of an air gasifier and to catalytic reforming reactor (for conversion of the obtained fuel gas after air gasifier) at an electric capacity of the plasma torch of 0.9 kW showed the following. The circuit with the steam plasma torch connection in the pyrolysis zone had better indices in relation to hydrogen content in the produced fuel gas, lower heating value of the produced dry fuel gas and thermal capacity of the plant in relation to gas yield. Air consumption was reduced by 29.5–34.1 % and lower heating value of the produced dry fuel gas was increased up to 5.4–6.3 MJ/Nm<sup>3</sup> due to the increase in the steam/oxygen ratio in the blast from 0.9 to 1.2–1.3 mol/mol.

It is proposed to add water shift and membrane hydrogen separation reactors to the plant of wood waste plasma steam-air gasification to produce pure hydrogen. The plant's productivity relative to pure hydrogen will be 0.6 Nm<sup>3</sup>/h and the thermal capacity of the plant for hydrogen production will be 1.8 kW. The cold gas efficiency of the process of producing pure hydrogen, taking into account the electricity consumption in the plasma torch, will be 47.7 %. Consumption of electricity, taking into account the additional production of hydrogen in the water shift reactor, will be 27.75 kWh/kg of the produced hydrogen. A decrease in electricity consumption of 50.8 % in comparison with water electrolysis is result of the use of plasma steam-air conversion of solid biomass waste and catalytic conversion CO by steam.

It was found that in case of hydrogen production by household consumers using the processes of plasma steam-air conversion of wood waste, taking into account the prices for electricity, wood waste, and water in Ukraine, the cost of hydrogen production will be 153.02 UAH/kg (3.68 USD/kg), and in case of hydrogen production by enterprises – 223.09 UAH/kg (5.37 USD/kg). In case of

hydrogen production using water electrolysis by household consumers taking into account the prices for electricity and water in Ukraine, the cost of hydrogen production will be 250.11 UAH/kg (6.02 USD/kg), and in case of hydrogen production by enterprises – 395.68 UAH/kg (9.52 USD/kg). In case of hydrogen production by household consumers the cost of hydrogen produced using the processes of plasma steam-air conversion of wood waste is 38.8 % less than the cost of hydrogen, obtained by water electrolysis. In case of hydrogen production by enterprises, the cost of hydrogen produced using the processes of plasma steam-air conversion of wood waste is 43.6 % less than the cost of hydrogen, obtained by water electrolysis.

From the point of plasma physics and chemistry view, the current “bottleneck” in the research of hydrogen production processes using plasma technologies is, in fact, adequate consideration of plasma-chemical effects in gasification processes at high temperatures of ~ 10<sup>4</sup> K, taking into account also the important role of radiation. They, in particular, can become the basis for understanding synergistic effects in such processes, given their sharply nonlinear, exponential dependence on temperature [52]. Unfortunately, we could not study these effects under the conditions of our small-scale laboratory model. Another consequence of this circumstance was the relatively low level of hydrogen content in gasification products, when the ratio of components H<sub>2</sub>/CO is ~ 1.5 mol/mol. We have already discussed this issue in more detail in our work [18]. A possible reason for this was the low temperature of the process. Judging by the temperature of the reactor wall, it was at the level of 500 °C. The main problem lies in the small size of the laboratory installation, the internal diameter of the reactor of which is 79 mm. The thickness of the thermal insulation made of densely packed kaolin wool is 80 mm. For comparison: in our experimental and industrial installation for the processing of hazardous waste [1, section 1.13] only the thickness of the high-temperature thermal insulation layer is about 400 mm with an internal diameter of the reactor working chamber of 400 mm. The lining of the working space of the plasma-chemical reactor is made of refractory plates up to 100 mm thick. Thus, in the absence, in fact, of thermal insulation in a small-diameter reactor with metal walls, it is impossible to avoid significant heat losses, and therefore the process temperature

cannot be high either. The heat consumption for heat accumulation by the steel walls of the gasifier in the installation of plasma steam-air conversion of solid biomass was 16–23 % with cold gas efficiency of gasification of 44 % to 62.5 %, taking into account the electric power of the steam plasma torch. So we return again to the results of the analysis of the negative impact of low process temperature, which was already performed earlier [1, section 1.8]. Under low temperature conditions, as it turned out as a result of this work, it is not possible to expect, in particular, the achievement of a synergistic effect from the gasification of mixed fuel. At the same time, it is not possible to conduct research on a full-scale installation in conditions of intensive military operations on the territory of modern Ukraine.

The main objective of further research will be to determine the scientific basis for developing a new energy technology that combines the processes of solid biomass gasification and direct conversion of chemical and thermal energy of the resulting gas into electrical energy in solid oxide fuel cells. It is planned to replace the steel sections of the gasifier with cylindrical sections of an electrochemical generator on solid oxide fuel cells with an operating temperature of the inner walls of the ceramic surface (SOFC anodes) at 500–700 °C and to feed hot oxygen-depleted air from the SOFC cathodes to the partial oxidation zone of the gasifier to further increasing the cold gas efficiency of gasification. Achieving a high temperature of the steel sections at 1500 °C and above was not the purpose of this study with regard to the safety of the gasifier, achieving a long service life of its operation and further development of the proposed energy technology with the transition to the use of processes of direct conversion of chemical and thermal energy into electrical energy.

### References

1. Petrov S.V., Zhovtyansky V.A. Energy Efficient Steam Plasma Waste Recycling Technologies. Kyiv: Naukova Dumka, 2019. 559 p. (Rus.)
2. Zhovtyansky V.A. Plasmochemical effects and some fundamental problems of the physics of gas discharge. *Ukrainian Journal of Physics*. 2008. 53 (5). pp. 490–496. — <http://archive.ujp.bitp.kiev.ua/files/journals/53/5/530513p.pdf>.
3. Fabry F., Rehmet C., Rohani V.-J., Fulcheri Lt. Waste Gasification by Thermal Plasma: A Review. *Waste and Biomass Valorization*. 2013. 4 (3). pp. 421–

439. DOI: 10.1007/s12649-013-9201-7.

4. Zhovtyansky V.A., Kolesnikova E.P., Yakymovych M.V. Plasma-assisted Waste-to-Energy processes. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2017. No. 1. pp. 231–236. — [https://vant.kipt.kharkov.ua/ARTICLE/VANT\\_2017\\_1/article\\_2017\\_1\\_231.pdf](https://vant.kipt.kharkov.ua/ARTICLE/VANT_2017_1/article_2017_1_231.pdf)
5. Zhovtyansky V., Valinčius V. Efficiency of Plasma Gasification Technologies for Hazardous Waste Treatment. *Gasification for Low-Grade Feedstock*. Yongseung Yun (ed.). London: InTechOpen, 2018. pp. 165–189. — <https://www.intechopen.com/chapters/59776>
6. Zhovtyansky V., Ostapchuk M. Plasma technologies in the problem of obtaining «more than green hydrogen». *Combustion and Plasma Chemistry*. 2022. 20 (1). pp. 11–32. DOI: 10.18321/cpc478.
7. Chern S.M. Equilibrium and kinetics modeling of cocurrent (downdraft) moving-bed biomass gasifiers: PhD dissertation. Manhattan, Kansas: State University, 1989.
8. Wang Y., Kinoshita C.M. Kinetic model of biomass gasification. *Solar Energy*. 1993. 51 (1). pp. 19–25. DOI: 10.1016/0038-092X(93)90037-O.
9. Marcantonio V., Di Paola L., Falco M. De, Capocelli M. Modeling of Biomass Gasification: From Thermodynamics to Process Simulations. *Energies*. 2023. Vol. 16. Article 7042. DOI: 10.3390/en16207042.
10. Kholiavchenko L., Pihida Ye., Demchenko S., Davydov S. Determination of the kinetic constants of the process of plasma gasification of coal-water fuel. *E3S Web Conf*. 2019. Vol. 109. Article 00034. DOI: 10.1051/e3sconf/201910900034.
11. Didyk O.G., Zhovtyansky V.A., Nazarenko V.G., Khomych V.O. Plasma modification of the surface of constructional materials. *Ukrainian Journal of Physics*. 2008. 53 (5). pp. 482–489. — <http://archive.ujp.bitp.kiev.ua/files/journals/53/5/530512p.pdf>; <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-49349098523&origin=recordpage>
12. Zhovtyansky V.A., Anisimova O.V. Kinetics of plasma chemical reactions of producing nitrogen atoms in the glow discharge in a nitrogen-argon gas mixture. *Ukrainian Journal of Physics*. 2014. 59 (6). pp. 1155–1163. DOI: 10.15407/ujpe59.12.1155.
13. Zhovtyansky V.A. Development of plasma research and technologies at the Gas Institute of the National academy of sciences of Ukraine and the global situation. *Energy Technologies and Resource Saving*. 2024. 80 (3). pp. 69–93. DOI: 10.33070/etars.3.2024.05. (Ukr.)
14. Zhovtyansky V.A., Lelyukh Y.I., Tkachenko Y.V. Effect of radiation transfer on a deviation of dense electric-arc plasma from the equilibrium state: Criterion approach. *Ukrainian Journal of Physics*. 2012. 57 (3). pp. 311–321.
15. Zhovtyansky V.A., Lelyukh Yu.I., Tkachenko Ya.V. Nonequilibrium of the dense electric arc plasma cased by radiation transfer. *Problems of Atomic Science*

- and Technology*. 2012. No. 6. pp. 164–168. WOS: 000313165000049. — <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84871725286&partnerID=MN8TOARS>
16. Zhovtyansky V., Kolesnikova E., Lelyukh Yu., Tkachenko Ya. Electric arc I–V modeling and related plasma spectrometry issues. *AIP Advances*. 2022. Vol. 12. pp. 115115-1–115115-21. DOI: 10.1063/5.0006663.
17. Levaggi L., Levaggi R., Marchiori C., Trecroci C. Waste-to-Energy in the EU: The Effects of Plant Ownership, Waste Mobility, and Decentralization on Environmental Outcomes and Welfare. *Sustainability*. 2020. 12 (14). Article 5743. DOI: 10.3390/su12145743.
18. Zhovtyansky V.A., Dudnyk O.M., Ostapchuk M.V., Sokolovska I.S. Conversion of Carbon-Containing Raw Material Using Plasma Technologies. *Energy Technologies and Resource Saving*. 2023. No. 4. pp. 90–112. DOI: 10.33070/etars.4.2023.08.
19. Rezaia S. Fadhil Md Din M., Mat Taib S., Sohaili J., Chelliapan S., Kamyab H., Baran Saha B. Review on fermentative biohydrogen production from water hyacinth, wheat straw and rice straw with focus on recent perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, Iss. 33. pp. 20955–20969. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.07.007.
20. Pasarathy P., Narayanan K.S. Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield — A review. *Renewable Energy*. 2014. Vol. 66. pp. 570–579. DOI: 10.1016/j.renene.2013.12.025.
21. Shahbaz M., Al-Ansari T., Aslam M., Khan Z., Inayat A., Athar M., Raza Naqvi S., Ajaz Ahmed M., McKay G. A state of the art review on biomass processing and conversion technologies to produce hydrogen and its recovery via membrane separation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. Vol. 45, Iss. 30. pp. 15166–15195. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.04.009.
22. Rohman B.B., Kobzar S.G. Design features of the experimental unit and numerical studies of bagasse thermochemical processing. Part 2. Analysis of the pyrolysis process in a fixed bed apparatus. *Vidnovluvana energetika*. 2024. No. 3. pp. 153–165. DOI: 10.36296/1819-8058.2024.3(78).153-165.
23. Rohman B.B., Kobzar S.G. Design features of the experimental unit and numerical studies of biomass thermochemical processing. Part 3. The influence of heat capacity and thermal decay effect on the heating rate of wood birch particle bed. *Vidnovluvana energetika*. 2024. No. 4. pp. 119–134. DOI: 10.36296/1819-8058.2024.4(79).119-134.
24. Korchevoy Yu.P., Maistrenko A.Yu., Dudnik A.N., Topal A.I. The Development of Methods and Equipment for Coal Combustion and Gasification in Pressurized Fluidized Beds. *Heat Transfer Research*. 1998. Vol. 29, Iss. 6–8. pp. 415–424. DOI: 10.1615/HeatTransRes.v29.i6-8.80.
25. Nemmour A., Inayat A., Janajreh I., Ghenai C. Green hydrogen-based E-fuels (E-methane, E-methanol, E-ammonia) to support clean energy transition: A literature review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023. Vol. 48, Iss. 75. pp. 29011–29033. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.03.240.
26. Guimarres E.E.X., Mariano A.P., Filho R.M. Waste-To-Power: Assessment of Refuse-Derived Fuel use in a Gasification Plant in the Brazilian context. *Chemical engineering transactions*. 2023. Vol. 100. pp. 541–546. DOI: 10.3303/CET23100091.
27. Bednarek T., Davies, J., Malkow T., Weidner E. Historical Analysis of FCH 2 JU Stationary Fuel Cell Projects. Progress of Key Performance Indicators against the State of the Art. *JRC Technical Report. European Commission*. Luxembourg: Publications of Office of the European Union, 2021. 88 p. DOI: 10.2760/527879.
28. Pongratz G., Subotić V., Von Berg L., Schroettner H., Hochenauer C., Martini S., Hauck M., Steingraben B., Kupecki J., Skrzypkiewicz M., Scharler R., Anca-Couce A. Real coupling of solid oxide fuel cells with a biomass steam gasifier: Operating boundaries considering performance, tar and carbon deposition analyses. *Fuel*. 2022. Vol. 316, Iss. 30. Article 123310. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.123310.
29. Weissensteiner S., Hauth M., Seidl M. Operation of a SOFC CHP system with wood gas from a fixed-bed updraft gasifier. *ECS Transactions*. 2019. 91 (1). pp. 195–205. DOI: 10.1149/09101.0195ecst.
30. Shokri A., Shakibi H., Azizi S., Yari M., Mahmoudi S.M.S. Optimization of biomass-fueled multigeneration system using SOFC for electricity, hydrogen, and freshwater production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024. Vol. 88, Iss. 28. pp. 1293–1320. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2024.09.161.
31. Messerle V.E., Ustimenko A.B., Lavrichshev O.A., Nugman M.K. The Gasification and Pyrolysis of Biomass Using a Plasma System. *Energies*. 2024. 17 (22). Article 5594. DOI: 10.3390/en17225594.
32. Sukthang V., Liplap P., Arjarn W., Hinsui T. The Potential of High Moisture Biomass for Energy Production Using Plasma — Assisted Gasification. *Oriental Journal of Chemistry*. 2017. 33 (4). pp. 1805–1814. DOI: 10.13005/ojc/330425.
33. Plasma arc torches. Intelligent plasma solutions for waste management. High Temperature Technologies Corp. — <http://www.httcanada.com/torches.html> (Accessed: 27.03.2025)
34. Ahlström J.M. Renewable hydrogen production from biomass. ETIPI Bioenergy. *European Technology and Innovation Platform*. 2020. 25 p. — [https://new.etipbioenergy.eu/wp-content/uploads/2024/08/Renewable\\_Hydrogen\\_Production\\_from\\_Biomass.pdf](https://new.etipbioenergy.eu/wp-content/uploads/2024/08/Renewable_Hydrogen_Production_from_Biomass.pdf)
35. Yao J., Kraussler M., Benedikt F., Hofbauer H. Techno-economic assessment of hydrogen production based on dual fluidized bed biomass steam gasification, biogas steam reforming, and alkaline water electrolysis processes. *Energy Convers. Manag.* 2017. Vol. 145. pp. 278–292. DOI: 10.1016/j.enconman.2017.04.084.

36. Kraussler M., Binder M., Schindler P., Hofbauer H. Hydrogen production within a polygeneration concept based on dual fluidized bed biomass steam gasification. *Biomass and Bioenergy*. 2018. Vol. 111. pp. 320–329. DOI: 10.1016/j.biombioe.2016.12.008.
37. Tock L., Maréchal F. Co-production of hydrogen and electricity from lignocellulosic biomass: Process design and thermo-economic optimization. *Energy*. 2012. 45 (1). pp. 339–349. DOI: 10.1016/j.energy.2012.01.056.
38. Salkuyeh Y.K., Saville B.A., MacLean H.L. Techno-economic analysis and life cycle assessment of hydrogen production from different biomass gasification processes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. 43 (20). pp. 9514–9528. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.04.024.
39. Bhalani D.V., Lim B. Hydrogen Separation Membranes: A Material Perspective. *Molecules*. 2024. 29 (19). Article 4676. DOI: 10.3390/molecules29194676.
40. Hydrogen membrane overview. Advanced membrane technology for hydrogen purification and recovery. *Air Liquide*. 2016. BB-022616. 10 pp. — [https://advancedseparations.airliquide.com/sites/alas/files/2016/11/28/alas\\_h2\\_brochure.pdf](https://advancedseparations.airliquide.com/sites/alas/files/2016/11/28/alas_h2_brochure.pdf) (Accessed: 27.03.2025)
41. Zhovtyansky V., Dudnyk O., Nevzgliad I., Sokolovska I. Hydrogen rich gas generation using plasma steam gasification of Ukrainian anthracite and brown coal. *Proceedings of Int. Conf. on Hydrogen Production, 2011 (ICH2P-11)* (Thessaloniki, Greece, June 19–22, 2011). Publisher: Chemical Process Engineering Research Institute (CPERI). 2011. Paper No. 246. 9 pp. — [https://www.researchgate.net/publication/341671510\\_Hydrogen\\_rich\\_gas\\_generation\\_using\\_plasma\\_steam\\_gasification\\_of\\_Ukrainian\\_anthracite\\_and\\_brown\\_coal](https://www.researchgate.net/publication/341671510_Hydrogen_rich_gas_generation_using_plasma_steam_gasification_of_Ukrainian_anthracite_and_brown_coal)
42. Zhovtyansky V., Dudnyk O., Petrov S., Verbovsky V., Rubets D., Yakymovych M. Plasma-steam intensification of the hydrogen yield in the process of wood air gasification. *High Temperature Material Processes – An International Quarterly of High-Temperature Plasma Processes*. 2013. 17 (1). pp. 25–35. DOI: 10.1615/HighTempMatProc.2014012582.
43. Dudnyk O.M., Sokolovska I.S. Conversion of Ukrainian low grade solid fuels with CO<sub>2</sub> capture. *Proc. 27th Annual International Pittsburgh Coal Conference 2010 (PCC 2010)* (Istanbul, Turkey, Oct. 11–14, 2010). 2010. Vol. 2. pp. 1012–1033. — [researchgate.net/publication/341671478\\_CONVERSION\\_OF\\_UKRAINIAN\\_LOW\\_GRADE\\_SOLID\\_FUELS\\_WITH\\_CO2\\_CAPTURE](https://www.researchgate.net/publication/341671478_CONVERSION_OF_UKRAINIAN_LOW_GRADE_SOLID_FUELS_WITH_CO2_CAPTURE).
44. Singh H., Yadav R., Farooqui S.A., Dudnyk O., Sinha A.K. Nanoporous nickel oxide catalyst with uniform Ni dispersion for enhanced hydrogen production from organic waste. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. 44 (36). pp. 19573–19584. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.203.
45. Multiplaz 3500. TOV “Zavod Ukrmashprom”. — <https://www.mashprom.com.ua/%D0%BC%D1%83%D0%BB%D1%8C%D1%82%D0%B8%D0%BF%D0%BB%D0%B0%D0%B7-3500> (Accessed: 27.03.2025) (Ukr.)
46. Zhovtyansky V., Dudnyk O., Petrov S., Verbovskyi V., Rubec D. Technique for Evaluation of an Increase of Hydrogen Yield in Plasma-Steam Reactor for Conversion of Wood Air Gasification Products. *Proceedings of Abstracts for Hydrogen Energy*. 2013. Vol. 137. pp. 83–84. — [https://www.researchgate.net/publication/390761814\\_Technique\\_for\\_Evaluation\\_of\\_an\\_Increase\\_in\\_Hydrogen\\_Yield\\_in\\_Plasma-Steam\\_Reactor\\_for\\_Conversion\\_of\\_Wood\\_Air\\_Gasification\\_Products](https://www.researchgate.net/publication/390761814_Technique_for_Evaluation_of_an_Increase_in_Hydrogen_Yield_in_Plasma-Steam_Reactor_for_Conversion_of_Wood_Air_Gasification_Products)
47. Hydrogen Tools. Hydrogen Analysis Resource Center. — <https://h2tools.org/hyarc/hydrogen-data/lower-and-higher-heating-values-hydrogen-and-other-fuels> (Accessed: 27.03.2025)
48. Tariffs and prices. Ministry of Energy of Ukraine. — <https://mev.gov.ua/storinka/taryfy-tatsiny> (Accessed: 27.03.2025) (Ukr.)
49. Fuel chips. Lumber. Firewood. BAZA-DROV. — <https://baza-drov.com.ua/uk/pilomateriali/triskapalivna> (Accessed: 27.03.2025) (Ukr.)
50. Water tariffs in Kyiv 2025. Ministry of Finance of Ukraine. — <https://index.minfin.com.ua/ua/tariff/kiev/water>. (Accessed: 27.03.2025) (Ukr.)
51. Electricity costs – indices and weighted average prices. Ministry of Finance of Ukraine. — <https://index.minfin.com.ua/ua/tariff/electric/prom/market> (Accessed: 27.03.2025) (Ukr.)
52. Kondepudy D., Prigogine Y. Modern Thermodynamics From Heat Engines to Dissipative Structures, Second edition. Wiley. 2015. 552 p. — [https://dl.ojocv.gov.et/admin\\_/book/Modern%20Thermodynamics%20From%20Heat%20Engines%20to%20Dissipative%20Structures%202nd%20edition.pdf](https://dl.ojocv.gov.et/admin_/book/Modern%20Thermodynamics%20From%20Heat%20Engines%20to%20Dissipative%20Structures%202nd%20edition.pdf)

Received May 30, 2025

**Дудник О.М.<sup>1</sup>**, канд. техн. наук, ORCID: 0000-0002-9832-1536,  
**Остапчук М.В.<sup>2</sup>**, канд. техн. наук, ORCID: 0000-0003-2331-5737,  
**Соколовська І.С.<sup>3</sup>**, канд. техн. наук, ORCID: 0000-0003-1959-9837,  
**Жовтянський В.А.<sup>2</sup>**, докт. фіз.-мат. наук, проф., чл.-кор. НАН України,  
ORCID: 0000-0002-9532-423X

<sup>1</sup> **Інститут теплоенергетичних технологій Національної академії наук України**  
вул. Андріївська, 19, 04070 Київ, Україна, e-mail: aldudnyk2018@gmail.com

<sup>2</sup> **Інститут газу Національної академії наук України**  
вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: zhovt@ukr.net

<sup>3</sup> **Інститут загальної енергетики Національної академії наук України**  
вул. Антоновича, 172, 03150 Київ, Україна, e-mail: is2002@ukr.net

## Плазмове пароповітряне перетворення твердої біомаси та проблема припущення рівноваги в процесі газифікації

**Анотація.** Розглянуто прийнятність наближення рівноважного стану плазми при її використанні в процесах газифікації. Розробка технологій перетворення твердої біомаси як доступної сировини для розподіленого виробництва електроенергії в Україні здійснюється для отримання як енергетичних, так і хімічних продуктів. Використання технологій газифікації біомаси та прямого перетворення енергії паливного газу на електроенергію в твердооксидних паливних елементах дає можливість досягти електричного ККД електростанцій 42 % та більше. Плазмотрони використовуються для отримання багатого на водень газу з низьким вмістом високомолекулярних сполук, а також для досягнення робочих температур газу перед твердооксидними паливними елементами. На установці плазмової пароповітряної газифікації досліджено перетворення деревного вугілля, деревних відходів та шкаралупи волоських горіхів. Використання парового плазмотрона для парового риформінгу летких речовин у зоні піролізу газоповітряного генератора призводить до збільшення молярного співвідношення  $H_2/CO$  та виходу  $H_2$ , а також до зниження еквівалентного співвідношення та концентрації  $N_2$  в усіх випадках вибраних типів біомаси. Виявлено, що вихід чистого водню можна збільшити, додавши до існуючої установки реактори водяного зсуву та мембранне розділення водню. Виробництво чистого  $H_2$  становило  $0,6 \text{ м}^3/\text{год}$ , хімічний ККД одержання  $H_2$  – 47,7 %, витрата електроенергії – 27,75 кВт-год/кг  $H_2$ . Завдяки плазмовій пароповітряній газифікації твердої біомаси та конверсії  $CO$  витрата електроенергії на виробництво  $H_2$  на 50,8 % менше, ніж витрата електроенергії на електроліз води. Показано, що порівняно з останнім випадком вартість виробництва  $H_2$  шляхом конверсії твердої біомаси, враховуючи витрати на електроенергію, біомасу та воду, в Україні на 39–44 % нижча, ніж вартість водню, одержаного електролізом води. *Бібл. 52, рис. 1, табл. 9.*

**Ключові слова:** виробництво водню, відходи, деревина, шкаралупа волоського горіха, деревне вугілля, плазмові технології, припущення рівноважного стану.

### Список літератури

1. Петров С.В., Жовтянський В.А. Энергоэффективные пароплазменные технологии переработки отходов. Киев : Наукова думка, 2019. 559 с.
2. Zhovtyansky V.A. Plasmochemical effects and some fundamental problems of the physics of gas dischar-

ge. *Ukrainian Journal of Physics*. 2008. Vol. 53, № 5. P. 490–496. – <http://archive.ujp.bitp.kiev.ua/files/journals/53/5/530513p.pdf>

3. Fabry F., Rehmet C., Rohani V.-J., Fulcheri Lt. Waste Gasification by Thermal Plasma: A Review. *Waste and Biomass Valorization*. 2013. Vol. 4, № 3. P. 421–439. DOI: 10.1007/s12649-013-9201-7.

4. Zhovtyansky V.A., Kolesnikova E.P., Yakymovych M.V. Plasma-assisted Waste-to-Energy processes. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2017. № 1. P. 231–236. — [https://vant.kipt.kharkov.ua/ARTICLE/VANT\\_2017\\_1/article\\_2017\\_1\\_231.pdf](https://vant.kipt.kharkov.ua/ARTICLE/VANT_2017_1/article_2017_1_231.pdf)
5. Zhovtyansky V., Valinčius V. Efficiency of Plasma Gasification Technologies for Hazardous Waste Treatment. *Gasification for Low-grade Feedstock*. Yongseung Yun (ed.). London: InTechOpen, 2018. pp. 165–189. — <https://www.intechopen.com/chapters/59776>
6. Zhovtyansky V., Ostapchuk M. Plasma technologies in the problem of obtaining «more than green hydrogen». *Combustion and Plasma Chemistry*. 2022. Vol. 20, № 1. P. 11–32. DOI: 10.18321/cpc478.
7. Chern S.M. Equilibrium and kinetics modeling of cocurrent (downdraft) moving-bed biomass gasifiers: PhD dissertation. Manhattan, Kansas: State University, 1989.
8. Wang Y. and Kinoshita C.M. Kinetic model of biomass gasification. *Solar Energy*. 1993. Vol. 51, № 1. P. 19–25. DOI: 10.1016/0038-092X(93)90037-O.
9. Marcantonio V., Di Paola L., Falco M. De, Capocelli M. Modeling of Biomass Gasification: From Thermodynamics to Process Simulations. *Energies*. 2023. Vol. 16. Article 7042. 10.3390/en16207042.
10. Kholiavchenko L., Pihida Ye., Demchenko S., Davydov S. Determination of the kinetic constants of the process of plasma gasification of coal-water fuel. *E3S Web Conf*. 2019. Vol. 109. Article 00034. DOI: 10.1051/e3sconf/201910900034.
11. Didyk O.G., Zhovtyansky V.A., Nazarenko V.G., Khomych V.O. Plasma modification of the surface of constructional materials *Ukrainian Journal of Physics*. 2008. Vol. 53, № 5. P. 482–489. — <http://archive.ujp.bitp.kiev.ua/files/journals/53/5/530512p.pdf>; <https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-49349098523&origin=recordpage>.
12. Zhovtyansky V.A., Anisimova O.V. Kinetics of plasma chemical reactions of producing nitrogen atoms in the glow discharge in a nitrogen-argon gas mixture. *Ukrainian Journal of Physics*. 2014. Vol. 59, № 6. P. 1155–1163. DOI: 10.15407/ujpe59.12.1155.
13. Жовтянський В.А. Розвиток плазмових досліджень і технологій в Інституті газу НАН України та світова кон'юнктура. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2024. Vol. 80, № 3. P. 69–93. DOI: 10.33070/etars.3.2024.05.
14. Zhovtyansky V.A., Lelyukh Y.I., Tkachenko Y.V. Effect of radiation transfer on a deviation of dense electric-arc plasma from the equilibrium state: Criterion approach. *Ukrainian Journal of Physics*. 2012. Vol. 57, № 3. P. 311–321.
15. Zhovtyansky V.A., Lelyukh Yu. I., Tkachenko Ya.V. Nonequilibrium of the dense electric arc plasma cased by radiation transfer. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2012. № 6. P. 164–168. WOS: 000313165000049. — <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84871725286&partnerID=MN8TOARS>
16. Zhovtyansky V., Kolesnikova E., Lelyukh Yu., Tkachenko Ya. Electric arc I–V modeling and related plasma spectrometry issues. *AIP Advances*. 2022. Vol. 12. P. 115115-1–115115-21. DOI: 10.1063/5.0006663.
17. Levaggi L., Levaggi R., Marchiori C., Trecroci C. Waste-to-Energy in the EU: The Effects of Plant Ownership, Waste Mobility, and Decentralization on Environmental Outcomes and Welfare. *Sustainability*. 2020. Vol. 12, № 14. Article 5743. DOI: 10.3390/su12145743.
18. Zhovtyansky V.A., Dudnyk O.M., Ostapchuk M.V., Sokolovska I.S. Conversion of Carbon-Containing Raw Material Using Plasma Technologies. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2023. № 4. С. 90–112. DOI: 10.33070/etars.4.2023.08.
19. Rezanian S. Fadhil Md Din M., Mat Taib S., Sohaili J., Chelliapan S., Kamyab H., Baran Saha B. Review on fermentative biohydrogen production from water hyacinth, wheat straw and rice straw with focus on recent perspectives. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, Iss. 33. P. 20955–20969. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.07.007.
20. Pasaraty P., Narayanan K. S. Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield — A review. *Renewable Energy*. 2014. Vol. 66. P. 570–579. DOI: 10.1016/j.renene.2013.12.025.
21. Shahbaz M., Al-Ansari T., Aslam M., Khan Z., Inayat A., Athar M., Raza Naqvi S., Ajaz Ahmed M., McKay G. A state of the art review on biomass processing and conversion technologies to produce hydrogen and its recovery via membrane separation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020. Vol. 45, Iss. 30. P. 15166–15195. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.04.009.
22. Rohman B.B., Kobzar S.G. Design features of the experimental unit and numerical studies of bagasse thermochemical processing. Part 2. Analysis of the pyrolysis process in a fixed bed apparatus. *Відновлювана енергетика*. 2024. № 3. С. 153–165. DOI: 10.36296/1819-8058.2024.3(78).153-165.
23. Rohman B.B., Kobzar S.G. Design features of the experimental unit and numerical studies of biomass thermochemical processing. Part 3. The influence of heat capacity and thermal decay effect on the heating rate of wood birch particle bed. *Відновлювана енергетика*. 2024. № 4. С. 119–134. DOI: 10.36296/1819-8058.2024.4(79).119-134.
24. Korchevoy Yu.P., Maistrenko A.Yu., Dudnik A.N., Topal A.I. The Development of Methods and Equipment for Coal Combustion and Gasification in Pressurized Fluidized Beds. *Heat Transfer Research*. 1998. Vol. 29, Iss. 6–8. P. 415–424. DOI: 10.1615/HeatTransRes.v29.i6-8.80.
25. Nemmour A., Inayat A., Janajreh I., Ghenai C. Green hydrogen-based E-fuels (E-methane, E-methanol,

- E-ammonia) to support clean energy transition: A literature review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023. Vol. 48, Iss. 75. P. 29011–29033. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.03.240.
26. Guimarrès E.E.X., Mariano A.P., Filho R.M. Waste-To-Power: Assessment of Refuse-Derived Fuel use in a Gasification Plant in the Brazilian context. *Chemical engineering transactions*. 2023. Vol. 100. P. 541–546. DOI: 10.3303/CET23100091.
27. Bednarek T., Davies, J., Malkow T., Weidner E. Historical Analysis of FCH 2 JU Stationary Fuel Cell Projects. Progress of Key Performance Indicators against the State of the Art. *JRC Technical Report. European Commission*. Luxembourg: Publications of Office of the European Union, 2021. 88 p. DOI:10.2760/527879.
28. Pongratz G., Subotić V., Von Berg L., Schroettner H., Hochenauer C., Martini S., Hauck M., Steinrück B., Kupecki J., Skrzypkiewicz M., Scharler R., Anca-Couce A. Real coupling of solid oxide fuel cells with a biomass steam gasifier: Operating boundaries considering performance, tar and carbon deposition analyses. *Fuel*. 2022. Vol. 316, Iss. 30. Article 123310. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.123310.
29. Weissensteiner S., Hauth M., Seidl M. Operation of a SOFC CHP system with wood gas from a fixed-bed updraft gasifier. *ECS Transactions*. 2019. Vol. 91, № 1. P. 195–205. DOI: 10.1149/09101.0195ecst.
30. Shokri A., Shakibi H., Azizi S., Yari M., Mahmoudi S.M.S. Optimization of biomass-fueled multigeneration system using SOFC for electricity, hydrogen, and freshwater production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024. Vol. 88, Iss. 28. P. 1293–1320. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2024.09.161.
31. Messerle V.E., Ustimenko A.B., Lavrichshev O.A., Nugman M.K. The Gasification and Pyrolysis of Biomass Using a Plasma System. *Energies*. 2024. Vol. 17, № 22. Article 5594. DOI: 10.3390/en17225594.
32. Sukthang V., Liplap P., Arjharn W., Hinsui T. The Utilization of High Moisture Biomass for Energy Production Using Plasma – Assisted Gasification. *Oriental Journal of Chemistry*. 2017. Vol. 33, № 4. P. 1805–1814. DOI: 10.13005/ojc/330425.
33. Plasma arc torches. Intelligent plasma solutions for waste management. High Temperature Technologies Corp. – <http://www.httcCanada.com/torches.html> (Дата звернення: 24.03.2025).
34. Ahlström J. M. Renewable hydrogen production from biomass. ETIPI Bioenergy. *European Technology and Innovation Platform*. 2020. 25 p. – [https://new.etipbioenergy.eu/wp-content/uploads/2024/08/Renewable\\_Hydrogen\\_Production\\_from\\_Biomass.pdf](https://new.etipbioenergy.eu/wp-content/uploads/2024/08/Renewable_Hydrogen_Production_from_Biomass.pdf)
35. Yao J., Kraussler M., Benedikt F., Hofbauer H. Techno-economic assessment of hydrogen production based on dual fluidized bed biomass steam gasification, biogas steam reforming, and alkaline water electrolysis processes. *Energy Convers. Manag.* 2017. Vol. 145. P. 278–292. DOI: 10.1016/j.enconman.2017.04.084.
36. Kraussler M., Binder M., Schindler P., Hofbauer H. Hydrogen production within a polygeneration concept based on dual fluidized bed biomass steam gasification. *Biomass and Bioenergy*. 2018. Vol. 111. P. 320–329. DOI: 10.1016/j.biombioe.2016.12.008.
37. Tock L., Maréchal F. Co-production of hydrogen and electricity from lignocellulosic biomass: Process design and thermo-economic optimization. *Energy*. 2012. Vol. 45, № 1. P. 339–349. DOI: 10.1016/j.energy.2012.01.056.
38. Salkuyeh Y.K., Saville B.A., MacLean H.L. Techno-economic analysis and life cycle assessment of hydrogen production from different biomass gasification processes. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43, № 20. P. 9514–9528. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.04.024.
39. Bhalani D.V., Lim B. Hydrogen Separation Membranes: A Material Perspective. *Molecules*. 2024. Vol. 29, № 19. Article 4676. DOI: 10.3390/molecules29194676.
40. Hydrogen membrane overview. Advanced membrane technology for hydrogen purification and recovery. *Air Liquide*. 2016. BB-022616. 10 pp. – [https://advancedseparations.airliquide.com/sites/ alas/files/2016/11/28/ alas\\_h2\\_brochure.pdf](https://advancedseparations.airliquide.com/sites/ alas/files/2016/11/28/ alas_h2_brochure.pdf) (Дата звернення: 27.03.2025)
41. Zhovtyansky V., Dudnyk O., Nevzgliad I., Sokolovska I. Hydrogen rich gas generation using plasma steam gasification of Ukrainian anthracite and brown coal. In: *Proceedings of Int. Conf. on Hydrogen Production, 2011 (ICH2P-11)* (Thessaloniki, Greece, June 19–22, 2011). Publisher: Chemical Process Engineering Research Institute (CPERI). 2011. Paper № 246. 9 pp. – [https://www.researchgate.net/publication/341671510\\_Hydrogen\\_rich\\_gas\\_generation\\_using\\_plasma\\_steam\\_gasification\\_of\\_Ukrainian\\_anthracite\\_and\\_brown\\_coal](https://www.researchgate.net/publication/341671510_Hydrogen_rich_gas_generation_using_plasma_steam_gasification_of_Ukrainian_anthracite_and_brown_coal)
42. Zhovtyansky V., Dudnyk O., Petrov S., Verbovsky V., Rubets D., Yakymovych M. Plasma-steam intensification of the hydrogen yield in the process of wood air gasification. *High Temperature Material Processes – An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*. 2013. Vol. 17, № 1. P. 25–35. DOI: 10.1615/HighTempMatProc.2014012582.
43. Dudnyk O.M., Sokolovska I.S. Conversion of Ukrainian low grade solid fuels with CO<sub>2</sub> capture. *Proc. 27th Annual International Pittsburgh Coal Conference 2010 (PCC 2010)* (Istanbul, Turkey, Oct. 11–14, 2010). 2010. Vol. 2. P. 1012–1033. – [https://www.researchgate.net/publication/341671478\\_CONVERSION\\_OF\\_UKRAINIAN\\_LOW\\_GRADE\\_SOLID\\_FUELS\\_WITH\\_CO2\\_CAPTURE](https://www.researchgate.net/publication/341671478_CONVERSION_OF_UKRAINIAN_LOW_GRADE_SOLID_FUELS_WITH_CO2_CAPTURE)
44. Singh H., Yadav R., Farooqui S.A., Dudnyk O., Sinha A.K. Nanoporous nickel oxide catalyst with uniform Ni dispersion for enhanced hydrogen production from organic waste. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. Vol. 44, № 36. P. 19573–19584. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.203.
45. Мультиплаз 3500. ТОВ «Завод Укрмашпром».

– <https://www.mashprom.com.ua/%D0%BC%D1%83%D0%BB%D1%8C%D1%82%D0%B8%D0%BF%D0%B%D0%B0%D0%B7-3500> (Дата звернення: 27.03.2025)

46. Zhovtyansky V., Dudnyk O., Petrov S., Verbovskiy V., Rubec D. Technique for Evaluation of an Increase of Hydrogen Yield in Plasma-Steam Reactor for Conversion of Wood Air Gasification Products. *Proceedings of Abstracts for Hydrogen Energy*. 2013. Vol. 137. P. 83–84. – [https://www.researchgate.net/publication/390761814\\_Technique\\_for\\_Evaluation\\_of\\_an\\_Increase\\_in\\_Hydrogen\\_Yield\\_in\\_Plasma-Steam\\_Reactor\\_for\\_Conversion\\_of\\_Wood\\_Air\\_Gasification\\_Products](https://www.researchgate.net/publication/390761814_Technique_for_Evaluation_of_an_Increase_in_Hydrogen_Yield_in_Plasma-Steam_Reactor_for_Conversion_of_Wood_Air_Gasification_Products)

47. Hydrogen Tools. Hydrogen Analysis Resource Center. – <https://h2tools.org/hyarc/hydrogen-data/lower-and-higher-heating-values-hydrogen-and-other-fuels> (Дата звернення: 27.03.2025)

48. Тарифи та ціни. Міністерство енергетики Украї-

ни. – <https://mev.gov.ua/storinka/taryfy-ta-tsiny> (Дата звернення: 27.03.2025)

49. Тріска паливна. Пиломатеріали. Дрова. BAZA-DROV. – <https://baza-drov.com.ua/uk/pilomateriali/triska-palivna> (Дата звернення: 27.03.2025)

50. Тарифи на воду у Києві 2025. Мінфін України. – <https://index.minfin.com.ua/ua/tariff/kyiv/water> (Дата звернення: 27.03.2025)

51. Варгість електроенергії – індекси та середньозважені ціни. Мінфін України. – <https://index.minfin.com.ua/ua/tariff/electric/prom/market> (Дата звернення: 27.03.2025)

52. Kondepudy D., Prigogine Y. *Modern Thermodynamics From Heat Engines to Dissipative Structures*, Second edition. Wiley. 2015. 552 p. – [https://dl.ojocv.gov.et/admin\\_/book/Modern%20Thermodynamics%20From%20Heat%20Engines%20to%20Dissipative%20Structures%20nd%20edition.pdf](https://dl.ojocv.gov.et/admin_/book/Modern%20Thermodynamics%20From%20Heat%20Engines%20to%20Dissipative%20Structures%20nd%20edition.pdf).

Надійшла до редакції 30.05.2025

УДК 620.9

DOI: 10.33070/etars.3.2025.02

**Фіалко Н.М.<sup>1</sup>**, докт. техн. наук, проф., чл.-кор. НАН України,

ORCID: 0000-0003-0116-7673, **Сігал О.І.<sup>1</sup>**, канд. техн. наук,

ORCID: 0000-0001-9436-2675, **Халатов А.А.<sup>1</sup>**, докт. техн. наук,

проф., акад. НАН України, ORCID: 0000-0002-7659-4234,

**Падерно Д.Ю.<sup>1</sup>**, канд. фіз.-мат. наук, ORCID: 0000-0003-3597-7471,

**Меранова Н.О.<sup>1</sup>**, канд. техн. наук, ORCID: 0000-0001-7223-8753,

**Плашихін С.В.<sup>1,2</sup>**, канд. техн. наук, ORCID: 0000-0003-0039-3302,

**Шеренковський Ю.В.<sup>1</sup>**, канд. техн. наук, ORCID: 0000-0003-1765-7319

<sup>1</sup> *Інститут технічної теплофізики Національної академії наук України*

*вул. Марії Капніст, 2а, Київ, Україна, 03057, e-mail: nmfialko@ukr.net*

<sup>2</sup> *Національний технічний університет України «КПІ ім. Ігоря Сікорського»*

*просп. Берестейський, 37, 03056 Київ, Україна, e-mail: plashihin84@gmail.com*

## Розвиток методів та технологій покриття пікових навантажень в енергетиці України

**Анотація.** Наведено результати аналізу ряду питань в контексті проблеми покриття пікових навантажень в енергетичній системі України. Подано інформацію щодо особливостей формування даних навантажень та їх зміни внаслідок повномасштабного вторгнення Росії в Україну. Розглянуто відповідні виклики, пов'язані з інтеграцією відновлюваних джерел енергії в енергетичну систему України. Проаналізовано специфіку запровадження як тра-

диційних, так і інноваційних підходів до покриття пікових навантажень, зокрема, застосування пікових генеруючих потужностей, систем зберігання енергії, інтелектуальних мереж та управління попитом та інтеграції в енергосистему відновлюваних джерел у поєднанні з накопичувачами енергії або віртуальними електростанціями. Наведено дані зіставлення характеристик різних типів пікових потужностей щодо ефективності покриття пікових навантажень. Особливу увагу приділено розгляду перспектив розвитку технологій покриття пікових навантажень в Україні. Вказано, що у короткостроковій перспективі традиційні підходи матимуть певну перевагу над інноваційними. Щодо останніх, то одним з найбільш перспективних буде застосування акумуляторних систем. Важливими залишатимуться підходи, пов'язані з керуванням попитом та застосуванням відновлюваних джерел енергії у комбінації з акумуляуванням енергії та віртуальними електростанціями. За результатами виконаного аналізу зроблено висновок про зростання актуальності проблеми покриття пікових навантажень в енергетичній системі України, зважаючи на збільшення цих навантажень через низку причин, у тому числі й непереборних. *Бібл. 44, рис. 2, табл. 3.*

**Ключові слова:** енергетична система, пікові навантаження, покриття пікових навантажень, зберігання енергії, управління попитом, відновлювані джерела енергії.

## Вступ

Ефективне функціонування енергетичної системи значною мірою визначає розвиток економіки країни та забезпечення комфортного життя населення. Одним з критичних викликів для стану енергетичної системи є пікові навантаження, що мають розглядатися не лише як технічне явище, але й як соціально-економічний маркер [1].

Формування та покриття пікових навантажень в Україні має певну специфіку, яка суттєво змінювалася у часі, зокрема, після повномасштабного вторгнення РФ в Україну. Системні атаки на великі об'єкти генерації та передачі електроенергії навесні 2024 року призвели до втрати значної частини маневрової потужності, тому проблема пікових навантажень набула особливої гостроти. Її вирішення потребує введення додаткових гнучких пікових потужностей та в цілому фундаментального перегляду підходів до ефективного прогнозування, покриття та згладжування пікових навантажень.

Різним аспектам проблеми управління піковими навантаженнями присвячено велику кількість робіт, наприклад, [2–16]. Даний огляд має на меті розглянути низку питань у контексті аналізу даної проблеми. Так, актуальним є розгляд еволюції формування пікових навантажень в енергосистемі України, зокрема, вплив відновлюваних джерел енергії (ВДЕ) на це формування. Значний інтерес становить порівняльний аналіз різних підходів до покриття пікових навантажень. Важливим є також аналіз перспектив розвитку традиційних та інноваційних технологій покриття цих навантажень.

## Особливості пікових навантажень в енергосистемі України

Управління піковими навантаженнями належить до важливих завдань забезпечення ефективного функціонування сучасних енергетичних систем. Ці навантаження розглядаються як динамічний процес, виникнення якого спричиняється економічними та соціальними факторами, кліматичними, погодними умовами тощо.

Енергетична система України характеризується певними особливостями формування пікових навантажень. До повномасштабного вторгнення Росії в Україну мала місце суттєва диспропорція між середньодобовим та піковим споживанням в ОЕС України. Так, максимальне навантаження в ОЕС у 2021 році було зафіксовано на рівні 24,249 тис. МВт (28 січня о 18.00), а середнє по року навантаження становило 14–16 тис. МВт [17]. Щодо добових піків, то більш чітко вираженими були ранкові піки, зумовлені, зокрема, початком виробничих циклів, хоча вечірні піки були теж значними. Такий характер попиту пов'язаний з великою часткою промисловості в структурі споживання. Стосовно сезонних піків, то найбільшим навантаженням відповідають зимові місяці (січень, лютий) з огляду на зростання електроспоживання домогосподарствами та підприємствами з енергоємним обладнанням [18].

Після повномасштабного вторгнення Росії в Україну в 2022 році структура попиту зазнала суттєвих змін. Насамперед, значно зменшилося промислове споживання через знищення чи окупацію ряду промислових підприємств на Сході та Півдні України. На формування пікових на-

**Таблиця 1. Протяжність ранкового та вечірнього піку навантажень у різних країнах світу**

**Table 1. Duration of morning and evening peak loads in different countries of the world**

Region	Країна	Типовий час ранкового піку	Типовий час вечірнього піку
Європа	Німеччина	8:00–10:00	18:00–21:00
	Франція	7:00–9:00	19:00–22:00
	Велика Британія	8:00–10:00	17:00–20:00
Азія	Японія	7:00–9:00	18:00–21:00
	Індія	9:00–12:00	18:00–22:00
Америка	США (Каліфорнія)	8:00–10:00	17:00–21:00
	Канада	7:00–9:00	17:00–20:00
Україна	Україна	8:00–11:00	18:00–22:00

вантажень вплинула також внутрішня та зовнішня міграція населення, яка помітно змінила географію споживання. Поряд з цим воєнні дії зумовили наявність впливу непередбачуваних факторів на формування пікових навантажень.

З 2023, 2024 років почалося відновлення енергетичної системи України, проблема покриття пікових навантажень знов набула актуальності.

У табл. 1 наведено інформацію про протяжність ранкового та вечірнього піку навантажень у різних країнах світу, за даними відповідних регіональних операторів. Як видно, типовий час ранкового піку в Україні становить 3 год, що більше ніж в усіх наведених у таблиці країнах, окрім Індії. Протяжність вечірнього піку в Україні теж є найдовшою та досягає 4 год, як і в Індії.

#### Вплив відновлюваних джерел енергії на формування пікових навантажень

Інтеграція відновлюваних джерел енергії в енергетичну систему України суттєво змінює структуру споживання та генерації, впливає на формування пікових навантажень. У табл. 2 наведено значення встановлених потужностей відновлюваних джерел енергії у 2014 та 2024 роках, згідно з даними Міністерства. Як видно, домінуючою є сонячна генерація, потужність якої становила 1006 МВт у 2014 році та зменшилася станом на 2024 рік до 782 МВт. Потужність

ВЕС залишилася незмінною протягом останніх 10 років (299 МВт) та є значно нижчою у порівнянні з СЕС.

На рис. 1 наведено дані щодо змін у структурі генерації в енергосистемі України, спричинених застосуванням ВДЕ, та відповідні результуючі ефекти.

Зростання встановленої потужності ВДЕ призвело до зміни традиційної добової кривої навантаження, що виявляється у збільшенні генерації вдень та зменшенні її ввечері. Відповідно зросла амплітуда добових коливань навантаження [19].

Інтеграція ВДЕ в енергетичну систему України спричинила формування поряд з класичними піками так званих «штучних» або «псевдопіків», а саме: пік ввімкнення традиційної генерації на заході сонця для компенсації відсутньої СЕС та пік обмеження ВДЕ за умов, коли мережа не може прийняти надлишкову генерацію.

До важливих характеристик ВДЕ належить їх сезонна та погодна нестабільність, що спричиняє випадкові та непрогнозовані коливання генерації. Це за умов відсутності необхідної акумуляційної спроможності пов'язано з частими змінами напрямку перетоків у магістральних мережах та різкими перепадами потужності внаслідок хмарності, зміни швидкості вітру тощо [20]. Ще однією особливістю ВДЕ є асиметрія генерації через їх територіальну концентрацію здебільшого у південних регіонах України, що створює локальні перенавантаження мереж.

Вказані виклики, пов'язані з інтеграцією ВДЕ в енергетичну систему України, потребують активного реагування та скоординованого розвитку відповідних механізмів.

**Таблиця 2. Встановлена потужність ВДЕ в Україні у 2014 та 2024 рр., за даними Міністерства**

**Table 2. Installed capacity of renewable energy sources (MW) in Ukraine in 2014 and 2024 according to the Ministry of Energy**

Відновлювані джерела енергії	2014 рік	2024 рік
Сонячна енергосистема (СЕС), МВт	1006	782
Вітрова енергосистема (ВЕС), МВт	299	299
Біогаз, МВт	6	9
Усього, МВт	1311	1090

### Підходи до покриття пікових навантажень в енергосистемі України

Проблема покриття пікових навантажень має технологічні, економічні, регуляторні та інші аспекти. До основних напрямів покриття цих навантажень можна віднести:

- застосування пікових генеруючих потужностей (peaking units);
- використання систем зберігання енергії (ESS – Energy Storage Systems);
- інтеграція в енергосистему відновлюваних джерел у поєднанні з накопичувачами енергії або віртуальними електростанціями (VPP);
- застосування інтелектуальних мереж (Smart Grids) та управління попитом DSM (Demand Side Management).

Стосовно застосування пікових генеруючих потужностей, то до основних в Україні належать ТЕС, ТЕЦ, ГЕС та ГАЕС. На рис. 2 наведено інформацію щодо динаміки зміни встановленої потужності цих енергетичних об'єктів. Як видно, найпоширенішим в Україні є використання теплових електростанцій. Їх переваги у покритті піків полягають у відносно короткому часі запуску, гнучкості щодо навантаження та можливості централізованого управління. Проте цим технічним рішенням притаманні певні недоліки: високі питомі витрати палива, значні викиди CO<sub>2</sub>, залежність від імпортованого газу [21].

Для покриття пікової генерації широко застосовуються також ГТУ та ДВЗ. Їх основні переваги: швидкий старт – запуск із холодного стану протягом 5–10 хв для ГТУ та 1–5 хв для ДВЗ; компактність та мобільність; низькі капітальні витрати у порівнянні з великими у ТЕС або ГАЕС – 600–1200 євро/кВт для ГТУ та 400–800 євро/кВт для ДВЗ; можливість роботи на різних видах палива тощо. До обмежень застосування ГТУ та ДВЗ належать, насамперед, низький ККД при часткових навантаженнях та висока собівартість генерації. Так, середня собівартість 1 кВт·год, виробленої ДВЗ, досягала в Україні у 2023 році 6–9 грн/кВт·год за умов короткотермінової роботи. Крім того, використання ГТУ та ДВЗ у густонаселених регіонах через шум та шкідливі викиди можливе лише при належній шумоізоляції та очищенні цих викидів.

Прикладами використання ГТУ у промисловості можуть бути такі підприємства, як ArcelorMittal Кривий Ріг, Запоріжсталь та ін.,

на яких для покриття власних пікових навантажень застосовувалися резервні ГТУ потужністю від 1 до 15 МВт.

Широке застосування ДВЗ має місце, зокрема, на підприємствах критичної інфраструктури. Так, у 2023–2024 роках ДВЗ були масово закуплені для лікарень, насосних станцій водоканалів, систем диспетчеризації Обленерго тощо. За даними Міністерства охорони здоров'я України, понад 300 опорних медичних закладів були оснащені резервними ДВЗ потужністю від 50 до 500 кВт для забезпечення безперервної роботи у періоди віялових відключень [22].

Щодо когенераційних установок, то вони можуть бути модернізовані до режиму часткової гнучкості. Зокрема, це потребує підвищення рівня автоматизації, впровадження байпасного регулювання та використання буферних ємностей тепла [23].

Важливу роль у покритті пікових навантажень відіграють гідроелектростанції, особливо гідроаккумуляційні. Останні характеризуються високою швидкодією (вихід на повну потужність за 2–5 хв), екологічною чистотою виробленої енергії, найширшим діапазоном навантажень, здатністю до інерційної підтримки частоти тощо. Факторами, стримуючими застосування ГАЕС, є висока вартість їх будівництва (до 2–2,5 млн дол./МВт) та обмеження за географічними умовами, згідно з якими має забезпечуватися можливість створення водосховищ з потрібними перепадами висот.

Інноваційним сегментом покриття пікових навантажень є акумуляторні системи накопичення енергії ESS із застосуванням Li-іонних батарей, гібридних накопичувачів та водневих технологій. Важливі переваги ESS полягають у здатності до регулювання частоти (primary/secondary frequency response), стабілізації напруги, згладжування коливань ВДЕ, надання послуг «вирівнювання піків» (peak shaving) та ін.

Впровадження ESS в Україні перебуває на початковій стадії. У 2023 році компанія ДТЕК ввела в дію перший в Україні промисловий накопичувач енергії потужністю 1 МВт/2,25 МВт·год в Енергодарі з інтеграцією до ВДЕ [24]. У цьому році Японія в рамках допомоги Теплокомуненерго м. Одеса надала 4 накопичувача потужністю по 4 МВт кожний. Однак Україна має значний потенціал розвитку ESS. Так, згідно з планами Міненерго, загальна потужність ESS має досягти щонайменше 500 МВт до 2030 року [25].

Інтелектуальні мережі (Smart Grids) та керо-

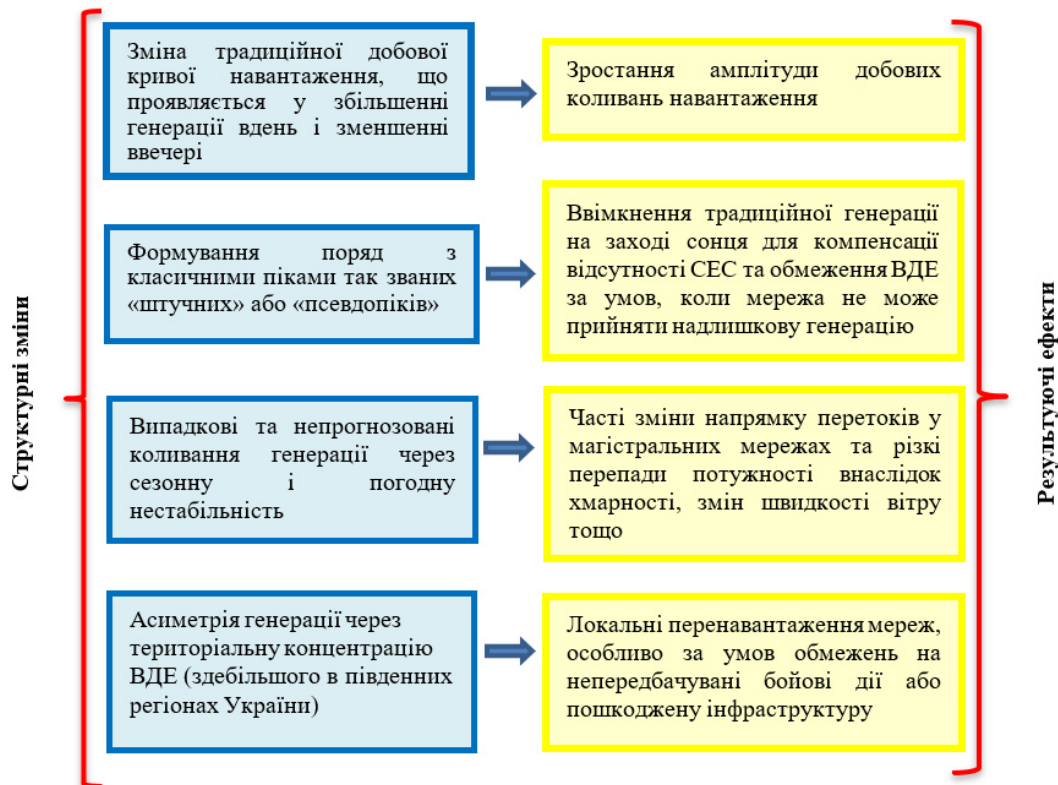


Рис. 1. Вплив ВДЕ на формування пікових навантажень в енергосистемі України.

Figure 1. The influence of renewable energy sources on the formation of peak loads in the energy system of Ukraine.

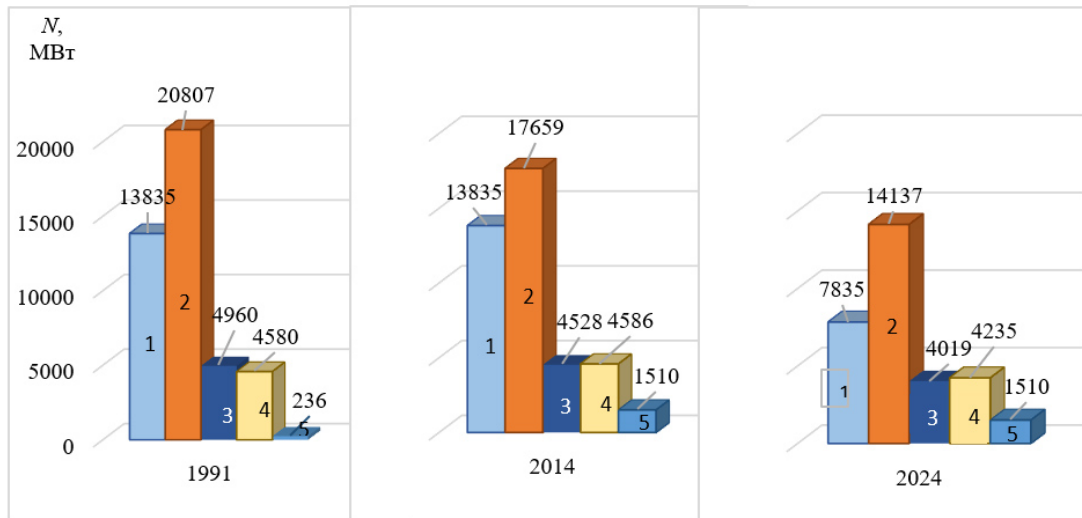


Рис. 2. Встановлена потужність АЕС (1), ТЕС (2), ТЕЦ (3), ГЕС (4), ГАЕС (5) в Україні у 1991, 2014 та 2024 роках, за даними Міненерго.

Figure 2. Installed capacity of nuclear power plants (1), thermal power plants (2), combined heat and power plants (3), hydroelectric power plants (4), pumped storage power plants (5) in Ukraine in 1991, 2014, and 2024 according to the Ministry of Energy.

ване навантаження (DSM) покладені в основу підходу до покриття пікових навантажень, який полягає у зменшенні або перенесенні навантаження та не пов'язаний зі збільшенням генерації. Такий підхід реалізується завдяки запровадженню систем АСКОЕ та АМІ для вимірювання та тарифікації, гнучкого тарифу з часовою диференціацією (день/ніч, погодинні ціни) та дистанційному керуванню споживачами (DSM).

Потенціал вищевказаного підходу в Україні реалізується вельми обмежено. Проте є поодинокі приклади пілотних програм із впровадження АМІ в Києві, Дніпрі та Львові, які свідчать про технічну можливість масштабування цих рішень [26].

Як вже зазначалося, для покриття пікових навантажень можуть застосовуватися також відновлювані джерела енергії в поєднанні з накопичувачами або віртуальними електростанціями (VPP). Концепція VPP полягає в об'єднанні в енергетичний кластер низки малих ВДЕ, накопичувачів енергії та споживачів, готових до обмеження навантаження. Впровадження цього гнучкого та адаптивного ресурсу покриття пікових навантажень в Україні лише починається. Як приклад, можна навести перший пілотний проект VPP на основі об'єднання 45 домогосподарств з накопичувачами енергії, який був реалізований у 2024 році у Київській області.

Розглянуті підходи до покриття пікових навантажень потребують подальшого розвитку, зокрема, з огляду на те, що значення цих навантажень мають тенденцію до зростання через зміну клімату, електрифікацію різних секторів економіки, збільшення частки ВДЕ тощо.

### **Порівняння характеристик різних типів пікових потужностей**

Нижче розглядаються основні порівняльні аспекти таких типів пікових потужностей: ДВЗ, ГТУ, акумулявальні батареї ESS, гідроакумулявальні станції ГАЕС та малі гідроелектростанції міні-ГЕС. Зіставляються характеристики цих потужностей щодо технічної гнучкості та часу реакції, тривалості роботи та надійності, системної інтеграції та масштабованості, вартісних параметрів.

#### **Технічна гнучкість та час реакції**

Здатність до швидкого реагування на зміни навантаження є однією з ключових вимог до пі-

кових потужностей.

Щодо ДВЗ, то вони здатні до запуску в межах 30–120 с, а за наявності попереднього підігріву — до 10–20 с [27]. ДВЗ демонструють особливо високу ефективність за умов частих та короткотривалих навантажень.

ГТУ мають кращу швидкодію у циклічному режимі із запуском за 2–5 хв, однак потребують попереднього прогріву, що особливо важливо у холодну пору року [28].

Акумуляторні системи ESS характеризуються практично миттєвою реакцією на зміну навантаження (до 1 с) та забезпечують високоточну стабілізацію частоти напруги. Проте вони мають обмежену тривалість роботи — від 0,5 до 4 год у залежності від ємності акумулявання [29].

ГАЕС демонструють запуск у межах 1–3 хв та здатні забезпечувати довготривалу підтримку пікових режимів, однак потребують відповідних географічних умов та великих капіталовкладень.

#### **Тривалість роботи та надійність**

ДВЗ добре виявляють себе у короткотривалих, але частих пікових режимах.

ГТУ ефективні у довгих пікових періодах, але без частих пусків та зупинок.

ESS мають обмежену тривалість автономної роботи, що потребує обґрунтованих сценаріїв їх застосування.

ГЕС здатні до довготривалої роботи, але залежать від наявності водного ресурсу.

#### **Системна інтеграція та масштабованість**

ДВЗ та ГТУ добре інтегруються в існуючі мережі, мають модульну структуру та можуть ефективно масштабуватися.

ESS потребують розвинених цифрових систем управління (EMS) та часто обмежені нормативно.

ГАЕС та міні-ГЕС характеризуються високими вимогами до місця розташування, втім забезпечують потужний ефект у великих системах.

#### **Вартість будівництва та експлуатації**

У табл. 3 наведені дані щодо вартості будівництва та експлуатації установок для покриття пікових навантажень. Як видно, капітальні витрати

**Таблиця 3. Умовна вартість будівництва та експлуатації устаткування для покриття пікових навантажень в розрахунку на 1 МВт потужності**  
**Table 3. Conditional cost of construction and operation of equipment to cover peak loads per 1 MW of capacity**

Тип установки	Капітальні витрати, євро/кВт	Експлуатаційні витрати, євро/МВт-год	Джерело
ДВЗ (газопоршень)	400–800	70–120	[30]
ГТУ	600–1200	60–100	[31]
ESS (Li-ion, 2–4год)	900–1500	10–30	[32]
ГАЕС	1000–3000	20–40	[33]
Міні-ГЕС	2000–4000	20–60	[34]

для різного типу установок можуть суттєво відрізнятися. Так, вони становлять 400–800 євро/кВт для ДВЗ та у 5 разів вищі для міні-ГЕС (2000–4000 євро/кВт).

Щодо експлуатаційних витрат, то вони найбільші для ДВЗ (70–120 євро/МВт-год) та досить високі для ГТУ (60–100 євро/МВт-год). Найнижчі експлуатаційні витрати відповідають застосуванню ESS (10–30 євро/МВт-год). Відносно низькими ці витрати є для ГАЕС та міні-ГЕС (відповідно 20–40 євро/МВт-год та 20–60 євро/МВт-год).

За результатами порівняльного аналізу характеристик різних типів пікових потужностей можна зробити такі висновки. ДВЗ мають переваги щодо гнучкості, частоти пусків та капітальної вартості. ГТУ демонструють високу ефективність при стабільних пікових навантаженнях великої тривалості. Акумуляторні батареї мають найвищу швидкодію, характеризуються високою екологічною ефективністю та точністю регулювання частоти/напруги, однак дороговартісні та обмежені щодо тривалості автономної роботи. ГЕС є стратегічно важливими, але їх реалізація можлива лише за певних умов.

Ефективна практика покриття пікових навантажень часто полягає в комбінуванні різних технічних рішень. До прикладу, застосування ESS — для надшвидкого реагування, ГТУ — для покриття довготривалих пікових навантажень, ДВЗ — для умов частих та короткотривалих навантажень.

### Перспективи розвитку технологій покриття пікових навантажень в Україні

У Стратегії розвитку ОЕС України до 2035 року вказується на необхідність досягти як мінімум 10 % маневрених потужностей від пікового навантаження системи, що передбачає введення додатково щонайменше 1,5–2,0 ГВт гнучких пікових потужностей [35].

Забезпечення покриття пікових навантажень в Україні потребує поєднання традиційних та інноваційних технологій. До традиційних технологій, насамперед, належать теплові електростанції як основа пікового резерву, газотурбінні, гідроелектростанції та гідроакумулявальні станції. Інноваційні технології включають акумуляторні системи (ESS), кероване навантаження (DSM), віртуальні електростанції (VPP) та ін. Провідну роль у короткостроковій перспективі відіграватимуть гнучкі ТЕС, гідроакумулявальні потужності, ДВЗ та ГТУ. З часом інноваційні технології стануть основою створення майбутнього гнучкого та адаптивного ресурсу.

Щодо ТЕС, то попри їх обмежену маневреність через інертність обладнання вони будуть певний час залишатися важливим джерелом маневрених потужностей. ДВЗ та ГТУ з огляду на низку їх достоїнств теж збережуть значущість як ключові елементи пікової генерації. При цьому ДВЗ будуть використовуватися для систем з високими вимогами до маневреності та для міських мікромереж через вищі показники при динамічному навантаженні та швидке реагування на зміни потужності. ГТУ застосовуватиметься, насамперед, у стабільних режимах або в комбінованих установках великої потужності з тепловою утилізацією. Однак, у майбутньому акцент буде робитися на більш екологічні альтернативи. До прикладу, на ГТУ, що працюють на біометані або водні, на гібридні системи ГТУ та батарейні накопичувачі тощо. Подальшого розвитку набудуть також мобільні електромодулі, що базуються на ДВЗ та ГТУ.

Щодо майбутнього впровадження ДВЗ та ГТУ, то найбільший потенціал мають південні та східні промислові регіони, Запорізька, Дніпропетровська, Харківська області, а також великі міста Центральної України [36, 37]. Поряд з цим впровадження модульних газотурбінних або газопоршневих установок є доцільним для віддалених територій з низькою щільністю населення, зокрема, Карпатський регіон та деякі регіони

Полісся [38].

У межах впровадження нових програм енергетичної модернізації через міжнародні донорські механізми прогнозується активне розширення проєктів когенерації з використанням ДВЗ та ГТУ більш ніж у 15 регіонах України до 2030 року [39].

ГЕС та ГАЕС, як вже зазначалося, вельми ефективні для покриття піків завдяки їх високій маневреності, а наявність потужних ГАЕС є критично важливою для балансування системи. Відтак будівництво нових гідроакумулювальних станцій та модернізація існуючих належить до довгострокових та стратегічних завдань. У контексті розвитку пікових потужностей на основі ГЕС заслуговує також на увагу створення міні-ГЕС у поєднанні з накопичувачами енергії.

Щодо інноваційних технологій покриття пікових навантажень, то тут одним з найбільш перспективних напрямів є застосування акумуляторних систем ESS. Вони, як вже зазначалося, характеризуються швидкістю реагування, що становить мілісекунди, до того ж можуть бути розміщені в будь-якій точці мережі. З огляду на це акумуляторні системи є вельми ефективними для локального згладжування піків та забезпечення стійкості системи. До прикладу, можуть широко застосовуватися модулі потужністю 50–100 МВт на об'єктах, де розміщені СЕС та ВЕС.

Про важливість розвитку напряму, пов'язаного із системами накопичення енергії, свідчить також розроблення спеціальної програми НЕК «Укренерго» [40].

Важливим залишатиметься інноваційний підхід, пов'язаний з керуванням навантаженням DSM, який дає можливість впливати на поведінку споживачів для згладжування піків. При цьому набудуть подальшого розвитку такі інструменти керування попитом, як диференційовані за часом тарифи, програми зниження навантаження у години максимуму та акумулювання нічного споживання тощо. Про потенціал впровадження DSM свідчать результати досліджень GIZ, згідно з якими лише 100 найбільших споживачів можуть забезпечити 300–400 МВт гнучкого зменшення навантаження.

Перспективним є також покриття пікових навантажень із застосуванням ВДЕ у поєднанні з накопичувачами або віртуальними електростанціями (VPP). У контексті формування нових типів пікових навантажень, зумовлених інтеграцією ВДЕ в енергетичну систему, набуває акту-

альності модернізація системи їх прогнозування з використанням штучного інтелекту та супутникових даних [41].

Значний інтерес становить розвиток гібридних систем на базі ДВЗ/ГТУ та ВДЕ, що відповідає одній із ключових тенденцій у світовій енергетиці. Так звана гібридизація має низку відомих переваг, таких як оптимізація експлуатаційних витрат за рахунок розподілу навантажень, зниження загального рівня викидів CO<sub>2</sub> тощо [42].

Покриття пікових навантажень із застосуванням вищевказаних підходів має на меті забезпечення необхідного обсягу активації потужності для задоволення попиту за умов мінімізації витрат, зменшення викидів та підтримання системної надійності [43, 44].

У статті розглянуто перспективи застосування лише основних підходів до покриття пікових навантажень, якими не вичерпується спектр можливих технологічних рішень.

## Висновки

Виконано аналіз ряду аспектів проблеми покриття пікових навантажень в енергосистемі України. Розглянуто особливості еволюції формування цих навантажень. Зокрема, проаналізовано специфіку змін даного формування після повномасштабного вторгнення РФ в Україну, які пов'язані зі зменшенням промислового споживання, внутрішньою та зовнішньою міграцією населення, з непередбачуваними факторами, зумовленими воєнними діями, тощо. Розглянуто ефекти впливу на вказане формування відновлюваних джерел енергії, інтегрованих в енергетичну систему України. Відмічається, що зростання встановленої потужності ВДЕ призвело до збільшення амплітуди добових коливань навантаження, формування поряд з класичними піками «штучних» або «псевдопіків», асиметрії генерації через територіальну концентрацію ВДЕ тощо.

Наведено дані аналізу особливостей традиційних та інноваційних підходів до покриття пікових навантажень. Подається інформація про достойнства та певні обмеження таких основних напрямів покриття пікових навантажень: застосування пікових генеруючих потужностей (peaking units); використання систем зберігання енергії (ESS – Energy Storage Systems); інтеграція в енергосистему відновлюваних джерел у поєднанні з накопичувачами енергії або віртуальними електростанціями (VPP); застосування інтелек-

туальних мереж (Smart Grids) та управління попитом DSM (Demand Side Management). Відмічено, що наразі потенціал інноваційних технологій (ESS, VPP, DSM та ін.) реалізується вельми обмежено.

Виконано порівняльний аналіз різних типів пікових потужностей щодо їх технічної гнучкості та часу релаксації, тривалості роботи та надійності, системної інтеграції, масштабування та вартісних параметрів. Вказується на ефективність практики покриття піків навантажень шляхом комбінування різних типів пікових потужностей.

Наведено результати аналізу перспектив розвитку технологій покриття пікових навантажень в енергетичній системі України. Зазначено, що відповідно до Стратегії розвитку ОЕС України до 2035 року необхідно досягти як мінімум 10% маневрених потужностей від пікового навантаження системи, а відтак введення щонайменше 1,5–2,0 ГВт гнучких потужностей. При цьому забезпечення покриття пікових навантажень має відбуватися на основі поєднання традиційних та інноваційних технологій, хоча у короткостроковій перспективі базовим трендом буде залишатися застосування традиційних технологій (ТЕС, ГТУ, ГЕС та ГАЕС). Вказується на важливість розвитку гібридних систем на основі ДВЗ/ГТУ та ВДЕ, зважаючи на беззаперечні переваги гібридизації.

Виконаний аналіз свідчить про підвищення актуальності проблеми управління піковими навантаженнями в енергетичній системі України з огляду на тенденцію до їх зростання, зокрема, через зміну клімату, збільшення частки ВДЕ, електрифікацію низки секторів економіки тощо.

*Роботу виконано за науковим проєктом «Розвиток розподіленої енергетики на основі використання газотурбінних і газопоршневих технологій та місцевих альтернативних видів палива в період воєнного стану і відновлення України» в межах цільової програми НАН України «Наукові і науково-технічні (експериментальні) роботи за пріоритетним напрямом «Енергетичні технології і системи, розподілена енергетика та водопостачання» на 2025–2026 рр.».*

### Список літератури

1. Енергетична стратегія України до 2035 року : Міненерго України. Київ: НІСД, 2015. — <https://niss.gov.ua/sites/default/files/2015-04/Energy%20Strategy.pdf>

2. Gabriel Collins. An Electricity Strategy for Long War in Ukraine. *Collins Research Portal*. July 2, 2024. — [https://collinsresearchportal.com/wp-content/uploads/2024/07/collins\\_distributed-electricity-for-ukraine\\_1-july-2024.pdf](https://collinsresearchportal.com/wp-content/uploads/2024/07/collins_distributed-electricity-for-ukraine_1-july-2024.pdf)

3. Uğur Çakır, Kemal Çomaklı, Fikret Yüksel. The role of cogeneration systems in sustainability of energy. *Energy Conversion and Management*. 2012. № 63. P. 196–202. DOI: 10.1016/j.enconman.2012.01.041.

4. Суходоля О.М. Стійкість критичної інфраструктури та життєво важливих функцій і послуг: формалізація завдань і змісту дій зацікавлених сторін. *Стратегічна панорама*. 2023. № 2. С. 5–20. DOI: 10.53679/2616-9460.2.2023.01.

5. Філатов В., Топал О., Голенко І. Порівняльні характеристики генеруючих потужностей та їх одночасний вплив на роботу енергосистеми України. *Scientific Collection «InterConf+»*. 2022. 22 (113). P. 386–394. DOI: 10.51582/interconf.19-20.06.2022.039.

6. План відновлення України: Енергетика: Національна рада з відновлення України від наслідків війни. — [https://uploads-ssl.webflow.com/625d81ec8313622a52e2f031/62c1b0a10abd54a8ec49184\\_Енергетична%20безпека.pdf](https://uploads-ssl.webflow.com/625d81ec8313622a52e2f031/62c1b0a10abd54a8ec49184_Енергетична%20безпека.pdf)

7. Відновлювані джерела енергії / За заг. ред. С.О. Кудрі. Київ: Інститут відновлюваної енергетики НАНУ, 2020. 392 с. — <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/53746>

8. Балансування енергосистеми: в пошуках оптимальних рішень. 2021. — <https://ua-energy.org/uk/posts/balansuvannia-enerhosystemy-v-poshukakh-optymalnykh-rishen>

9. Зварич Р., Масна О. Національна політика України щодо ВДЕ: аналіз міжнародних зобов'язань та інтеграція до європейських енергетичних ринків. *Вісник економіки*. 2024. № 4. С. 122–136. DOI: 10.35774/visnyk2024/04/122.

10. Тульчинська С.О., Солосіч О.С., Сінайко М.Д. Забезпечення енергетичної безпеки України в умовах воєнного стану. *Агросвіт*. 2025. № 8. С. 62–68. DOI: 10.32702/2306-6792.2025.8.62.

11. Дністровська ГАЕС: інфраструктура та експлуатація. *Науково-технічний збірник Укргідропроєкт*. 2022. № 1. С. 10–17.

12. Розширення можливостей України через децентралізовану систему електроенергетики. 2024. МЕА, Париж. — <https://www.iea.org/reports/empowering-ukraine-through-a-decentralised-electricity-system>

13. Звіт з оцінки відповідності (достатності) генеруючих потужностей — 2019 НЕК «УКРЕНЕРГО». — <http://surl.li/fldaz>

14. Крутоголова І.О., Браверман В.Я., Ільченко Б.І. Розподілені мікромережі з використанням криогенних систем зберігання електроенергії, виробленої відновлювальними джерелами, як важливий еколого-економічний чинник. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2023. № 3. С. 35–42. DOI: 10.33070/etars.3.2023.03.

15. Тесленко О.І. Енергетичний потенціал розподіленої генерації на потужних котельнях України в умовах воєнної агресії. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2024. № 1. С. 47–59. DOI: 10.33070/etars.1.2024.04.
16. Гелетуха Г.Г., Крамар В.Г. Розвиток розподіленої генерації як фактор збереження енергосистеми України в умовах війни. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2025. № 1. С. 23–35. DOI: 10.33070/etars.1.2025.02.
17. Огляд енергетичної галузі України. — <https://uaea.com.ua/dysp/review/review-2017-2021.html>
18. Динаміка і структура споживання електроенергії в Україні. — <https://uaea.com.ua/dysp/ee-cons.html>
19. Remap 2030, renewable energy prospects for Ukraine. — [https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2015/Apr/IRENA\\_REmap\\_Ukraine\\_paper\\_2015.pdf](https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2015/Apr/IRENA_REmap_Ukraine_paper_2015.pdf)
20. Gonзалves A.C.R., Costoya X., Nieto R., Liberato M.L.R. Extreme weather events on energy systems: a comprehensive review on impacts, mitigation, and adaptation measures. *Sustainable Energy Res.* 2024. Vol. 11, № 4. P. 4–28. DOI: 10.1186/s40807-023-00097-6.
21. Енергетика: історія, сучасність і майбутнє. Розвиток теплоенергетики та гідроенергетики / Наук. ред. В.М. Клименко, Ю.О. Ландау, І. Я. Сігал. Київ, 2013. 400 с. — <http://energetika.in.ua/ua/books/book-3>
22. Українські лікарні забезпечені майже 12000 генераторів для роботи у випадку знеструмлень. МОЗ України, 2024. — <https://www.kmu.gov.ua/news/moz-ukrainiski-likarni-zabezpecheni-maizhe-12-000-heneratoriv-dlia-roboty-u-vypadku-znestrumlen>
23. Mugnini A., Comodi G., Salvi D., Arteconi A. Energy flexible CHP-DHN systems: Unlocking the flexibility in a real plant. *Energy Conversion and Management: X*. 2021. № 12. P. 100–110. DOI: 10.1016/j.ecmx.2021.100110.
24. ДТЕК запускає першу в Україні промислову Li-ion систему зберігання енергії. — <https://etn.news/energy-storage/dtek-launches-ukraine-s-first-industrial-li-ion-energy-storage-system>
25. Gas-piston cogeneration units delivered to Odesa by UNDP to cover 45 % of city's energy needs for water, heating, and sewage services. 2024. — <https://www.undp.org/ukraine/press-releases/gas-piston-cogeneration-units-delivered-odesa-undp-cover-45-citys-energy-needs-water-heating-and-sewage-services>
26. Smart Grid: Ukraine on the path to an energy revolution. — <https://ua-energy.org/en/posts/29-05-2025-cd75a12f-f41d-4cb2-a166-126cc1e7ab7c>
27. Дяченко В.Г. Двигуни внутрішнього згорання. Теорія : Підручник / За ред. А.П. Марченка. Харків : НТУ «ХПІ», 2008. 488 с. — <https://faculty6.khai.edu/library/literature/loadliterature/filename/1552851120.pdf>
28. Khalatov A., Fialko N. Gas Turbine and Gas Piston Power Plants for Distributed Energy Sector of Ukraine. *System Research in Energy*. 2025. № 1. P. 4–14. DOI: 10.15407/srenergy2025.01.004.
29. Система накопичення енергії акумулятора. — [https://en.wikipedia.org/wiki/Battery\\_energy\\_storage\\_system](https://en.wikipedia.org/wiki/Battery_energy_storage_system)
30. LAZARD. — <https://www.lazard.com/media/sptlfats/lazards-levelized-cost-of-energy-version-150-vf.pdf>
31. Levelized Cost of Energy+ (LCOE+). April 2023. — <https://www.lazard.com/media/2ozoovyg/lazards-lcoeplus-april-2023.pdf>
32. NREL Annual Technology Baseline (ATB). 2024: Utility-Scale Battery Storage. — [https://atb.nrel.gov/electricity/2024/utility-scale\\_battery\\_storage](https://atb.nrel.gov/electricity/2024/utility-scale_battery_storage)
33. IRENA. (2025). Renewable power generation costs in 2024. International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi. — <https://www.rinnovabili.it/wp-content/uploads/2025/07/IRENA-RENEWABLE-POWER-GENERATION-COSTS-IN-2024.pdf>
34. Стан і перспективи розвитку малої гідроенергетики, сонячної, вітрової та інших джерел поновлюваної енергії зарубіжних країн та України. — <https://ua.energy/wp-content/uploads/2018/01/4-Stan-i-perspektyvy-rozvytku-PDE.pdf>
35. Енергетична стратегія України на період до 2035 року «Безпека, енергоефективність, конкурентоспроможність». — <https://zakon.rada.gov.ua/laws/file/text/58/f469391n10.pdf>
36. Устименко В.І., Кириченко О.М. Газотурбінні установки: конструкція, процеси, характеристики. Київ: Наукова думка, 2014. 320 с.
37. Халатов А.А., Кулішов С.Б., Чобенко В.Н., Раїмов Р.І. Використання газотурбінних технологій — ключ до енергетичної безпеки України. *Промелектро. «Промислова електроенергетика та електротехніка»*. 2020. № 3. С. 10–16. — <https://promlektro.com.ua/archive.html>
38. Distributed cogeneration for resilience of critical infrastructure in Ukrainian cities : USAID Energy Security Project. Kyiv, 2023. — <https://www.usaid.gov/ukraine> (Дата звернення: 20.07.2025)
39. Національна стратегія енергетичної безпеки України до 2030 року : Міністерство енергетики України. Київ, 2022. 45 с.
40. План розвитку системи передачі на 2020–2029 роки. — <https://ua.energy/wp-content/uploads/2020/04/Plan-rozvytku-systemu-peredachi-na-2020-2029-roku.pdf>
41. Суходоля О.М. Штучний інтелект в енергетиці : Аналітична доповідь. DOI: 10.53679/NISS-analytrep.2022.09. Київ: : НІСД, 2022. 49 с.
42. Гьєн С. Hybrid Systems. In: Gas and Steam Turbine Power Plants. Applications in Sustainable Power. Cambridge University Press, 2023. P. 233–245. DOI: 10.1017/9781108943475.008.
43. Ghofrani M., Hosseini N.N. Optimizing Hybrid

Renewable Energy Systems: A Review [Internet]. Sustainable Energy – Technological Issues, Applications and Case Studies. InTech; 2016. DOI: 10.5772/65971. 44. Giedraityte A., Rimkevicius S., Marciukaitis M.,

Radziukynas V., Bakas R. Hybrid Renewable Energy Systems – A Review of Optimization Approaches and Future Challenges. *Applied Sciences*. 2025. Vol. 15, № 4. Article 1744. DOI: 10.3390/app15041744.

Надійшла до редакції 16.06.2025

**Fialko N.M.**<sup>1</sup>, *Doctor of Technical Sciences, Professor, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine, ORCID: 0000-0003-0116-7673*, **Sigal O.I.**<sup>1</sup>, *Candidate of Technical Sciences, ORCID: 0000-0001-9436-2675*, **Khalatov A.A.**<sup>1</sup>, *Doctor of Technical Sciences, Professor, Academician of the National Academy of Sciences of Ukraine, ORCID: 0000-0002-7659-4234*, **Paderno D.Yu.**<sup>1</sup>, *Candidate of Physical and Mathematical Sciences, ORCID: 0000-0003-3597-7471*, **Meranova N.O.**<sup>1</sup>, *Candidate of Technical Sciences, ORCID: 0000-0001-7223-8753*, **Plashikhin S.V.**<sup>1,2</sup>, *Candidate of Technical Sciences, ORCID: 0000-0003-0039-3302*, **Sherenkovskiy Ju.V.**<sup>1</sup>, *Candidate of Technical Sciences, ORCID: 0000-0003-1765-7319*

<sup>1</sup> *Institute of Engineering Thermophysics of the National Academy of Sciences of Ukraine*

*2a, Marii Kapnist Str., 03057 Kyiv, Ukraine, e-mail: nmfialko@ukr.net*

<sup>2</sup> *National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”*

*37, Beresteysky Ave., 03056 Kyiv, Ukraine, e-mail: plashihin84@gmail.com*

## Development of methods and technologies for covering peak loads in the energy sector of Ukraine

**Abstract.** The article presents the results of the analysis of a number of issues in the context of the problem of covering peak loads in the energy system of Ukraine. Information is provided on the features of the formation of these loads and their changes due to the full-scale invasion of Russia into Ukraine. The corresponding challenges associated with the integration of renewable energy sources into the energy system of Ukraine are considered. The specifics of the implementation of both traditional and innovative approaches to covering peak loads are analyzed, in particular the use of peak generating capacities, energy storage systems, smart grids and demand management, as well as the integration of renewable sources into the energy system in combination with energy storage devices or virtual power plants. The data on the comparison of the characteristics of different types of peak capacities in terms of peak load coverage efficiency are provided. Particular attention is paid to the consideration of the prospects for the development of peak load coverage technologies in Ukraine. It is indicated that in the short term, traditional approaches will have a certain advantage over innovative ones. As for innovative approaches, one of the most promising will be the use of battery systems. Approaches related to demand management and the use of renewable energy sources in combination with energy storage and virtual power plants will remain important. Based on the

results of the analysis, a conclusion was made about the growing relevance of the problem of covering peak loads in the energy system of Ukraine, given the increase in these loads due to a number of reasons, including unavoidable ones. *Bibl. 44, Fig. 3, Tab. 3.*

**Keywords:** energy system, peak loads, peak load coverage, energy storage, demand management, renewable energy sources.

## References

1. Ministry of Energy of Ukraine. Energy Strategy of Ukraine until 2035. Kyiv: NISD, 2015. — <https://niss.gov.ua/sites/default/files/2015-04/Energy%20Strategy.pdf> (Ukr.)
2. Gabriel Collins. An Electricity Strategy for Long War in Ukraine. *Collins Research Portal*. July 2, 2024. — [https://collinsresearchportal.com/wp-content/uploads/2024/07/collins\\_distributed-electricity-for-ukraine\\_1-july-2024.pdf](https://collinsresearchportal.com/wp-content/uploads/2024/07/collins_distributed-electricity-for-ukraine_1-july-2024.pdf)
3. Uğur Çakır, Kemal Çomaklı, Fikret Yüksel. The role of cogeneration systems in sustainability of energy. *Energy Conversion and Management*. 2012. No. 63. pp. 196–202. DOI: 10.1016/j.enconman.2012.01.041.
4. Sukhodolya O.M. Sustainability of critical infrastructure and vital functions and services: formalization of tasks and content of actions of stakeholders. *Strategic panorama*. 2023. No. 2. pp. 5–20. DOI: 10.53679/2616-9460.2.2023.01. (Ukr.)
5. Filatov V., Topal O., Golenko I. Comparative characteristics of generating capacities and their simultaneous influence on the operation of the energy system of Ukraine. *Scientific Collection «InterConf+»*. 2022. 22 (113). pp. 386–394. DOI: 10.51582/interconf.19-20.06.2022.039. (Ukr.)
6. Ukraine Recovery Plan: Energy: National Council for Ukraine's Recovery from the Consequences of War. — [https://uploads-ssl.webflow.com/625d81ec8313622a52e2f031/62c1b0a10babd54a8ec49184\\_Енергетична%20безпека.pdf](https://uploads-ssl.webflow.com/625d81ec8313622a52e2f031/62c1b0a10babd54a8ec49184_Енергетична%20безпека.pdf) (Ukr.)
7. Renewable energy sources / Under the general editorship of S.O. Kudri. Kyiv: Institute of Renewable Energy of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2020. 392 p. — <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/53746> (Ukr.)
8. Balancing the power system: in search of optimal solutions. 2021. — <https://ua-energy.org/uk/posts/balansuvannia-enerhosystemy-v-poshukakh-optymalnykh-rishen> (Ukr.)
9. Zvorych R., Masna O.. Ukraine's National Policy on Renewable Energy: Analysis of International Commitments and Integration into European Energy Markets. *Bulletin of Economics*. 2024. No. 4. pp. 122–136. DOI: 10.35774/visnyk2024/04/122. (Ukr.)
10. Tulchinskaya S.A., Solosich O.S., Sinaiko M.D. Ensuring energy security of Ukraine under martial law. *Agrosvit*. 2025. No. 8. pp. 62–68. DOI: 10.32702/2306-6792.2025.8.62. (Ukr.)
11. Dniester Pumped Storage Hydroelectric Power Station: Infrastructure and Operation. *Naukovo-tekhni-*  
*chnyy zbirnyk Ukrhidroproyekt. [Scientific and Technical Collection Ukrhydroproject]*. 2022. No. 1. pp. 10–17. (Ukr.)
12. Empowering Ukraine through a Decentralized Electricity System. 2024. IEA, Paris. — <https://www.iea.org/reports/empowering-ukraine-through-a-decentralised-electricity-system> (Ukr.)
13. Report on the assessment of conformity (sufficiency) of generating capacities — 2019 NEC “UKRENERGO”. — <http://surl.li/flfaz> (Ukr.)
14. Krutogolova I.A., Braverman V.Ya., Ilyenko B.I. Distributed microgrids using cryogenic storage systems for electricity produced by renewable sources as an important ecological and economic factor. *Energy Technologies and Resource Saving*. 2023. No. 3. pp. 35–42. DOI: 10.33070/etars.3.2023.03. (Ukr.)
15. Teslenko O.I. Energy potential of distributed generation at powerful boiler houses of Ukraine in conditions of military aggression. *Energy Technologies and Resource Saving*. 2024. No. 1. pp. 47–59. DOI: 10.33070/etars.1.2024.04. (Ukr.)
16. Geletukha G.G., Kramar V.G. Development of distributed generation as a factor in preserving the energy system of Ukraine in war conditions. *Energy Technologies and Resource Saving*. 2025. No. 1. pp. 23–35. DOI: 10.33070/etars.1.2025.02. (Ukr.)
17. Overview of Ukraine's energy sector. — <https://uaea.com.ua/dysp/review/review-2017-2021.html> (Ukr.)
18. Dynamics and structure of development of electric power industry in Ukraine. — <https://uaea.com.ua/dysp/ee-cons.html> (Ukr.)
19. Remap 2030, renewable energy prospects for Ukraine — [https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2015/Apr/IRENA\\_RE\\_map\\_Ukraine\\_paper\\_2015.pdf](https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2015/Apr/IRENA_RE_map_Ukraine_paper_2015.pdf)
20. Gonzalves A.C.R., Costoya X., Nieto R., Liberato M.L.R. Extreme weather events on energy systems: a comprehensive review on impacts, mitigation, and adaptation measures. *Sustainable Energy Res*. 2024. 11 (4). pp. 4–28. DOI: 10.1186/s40807-023-00097-6.
21. Power engineering: history, present and future. Development of thermal power engineering and hydro-power engineering / Sci. eds. V.M. Klimenko, Yu.A. Landau, I.Ya. Sigal. Kyiv, 2013. 400 p. — <http://energetika.in.ua/ua/books/book-3> (Ukr.)
22. Ministry of Health: Ukrainian hospitals are provided with almost 12,000 generators to operate in case of power outages. Ministry of Health of Ukraine, 2024. — <https://www.kmu.gov.ua/news/moz-ukrainski-likarni-zabezpecheni-maizhe-12-000-heneratoriv-dlia-roboty->

u-vypadku-znestrumen (Ukr.)

23. Mugnini A., Comodi G., Salvi D., Arteconi A. Energy flexible CHP-DHN systems: Unlocking the flexibility in a real plant. *Energy Conversion and Management*: X. 2021. No. 12. pp. 100–110. DOI: 10.1016/j.ecmx.2021.100110.

24. DTEK launches Ukraine's first industrial Li-ion energy storage system. — <https://etn.news/energy-storage/dtek-launches-ukraine-s-first-industrial-li-ion-energy-storage-system> (Ukr.)

25. Gas-piston cogeneration units delivered to Odesa by UNDP to cover 45 % of city's energy needs for water, heating, and sewage services. 2024. — <https://www.undp.org/ukraine/press-releases/gas-piston-cogeneration-units-delivered-odesa-undp-cover-45-citys-energy-needs-water-heating-and-sewage-services>

26. Smart Grid: Ukraine on the path to an energy revolution. — <https://ua-energy.org/en/posts/29-05-2025-cd75a12f-f41d-4cb2-a166-126cc1e7ab7c>

27. Dyachenko V.G. Internal combustion engines. Theory. A.P. Marchenko (ed.). Kharkov: NTU “KhPI”, 2008. 488 p. — <https://faculty6.khai.edu/library/literature/loadliterature/filename/1552851120.pdf> (Ukr.)

28. Khalatov A., Fialko N. Gas Turbine and Gas Piston Power Plants for Distributed Energy Sector of Ukraine. *System Research in Energy*. 2025. No. 1. pp. 4–14. DOI: 10.15407/srenergy2025.01.004.

29. Battery energy storage system. — [https://en.wikipedia.org/wiki/Battery\\_energy\\_storage\\_system](https://en.wikipedia.org/wiki/Battery_energy_storage_system) (Ukr.)

30. LAZARD. — <https://www.lazard.com/media/sptlfats/lazards-levelized-cost-of-energy-version-150-vf.pdf>

31. Levelized Cost of Energy+ (LCOE+). April 2023. — <https://www.lazard.com/media/2ozoovyg/lazards-lcoeplus-april-2023.pdf>

32. NREL Annual Technology Baseline (ATB). 2024: Utility-Scale Battery Storage. — [https://atb.nrel.gov/electricity/2024/utility-scale\\_battery\\_storage](https://atb.nrel.gov/electricity/2024/utility-scale_battery_storage)

33. IRENA. (2025). Renewable power generation costs in 2024. International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi. — <https://www.rinnovabili.it/wp-content/uploads/2025/07/IRENA-RENEWABLE-POWER-GENERATION-COSTS-IN-2024.pdf>

34. The state and prospects of development of small

hydropower, solar, wind and other sources of renewable energy in foreign countries and Ukraine. — <https://ua.energy/wp-content/uploads/2018/01/4.-Stan-i-perspektyvy-rozvytku-PDE.pdf> (Ukr.)

35. Energy Strategy of Ukraine for the period up to 2035 “Security, energy efficiency, competitiveness”. — <https://zakon.rada.gov.ua/laws/file/text/58/f469391n10.pdf> (Ukr.)

36. Ustimenko V.I., Kirichenko E.M. Gas turbine units: design, processes, characteristics. Kyiv: Naukova Dumka, 2014. 320 p. (Ukr.)

37. Khalatov A.A., Kulishov S.B., Chobenko V.N., Raimov R.I. The use of gas turbine technologies is the key to energy security in Ukraine. *Promelectro «Industrial electrical power engineering and electrical engineering»* 2020. No. 3. pp. 10–16. — <https://promiektro.com.ua/archive.html> (Ukr.)

38. Distributed cogeneration for resilience of critical infrastructure in Ukrainian cities : USAID Energy Security Project. Kyiv, 2023. — <https://www.usaid.gov/ukraine> (Accessed: 20.07.2025)

39. National Strategy of Energy Security of Ukraine until 2030 : Ministry of Energy of Ukraine. Kyiv, 2022. 45 p. (Ukr.)

40. Data transmission system development plan for 2020–2029. — <https://ua.energy/wp-content/uploads/2020/04/Plan-rozvytku-systemy-peredach-na-2020-2029-roku.pdf> (Ukr.)

41. Sukhodolya O.M. Artificial intelligence in energy: Analytical report. DOI: 10.53679/NISS-analytrep. 2022.09. Kyiv: NISD, 2022. 49 p. (Ukr.)

42. Gьlen C. Hybrid Systems. In: Gas and Steam Turbine Power Plants. Applications in Sustainable Power. Cambridge University Press, 2023. pp. 233–245. DOI: 10.1017/9781108943475.008.

43. Ghofrani M., Hosseini N.N. Optimizing Hybrid Renewable Energy Systems: A Review [Internet]. Sustainable Energy – Technological Issues, Applications and Case Studies. InTech; 2016. DOI: 10.5772/65971.

44. Giedraityte A., Rimkevicius S., Marciukaitis M., Radziukynas V., Bakas R. Hybrid Renewable Energy Systems – A Review of Optimization Approaches and Future Challenges. *Applied Sciences*. 2025. 15 (4). Article 1744. DOI: 10.3390/app15041744.

Received June 16, 2025

**Kolienko A.G.**<sup>1</sup>, *Candidate of Technical Sciences, ORCID: 0000-0001-9785-3103*, **Sigal O.I.**<sup>2</sup>, *Candidate of Technical Sciences, ORCID: 0000-0001-9436-2675*, **Gupalo O.V.**<sup>3</sup>, *Candidate of Technical Sciences, ORCID: 0000-0003-3145-9220*, **Akhmednabiev R.M.**<sup>1</sup>, *Candidate of Technical Sciences, ORCID: 0000-0002-8292-9504*

<sup>1</sup> **National University Yuri Kondratyuk Poltava Polytechnic**  
14, Pershotravneve Ave., 36000 Poltava, Ukraine, e-mail: agkolienko@gmail.com

<sup>2</sup> **Institute of Engineering Thermophysics of the National Academy of Sciences of Ukraine**

2a, Marii Kapnist Str., 03057 Kyiv, Ukraine, e-mail: sigal@engecology.com

<sup>3</sup> **Ukrainian State University of Science and Technologies**

2, Lazaryana Str., 49010 Dnipro, Ukraine, e-mail: info@rmget.com

## Research on the efficiency of hydrogen combustion, alternative and natural non-interchangeable gases

**Abstract.** The results of determining the gas interchangeability criterion are presented. An analysis of the possibility of adapting existing gas combustion plants for the effective and stable use of a wide range of combustible gases is performed. It is shown that even natural gases from different deposits are not always interchangeable. Recommendations are developed that allow the use of even non-interchangeable gases on the same gas combustion equipment by changing the operating settings or slightly changing the design characteristics of the equipment. The results of the study of heat transfer in the combustion space when the composition of combustible gases changes and the associated changes in the emissivity of combustion products are presented. Recommendations are given on the organization of the combustion process of non-interchangeable gases, including by creating mixtures of combustible gases with the provision of the necessary interchangeability criteria. The purpose of the work is to study the possibility of effective combustion of alternative types of artificial and synthetic combustible gases, including hydrogen, as well as non-interchangeable natural gases in existing gas combustion equipment. Study of the properties of combustible gases characteristic of gas distribution systems of Ukraine, and their compliance with the interchangeability criteria and gas combustion equipment manufactured and supplied for industrial and municipal purposes. The relevance of the issues of ensuring the interchangeability of gases is confirmed by the implementation of regulatory legal acts on the quality indicators of combustible gases and the efficiency of their use in the national legislation of Ukraine. The results of the study provide the possibility of a barrier-free gradual introduction of alternative types of gases and a gradual transition to the combustion of gases with hydrogen content without cardinal changes in the design of existing burners and their operating modes. *Bibl. 26, Fig. 2, Tab. 5.*

**Keywords:** combustible natural and alternative gases, interchangeability criteria, physico-chemical and combustible properties of gases, efficiency and stability of the use of combustible gases.

## Introduction

Today is characterized by an increase in the range and volume of use of alternative artificial and synthetic types of combustible gases.

Changing the composition and physicochemical properties of combustible gases invariably leads to changes in the operating parameters of gas burners and furnaces, as well as their design. If these concepts are neglected and appropriate changes are not made to the operating parameters of the equipment, all important characteristics of fuel efficiency will inevitably change [1–3]. These include:

- fuel efficiency and efficiency coefficient of gas-using equipment;
- excess air coefficient for the burner;
- thermal power of the fuel combustion plant;
- stability of the burner operation in relation to such dangerous phenomena of the combustion process as flame separation and flashback;
- completeness of fuel combustion and the formation of chemical unburned products, soot and other harmful components of combustion products;
- heat transfer from the flare to the heat exchange surfaces of the equipment and the value of the heat output of the installation.

The question of interchangeability is also relevant for natural gases. They are obtained in deposits of different origin. The composition of such gases, their heat of combustion and other characteristics differ significantly. In addition, there is liquefied natural gas (LNG) [4]. The introduction of alternative and unconventional types of gases is relevant, such as shale gas, biogas, generator gases, oil refinery combustible gases, combustible gases obtained from landfills [5–7]. Of particular importance from the point of view of decarbonization are artificial gases using hydrogen [8–11]. And each of them has individual and often sharply different physicochemical characteristics.

Manufacturers of all types of artificial and alternative types of combustible gases set themselves the main goal of producing such gas and obtaining permission to supply it to the gas transportation system. At the same time, as a rule, the issue of the quality of such combustible gas and the acceptability of its composition for existing gas-burning equipment and gas burners produced by the industry remains unconsidered.

Under such conditions, the main thing is neglected – the requirements for the need to ensure high efficiency and environmental safety at the

stage of heat generation. Because sooner or later all these alternative gases will enter the gas distribution network and the burners of gas-burning equipment. Such equipment is designed for a certain, strictly limited composition of the fuel and is configured for certain operating conditions. An arbitrary change in the composition and combustible properties of the gas threatens to change the thermal power of the equipment that uses heat, loss of combustion stability in the form of flame separation or flashback, the appearance of chemical underburning and a decrease in efficiency. Thus, the transition of gas-burning devices to new types of combustible gases requires adaptation of the transportation system, preparation of gases for combustion and the gas-burning devices themselves. The costs of such reconstruction can be significant, and the issue of using alternative types of gases becomes an optimization issue. On the one hand, there are advantages to diversifying combustible gases, and on the other, there are additional costs for adapting the supply system, efficient and stable combustion of such gases.

This raises the question of the practical possibility of interchangeability of different gases and the possibility of their use in the same gas-burning equipment supplied to the market.

Consideration of gas interchangeability issues makes it possible to implement low-cost partial and gradual decarbonization in the area of using gas fuel as an intermediate stage in the transition to more widespread hydrogen combustion.

## Methodology

Under interchangeability according to the requirements of the standards [12–15] is understood the possibility of stable, efficient and safe operation of gas-burning equipment when replacing one combustible gas with another without making any changes to the design of the burner and other equipment of the installation that uses the fuel, as well as without changing the operating mode and settings of such equipment.

Therefore, only for interchangeable gases is there a possibility of a smooth and multiple transition in time from one combustible gas, or a mixture of gases, to another combustible gas with the preservation (or minor permissible changes) of the main characteristics of the combustion process. The subject of the study is the problem of stable and efficient use of a wide range of combustible gases

in equipment that is manufactured or supplied for the use of one type of combustible gas. As survey methods, the authors chose an analysis of current regulatory sources implemented in Ukraine, analytical studies in the field of determining the physicochemical properties and interchangeability criteria of combustible gases, experimental and theoretical own research aimed at developing recommendations for the effective and sustainable use of a wide class of available combustible gases.

### Results and their discussion

Each country is characterized by a certain permitted range of combustible gases. However, given the global nature of the modern economy and the possibility of using gas equipment from popular and recognized international manufacturers, the issue of interchangeability of combustible gases becomes universal. Significant challenges also arise for manufacturers of gas equipment in terms of the possibility of its effective use for different gases.

According to the requirements of modern standards that have come into force in most European countries [12, 13], all types of combustible gases are divided into categories (families) and groups. The most common second family of gases is divided into three groups according to the interchangeability criterion responsible for maintaining the thermal capacity of the installation when switching from one gas to another.

Table 1 presents the classification of combustible gases of the second family of groups H, L, and E by the value of the simple Wobbe index and provides the limit values of the Wobbe number according to the requirements of DSTU GOST EN 437:2018.

The identity of the Wobbe index  $W_1 = W_2$  for two gases means that gas appliances that use different combustible gases will operate with the same thermal power when burning these gases without

any changes in the design of gas burners and furnaces (at the same gas pressure).

The Wobbe index is determined according to the dependence [14]:

$$W_i = \frac{H_i}{\sqrt{d}} = \frac{H_i}{\sqrt{\rho_g / \rho_{air}}}, \quad (1)$$

where  $H_i$  – higher heat of combustion of combustible gas, MJ/m<sup>3</sup>;  $d$  – relative density of combustible gas;  $\rho_g$ ,  $\rho_{air}$  – density of combustible gas and air for combustion under the same conditions, kg/m<sup>3</sup>.

At the regulatory level in Ukraine, it is important to determine the permissible values of the ranges of changes in the interchangeability criteria that allow a particular combustible gas to enter the gas transportation and gas distribution system.

The expansion of such ranges opens up the possibility for a larger number of combustible gases with various characteristics to acquire the status of permitted for use and obtain the right to enter the gas supply system. And suppliers of combustible gases are interested in this.

But it is necessary to remember that an important task today is to achieve high indicators of safety of use, energy efficiency and environmental safety at the stage of heat generation using combustible gases. And the expansion of the range of gas interchangeability indices does not contribute to solving this problem.

And vice versa, narrowing the regulatory range of interchangeability criteria reduces the list of combustible gases that can enter the country's gas transportation system, reduces the diversification of combustible gases. But at the same time, the issue of the possibility of ensuring high stability, efficiency and environmental safety of gas combustion equipment is resolved. At the same time, the possibility of burning those gases that do not fall within the permissible interval still remains – they can be burned in the form of mixtures with other gases to achieve normalized interchangeability indicators.

This approach to solving the ultimate task of ensuring the efficient use of energy sources is more balanced and correct.

It is important to realize that for each group of gases, according to the requirements of modern standards [15], the industry must produce its own type of gas-burning and gas-burning equipment,

**Table 1. Classification of flammable gases according to the Wobbe index**

Groups of gases of the second family	Prime Wobbe number at $t = 15$ °C, $p = 1013.25$ mbar, MJ/m <sup>3</sup>	
	minimum	maximum
Group H	45.7	54.7
Group L	39.1	44.8
Group E	40.9	54.7

which must correspond to a specific group of gases. This is explained by the fact that gas equipment and burners manufactured for group H cannot be used to burn gases of another group without changes in the design of the burners, or changes in the operating settings of the burners and equipment.

For each group, the standards define, respectively, the test gases used in the production of gas equipment:

– reference – with the best performance indicators of the equipment (for gases E and H, gas G20 is taken as the reference gas; and for gas group L – gas G25). The interchangeability indicators of other gases-substitutes are compared with the reference gases;

– limit – with the largest permissible deviations from the best performance indicators of the equipment.

To determine the permissible deviations of the Wobbe index from the average values according to the current and effective standards in Ukraine [15], the data in Table 1 was converted from absolute values to relative values (in %) from the average values for each group of index values for the most common groups of gases. The results of the calculations are given in Table 2.

Therefore, according to the requirements of [15], the deviation of the Wobbe index for combustible gases of different groups in the range from 7 % to 14 % means their non-interchangeability in terms of thermal power according to the Wobbe index.

In addition, another index of interchangeability of gases in terms of thermal power is the Know index, included in the standards [15].

The Know index ( $J(K)$ ) is one of the early in-

**Table 2. Permissible values of deviations of the Wobbe index according to the requirements of DSTU, GOST, EN 437:2018, % of the average values**

Groups of gases of the second family	Average value of the Wobbe index	Permissible deviation of the index from the average value according to [15], %	
		in the lower direction	in the higher direction
Group H	50.2	9	9
Group L	41.95	7	7
Group E	47.8	14	14

stances of interchangeability in terms of thermal power and a variation of the Wobbe index:

$$j_{(K)} = \frac{H_i - 0.65 \cdot 10^7}{\sqrt{d}}. \quad (2)$$

For proper interchangeability, it is necessary that the Know index for the main gas and the substitute gas differ by no more than 5 % [16]. A value of more than 5 % indicates that the equipment is not working properly.

The authors performed the definition and analysis of the combustible characteristics and the Wobbe index, as one of the interchangeability criteria, for a wide class of natural and alternative types of combustible gases produced and used in Ukraine. The purpose of such calculations was to determine the physicochemical properties of gases and the possibility of interchangeability in comparison with the reference gas of each of the classification groups.

The study of the physicochemical properties of combustible gases was carried out on experimental stands. For example, the determination of the flame propagation speed was carried out by the Michelson method using a Bunsen burner [17].

The experimental setup for determining the flame propagation velocity (Fig. 1) consists of a gas injection burner 1 equipped with a nozzle for

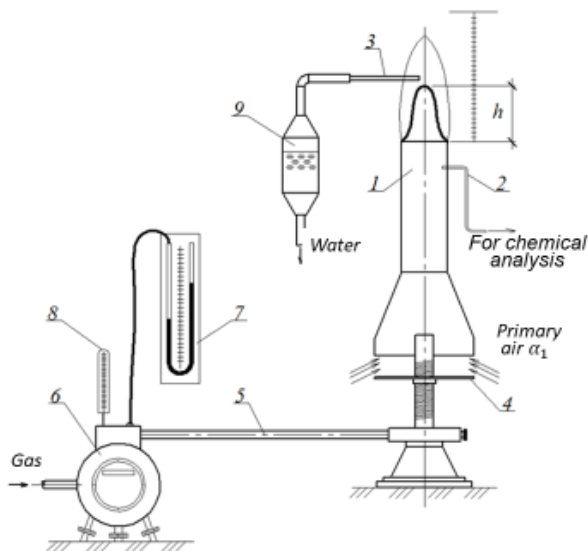


Figure 1. Schematic of the experimental setup for determining the flame propagation velocity by the Michelson method [17].

sampling the gas-air mixture 2, combustion products 3, an adjusting washer 4 for changing the composition of the mixture, a gas pipeline 5 that transports gas from the gas meter 6 to the burner 1. The gas meter is equipped with a water U-shaped manometer 7 and a thermometer 8 that measure the pressure and temperature of the gas in the meter 6, a container for sampling 9 and a stopwatch. The analysis of the gas mixture and combustion products for the presence of oxygen in it was performed using a Testo gas analyzer.

The results of the study are given in Table 3.

The upper limit of combustion for pure hydrogen is significantly higher compared to the above gases and is 75 % vol., and the lower limit is 4 % vol. The flame propagation speed significantly exceeds the data indicated in the Table 2 and is 2.67 m/s, and the highest simple Wobbe index is 48.47 MJ/m<sup>3</sup>. Analysis of the data in the table and the combustible characteristics of hydrogen as a gas that can replace hydrocarbon energy carriers shows that a change in the composition of the gas is accompanied by significant changes in its physical and chemical properties and combustible characteristics. So significant that the simple Wobbe index, which is taken as the main index of interchangeability, differs by type of combustible gases.

Significant differences in the value of the Wobbe index are even for some natural gases from different deposits. All this indicates their non-interchangeability, that is, the impossibility of effective use of gas equipment if the properties of the combustible gas change.

The analysis showed that most of the natural gases from various fields in Ukraine belong to group H. Hydrogen itself, as a gas that should turn Europe into the first climate-neutral continent, where greenhouse gas emissions into the atmosphere will not exceed the volume absorbed by the ecosystem, belongs to group E. It seems that this group was created for gases containing hydrogen.

A significant amount of gas equipment continues to be supplied under group L or E. This is a consequence of the recent preferential receipt of natural gas from purely gas fields from the aggressor country in the war in Ukraine. Manufacturers should now focus on producing equipment intended for the exploitation of the most widespread group of combustible natural gases in the country from their own fields. And the classification of these gases should comply not with outdated but with current regulatory requirements implemented

in Ukraine [15].

Regarding the use of hydrogen in a mixture with natural gas, which is relevant today, the requirement to achieve permissible changes in the Wobbe index for the natural gas being replaced and the substitute gas (a mixture of natural gas and hydrogen) is no longer met for a mixture with a hydrogen content of 20–25 %. This is confirmed by studies [18]. Thus, it is impossible to ensure the transition of the burner operation from natural gas to a combustible mixture with a hydrogen content of more than 20–25 % without making changes to the design of the burners and their operating modes, as well as the design and operating modes of the draft-blow devices of the installation. Such gases are not interchangeable. Analysis of other criteria and indices of interchangeability [19, 20] – the Know, Dutton, Weaver indices, AGA and Delburg methods – also indicates the fact of the lack of interchangeability of natural gas and its mixture with hydrogen under the condition of an even lower hydrogen content – about 15–20 % by volume.

But the creation and combustion of combustible gases with a lower hydrogen content (10–13 %) is possible, giving a broad perspective on the use of hydrogen as the main gas, which ensures the solution of decarbonization problems.

Studies conducted by the authors on the combustion of refinery gas with a variable hydrogen content from 20 to 54 % vol. confirm that the combustion of gases with a significant amount of hydrogen (more than 20 %) leads to cardinal changes in the operation of gas burner devices and the mass transition of their operation to the flame jump mode. The emission heat transfer of torches and convective heat exchange on heating surfaces also change. Other authors note changes that occur in the processes of nitrogen oxide formation when changing the combustion process of fuels of different composition [20–22].

One of the possible ways of burning different gases in the same gas burner devices without significant changes in their design is to change the gas pressure in front of the burner. To implement the transition from one combustible gas to another, it is also necessary to change the set operating parameters of its operation. After that, it is necessary to check the value of the modernized interchangeability criterion – the extended Wobbe index.

The extended Wobbe index includes the gas pressure in front of the burner and is determined

**Table 3. The results of the study of combustible gases**

Name of gas, characteristics Natural gases from various fields			Reference gases		Producer gas	Biogas	Biomethane
Gas 1	Gas 2	Gas 3	G25	G20			
Gas composition, % vol.							
CH <sub>4</sub> - 93.26	CH <sub>4</sub> - 91.26	CH <sub>4</sub> - 86.3	CH <sub>4</sub> - 86	CH <sub>4</sub> -100	CH <sub>4</sub> - 2	CH <sub>4</sub> - 57.5	CH <sub>4</sub> - 98
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> - 3.36	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -3.02	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> - 0.2	N <sub>2</sub> - 14		H <sub>2</sub> - 17.5	H <sub>2</sub> - 1.5	N <sub>2</sub> - 0.5
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> - 0.77	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> - 0.87	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> - 0.15			CO - 22.5	N <sub>2</sub> - 3	CO <sub>2</sub> - 1.5
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> -0.43	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> -0.32	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> -0.05			N <sub>2</sub> - 43.5	CO <sub>2</sub> - 38	
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> -0.42	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> -0.36	N <sub>2</sub> - 13.13			CO <sub>2</sub> - 14.5		
N <sub>2</sub> - 1.58	N <sub>2</sub> - 0.53	CO <sub>2</sub> - 0.17					
CO <sub>2</sub> - 0.18	CO <sub>2</sub> - 3.61						
The content of C <sup>p</sup> in the gas composition, %							
73.6	74.9	59	58.3	74.8	15	58	74
The content of H <sup>p</sup> in the gas composition, %							
23.8	23.9	19	19.6	25.1	2	23	24
The ratio of C <sup>p</sup> /H <sup>p</sup> in the elemental composition of the gas							
3.09	3.13	3.1	2.97	2.9	7.5	2.5	3.1
Upper limit of combustion, %							
14.75	14.65	14.97	17.0	15.0	79.95	28.46	15.3
Lower combustion limit, %							
4.75	4.69	4.9	5.7	5.0	13.98	8.14	5.1
Laminar flame propagation velocity S <sub>L</sub> (at $p = 0.1$ MPa, $t \approx 25$ °C), m/s							
0.37	0.354	0.37	0.37	0.48	0.48	0.13	0.37
Combustion air consumption (at $t = 0$ °C, $p = 1013.25$ mbar), m <sup>3</sup> /nm <sup>3</sup>							
9.93	9.84	9.34	8.19	9.5	1.14	5.51	9.34
Wobbe index ( $t = 15$ °C, $p = 1013.25$ mbar), MJ/m <sup>3</sup>							
50,79	48,35	42,01	41,49	50,69	5,92	22,70	48,95
Extended Wobbe index ( $t = 15$ °C, $p = 1013.25$ mbar), MJ/m <sup>3</sup>							
54,52	51,9	45,01	44,44	54,3	6,53	24,3	52,43
Required gas pressure before the burne, kPa							
0.89	0.955	1,266	1.27	-	63,57	4,34	1,05
Flame separation speed, m/s							
3.02	2.95	1.88	2.96	1.88	2.52	1.88	2.24
Flame jump speed, m/s							
0.26	0.24	0.38	0.23	0.38	0.46	0.08	0.17

according to the dependence (3) [23]:

$$W_i^p = H_i \cdot \sqrt{P_i/d_i}, \quad (3)$$

where  $P_i$  is the gas pressure before the burner, kPa.

The gas pressure that must be maintained to ensure a constant thermal power of the unit when replacing one combustible gas with characteristics  $P_1, \rho_1, H_1$  with another – with characteristics  $P_2, \rho_2, H_2$ , is proposed to be calculated according to dependence (3):

$$P_2 = P_1 \frac{\rho_2}{\rho_1} \left( \frac{H_1}{H_2} \right)^2. \quad (4)$$

For municipal and household devices, the nominal passport pressure of natural gas in front of the burners is 1270 Pa [24]. According to clause 2.5 of the DBN Gas Supply [24]: “The gas pressure in front of household gas appliances should be taken in accordance with the passport data of the devices...” Maintaining a constant thermal power and a constant Wobbe index when switching to burning a gas mixture with a hydrogen content of, for example, 30 % vol. requires, according to the given dependence, an increase in the pressure in front of household gas appliances to 1500 Pa. This will require changes in the operation of gas distribution networks and gas control points that supply gas to consumers.

For forced-air burners, a change in pressure is accompanied by a change in the diameter of the fire holes. This can be done using the adjusting disk on the fire nozzle (“combustion head”) of the burner, depending on the heat of combustion and the density of the combustible gas.

For injection burners, it is important not only to ensure a constant burner power when switching

from one gas to another, but also to withstand the conditions under which the required amount of primary air will be injected into the burner. The authors have highlighted the dependencies for determining the necessary changes in the operation of such burner devices in [25]. Making such changes to the operation of the equipment will provide the necessary values and other criteria for interchangeability – breakthrough, separation and yellow tongues of flame.

The analysis of the interchangeability of gases in relation to the above-mentioned parameters of the burner devices was performed for various combustible gases by determining the following criteria:

- AGA index of incomplete combustion of fuel – C(A);
- Weaver criterion of incomplete combustion of fuel – A(W);
- AGA index of soot formation – IY(A);
- Weaver criterion of soot formation – JY(W);
- AGA index of flame separation – IL(A);
- Weaver criterion of flame separation – JL(W);
- AGA index of flame jump – IF(A);
- Weaver criterion of flame jump – JF(W).

When determining such criteria, natural combustible gases from Ukrainian deposits and alternative types of gases were taken as substitute gases. Test limit gases of group N were taken as limit gases. The composition of such gases is given in Table 4.

The results of the interchangeability criteria calculations are given in Table 5.

The limit values of the criteria are specified in the section “name of gas” of Table 4. For example, the incomplete combustion index of AGA when comparing the substitute gas with the limit gas of the device must be within  $0.85 \leq C(A) \leq 1.15$ . If the value of the index  $C(A) > 1.15$ , then there is

**Table 4. Type, composition and characteristics of test gases [12, 26]**

Combustible gas group	The test characteristics of the gas combustion equipment operation		
	Flame jump	Flame break	Completeness of fuel combustion and soot formation (yellow flashes of flame)
Second category, group H	G22 CH <sub>4</sub> – 77 % vol. H <sub>2</sub> – 23 % vol. W <sub>i</sub> = 47.87 MJ/m <sup>3</sup> H <sub>i</sub> = 31.86 MJ/m <sup>3</sup>	G23 CH <sub>4</sub> – 92.5 % vol. N <sub>2</sub> – 7.5 % vol. W <sub>i</sub> = 45.66 MJ/m <sup>3</sup> H <sub>i</sub> = 34.96 MJ/m <sup>3</sup>	G21 CH <sub>4</sub> – 87 % vol. C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> – 13 % vol. W <sub>i</sub> = 45.28 MJ/m <sup>3</sup> H <sub>i</sub> = 54.76 MJ/m <sup>3</sup>

**Table 5. Determination of interchangeability criteria for chemical under-combustion. flame spread and flame separation**

Name of gas, characteristics	Natural gases from different deposits			Reference gases		Producer gas	Biogas	Bio-methane
	Gas 1	Gas 2	Gas 3	G25	G20			
Gas composition, % vol.	CH <sub>4</sub> – 93.26 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> – 3.36 C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> – 0.77 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> – 0.43 C <sub>3</sub> H <sub>12</sub> – 0.42 N <sub>2</sub> – 1.58 CO <sub>2</sub> – 0.18	CH <sub>4</sub> – 91.29 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> – 3.02 C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> – 0.87 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> – 0.32 C <sub>3</sub> H <sub>12</sub> – 0.36 N <sub>2</sub> – 0.53 CO <sub>2</sub> – 3.61	CH <sub>4</sub> – 86.3 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> – 0.2 C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> – 0.15 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> – 0.05 N <sub>2</sub> – 13.13 CO <sub>2</sub> – 0.17	CH <sub>4</sub> – 86 N <sub>2</sub> – 14	CH <sub>4</sub> – 100	CH <sub>4</sub> – 2 H <sub>2</sub> – 17.5 CO – 22.5 N <sub>2</sub> – 43.5 CO <sub>2</sub> – 14.5	CH <sub>4</sub> – 57.5 H <sub>2</sub> – 1.5 N <sub>2</sub> – 3 CO <sub>2</sub> – 38	CH <sub>4</sub> – 98 N <sub>2</sub> – 0.5 CO <sub>2</sub> – 1.5
C(A) ≤ 1.15	0.88	0.81	0.63	1.00	1.00	0.11	0.25	0.83
JI(W) ≤ 0	-0.10	-0.13	-0.27	0.00	0.00	-0.64	-0.47	-0.14
IY(A) ≥ 1	1.27	1.36	1.74	1.00	1.00	1.21	4.48	1.38
JY(W) ≤ 0	-0.24	-0.30	-0.47	0.00	0.00	-1.18	-0.83	-0.35
IL(A) ≤ 1	0.91	0.96	1.09	1.00	1.00	8.22	1.94	0.93
JL(W) ≥ 1	1.15	0.97	0.89	1.00	1.00	0.05	0.39	1.11
IF(A) ≤ 1	0.759	0.776	0.857	0.93	1.000	7.39	1.27	0.789
JF(W) ≤ 0	-0.47	-0.40	-0.25	1.00	0.00	0.72	0.21	-0.42

a tendency for chemical underburning. The Weaver incomplete combustion index when comparing the substitute gas with the limit gas of the device must be  $JI(W) \leq 0$ . If the value of the Weaver index becomes  $JI(W) > 0$ , then there is a tendency for chemical underburning. Provided that the soot formation index of AGA becomes  $IY(A) < 1$ , then there is a tendency for soot formation during the combustion process. And according to the Weaver criterion, the danger of soot formation occurs if the index  $JY(W) > 0$ .

The danger of separation occurs if the AGA index  $IL(A)$  acquires values greater than 1.0, and the Weaver criterion  $JL(W)$  acquires values less than one compared to the limiting gas.

The danger of flame jump occurs if the AGA index  $IF(A)$  acquires values greater than 1.0, and the Weaver criterion  $JF(W)$  becomes greater than 0.

Analysis of the obtained data shows that in relation to the formation of chemical unburned products, flashback and flame separation, a significant number of gases are not interchangeable. This leads to complications in ensuring the processes of stable and efficient combustion of such combustible gases.

Thus, the interchangeability criteria allow for a universal assessment of the interchangeability of combustible gases by the criterion of thermal

power, torch stability and the formation of chemical unburned products. In addition, the extended Wobbe index makes it possible to obtain dependencies for recalculating the operating and design parameters of burners for the possibility of their use for non-interchangeable gases. This significantly expands the capabilities of gas equipment manufactured for the use of combustible gases of a certain group.

Analysis of the properties of various combustible gases presented in Table 1 and Table 2, as well as experimental studies that were performed on oil refinery gases of variable composition of an oil refinery showed that a change in the gas composition is accompanied by a change in the  $C^p/H^p$  ratio in the elemental composition of gases. And a change in the ratio of carbon and hydrogen in the gas composition leads not only to changes in the combustible properties of the gas, but also changes the heat transfer in the combustion devices of gas-burning equipment.

If the composition of the combustible gas and its properties do not correspond to the group of gases for which the gas equipment is manufactured and the gases differ significantly in combustible characteristics, the preparation and combustion of mixtures of different combustible gases is proposed. In this case, the operation of devices for prepa-

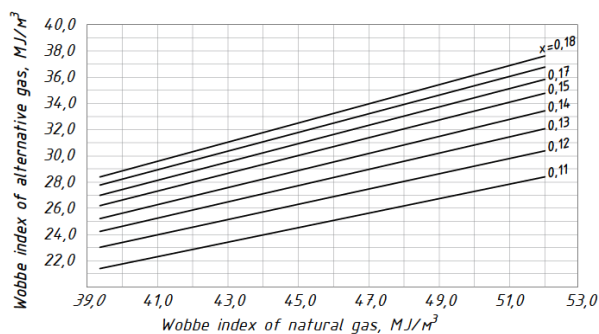


Figure 2. Nomogram for determining the composition of a gas mixture to achieve the required criterion for the interchangeability of a gas mixture. ( $x$  is the proportion of alternative gas (part. units) by volume that must be mixed into the mixture with natural gas to obtain the required value of the Wobbe index).

ring gas mixtures should be based on the preparation of such a gas composition that will meet the required interchangeability criterion. In the case of using alternative types of gases, biogas, or generator gas, the main component of such a mixture should be natural gas.

In Fig. 2. a nomogram is presented for determining the composition of such a gas mixture, depending on the values of the Wobbe criterion for each type of gas.

### Conclusions

An analysis of the physical and chemical characteristics of natural and alternative types of combustible gases was performed. Experimental studies of the combustion of refinery gases with a variable composition of combustible gas in the furnaces of an oil refinery were conducted. The results of the work indicate that neglecting the change in the physical and chemical characteristics and composition of combustible gases supplied to consumers, the use of gas equipment manufactured for one group of gases for the combustion of other non-interchangeable gases leads to negative consequences. This is a change in the thermal power of the units, a change in the operating conditions of the gas-air tract and thrusters, the size of the torch and the conditions of heat transfer in the furnace space. An uncontrolled change in the composition of the fuel leads to a decrease in the completeness of fuel combustion, a change in the coefficient of excess air in the combustion products and a deterioration in the efficiency of fuel combustion units.

Burning non-interchangeable combustible gases without proper changes in the burner design and adjustment of the unit's operating parameters can lead to a reduction in the adjustment range and disruption of the stability of the burner flame; a decrease in the efficiency of gas use. A comprehensive indicator of gas interchangeability is the Wobbe criterion, which is the basis for the classification of combustible gases by groups.

The stability of the physical and chemical parameters of the gas and the value of the Wobbe criterion must be constantly monitored according to fuel quality certificates. Particular attention must be paid to the deviation of the Wobbe criterion for various combustible gases from the nominal value established by the contractual conditions of gas supply. This index should not change by more than 5 % of the nominal value. The obtained dependencies make it possible to use gas-burning equipment for non-interchangeable gases subject to changes in the operating parameters of the equipment and its design characteristics. It is recommended to urgently transition from the current outdated to the current regulatory documents that regulate the current level of requirements for the quality of combustible gases and the efficiency of their use. Reference to the "Code of Gas Transportation Systems" adopted in 2015 by the NERC Resolution must be considered unacceptable in the presence of current regulatory documents (state standards) that implemented European requirements for combustible gases. As an argument, it is enough to mention only that the document currently used in the field of using gas as a fuel does not contain a single quantitative indicator at all that would characterize the possibility of interchangeability and energy efficiency of using combustible gases. What is the point in such a case of a permit to supply an alternative type of combustible gas to the country's gas transportation system if, according to its physical and chemical characteristics, this gas meets the requirements of regulatory legal acts for natural gas. And the problem then lies in which regulatory legal acts should be taken into account.

It has been found that a change in the ratio between the carbon and hydrogen content in the elemental composition of combustible gases of different origins leads to a change in heat transfer on the heating surfaces of heat-generating equipment, which needs to be taken into account when designing it.

Analysis of the physicochemical properties of combustible gases available for use makes it possible to develop recommendations for the production and distribution of gas equipment for such a group of combustible gases that is typical for supply in the gas distribution system of each country or region.

The performed analysis and research allow us to state that the use of a mixture of natural gases with 10–12 % hydrogen is permissible for injection burners of household gas stoves and other equipment for municipal and household purposes. It is important that changes in the design of gas equipment and its operating mode are not required. For industrial gas blow burners, it is possible to recommend the possibility of safe operation of devices on a mixture with a hydrogen content of up to 20–22 % vol. This is explained by the presence of flame stabilizers in such burners.

### References

1. Soroka B.S., Pyanykh K.Ye., and Zgurskyi V.O. (2022). [Mixed fuel for household gas-powered appliances as an option to replace natural gas with hydrogen]. *Science and Innovation*. 18 (3). pp. 10–22. DOI: 10.15407/scine18.03.010. (Ukr.)
2. Gao W., Hu Y., Yan R., Yan W., Yang M., Miao Q., Yang L., and Wang Y. (2023). Comprehensive Review on Thermal Performance Enhancement of Domestic Gas Stoves. *ACS Omega*. 8 (30). pp. 26663–26684. DOI: 10.1021/acsomega.3c01628.
3. Halchuk-Harrington R., and Wilson R. (2006). AGA Bulletin No. 36 and Weaver Interchangeability Methods: Yesterday's Research and Today's Challenges. *AGA Gas Operations Conference*, May 2–4, 2006.
4. State standard of Ukraine EN 589:2017. Haz naftoviy skrapleniyi. Tekhnichni vymohy ta metody kontroliuvannya (EN 589:2008+A1:2012, IDT). (Ukr.)
5. Carvalho F.S.D., Reis L.C.B.D.S., Lacava P.T., Araújo F.H.M.D., and Carvalho Jr.J.A.D. (2023). Substitution of Natural Gas by Biomethane: Operational Aspects in Industrial Equipment. *Energies*. 16 (2). Article 839. DOI: 10.3390/en16020839.
6. Mansour M.S., Kiriakos M., Hao L., and Serag-Eldin M.A. (2024). Improved combustion stability of biogas at different CO<sub>2</sub> concentrations using inhomogeneous partially premixed stratified flames. *Global Energy Interconnection*. 7 (4). pp. 486–502. DOI: 10.1016/j.gloi.2024.08.008.
7. Mohamed F.M., Eljack F.T., Ahmed S.F., and Ghani S.A. (2022). Investigating the Potential of Recycling Flare-Source Hydrocarbon Gases in an Industrial Burner. *Journal of Energy Resources Technology – Transactions of the ASME*. 144 (2). Article 022309. DOI: 10.1115/1.4052613.
8. COM/2019/640 final. Communication from the Commission to the European Parliament, the European Council, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the regions. The European Green Deal. *European Commission*. Brussels, 11.12.2019.
9. COM/2020/301 final. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council the European Economic and Social Committee, and the Committee of the Regions. A hydrogen strategy for a climate-neutral Europe. *European Commission*. Brussels, 08.07.2020.
10. Mayrhofer M., Koller M., Seemann P., Prieler R., and Hochenauer C. (2021). Assessment of natural gas/hydrogen blends as an alternative fuel for industrial heat treatment furnaces International. *Journal of Hydrogen Energy*. 46 (41). pp. 21672–21686. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.03.228.
11. Smikhula A.V., Sigal I.Ya., Marasin O.V., Horbunov O.V. (2024). Combustion of hydrogen in oxy-steam mixture for increasing the steam temperature of power plants. *Energy Technologies and Resource Saving*. 80 (3). pp. 32–44. DOI: 10.33070/etars.3.2024.02.
12. EN 437:2021. European Committee for Standardization. Test gases – Test pressures – Appliance Categories. Brussels, 2021.
13. ISO 13686:2015. State standard of Ukraine. Pryrodnyi haz. Pokaznyky yakosti. (ISO 13686:2013, IDN). (Ukr.)
14. ISO 6976:2016. Natural Gas – Calculation of Calorific Values, Density, Relative Density and Wobbe Indices from Composition. The International Organization for Standardization, 2016.
15. ISO 13686:2013. International Organization for Standardization. Natural gas – Quality designation. Geneva, 2013. 48 p.
16. Honus S., Kumagai S., and Yoshioka T. (2016). Replacing conventional fuels in USA, Europe, and UK with plastic pyrolysis gases. Part II: Multi-index interchangeability methods. *Energy conversion and management*. Vol. 126. pp. 1128–1145.
17. Nabyvanets Yu.B. (2019). Mikhelson Volodymyr Oleksandrovych. *Encyclopedia of Modern Ukraine [Online]*. Kyiv, 2019. – <https://esu.com.ua/article-68940> (Ukr.)
18. Shkarovskiy A., Koliienko A., and Turchenko V. (2022). Interchangeability and Standardization of the Parameters of Combustible gases when using hydrogen. *Architecture and Engineering*. 7 (1) pp. 33–45.
19. Özdemir M.R., Yangaz M.U., and Yilmaz I.T. (2021). Energy, Exergy and Exergo-Economic Characteristics of Hydrogen Enriched Hydrocarbon-Based Fuels in a Premixed Burner. *Energy Sources. Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 43 (23). pp. 3119–3136. DOI: 10.1080/15567036.2021.1895371.
20. Maya L., Restrepo A., and Amell Arrieta A.A. (2021). Theoretical and numerical study of the combustion properties of premixed hydrogen/natural gas/air

at a sub-atmospheric pressure of 0.849 bar. *CT&F – Ciencia, Tecnológica & Futuro*. 11 (2). pp. 39–49. DOI: 10.29047/01225383.374.

21. Smikhula A.V., Sigal I.Ya., Marasin O.V., Sigal O.I. (2023). Experimental research of mixing natural gas impinging jets and air during combustion at a vertical refractory surface. *Energy Technologies and Resource Saving*. 74 (1). pp. 3–13. DOI: 10.33070/etars.1.2024.01.

22. Madeleine L. Wright, and Alastair C. Lewis. (2022). Emissions of NO<sub>x</sub> from blending of hydrogen and natural gas in space heating boilers. *Elementa: Science of the Anthropocene*. 10 (1). Article 00114. DOI: 10.1525/elementa.2021.00114.

23. Weaver E.R. (1951). Formulas and graphs for representing the inter-changeability of fuel gases. *J. Res.*

*Nat. Bur. Standard*. Vol. 46. pp. 213–245.

24. DBN V.2.5-20.2018. [Gas Supply]. Kyiv, 2018. (Ukr.)

25. Koliienko A., Ahmednabiev R., Demchenko O., Hukasian O., and Semko V. (2023). Interchangeability of various combustible gases and adaptation of gas-using equipment for their efficient combustion. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* Vol. 1348. Article 012048. DOI: 10.1088/1755-1315/1348/1/012048.

26. Honus S., Kumagai Sh., and Yoshioka T. (2016). Replacing conventional fuels in USA, Europe, and UK with plastic pyrolysis gases. Part II: Multi-index interchangeability methods, *Energy Conversion and Management*. Vol. 126. pp. 1128–1145. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.08.054.

Received April 20, 2025

УДК 662.6

**Колієнко А.Г.<sup>1</sup>**, канд. техн. наук, ORCID: 0000-0001-9785-3103,

**Сігал О.І.<sup>2</sup>**, канд. техн. наук, ORCID: 0000-0001-9436-267,

**Гупало О.В.<sup>3</sup>**, канд. техн. наук, ORCID: 0000-0003-3145-9220,

**Ахмеднабієв Р.М.<sup>1</sup>**, канд. техн. наук, ORCID: 0000-0002-8292-9504

<sup>1</sup> **Національний університет «Полтавська політехніка» імені Юрія Кондратюка**  
Першотравневе просп., 14, 36000 Полтава, Україна, e-mail: agkoliienko@gmail.com

<sup>2</sup> **Інститут технічної теплофізики Національної академії наук України**  
2а, вул. Марії Капніст, 03057 Київ, Україна, e-mail: sigal@engecology.com

<sup>3</sup> **Український державний науково-технологічний університет**  
2, вул. Лазаряна, 49010 Дніпро, Україна, e-mail: info@rmget.com

## Дослідження ефективності спалювання водню, альтернативних та природних неваємозамінних газів

**Анотація.** Наведено результати визначення критерію взаємозамінності газів. Виконано аналіз можливості адаптації існуючих газоспалювальних установок для ефективного та стабільного використання широкого спектра горючих газів. Показано, що навіть природні гази з різних родовищ не завжди є взаємозамінними. Розроблено рекомендації, які дають можливість використовувати навіть неваємозамінні гази на одному й тому ж газоспалювальному обладнанні за рахунок зміни режимних налаштувань або незначної зміни конст-руктивних характеристик обладнання. Наведено результати дослідження теплообміну в камері згоряння при зміні складу горючих газів та пов'язаних з цим змін випромінювальної здатності продуктів згоряння. Дано рекомендації щодо організації процесу спалювання неваємозамінних газів, у тому числі за рахунок створення сумішей горючих газів із забезпеченням необхідних критеріїв взаємозамінності. Метою роботи є дослідження можливості ефективного спалювання альтернативних видів штучних та синтетичних горючих газів, у тому числі водню, а також неваємозамінних природних газів в існуючому газоспалювальному обладнанні. Досліджено властивості горючих газів, характерних для газорозподіль-

них систем України, та їх відповідність критеріям взаємозамінності та газоспалювальному обладнанню, що виробляється та постачається для промислових та комунальних потреб. Актуальність питань забезпечення взаємозамінності газів підтверджується впровадженням у національне законодавство України нормативно-правових актів щодо показників якості горючих газів та ефективності їх використання. Результати дослідження забезпечують можливість безбар'єрного поступового впровадження альтернативних видів газів та поступового переходу до спалювання газів із вмістом водню без кардинальних змін конструкції існуючих пальників та режимів їх роботи. *Бібл. 26, рис. 2, табл. 5.*

**Ключові слова:** горючі природні та альтернативні гази, критерії взаємозамінності, фізико-хімічні та горючі властивості газів, ефективність та стабільність використання горючих газів.

### Список літератури

1. Сорока Б.С., П'яних К.Є., Згурський В.О. Су-міш палива для побутових газових приладів як варіант заміни природного газу воднем. *Наука та інновації*. 2022. Т. 18, № 3. С. 10–22. DOI: 10.15407/scine18.03.010.
2. Gao W., Hu Y., Yan R., Yan W., Yang M., Miao Q., Yang L., Wang Y. Comprehensive Review on Thermal Performance Enhancement of Domestic Gas Stoves. *ACS Omega*. 2023. Vol. 8, № 30. P. 26663–26684. DOI: 10.1021/acsomega.3c01628.
3. Halchuk-Harrington R., Wilson R. AGA Bulletin No. 36 and Weaver Interchangeability Methods: Yesterday's Research and Today's Challenges. *AGA Gas Operations Conference*, May 2–4, 2006.
4. Державний стандарт України EN 589:2017. Газ нафтовий скраплений. Технічні вимоги та методи контролю (EN 589:2008+A1:2012, IDT).
5. Carvalho F.S.D., Reis L.C.B.D.S., Lacava P.T., Araújo F.H.M.D., Carvalho Jr.J.A.D. Substitution of Natural Gas by Biomethane: Operational Aspects in Industrial Equipment. *Energies*. 2023. Vol. 16, № 2. Article 839. DOI: 10.3390/en16020839.
6. Mansour M.S., Kiriakos M., Hao L., Serag-Eldin M.A. Improved combustion stability of biogas at different CO<sub>2</sub> concentrations using inhomogeneous partially premixed stratified flames. *Global Energy Interconnection*. 2024. Vol. 7, № 4. P. 486–502. DOI: 10.1016/j.gloi.2024.08.008.
7. Mohamed F.M., Eljack F.T., Ahmed S.F., Ghani S.A. Investigating the Potential of Recycling Flare-Source Hydrocarbon Gases in an Industrial Burner. *Journal of Energy Resources Technology – Transactions of the ASME*. 2022. Vol. 144, № 2. Article 022309. DOI: 10.1115/1.4052613.
8. COM/2019/640 final. Communication from the Commission to the European Parliament, the European Council, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the regions. The European Green Deal. *European Commission*. Brussels, 11.12.2019.
9. COM/2020/301 final. European Commission, 2020. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council the European Economic and Social Committee, and the Committee of the Regions. A hydrogen strategy for a climate-neutral Europe. *European Commission*. Brussels, 08.07.2020.
10. Mayrhofer M., Koller M., Seemann P., Prieler R., Hochenauer C. Assessment of natural gas/hydrogen blends as an alternative fuel for industrial heat treatment furnaces International. *Journal of Hydrogen Energy*. 2021. Vol. 46, № 41. P. 21672–21686. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.03.228.
11. Smikhula A.V., Sigal I.Ya., Marasin O.V., Horbunov O.V. Combustion of hydrogen in oxygene-steam mixture for increasing the steam temperature of power plants. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2024. Т. 80, № 3. С. 32–44. DOI: 10.33070/etars.3.2024.02.
12. EN 437:2021. European Committee for Standardization. Test gases – Test pressures – Appliance Categories. Brussels, 2021.
13. ДСТУ ISO 13686:2015. Державний стандарт України. Природний газ. Показники якості. (ISO 13686:2013, IDN).
14. ISO 6976:2016. Natural Gas – Calculation of Calorific Values, Density, Relative Density and Wobbe Indices from Composition. The International Organization for Standardization, 2016.
15. ISO 13686:2013. International Organization for Standardization. Natural gas – Quality designation. Geneva, 2013. 48 p.
16. Honus S., Kumagai S., Yoshioka T. (2016). Replacing conventional fuels in USA, Europe, and UK with plastic pyrolysis gases. Part II: Multi-index interchangeability methods. *Energy conversion and management*. Vol. 126. P. 1128–1145.
17. Набиванець Ю.Б. Міхельсон Володимир Олександрович. *Енциклопедія сучасної України [Онлайн]*. Київ, 2019. — <https://esu.com.ua/article-68940>
18. Shkarovskiy A., Koliienko A., Turchenko V. Interchangeability and Standardization of the Parameters of Combustible gases when using hydrogen. *Architecture and Engineering*. 2022. Vol. 7, № 1. P. 33–45.
19. Özdemir M.R., Yangaz M.U., Yilmaz I.T. Energy, Exergy and Exergo-Economic Characteristics of Hydrogen Enriched Hydrocarbon-Based Fuels in a Premixed Burner. *Energy Sources. Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2021. Vol. 43,

№ 23. P. 3119–3136. DOI: 10.1080/15567036.2021.1895371.

20. Maya L., Restrepo A., Amell Arrieta A.A. Theoretical and numerical study of the combustion properties of premixed hydrogen/natural gas/air at a sub-atmospheric pressure of 0.849 bar. *CT&F — Ciencia, Tecnologia & Futuro*. 2021. Vol. 11, № 2. P. 39–49. DOI: 10.29047/01225383.374.

21. Smikhula A.V., Sigal I.Ya., Marasin O.V., Sigal O.I. Experimental research of mixing natural gas impinging jets and air during combustion at a vertical refractory surface. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2023. Т. 74, № 1. С. 3–13. DOI: 10.33070/etars.1.2024.01.

22. Madeleine L. Wright, Alastair C. Lewis. Emissions of NO<sub>x</sub> from blending of hydrogen and natural gas in space heating boilers. *Elementa: Science of the Anthropocene*. 2022. Vol. 10, № 1. Article 00114. DOI:

10.1525/elementa.2021.00114.

23. Weaver E.R. Formulas and graphs for representing the inter-changeability of fuel gases. *J. Res. Nat. Bur. Standard*. 1951. Vol. 46. P. 213–245.

24. ДБН В.2.5-20:2018. Газопостачання. Київ, 2018.

25. Koliienko A., Ahmednabiev R., Demchenko O., Hukasian O., Semko V. Interchangeability of various combustible gases and adaptation of gas-using equipment for their efficient combustion. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2023. Vol. 1348. Article 012048. DOI: 10.1088/1755-1315/1348/1/012048.

26. Honus S., Kumagai Sh., Yoshioka T. Replacing conventional fuels in USA, Europe, and UK with plastic pyrolysis gases. Part II: Multi-index interchangeability methods, *Energy Conversion and Management*. 2016. Vol. 126. P. 1128–1145. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.08.054.

Надійшла до редакції 20.04.2025

УДК 621.311.24  
DOI: 10.33070/etars.3.2025.04

**Дерій В.О.**, канд. техн. наук, ORCID: 0000-0002-5689-4897,  
**Нечаєва Т.П.**, канд. техн. наук, ORCID: 0000-0001-9154-4545,  
**Згуровець О.В.**, канд. техн. наук, ORCID: 0000-0001-8439-9781

*Інститут загальної енергетики Національної академії наук України  
вул. Антоновича, 172, 03150 Київ, Україна, e-mail: derii.volodymyr@gmail.com*

## Дослідження потреб енергосистем у накопичувачах електроенергії при масовому впровадженні електростанцій негарантованої потужності

**Анотація.** Акумуляторні системи зберігання енергії завдяки доступності, високій швидкості, значній енергетичній щільності та достатній потужності набули широкого застосування. Однак їх вартість залишається доволі високою. У статті розглянуто питання розроблення методичного підходу щодо визначення доцільних потреб в ємності та потужності накопичувачів електроенергії для енергосистем при наявності в їх структурі значної кількості вітрових електростанцій для забезпечення режиму роботи цих електростанцій з прогнозованою потужністю, що і є метою дослідження. Для досягнення поставленої мети проаналізовано добові графіки електричних потужностей вітрових електростанцій Об'єднаної енергосистеми України за період 2017–2019 рр., визначено їх коефіцієнти використання встановленої потужності, обґрунтовано вибір інтервалу прогнозування потужності, створено розрахункову модель для виконання статистичного аналізу. За допомогою розрахункової моделі побудовано графіки розподілу ймовірності потреб в акумуляції та графіки приведених потреб в акумуляції у залежності від ймовірності їх покриття. Аналіз показав високе спів-

падіння приведених потреб в акумуляції електроенергії вітрових електростанцій по роках за вищевказаний період. Запропонований методичний підхід та алгоритм розрахунку дають можливість встановити, що максимальні потреби в акумуляції для забезпечення прогнозованої добової потужності вітрових електростанцій зустрічаються усього один або декілька разів на рік. При забезпеченні роботи вітрових електростанцій у режимі прогнозованої потужності з ймовірністю 95 % ємність та потужність системи накопичення електроенергії можна зменшити на 33–35 %, відповідно до цього зменшаться інвестиційні витрати на неї. Втрати електроенергії при цьому не будуть перевищувати 1,3–1,8 %. Незважаючи на те, що це дослідження здійснено для енергосистеми конкретної країни, сам методичний підхід може бути використаним для аналізу енергосистем різного масштабу інших країн з відмінними кліматичними умовами. *Бібл. 45, рис. 7, табл. 4.*

**Ключові слова:** акумуляторні накопичувачі енергії, потреби в акумуляції, розподіл ймовірності, період прогнозування, розрахункова модель, методичний підхід.

### Вступ

Збільшення аномальних метеорологічних явищ (довготривалі теплові хвилі, висихання річок, збільшення кількості та масштабів пожеж, випадіння нетипової кількості опадів тощо) свідчить про нагальну необхідність вирішення проблеми зміни клімату і, перш за все, зменшення обсягів викидів парникових газів. Тому діяльність щодо запобігання зміні клімату стала головним пріоритетом внутрішньої та зовнішньої політики багатьох країн світу, в тому числі України [1–12].

Аналіз останніх досліджень підтверджує ключову роль відновлюваної енергетики та кліматичної політики у досягненні цілей декарбонізації. Державні інвестиції у відновлювані джерела енергії (ВДЕ), політична стабільність та економічні стимули є важливими чинниками підвищення кліматичної ефективності енергетичних систем [1–3]. Узагальнення результатів досліджень свідчить про зниження викидів CO<sub>2</sub> у разі активного впровадження альтернативної енергетики та комплексної підтримки з боку держави [4–6]. Національні та міжнародні приклади, зокрема, Франції, Китаю та України демонструють практичні ефекти таких рішень [6–8].

Окрему увагу приділено адаптації української кліматичної політики до вимог ЄС та трансформації систем теплопостачання в контексті скорочення парникових викидів [8–10]. Дані Національно визначеного внеску України [11], а також оцінка впливу структурних змін у централізованому теплопостачанні [8] підтверджують актуальність поєднання нормативних, економічних та технологічних підходів до забезпечення екологічної сталості енергетичного сектора. У роботі [12] звертається увага на те, що через зростання чисельності населення та розвиток економіки нашої

планети збільшується попит на природні ресурси, в тому числі на викопне паливо, що спричиняє збільшення викидів парникових газів, і це є критичною проблемою, яка потребує негайного вирішення.

Декарбонізація глобальної економіки стала вагомим стимулом активного розвитку безпаливних технологій генерації електроенергії, зокрема сонячних (СЕС) та вітрових (ВЕС) електростанцій. Відповідно до звіту International Renewable Energy Agency (IRENA), станом на кінець 2023 року глобальна встановлена потужність відновлюваної енергії досягла 3870 ГВт, з них встановлена потужність ВЕС становила 1017 ГВт [13]. У 2024 році цей показник зріс до 4448 ГВт, при цьому встановлена потужність вітрових електростанцій досягла 1133 ГВт [14].

В Україні за Національним планом дій з відновлюваної енергетики на період до 2030 р. (Розпорядження КМУ № 761-р від 13.08.2024 р.) планується, починаючи з 2025 р., збільшити встановлену потужність ВЕС від 512 МВт до 6314 МВт [15].

У багатьох країнах світу енергосистеми зіткнулися з проблемами, спричиненими нестабільністю генерації потужності з ВЕС та СЕС, що стало предметом досліджень багатьох наукових праць, зокрема [16–23].

У дослідженні [16] пропонують проблеми з надлишковою електроенергією від ВЕС та СЕС вирішити шляхом застосування технології Power-to-Heat.

В публікаціях [17–19] розглядаються можливості залучення споживачів-регуляторів на базі електричних теплогенераторів для вирішення задач регулювання частоти та потужності в Об'єднаній енергосистемі (ОЕС) України.

Водночас дослідження [20] зосереджено на по-

будові ефективного регулювання частоти із застосуванням систем накопичення енергії та різноманітних типів регуляторів, ефективність яких оцінюється за динамічними показниками — максимальним відхиленням частоти та тривалістю перехідного процесу.

Окрему увагу в [21] приділено компенсації стохастичних коливань генерації від СЕС та ВЕС шляхом впровадження накопичувачів електроенергії. Автори пропонують математичну модель, що дає можливість оцінити умови досягнення енергетичної самодостатності розподіленої генерації.

У статті [22] акцент зроблено на системних загрозах для ОЕС, які виникають через стрімке та некоординоване зростання частки відновлюваних джерел: СЕС та ВЕС. Зазначаються економічні втрати енергоринку, що виникають внаслідок цього процесу. Як альтернатива пропонується створення електротеплової інфраструктури, в якій електроенергія з ВДЕ використовується безпосередньо електродкотлами систем централізованого тепlopостачання. Такий підхід, за оцінками авторів, дає можливість зменшити парникові викиди та забезпечити високий рівень технологічної й економічної ефективності.

У [23] наголошується, що стохастичність роботи частини ВДЕ вимагає удосконалення не лише технічних рішень, а й підходів до управління. Як один з перспективних напрямів розвитку пропонується модель енергетичного ринку з пріоритетом сервісної взаємодії, яка передбачає тісніші зв'язки між його учасниками на основі логіки домінування послуг.

У більшості публікацій відзначається, що одним із самих ефективних варіантів вирішення цих системних проблем є застосування накопичувачів електричної енергії (Electric Energy Storage Systems, EESS). Із відомих технологій EESS [24–33] для ВЕС найбільш придатним варіантом є акумуляторні системи накопичення та зберігання енергії (Battery Energy Storage Systems, BESS), особливо для розподілених енергосистем.

BESS набули широкого поширення завдяки поєднанню кількох ключових переваг: доступності, зниження вартості, високої швидкодії, значної енергетичної щільності та достатньої потужності. Завдяки цим характеристикам вони ефективно використовуються для регулювання частоти та потужності в енергосистемах [24, 34].

Однією з важливих функцій BESS є можливість акумулювати надлишки електроенергії, виробленої ВЕС у години максимальної генерації,

з подальшим використанням у періоди зниженого виробітку або зростання споживання [35, 36]. Такий підхід сприяє підвищенню надійності та стабільності електропостачання, що робить BESS незамінним елементом сучасної енергетичної інфраструктури.

Глибина розряду BESS із літєвими акумуляторами становить 80–100 %, круговий коефіцієнт перетворення — 92–96 %, життєвий цикл — до 20 років [37]. Інформація про питому проектну вартість BESS наведена у [25].

Згідно з оцінками NREL (National Renewable Energy Laboratory), BESS демонструють стабільне зниження вартості впровадження, особливо в поєднанні з сонячними електростанціями [38, 39]. За прогнозами, зробленими у [40], питома вартість Li-ion BESS у 2030 р. зменшиться на 23–25 %.

У цьому контексті особливої важливості набуває обґрунтоване визначення параметрів ємності та потужності накопичувачів для забезпечення їх ефективної роботи. Низка аналітичних публікацій містить загальні рекомендації щодо проектування та вибору ємності BESS [41–43], проте ці підходи здебільшого орієнтовані на сонячну генерацію або побутових споживачів й не враховують специфіки змінної генерації ВЕС та потреб великих енергосистем. Це обумовлює необхідність у подальшій розробці спеціалізованих методичних підходів до оцінки доцільної потужності та ємності BESS з урахуванням особливостей генерації ВЕС.

## Мета

Метою дослідження є розроблення методичного підходу щодо визначення доцільних потреб в ємності та потужності накопичувачів електроенергії для енергосистеми. Для досягнення поставленої мети необхідно, перш за все, проаналізувати графіки електричних потужностей (ГЕП) ВЕС.

## Методи та матеріали

У роботі використовувалися аналітичні та статистичні методи дослідження. Статистичному аналізу підлягав масив даних ГЕП вітрових електростанцій ОЕС України за 2017–2019 рр. Ці роки вибрані для аналізу через дві причини: 1) доступність даних; 2) у цей період спостерігалися мінімальні обсяги примусових обмежень ВЕС. Інформація подана у вигляді електронних

таблиць з даними щодо добових потужностей з кроком дискретизації 1 год.

Встановлена потужність вітрових електростанцій ОЕС України на кінець 2017 р. становила 328,4 МВт [44]. Динаміка помісячної зміни встановленої потужності ВЕС у 2018 та 2019 роках наведена у табл. 1.

Виходячи з табл. 1, можна визначити приріст встановленої потужності ВЕС протягом вказаних вище років, який у 2018 р. становив 5,5 %, а у 2019 р. він вже був 176 %.

Одним із показників ефективності роботи джерел генерації енергії є коефіцієнт використання встановленої потужності (КВВП, Capacity factor). Він показує, наскільки вдало вибрано рівень потужності та місце його розташування. Зазвичай КВВП визначається як відношення фактично виробленої енергії до максимально можливого її виробництва за даний проміжок, або ж середньої потужності в заданий проміжок часу до максимальної встановленої. Як видно з табл. 1, встановлена потужність ВЕС змінювалася протягом року, і тому КВВП визначався для кожного місяця окремо:

$$C_i^F = P_i^{avr} / P_i^n, \quad (1)$$

де  $C_i^F$  — коефіцієнт використання встановленої потужності;  $P_i^{avr}$  — середня потужність;  $P_i^n$  — встановлена потужність ВЕС в  $i$ -тий місяць.

Розрахункові середньомісячні потужності ВЕС за 2017–2019 роки наведені у табл. 2.

Результати розрахунку КВВП за формулою (1) показані на рис. 1.

З рис. 1 видно, що найбільший КВВП спостерігається в осінньо-зимовий період, коли він сягає 46,7 % у січні, а найменший — у весняно-літній — 14,1 % у липні місяці. Середньорічні КВВП за 2017–2019 роки становили 28,2, 30,3 та 34 % відповідно, що близько до середньозважених світових показників, які у 2016–2017 р. становили 30 % [45]. Побічно це підтверджує раніше зроблене припущення про відсутність або незначну кількість примусових обмежень потужності ВЕС системним оператором протягом вибраного періоду.

Для оцінки потреби в акумуляції електричної енергії ВЕС було також зроблено припущення, що у напряму до мережі ВЕС подають електроенергію до середнього за певний період часу рівня потужності. Уся електроенергія, що вище середнього рівня потужності, акумулюється. Вибір інтервалу прогнозування потужності ВЕС здійснюється на основі аналізу графіків, наведених нижче.

На рис. 2 показано графік електричної потужності ВЕС ОЕС України за грудень 2018 р. З наведеного графіка видно, що для підтримки середньомісячного значення потужності ВЕС потреби в акумуляції електричної енергії можуть сягати дуже великого значення — 13000 МВт-год.

На рис. 3 та 4 наведені тижневий та добовий графіки електричної потужності ВЕС ОЕС України.

**Таблиця 1. Встановлена потужність ВЕС ОЕС України у 2018 та 2019 роках, МВт**

**Table 1. Installed capacity of WPPs in the IPS of Ukraine in 2018 and 2019, MW**

Рік	Місяць											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
2018	368,6	368,6	372,8	374,9	374,9	374,9	378,1	379,5	379,5	386,5	386,5	389
2019	389,0	441,3	510,6	579,5	611,9	611,9	628,6	636,6	697,9	831,7	1013,5	1025

**Таблиця 2. Середньомісячні розрахункові потужності ВЕС ОЕС України за 2017–2019, МВт**

**Table 2. Average monthly calculated power output of WPPs in IPS of Ukraine for 2017–2019, MW**

Рік	Місяць											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
2017	86,9	98,2	114,6	88,3	64,6	57,5	63,6	92,0	101,4	106,5	108,2	128,4
2018	129,6	103,9	118,6	99,2	71,9	57,7	53,0	117,1	132,4	160,5	163,0	172,5
2019	181,6	180,2	193,4	199,8	176,8	203,3	129,0	191,9	254,6	151,4	455,7	364,7

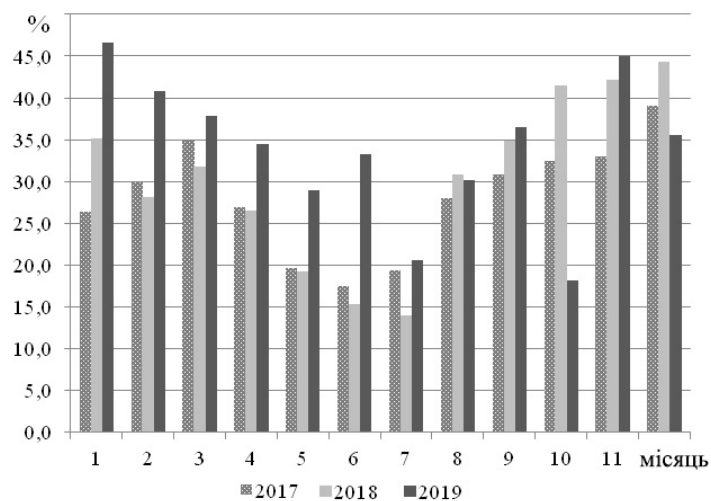


Рис. 1. Середньомісячні КВВП ВЕС ОЕС України за 2017–2019 роки.

Figure 1. Average monthly capacity factors of WPPs in IPS of Ukraine for 2017–2019.

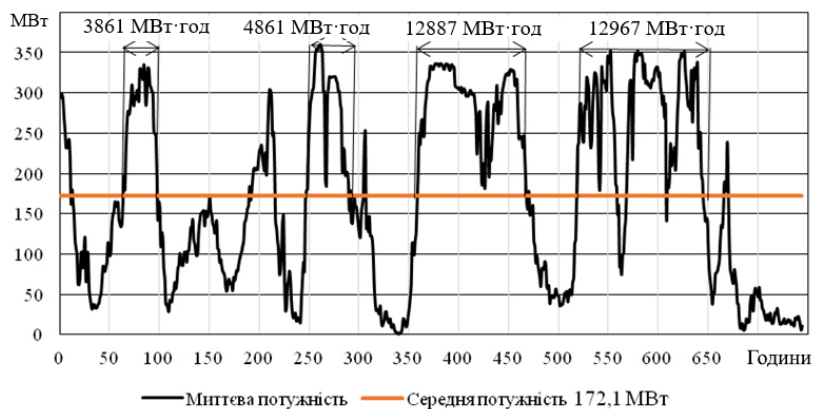


Рис. 2. Графік погодинної фактичної електричної потужності ВЕС за грудень 2018 р.

Figure 2. Hourly actual power output of WPPs in December 2018.

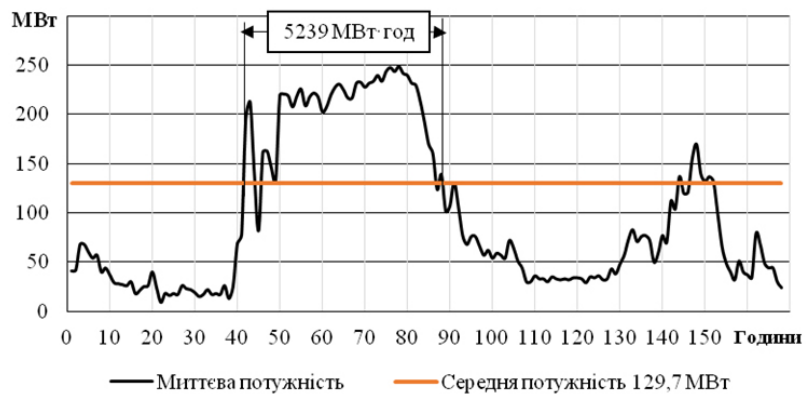


Рис. 3. Графік погодинної фактичної електричної потужності ВЕС ОЕС України за перший тиждень січня 2018 р.

Figure 3. Hourly actual power output of WPPs in IPS of Ukraine during the first week of January 2018

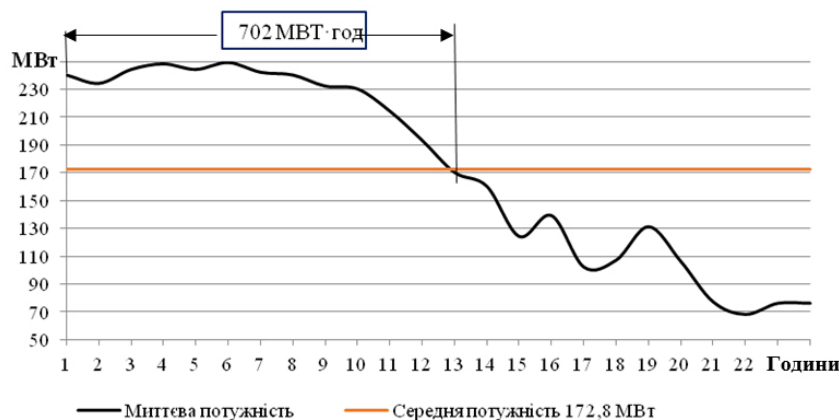


Рис. 4. Графік погодинної фактичної електричної потужності ВЕС ОЕС України за 04.01.2018 р.

Figure 4. Hourly actual power output of WPPs in IPS of Ukraine on January 4, 2018.

Із графіка, показаного на рис. 4, видно, що при підтримці середньотижневого значення потужності ВЕС потреби в акумуляції електричної енергії теж значні — близько 5000 МВт·год. Найбільш реальними значеннями щодо акумуляції електричної енергії ВЕС ОЕС України є підтримка середньодобового рівня потужності, як це показано на рис. 4. Тому в процесі подальших досліджень будемо вважати, що прогнозоване виробництво електроенергії ВЕС разом із BESS забезпечується протягом доби (24 год).

### Методичний підхід

Алгоритм визначення потреб в акумуляції електроенергії від ВЕС:

- вибирається інтервал прогнозування потужності  $L$  та його дискретність  $\tau$  (у нашому випадку прийнятий 24 год та 1 год відповідно);

- знаходиться середнє значення потужності  $P_{ij}^{avr}$  на інтервалі  $L$  кожної  $j$ -ї доби;

- від кожного значення потужності  $P_i$  множини ряду  $L$   $j$ -ї доби віднімається  $P_{ij}^{avr}$  та визначається її приріст  $\Delta P_{ij}$ . Якщо  $\Delta P_{ij}$  більше нуля, то енергія акумулюється, якщо менше нуля, то акумулятор розряджається, тим самим підтримується прогнозована потужність;

- кількість енергії, яку необхідно акумулювати,  $E_{ij}$  визначається множенням  $\tau$  на  $\Delta P_{ij}$ ;

- для кожної  $j$ -ї доби знаходиться максимальне значення  $E_{ij}$  на інтервалі  $L$ ;

- для року знаходимо максимальне значення  $E_{ij}$  з множини  $M$  діб року (365 днів).

Потреби в акумуляції для  $i$ -ї години  $j$ -ї доби

визначаються за виразом:

$$E_{ij} = E_{i-1,j} + \tau (P_{ij} - P_{ij}^{avr}), \quad (2)$$

де  $E_{ij}$  — потреби в акумуляції попередньої години доби.

Річні максимальні потреби в акумуляції електроенергії визначаються за виразом:

$$E_{\max} = \max (E_{ij}), \quad i \in \{1, \dots, 24\}, \quad j \in \{1, \dots, 365\}. \quad (3)$$

Річні максимальні потреби в потужності акумуляції визначаються за виразом:

$$P_{\max} = \max (P_{ij} - P_{ij}^{avr}), \quad i \in \{1, \dots, 24\}, \quad j \in \{1, \dots, 365\} \text{ за умови } P_{ij} > P_{ij}^{avr}. \quad (4)$$

### Результати та їх обговорення

Дослідження добових графіків електричної потужності ВЕС з використанням вищенаведених формул дали можливість визначити максимальні потреби в акумуляції електричної енергії для кожної доби 2017–2019 рр. Результати розрахунків максимальних значень потреб в акумуляції для вітрових електростанцій ОЕС України по місяцях та за рік наведені у табл. 3.

Для оцінки можливості зменшення інвестиційних витрат на BESS був виконаний аналіз розподілу ймовірності потреб вітрових електростанцій ОЕС України в акумуляції у 2018 р., як це показано на рис. 5. Період осереднення становить 61 МВт·год.

Таблиця 3 Максимальні значення потреб в акумуляції для ВЕС ОЕС України за місяцями та за рік, МВт·год

Table 3. Maximum storage requirements for WPPs in IPS of Ukraine by month and by year, MWh

Рік	Місяць												Максимум за рік
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
2017	1083,4	963,8	982,1	791,1	698,3	767,8	587,7	562,0	780,3	759,7	939,7	845,6	1083,4
2018	1139,4	1110,1	1084,1	854	755,6	638	516,3	782,3	908,9	1037,3	1006,7	1296,8	1296,8
2019	988,7	1657	1438,1	1529	1182,5	1431,6	1533,9	1409,3	1944,8	2120,3	2596,6	2649,8	2649,8

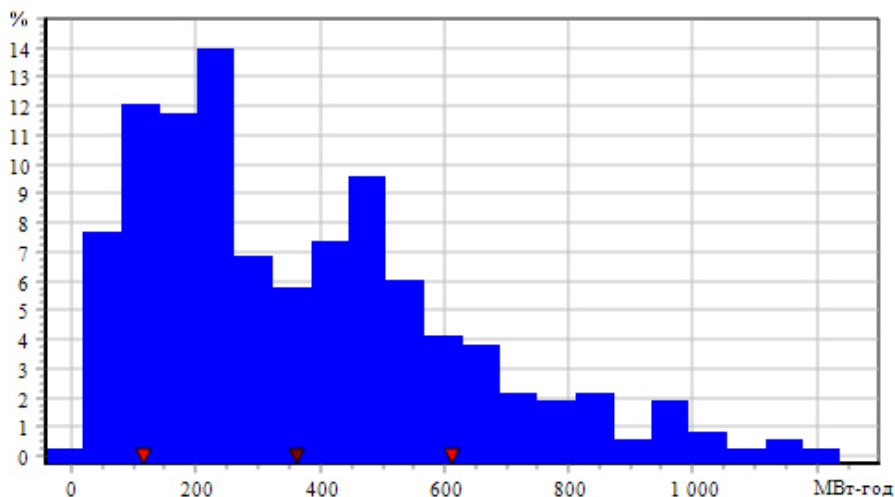


Рис. 5. Розподіл ймовірності потреб ВЕС в акумуляції у 2018 р.

Figure 5. Probability distribution of wind power storage needs in 2018

Аналізуючи розподіл добових потреб в акумуляції електричної енергії, яку генерували вітрові електростанції ОЕС України у 2018 р. (див. рис. 5), було встановлено, що максимальні потреби в акумуляції 1296,8 МВт·год були затребувані усього 1 раз за рік. Акумулювання 856 МВт·год забезпечує сталу роботу ВЕС з ймовірністю 95 %, а 1050 МВт·год – 98 %.

Аналогічний аналіз був виконаний для 2017 та 2019 років. Для порівняння результатів аналізів за 2017–2019 рр. було введено такий показник, як приведені потреби в акумуляції – відношення потреб в акумуляції до встановленої потужності ВЕС:

$$e_j^{\max} = E_j^{\max} / P_j^{ic}, \quad (5)$$

де  $e_j^{\max}$  – максимальна приведена ємність в акумуляції в  $j$ -ту добу;  $E_j^{\max}$  – максимальна кількість акумульованої електроенергії в  $j$ -ту добу;  $P_j^{ic}$  – встановлена потужність ВЕС в  $j$ -ту добу.

Фактично цей показник визначає, яку кількість електричної енергії (МВт·год) необхідно буде акумулювати на одиницю встановленої потужності (МВт) ВЕС в  $j$ -ту добу. Була досліджена залежність приведених акумуляційних потреб ( $e$ ) від ймовірності їх покриття ( $P$ ). Результати наведені на рис. 6.

З графіків, наведених на рис. 6, видно високу повторюваність приведених акумуляційних потреб у різні роки та при різних встановлених потужностях ВЕС, що свідчить про повторюваність характеру виробництва ними електроенергії. При збільшенні ймовірності покриття потреб в акумуляції від 90 до 100 % різко зростають ємності (а отже і інвестиційні витрати) BESS. Для забезпечення покриття потреб в акумуляції з ймовірністю 95 % потрібно на кожний 1 МВт встановленої потужності ВЕС близько 2,2–2,3 МВт·год акумуляційної ємності. Це приблизно на 33–37 % менше, ніж для покриття макси-

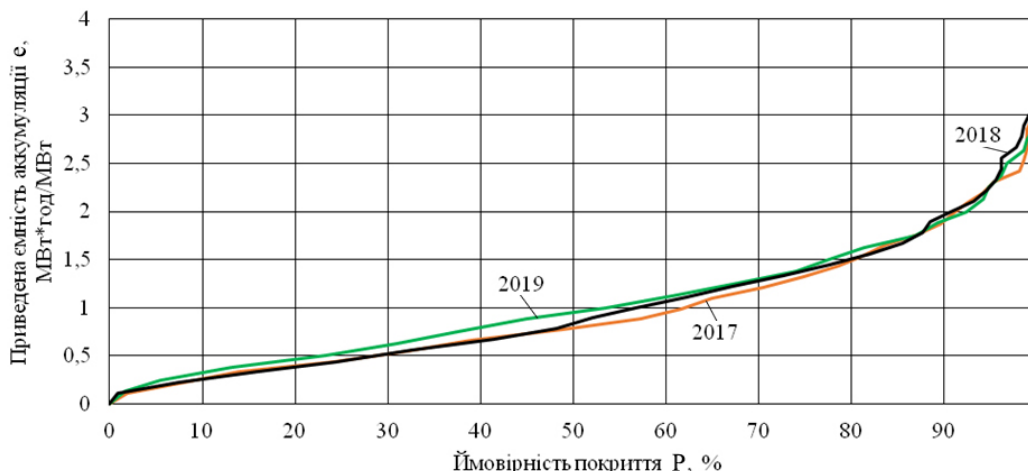


Рис. 6. Залежність приведених акумуляційних потреб від ймовірності їх покриття.

Figure 6. Dependence of normalized storage requirements on the probability of their coverage.

мальних потреб, які зустрічаються усього один або декілька разів на рік. Відповідно до цього можуть бути зменшені на близько 35 % інвестиційні витрати на акумуляторні системи накопичення енергії. Втрати електроенергії при цьому не будуть перевищувати 1,3–1,8 %, як це показано у табл. 4.

Виходячи з аналізу та враховуючи [37], необхідну ємність BESS можна визначити за виразом:

$$C^{BESS} = e(P) \cdot P^{ic} / k^d, \quad (6)$$

де  $C^{BESS}$  – ємність акумуляційної системи, МВт·год;  $e(P)$  – приведені акумуляційні потреби при заданій ймовірності їх покриття (за графіком на рис. 6);  $P^{ic}$  – встановлена потужність ВЕС, МВт;  $k^d$  – коефіцієнт глибини розряду BESS.

За формулою (3) було також визначено максимальні потреби в потужностях акумуляції за кожну добу 2017–2019 рр. та побудовано розподіли їх ймовірності. Аналіз ймовірності розподілу потреб у потужностях акумуляції за 2019 р.

показав, що максимальна їх величина становила 465 МВт та була зареєстрована усього 1 раз за рік, а потреби в потужності 252 МВт виникали з ймовірністю 0,96. Аналогічний аналіз був виконаний для 2017 та 2018 років.

Для порівняння результатів виконаних статистичних аналізів за 2017–2019 рр. було введено такий показник, як приведені потреби в акумуляційній потужності ( $n$ ) – відношення акумуляційної потужності  $P^{ac}$  до встановленої потужності ВЕС:

$$n = P^{ac} / P^{ic}. \quad (7)$$

Фактично цей показник визначає, яку частку становить акумуляційна потужність від встановленої. Була також досліджена залежність приведених акумуляційних потужностей від ймовірності їх виникнення  $P(n)$ . Результати наведені на рис. 7.

З графіків, наведених на рис. 7, видно, що для забезпечення потреб у покритті акумуляційної потужності з ймовірністю 90 % на кожний

Таблиця 4. Втрати електроенергії у залежності від покриття потреб в акумуляції

Table 4. Energy losses depending on the coverage of storage requirements

Ймовірність покриття потреб в ємності BESS, %	70	75	80	85	90	95	Рік
Втрати електроенергії, %	12,3	10,6	9,5	7,9	4,9	1,3	2019
	15,3	12,7	10,7	8,4	5,3	1,8	2018
	16,7	13,3	10,5	7,8	4,7	1,3	2017

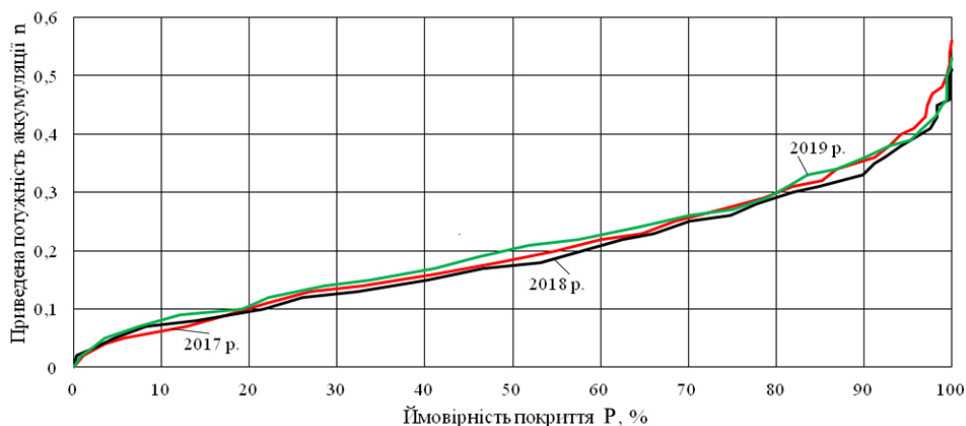


Рис. 7. Залежність потреб приведеної акумуляційної потужності від ймовірності їх покриття.

Figure 7. Dependence of normalized storage power requirements on the probability of their coverage.

1 МВт встановленої потужності ВЕС потрібна BESS з приведеною потужністю близько 0,33–0,36, або 330–360 кВт/МВт, що менше на 34–36 %, ніж при повному покритті потреб.

### Висновки

Виконаний статистичний аналіз показав високе співпадіння приведених потреб в акумуляції електроенергії вітрових електростанцій по роках за період 2017–2019 рр. для перетворення їх в системи прогнозованої потужності.

Запропонований методичний підхід дав можливість встановити, що:

- максимальні потреби в акумуляції для забезпечення прогнозованої добової потужності вітрових електростанцій зустрічаються конче рідко
- один або декілька разів на рік;

- при покритті потреб в акумуляції з ймовірністю 95 % ємності та потужності системи накопичення електроенергії вітрових електростанцій можна зменшити на 33–35 %, відповідно зменшити інвестиційні витрати на неї, та забезпечити роботу в режимі прогнозованої потужності. Втрати електроенергії при цьому не будуть перевищувати 1,3–1,8 %.

Незважаючи на те, що це дослідження здійснено для енергосистеми конкретної країни, сам методичний підхід може бути використаним для аналізу енергосистем різного масштабу інших країн з відмінними кліматичними умовами.

### Список літератури

1. Vergil H., Mursal M., Kaplan M., Khan A.U.I.

The Causal Relationship between Public Investment in Renewable Energy and Climate Change Performance Index. *International Journal of Energy Economics and Policy*. 2024. Vol. 15, № 1. P. 121–130. DOI: 10.32479/ijeeep.17308.

2. Ren S. Impact of climate policy uncertainty on traditional energy and green markets: Evidence from time-varying Granger tests. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2022. Vol. 173. Article 113058. DOI: 10.1016/j.rser.2022.113058.

3. Huru D., Frățilă (Adam) A., Gavril (Moldovan) I.A., Iacob S.E., Lădaru G.R. Policies and tools for climate change policy implementation: A panel data analysis at industrial and commercial level. *Frontiers in Environmental Science*. 2024. Vol. 12. Article 1380342. DOI: 10.3389/fenvs.2024.1380342.

4. Ozturk I., Kaplan M. Cost, environmental impact, and resilience of renewable energy under a changing climate: a review. *Environmental Chemistry Letters*. 2022. Vol. 20, № 4. P. 741–763. DOI: 10.1007/s10311-022-01532-8.

5. Hassan Q., Viktor P., Al-Musawi T.J., Ali B.M., Algburi S., Alzoubi H.M. The renewable energy role in the global energy transformations. *Renewable Energy Focus*. 2024. Vol. 48. Article 100545. DOI: 10.1016/j.ref.2024.100545.

6. Azam W., Khan I. Alternative energy and natural resources in determining environmental sustainability: A look at the role of government final consumption expenditures in France. *Environmental Science and Pollution Research*. 2022. Vol. 30, № 1. P. 1949–1965. DOI: 10.1007/s11356-022-22334-z.

7. Chen X., Tee K., Elnahass M., Ahmed R. Assessing the environmental impacts of renewable energy sources: A case study on air pollution and carbon emissions in China. *Journal of Environmental Management*. 2023. Vol. 345. Article 118525. DOI: 10.1016/j.jenvman.2023.118525.

8. Derii V.O., Nechaieva T.P., Leshchenko I.C. Assessment of the effect of structural changes in Ukraine's district heating on the greenhouse gas emissions. *Наука та інновації*. 2023. Т. 19, № 4. С. 57–65. DOI: 10.15407/scine19.04.057.
9. Shyrokykh K., Melen-Zabramna O. Europeanisation of Ukraine's Policy on Environment and Climate: Instrumental and Anticipatory Compliance. In: M. Rabinovych, A. Pintsch (eds.). *Ukraine's Thorny Path to the EU*. Palgrave Macmillan, 2024. P. 247–277. DOI: 10.1007/978-3-031-69154-6\_11.
10. Svitlichnyy O. Climate Policy of Ukraine in the context of the European Green Course: Theoretical and legal aspect. *Visegrad Journal on Human Rights*. 2023. № 5. P. 104–108. DOI: 10.61345/1339-7915.2023.5.14.
11. Аналітичний огляд Оновленого Національно визначеного внеску України до Паризької угоди : Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України. 2021. 57 с. — <https://mepr.gov.ua/wp-content/uploads/2023/07/Analychnyj-oglyad-NVV-lypen-2021.pdf> / (Дата звернення: 29.04.2025)
12. Wang J., Azam W. Natural resource scarcity, fossil fuel energy consumption, and total greenhouse gas emissions in top emitting countries. *Geoscience Frontiers*. 2024. Vol. 15, № 2. Article 101757. DOI: 10.1016/j.gsf.2023.101757.
13. IRENA. Renewable capacity highlights. 2024, March 27. — [https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2024/Mar/IRENA\\_RE\\_Capacity\\_Highlights\\_2024.pdf](https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2024/Mar/IRENA_RE_Capacity_Highlights_2024.pdf). (Дата звернення: 29.04.2025)
14. IRENA. Renewable capacity statistics 2025 : International Renewable Energy Agency. — <https://www.irena.org/Publications/2025/Mar/Renewable-capacity-statistics-2025> (Дата звернення: 29.04.2025)
15. Про затвердження Національного плану дій з відновлюваної енергетики на період до 2030 року та плану заходів з його виконання : Кабінет Міністрів України : Розпорядження від 13 серпня 2024 р. № 761-р. — <https://www.kmu.gov.ua/npas/pro-zatverdzhennia-natsionalnoho-planu-dii-z-vidnovliuvanoi-enerhetyky-nar-a761> (Дата звернення: 29.04.2025)
16. Derii V.O., Nechaieva T.P., Zgurovets O.V. Technological Possibilities of Increasing the Resilience of the Power and District Heating Systems of Ukraine. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2024. Т. 81, № 4. С. 5–21. DOI: 10.33070/etars.4.2024.01.
17. Babak V.P., Kulyk M.M. Possibilities and Perspectives of the Consumers-Regulators Application in Systems of Frequency and Power Automatic Regulation. *Technical Electrodynamics*. 2023. № 4. P. 72–80. DOI: 10.15407/techned2023.04.072.
18. Кулик М.М. Техніко-економічні аспекти використання споживачів-регуляторів у системах автоматичного регулювання частотою і потужністю. *Проблеми загальної енергетики*. 2015. Вип. 1. С. 20–28. DOI: 10.15407/pge2015.01.020.
19. Derii V., Teslenko O., Lenchevsky E., Denisov V., Maistrenko N. Prospects and energy-economic indicators of heat energy production through direct use of electricity from renewable sources in modern heat generators. *Systems, Decision and Control in Energy*. IV. 2023. Vol. 454. P. 451–463. DOI: 10.1007/978-3-031-22464-5\_27.
20. Zgurovets O., Kulyk M. Application of energy storage for automatic load and frequency control. In: O. Kyrylenko, S. Denysiuk, D. Derevianko, I. Blinov, I. Zaitsev, A. Zaporozhets (eds.). *Power Systems Research and Operation. Studies in Systems, Decision and Control*. 2023. Vol. 220. P. 75–85. DOI: 10.1007/978-3-031-17554-1\_4.
21. Hotra O., Kulyk M., Babak V., Kovtun S., Zgurovets O., Mroczka J., Kisała P. Organisation of the Structure and Functioning of Self-Sufficient Distributed Power Generation. *Energies*. 2024. Vol. 17, № 1. P. 27. DOI: 10.3390/en17010027.
22. Babak V.P., Kulyk M.M. Increasing the Efficiency and Security of Integrated Power System Operation Through Heat Supply Electrification in Ukraine. *Science and Innovation*. 2023. Vol. 19, № 5. P. 100–116. DOI: 10.15407/scine19.05.100.
23. Bielokha H., Chupryna L., Denisyuk S., Eutukhova T., Novoseltsev O. Hybrid Energy Systems and the Logic of Their Service-Dominant Implementation: Screening the Pathway to Improve Results. *Energy Engineering*. 2023. Vol. 120, № 6. P. 1307–1323. DOI: 10.32604/ee.2023.025863.
24. Kang Miao Tan, Thanikanti Sudhakar Babu, Vigna Ramachandaramurthy, Padmanathan Kasinathan, Sunil G. Solanki, Shangari K. Raveendran. Empowering smart grid : A comprehensive review of energy storage technology and application with renewable energy integration. *Journal of Energy Storage*. 2021. Vol. 39. Article 102591. DOI: 10.1016/j.est.2021.102591.
25. Дерій В.О. Накопичувачі електричної енергії. *Системні дослідження в енергетиці*. 2023. Вип. 1. С. 12–24. DOI: 10.15407/srenergy2023.01.012.
26. Zaporozhets A., Kostenko G., Zgurovets O., Deriy V. Analysis of Global Trends in the Development of Energy Storage Systems and Prospects for Their Implementation in Ukraine. In: O. Kyrylenko, S. Denysiuk, R. Strzelecki, I. Blinov, I. Zaitsev, A. Zaporozhets (eds.). *Power Systems Research and Operation. Studies in Systems, Decision and Control*. 2024. Vol. 512. P. 69–87. DOI: 10.1007/978-3-031-44772-3\_4.
27. Handbook on battery energy storage system. *ADB*. 2018. 92 p. DOI: 10.22617/TCS189791-2.
28. Abbas A. Akhil, Georgianne Huff, Aileen B. Currier, Benjamin C. Kaun, Dan M. Rastler, Stella Bingqing Chen, Andrew L. Cotter, Dale T. Bradshaw, and William D. Gauntlett. DOE/EPRI 2013 Electricity Storage Handbook in Collaboration with NRECA. *Sandia National Laboratories*. 2013. P. 340. — <https://www.sandia.gov/app/uploads/sites/163/2021/09/SAND2013-5131.pdf> (Дата звернення:

- 29.04.2025)
29. Фіалко Н.М., Тимченко М.П. Технології накопичення енергії у складі інтелектуальних систем енергозабезпечення. *Промышленная теплотехника*. 2017. Т. 39, № 4. С. 44–54. — <http://dspace.nbuiv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/142376/07-Fialko.pdf?sequence=1>. (Дата звернення: 28.03.2025)
30. Prospects for Large-Scale Energy Storage in Decarbonised Power Grids. *International Energy Agency*. 2009. — [https://iea.blob.core.windows.net/assets/6bb67be5-0b74-403f-ac02-395c3f3a0762/energy\\_storage.pdf](https://iea.blob.core.windows.net/assets/6bb67be5-0b74-403f-ac02-395c3f3a0762/energy_storage.pdf) (Дата звернення: 29.04.2025)
31. Крутоголова І.О., Браверман В.Я., Ільєнко Б.К. Розподілені мікромережі з використанням криогенних систем зберігання електроенергії, виробленої відновлюваними джерелами, як важливий еколого-економічний чинник. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2023. № 3. С. 35–42. DOI: 10.33070/etars.3.2023.03.
32. The Salient Advantages of Battery Energy Storage Systems. (2024, Apr. 23). Huawei Technologies Co., Ltd. — <https://solar.huawei.com/en/blog/2024/advantages-of-battery-energy-storage-system> (Дата звернення: 16.03.2025).
33. Why solar power and BESS are a perfect match. (2024, Feb. 06). ECO STOR. — <https://www.eco-stor.com/en/resources/blog/why-solar-power-and-bess-are-a-perfect-match>. (Дата звернення 16.03.2025)
34. Nashvinder Singh and Jigeesha Upadhaya. (2021, Oct. 21). BESS Benefits: How Battery Energy Storage Systems Support the Grid. Nor-Cal Controls ES, Inc. — <https://blog.norcalcontrols.net/bess-battery-energy-storage-systems-support-grid>. (Дата звернення 16.03.2025)
35. Juan A. Tejero-Gómez, and Ángel A. Bayod-Rújula. (2023, Jun. 23). Analysis of Photovoltaic Plants with Battery Energy Storage Systems (PV-BESS) for Monthly Constant Power Operation. *Energies*. 2023. Vol. 16, № 13. Article 4909. DOI: 10.3390/en16134909.
36. Rahmat Khezri, Amin Mahmoudi, David Whaley. (2022, Apr. 06). Optimal sizing and comparative analysis of rooftop PV and battery for grid-connected households with all-electric and gas-electricity utility. *Energy*. Vol. 251. Article 123876. DOI: 10.1016/j.energy.2022.123876.
37. IRENA. (2017). Electricity Storage and Renewables: Costs and Markets to 2030. — [https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2017/Oct/IRENA\\_Electricity\\_Storage\\_Costs\\_2017.pdf](https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2017/Oct/IRENA_Electricity_Storage_Costs_2017.pdf) (Дата звернення: 29.04.2025)
38. Ran Fu, Timothy Remo, and Robert Margolis. (2018, Nov.). U.S. Utility-Scale Photovoltaics-Plus-Energy Storage System Costs Benchmark. *NREL – National Renewable Energy Laboratory*. — <https://www.nrel.gov/docs/fy19osti/71714.pdf> (Дата звернення: 14.03.2025)
39. Ramasamy, Vignesh, Jarett Zuboy, Michael Woodhouse, Eric O’Shaughnessy, David Feldman, Jal Desai, Andy Walker, Robert Margolis, and Paul Basore. U.S. Solar Photovoltaic System and Energy Storage Cost Benchmarks, With Minimum Sustainable Price Analysis: Q1 2023. Golden, Colo.: National Renewable Energy Laboratory. NREL/TP7A40-87303. — <https://www.nrel.gov/docs/fy23osti/87303.pdf> (Дата звернення 16.03.2025)
40. Vilayanur Viswanathan, Kendall Mongird, Ryan Franks, Xiaolin Li, Vincent Sprenkle, Pacific Northwest National Laboratory, Richard Baxter, Mustang Prairie. Energy-2022 Grid Energy Storage Technology. Cost and Performance Assessment. — <https://www.pnnl.gov/sites/default/files/media/file/ESGC%20Cost%20Performance%20Report%202022%20PNNL-33283.pdf> (Дата звернення: 21.04.2025)
41. Walsh D., Bradshaw D., Clamp A., Russell K. (2020, Dec.). Optimizing Solar PV Plus Battery Storage. Business & Technology Surveillance: National Rural Electric Cooperative Association (NRECA). — <https://www.cooperative.com/programs-services/bts/Documents/TechSurveillance/Surveillance-Optimizing-Solar-Plus-Storage-Dec-2020.pdf> (Дата звернення: 14.03.2025)
42. Ampowr B.V. How to size a battery energy storage system. — <https://ampowr.com/how-to-size-battery-energy-storage-system/> (Дата звернення: 14.03.2025)
43. Shengxia Cai, and Ying Li. (2021, Mar. 25). Incentive Policy for Battery Energy Storage Systems Based on Economic Evaluation Considering Flexibility and Reliability Benefits. *Frontiers in Energy Research*. Vol. 9. Article 634912. DOI: 10.3389/fenrg.2021.634912.
44. Укренерго. Встановлена потужність енергосистеми України на 7/2019. — <https://ua.energy/vstanovlena-potuzhnist-energosityemy-ukrayiny/> (Дата звернення: 20.10.2021)
45. IRENA. (2017). Renewable Power Generation Costs in 2017. — <https://www.irena.org/publications/2018/Jan/Renewable-power-generation-costs-in-2017>

Надійшла до редакції 08.06.2025

**Derii V.O.**<sup>1</sup>, *Candidate of Technical Sciences, ORCID: 0000-0002-5689-4897,*  
**Nechaieva T.P.**<sup>1</sup>, *Candidate of Technical Sciences, ORCID: 0000-0001-9154-4545,*  
**Zgurovets O.V.**<sup>1</sup>, *Candidate of Technical Sciences, ORCID: 0000-0001-8439-9781*

**General Energy Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine**  
172, Antonovycha Str., 03150 Kyiv, Ukraine, e-mail: derii.volodymyr@gmail.com

## Studying the needs of power systems in electricity storage in the case of massive implementation of power plants of non-guaranteed capacity

**Abstract.** Battery energy storage systems have become widely adopted due to their availability, high performance, significant energy density, and sufficient power output. However, their cost remains relatively high. This article addresses the development of a methodological approach for determining the appropriate capacity and power requirements of energy storage systems in power grids that incorporate a significant share of wind power plants, aiming to ensure their operation at a forecasted power output, which constitutes the objective of the study. To achieve this goal, daily power output profiles of wind farms within the Integrated Power System of Ukraine for the period 2017–2019 were analyzed. Their capacity factors were calculated, the forecasting interval for power output was substantiated, and a computational model for statistical analysis was developed. Using this model, probability distribution graphs for storage needs and normalized storage requirement graphs depending on the probability of coverage were constructed. The analysis revealed a high consistency in normalized storage requirements for wind farms across the analyzed years. The proposed methodological approach and calculation algorithm demonstrated that the maximum storage needs to ensure forecasted daily wind power output occur only once or a few times per year. By maintaining forecasted wind power operation with a 95 % probability, the required energy storage system capacity and power can be reduced by 33–35 %, leading to corresponding reductions in investment costs. In this case, energy losses would not exceed 1.3–1.8 %. Although this study was conducted for the power system of a specific country, the proposed methodological approach can be applied to power systems of various scales in other countries with different climatic conditions. *Bibl. 45, Fig. 7, Tab. 4.*

**Keywords:** battery energy storage systems, storage requirements, probability distribution, forecasting period, computational model, methodological approach.

### References

1. Vergil H., Mursal M., Kaplan M., Khan A.U.I. (2024). The Causal Relationship between Public Investment in Renewable Energy and Climate Change Performance Index. *International Journal of Energy Economics and Policy*. 15 (1). pp. 121–130. DOI: 10.32479/ijeep.17308.
2. Ren S. (2022). Impact of climate policy uncertainty on traditional energy and green markets: Evidence from time-varying Granger tests. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 173. Article 113058. DOI: 10.1016/j.rser.2022.113058.
3. Huru D., Frațilă (Adam) A., Gavril (Moldovan) I.A., Iacob S.E., Lădaru G.R. (2024). Policies and tools for climate change policy implementation: A panel data analysis at industrial and commercial level. *Frontiers in Environmental Science*. Vol. 12. Article 1380342. DOI: 10.3389/fenvs.2024.1380342.
4. Ozturk I., Kaplan M. (2022). Cost, environmental impact, and resilience of renewable energy under a changing climate: a review. *Environmental Chemistry Letters*. 20 (4). pp. 741–763. DOI: 10.1007/s10311-022-01532-8.
5. Hassan Q., Viktor P., Al-Musawi T.J., Ali B.M., Algburi S., Alzoubi H.M. (2024). The renewable energy role in the global energy transformations. *Renewable Energy Focus*. Vol. 48. Article 100545. DOI: 10.1016/

j.ref.2024.100545.

6. Azam W., Khan I. (2022). Alternative energy and natural resources in determining environmental sustainability: A look at the role of government final consumption expenditures in France. *Environmental Science and Pollution Research*. 30 (1). pp. 1949–1965. DOI: 10.1007/s11356-022-22334-z.

7. Chen X., Tee K., Elnahass M., Ahmed R. (2023). Assessing the environmental impacts of renewable energy sources: A case study on air pollution and carbon emissions in China. *Journal of Environmental Management*. Vol. 345. Article 118525. DOI: 10.1016/j.jenvman.2023.118525.

8. Derii V.O., Nechaieva T.P., Leshchenko I.C. (2023). Assessment of the effect of structural changes in Ukraine's district heating on the greenhouse gas emissions. *Sciences and Innovation*. 19 (4). pp. 57–65. DOI: 10.15407/scine19.04.057.

9. Shyrokykh K., Melen-Zabramna O. (2024). Europeanisation of Ukraine's Policy on Environment and Climate: Instrumental and Anticipatory Compliance. In: M. Rabinovych, A. Pintsch (eds.). *Ukraine's Thorny Path to the EU*. Palgrave Macmillan. pp. 247–277. DOI: 10.1007/978-3-031-69154-6\_11.

10. Svitlichnyy O. (2023). Climate Policy of Ukraine in the context of the European Green Course: Theoretical and legal aspect. *Visegrad Journal on Human Rights*. No. 5. pp. 104–108. DOI: 10.61345/1339-7915.2023.5.14.

11. Analytical review of Ukraine's Updated Nationally Determined Contribution to the Paris Agreement : Ministry of Environmental Protection and Natural Resources of Ukraine. 2021. 57 p. — <https://mepr.gov.ua/wp-content/uploads/2023/07/Analychnyj-oglyad-NVV-lypen-2021.pdf/> (Accessed: 29.04.2025) (Ukr.)

12. Wang J., Azam W. (2024). Natural resource scarcity, fossil fuel energy consumption, and total greenhouse gas emissions in top emitting countries. *Geoscience Frontiers*. 15 (2). Article 101757. DOI: 10.1016/j.gsf.2023.101757.

13. IRENA. (2024). Renewable capacity highlights. 2024, March 27. — [https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2024/Mar/IRENA\\_RE\\_Capacity\\_Highlights\\_2024.pdf](https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2024/Mar/IRENA_RE_Capacity_Highlights_2024.pdf) (Accessed: 29.04.2025)

14. IRENA. (2025). Renewable capacity statistics 2025 : International Renewable Energy Agency. — <https://www.irena.org/Publications/2025/Mar/Renewable-capacity-statistics-2025> (Accessed: 29.04.2025)

15. On approval of the National Renewable Energy Action Plan for the period until 2030 and the action plan for its implementation : Cabinet of Ministers of Ukraine : Order of August 13, 2024 No. 761-r. — <https://www.kmu.gov.ua/npas/pro-zatverdzhennia-natsionalnoho-planu-dii-z-vidnovliuvanoi-enerhetyky-na-p-a761> (Accessed: 29.04.2025) (Ukr.)

16. Derii V.O., Nechaieva T.P., Zgurovets O.V.

(2024). Technological Possibilities of Increasing the Resilience of the Power and District Heating Systems of Ukraine. *Energy Technology and Resource Saving*. 81 (4). pp. 5–21. DOI: 10.33070/etars.4.2024.01.

17. Babak V.P., Kulyk M.M. (2023). Possibilities and Perspectives of the Consumers-Regulators Application in Systems of Frequency and Power Automatic Regulation. *Technical Electrodynamics*. No. 4. pp. 72–80. DOI: 10.15407/techned2023.04.072.

18. Kulyk M. (2015). Technical and economic aspects of using consumer regulators in automatic frequency and power control systems. *Problems of general energy*. Iss. 1. pp. 20–28. DOI: 10.15407/pge2015.01.020.

19. Derii V., Teslenko O., Lenchevsky E., Denisov V., Maistrenko N. (2023). Prospects and energy-economic indicators of heat energy production through direct use of electricity from renewable sources in modern heat generators. *Systems, Decision and Control in Energy*. IV. Vol. 454. pp. 451–463. DOI: 10.1007/978-3-031-22464-5\_27.

20. Zgurovets O., Kulyk M. (2023). Application of energy storage for automatic load and frequency control. In: O. Kyrylenko, S. Denysiuk, D. Derevianko, I. Blinov, I. Zaitsev, A. Zaporozhets (eds.). *Power Systems Research and Operation. Studies in Systems, Decision and Control*. Vol. 220. pp. 75–85. DOI: 10.1007/978-3-031-17554-1\_4.

21. Hotra O., Kulyk M., Babak V., Kovtun S., Zgurovets O., Mroczka J., Kisała P. (2024). Organisation of the Structure and Functioning of Self-Sufficient Distributed Power Generation. *Energies*. 17 (1). P. 27. DOI: 10.3390/en17010027.

22. Babak V.P., Kulyk M.M. (2023). Increasing the Efficiency and Security of Integrated Power System Operation Through Heat Supply Electrification in Ukraine. *Science and Innovation*. 19 (5). pp. 100–116. DOI: 10.15407/scine19.05.100.

23. Bielokha H., Chupryna L., Denisyuk S., Eutukhova T., Novoseltsev O. (2023). Hybrid Energy Systems and the Logic of Their Service-Dominant Implementation: Screening the Pathway to Improve Results. *Energy Engineering*. 120 (6). pp. 1307–1323. DOI: 10.32604/ee.2023.025863.

24. Kang Miao Tan, Thanikanti Sudhakar Babu, Vigna Ramachandaramurthy, Padmanathan Kasinathan, Sunil G. Solanki, Shangari K. Raveendran. (2021). Empowering smart grid: A comprehensive review of energy storage technology and application with renewable energy integration. *Journal of Energy Storage*. Vol. 39. Article 102591. DOI: 10.1016/j.est.2021.102591.

25. Derii, V.O. (2023). Electric energy storages. *System research in energy*. Iss. 1. pp. 12–24. DOI: 10.15407/srenergy2023.01.012. (Ukr.)

26. Zaporozhets A., Kostenko G., Zgurovets O., Deriy V. (2024). Analysis of Global Trends in the Development of Energy Storage Systems and Prospects

- for Their Implementation in Ukraine. In: O. Kyrylenko, S. Denysiuk, R. Strzelecki, I. Blinov, I. Zaitsev, A. Zaporozhets (Eds.). *Power Systems Research and Operation. Studies in Systems, Decision and Control*. Vol. 512. pp. 69–87. DOI: 10.1007/978-3-031-44772-3\_4.
27. Handbook on battery energy storage system. *ADB*. 2018. 92 p. DOI: 10.22617/TCS189791-2.
28. Abbas A. Akhil, Georgianne Huff, Aileen B. Currier, Benjamin C. Kaun, Dan M. Rastler, Stella Bingqing Chen, Andrew L. Cotter, Dale T. Bradshaw, and William D. (2013). Gauntlett. DOE/EPRI 2013 Electricity Storage Handbook in Collaboration with NRECA. *Sandia National Laboratories*. P. 340. — <https://www.sandia.gov/app/uploads/sites/163/2021/09/SAND2013-5131.pdf> (Accessed: 29.04.2025)
29. Fialko N.M., Timchenko M.P. (2017). Energy storage technologies as part of intelligent energy supply systems. *Industrial Heat Engineering*. 39 (4). pp. 44–54. — <http://dSPACE.nbuv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/142376/07-Fialko.pdf?sequence=1> (Accessed: 28.03.2025) (Ukr.)
30. Prospects for Large-Scale Energy Storage in Decarbonised Power Grids. *International Energy Agency*. 2009. — [https://iea.blob.core.windows.net/assets/6bb67be5-0b74-403f-ac02-395c3f3a0762/energy\\_storage.pdf](https://iea.blob.core.windows.net/assets/6bb67be5-0b74-403f-ac02-395c3f3a0762/energy_storage.pdf) (Accessed: 29.04.2025)
31. Krutogolova I.O., Braverman V.Ya., Ilienکو B.K. (2023). Distributed microgrids using cryogenic storage systems for electricity generated by renewable sources as an important environmental and economic factor. *Energy Technology and Resource Saving*. No. 3. pp. 35–42. DOI: 10.33070/etars.3.2023.03. (Ukr.)
32. The Salient Advantages of Battery Energy Storage Systems. (2024, Apr. 23). Huawei Technologies Co., Ltd. — <https://solar.huawei.com/en/blog/2024/advantages-of-battery-energy-storage-system> (Accessed: 16.03.2025)
33. Why solar power and BESS are a perfect match. (2024, Feb. 06). ECO STOR. — <https://www.eco-stor.com/en/resources/blog/why-solar-power-and-bess-are-a-perfect-match>. (Accessed: 16.03.2025)
34. Nashvinder Singh and Jigeesha Upadhaya. (2021, Oct. 21). BESS Benefits: How Battery Energy Storage Systems Support the Grid. Nor-Cal Controls ES, Inc. — <https://blog.norcalcontrols.net/bess-battery-energy-storage-systems-support-grid>. (Accessed: 16.03.2025)
35. Juan A. Tejero-Gómez and Ángel A. Bayod-Rújula. (2023, Jun. 23). Analysis of Photovoltaic Plants with Battery Energy Storage Systems (PV-BESS) for Monthly Constant Power Operation. *Energies*. 16 (13). Article 4909. DOI: 10.3390/en16134909.
36. Rahmat Khezri, Amin Mahmoudi, David Whaley. (2022, Apr. 06). Optimal sizing and comparative analysis of rooftop PV and battery for grid-connected households with all-electric and gas-electricity utility. *Energy*. Vol. 251. Article 123876. DOI: 10.1016/j.energy.2022.123876.
37. IRENA. (2017). Electricity Storage and Renewables: Costs and Markets to 2030. — [https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2017/Oct/IRENA\\_Electricity\\_Storage\\_Costs\\_2017.pdf](https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2017/Oct/IRENA_Electricity_Storage_Costs_2017.pdf) (Accessed: 29.04.2025)
38. Ran Fu, Timothy Remo and Robert Margolis. (2018, Nov.). U.S. Utility-Scale Photovoltaics-Plus-Energy Storage System Costs Benchmark. *NREL – National Renewable Energy Laboratory*. — <https://www.nrel.gov/docs/fy19osti/71714.pdf> (Accessed: 14.03.2025)
39. Ramasamy, Vignesh, Jarett Zuboy, Michael Woodhouse, Eric O’Shaughnessy, David Feldman, Jal Desai, Andy Walker, Robert Margolis, and Paul Basore. (2023). U.S. Solar Photovoltaic System and Energy Storage Cost Benchmarks, With Minimum Sustainable Price Analysis: Q1 2023. Golden, Colo.: National Renewable Energy Laboratory. NREL/TP7A40-87303. — <https://www.nrel.gov/docs/fy23osti/87303.pdf> (Accessed: 16.03.2025)
40. Vilayanur Viswanathan, Kendall Mongird, Ryan Franks, Xiaolin Li, Vincent Sprenkle, Pacific Northwest National Laboratory, Richard Baxter, Mustang Prairie. Energy-2022 Grid Energy Storage Technology Cost and Performance Assessment. — <https://www.pnnl.gov/sites/default/files/media/file/ESGC%20Cost%20Performance%20Report%202022%20PNNL-33283.pdf> (Accessed: 21.04.2025)
41. Walsh D., Bradshaw D., Clamp A., Russell K. (2020, Dec.). Optimizing Solar PV Plus Battery Storage. Business and Technology Surveillance: National Rural Electric Cooperative Association (NRECA). — <https://www.cooperative.com/programs-services/bts/Documents/TechSurveillance/Surveillance-Optimizing-Solar-Plus-Storage-Dec-2020.pdf> (Accessed: 14.03.2025)
42. Ampowr B.V. How to size a battery energy storage system. — <https://ampowr.com/how-to-size-battery-energy-storage-system/> (Accessed: 14.03.2025)
43. Shengxia Cai, Ying Li. (2021, Mar. 25). Incentive Policy for Battery Energy Storage Systems Based on Economic Evaluation Considering Flexibility and Reliability Benefits. *Frontiers in Energy Research*. Vol. 9. Article 634912. DOI: 10.3389/fenrg.2021.634912.
44. Ukrenergo. Installed capacity of the power system of Ukraine for 7/2019. — <https://ua.energy/vstanovlena-potuzhnist-energosityemy-ukrayiny/> (Accessed: 20.10.2021)
45. IRENA. (2017). Renewable Power Generation Costs in 2017. — <https://www.irena.org/publications/2018/Jan/Renewable-power-generation-costs-in-2017> (Accessed: 29.04.2025)

Received June 8, 2025

# Енергозберігаючі технології

UDC 621.31

DOI: 10.33070/etars.3.2025.05

**Nikitin Ye.Ye.**, Doctor of Technical Sciences, ORCID: 0000-0002-0173-6461,  
**Dutka O.V.**, ORCID: 0000-0003-0579-9475

*The Gas Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine*  
39, Dehtyarivska Str., 03113 Kyiv, Ukraine, e-mail: [nikitin\\_ee@ukr.net](mailto:nikitin_ee@ukr.net)

## Transformation of outdated district heating systems

**Abstract.** The transformation of outdated district heating (DH) systems is a pressing issue for countries with well-developed DH infrastructure, which was predominantly built in the previous century and designed for the use of fossil fuels. These systems face the simultaneous challenges of replacing obsolete equipment, improving fossil fuel efficiency, and substituting these fuels with renewable energy sources and waste energy resources. These challenges must be addressed while ensuring the stable supply of thermal energy to consumers. Solving such a complex and multifaceted task requires the development of a scientifically grounded strategy. The pace of modernization and decarbonization of DH systems varies significantly across countries. For Ukraine, which is among the countries with a developed but outdated DH infrastructure, the transformation and decarbonization of this vital energy system are being approached based on European experience, adapted to national circumstances. This study focuses on the methodological and techno-economic aspects of a transitional strategy for decarbonizing large, outdated DH systems, taking into account the specific features of the current state of such systems in Ukraine. It examines the necessity and content of transitional plans, the experience of DH system transformation in EU countries, key methodological considerations of transition planning, including temporal changes in DH systems, the current structure and condition of existing DH networks, the potential for fossil fuel substitution with renewable energy sources, criteria for comparing different decarbonization approaches, third-party access to district heating networks, and directions for further research into DH decarbonization. Natural gas is the main fuel used in existing outdated DH systems, and gas boilers are the primary source of thermal energy. These form the baseline for evaluating the economic efficiency of alternative transformation pathways. The study demonstrates the economic feasibility of replacing gas boilers with solar district heating plants equipped with seasonal thermal energy storage. *Bibl. 29, Fig. 9, Tab. 3.*

**Keywords:** methodology for transforming outdated gas-fired district heating systems, thermal hydraulic clusters, change in operating costs in district heating systems over time, threshold

values of heat load density and linear heat density indicators, current state of district heating in Ukraine, comparison of natural gas substitution technologies, hybrid district heating systems with local solar hot water systems, solar heating systems in combination with gas boiler houses, integrated approach to modernization of district heating systems and buildings.

### Introduction

The transformation of outdated large-scale technical systems is a relevant research area that remains insufficiently explored [1, 2].

This area concerns technical systems such as electric power systems, district heating (DH) systems, water supply and wastewater systems, transportation systems, and residential building stocks of settlements. All these systems were mostly developed during the last century over several generations. Today, they have become obsolete and require fundamental modernization. Most studies focus on analyzing the current state and the future structure of these systems, but the transitional period has received insufficient attention, even though such research is highly relevant at present.

This study is dedicated to the transformation of outdated DH systems, which is especially important for countries with well-developed DH systems built during the previous century. Ukraine is one of these countries; therefore, this research is based on information regarding DH systems in Ukrainian settlements. However, the general methodological approach may also be useful for other countries that are actively developing DH systems and may face similar challenges in the future as discussed in this study.

Developing transition plans for the transformation of DH systems requires detailed consideration of the following aspects:

- assessment of the possibility (or advisability) of further operation of the existing outdated DH systems without significant transformation and evaluation of the consequences of such a strategy from technical, economic, environmental, and social perspectives;

- assessment of the scale of the existing systems, the scale of the necessary changes to be implemented, evaluation of the required financial resources, and comparison with actually available resources;

- definition of the timeframes, rational sequence of transformation steps, the scope, and cost of each stage;

- identification of priority objects for transformation based on clearly formulated criteria;

- determination of the role of conventional fuels, especially natural gas, in the process of their replacement by renewable energy sources;

- identification of priority technologies and options for combining different transformation technologies for outdated systems;

- interrelation between the transformation of outdated heating systems and other large systems related to DH.

These questions are addressed in more detail in this study.

### Experience of transforming outdated district heating systems in EU countries

In 2019, the total installed solar district heating plants capacity in Europe reached 37 GW (th) [3]. The total available solar thermal energy storage (STES) capacity from solar thermal systems amounted to 185 GWh.

In 2017, there were 194 solar DH plants in European countries [4]. The largest numbers of these STES are found in Denmark, Austria, Germany, and Sweden (Figure 1).

An example of the construction of a seasonal thermal energy storage (STES) system for use in a city's DH system is shown in Figure 2.

One of the innovative projects in Germany is the waste and biomass incineration plant "Müllverwertung Borsigstraße GmbH" (MVB), whose main goal is to ensure safe waste disposal in Hamburg. The project envisions connecting the power plant directly to the DH system of the city of Hamburg. Depending on demand, the energy generated by burning waste and biomass can supply the DH network, while steam will be available for the "Hamburg Tiefstack" power plant. The implementation of this project is based on two main ideas: utilizing flue gas heat through condensation combined with absorption heat pumps on all three incineration lines (two waste lines and one biomass line), and recovering exhaust steam from the turbine, which is used to produce 20 MW of electricity. The exhaust steam will be condensed in a new heat exchanger. The combined additional thermal output amounts to 60 MW. This increase in available energy can reduce CO<sub>2</sub> emissions from the DH system

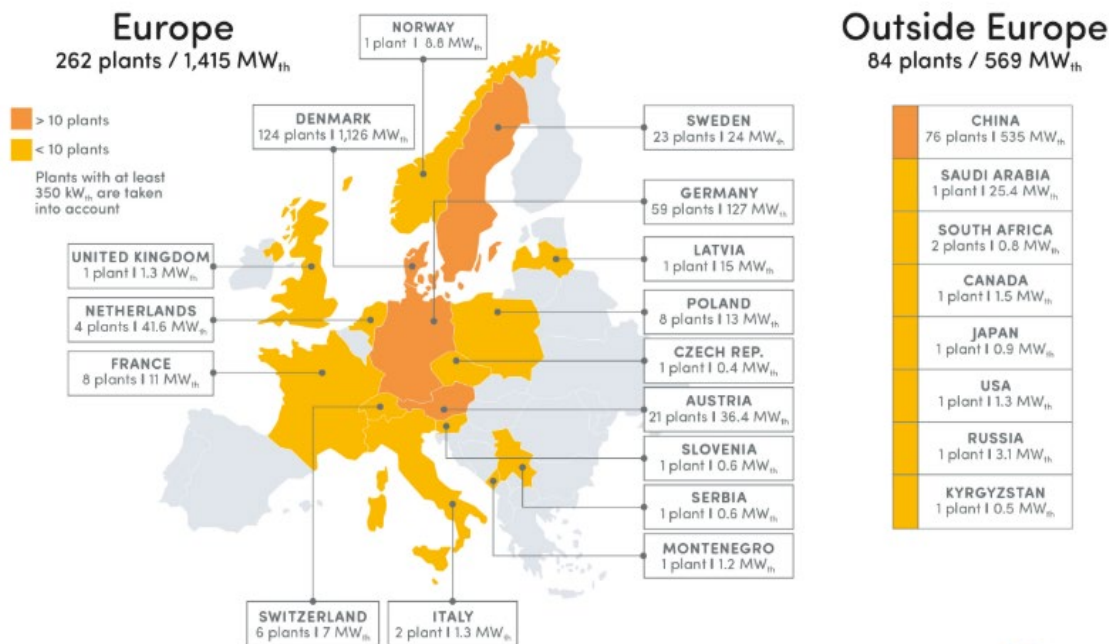


Figure 1. 346 towns and cities use solar district heating (end of year 2024).



Figure 2. Germany's largest thermal storage tank is 45 m high, 43 m in diameter, and has volume of 56,000 m<sup>3</sup> [5].

by up to 104,000 tonnes per year.

This project is unique in Germany [6].

Denmark plans to remain a global green leader in climate action, inspiring and encouraging the rest of the world. The country's ambitious goal is to reduce emissions by 70 % by 2030 and achieve climate neutrality by 2045. District heating is a key component of Denmark's future energy system [7].

For example, a unique project is being implemented in the city of Aarhus (Denmark), where the largest geothermal DH system in the EU is being developed [8].

Application of geothermal technologies at a thermal source (TS) with a maximum capacity of

110 MW, which corresponds to 20 % of Aarhus's DH demand [9], is planned for deep horizons down to 3,000 m. To extract heat from underground, it is first necessary to locate water in so-called geothermal reservoirs. If the porosity and permeability of the formation are sufficiently high, water can be pumped to the surface at a high rate. These reservoirs are located 1,000–3,000 meters below the Earth's surface – quite deep. To reach this depth, it is necessary to drill through several subsurface layers, including drinking water aquifers [10]. To protect drinking water, the well is lined with several “telescopic” steel casings and cement, and wells are regularly checked for leaks. In case a leak is detected, production is immediately stopped, and the well is repaired.

It is planned that the entire station will include 17 wells and 7 plants, as well as heat exchangers and heat pumps that will extract heat from geothermal water and transfer it to the DH network. This project started in 2022 after detailed geological and seismological studies. As of the end of 2024, the first plant has been implemented, and research on all calculated indicators is ongoing. During 2026–2029, the remaining plants are planned to be launched, and from 2030, full-scale operation of this unique station will begin. The expected operational lifetime is at least 30 years, with annual CO<sub>2</sub> emissions expected to be reduced

by up to 165,000 tonnes.

A similar project is planned for Greater Copenhagen. An agreement has been signed between Denmark's largest waste-to-energy company Vestforbrænding and the geothermal company Innargi to integrate geothermal energy into the Greater Copenhagen DH network. This will be combined with waste heat recovery and carbon capture technologies aimed at creating diversified and resilient heat supply [11]. This project will provide district heating for 39,000 households in seven municipalities, such as Ballerup, Herlev, and Lyngby-Taarbæk. All municipalities will benefit from an expanded DH network, which is expected to nearly double Vestforbrænding's current heating capacity. When operated with renewable electricity, this process is CO<sub>2</sub>-neutral and emits no harmful particulates.

In Bremen (Germany), a flexible combined heat and power (CHP) plant has been implemented, allowing for a gradual phase-out of coal [12]. The gas engine CHP offers heat and flexible baseload during winter while eliminating peak demand in summer, providing significant economic benefits. Due to its modular design, the plant operates with exceptional efficiency at any load, both in CHP mode and in electricity-only mode. The plant's electrical capacity is 105 MW, with a thermal capacity of 93 MW, and it is planned to reduce CO<sub>2</sub> emissions by 75 %.

Large solar collector fields are very popular in Denmark's DH system, even though solar radiation conditions at high latitudes are less favorable than in many other regions. Achieving the target of 100 % decarbonization of Danish DH systems by 2030 requires continuous integration of renewable energy sources such as solar and wind, using large heat pumps and geothermal heating [13]; large-scale and seasonal heat storage, as well as increased utilization of industrial waste heat.

In recent years, the capacity of solar collectors in Danish DH systems has increased. Currently, near the city of Silkeborg, Denmark hosts the world's largest solar thermal collector field supplying a DH system. Opened in 2016, this heat-generating plant consists of 157,000 square meters of solar collectors with a capacity of 110 MW.

The capacity of heat pumps in Denmark's DH systems has also increased in recent years, and experts expect this trend to continue as gas and coal networks are gradually phased out [14]. As of 2020, over 1.6 million square meters of solar collectors supply heat to around 120 small and medium-

sized DH systems in Denmark, with a total installed capacity of 1,100 MW. The annual heat production is about 700 GWh, which represents almost 2 % of the total heat supply to Danish district heating networks.

In 2023, a large heat pump (70 MW) was installed in Esbjerg, Denmark. This heat pump uses carbon dioxide as a refrigerant. It is called the world's largest seawater-based CO<sub>2</sub> heat pump and is expected to supply approximately 280 GWh of climate-neutral heat annually, covering the heating needs of 25,000 households. To meet future heating demand, a 60 MW biomass boiler will be built to operate in parallel with the heat pump. Thus, fossil fuels (coal), which were previously used in this city for heat supply, will be completely replaced. Moreover, the flexibility of the heat pump technology allows for full utilization of the connection to the electrical grid, providing electricity balancing services in a very short time by increasing or decreasing electricity consumption.

The above EU country projects meet strategic decarbonization requirements in accordance with the Energy Efficiency Directive (EU) 2023/1791 [15], implementing various measures aimed at accelerating improvements in energy efficiency, including the application of the "energy efficiency first" principle in both energy and non-energy policies. Compliance with this Directive is mandatory for all EU member states.

As European integration is one of Ukraine's priority directions in foreign policy, Ukraine must also align with the requirements of the member states in the DH sector. The main strategic documents for achieving this are the Association Agreement between Ukraine and the EU and the Treaty establishing the Energy Community.

The Association Agreement was ratified in 2014 by the Verkhovna Rada and the European Parliament [16]. The Agreement aims to strengthen relations between Ukraine and the EU and regulates tasks related to the development of the economy, politics, transport, energy, and agriculture.

The main objectives of the Energy Community are:

- creating a stable legal and commercial framework conducive to investment to ensure stable and continuous energy supply;
- creating a single regulatory space for energy exchange within the network;
- enhancing supply security in this sector and developing relations with neighboring countries;

- increasing energy efficiency and environmental protection related to network energy, as well as developing renewable energy sources;

- strengthening competition in network energy markets.

In addition, on December 15, 2022, the Energy Community Ministerial Council adopted new ambitious joint energy and climate targets for 2030 for all Contracting Parties [17]:

- improve energy efficiency;
- reduce final energy consumption to 79.06 million toe;
- reduce primary energy consumption to 129.88 million toe;
- achieve 31 % renewable energy in gross final energy consumption;
- reduce greenhouse gas emissions by 60.9 % compared to 1990 (< 427.64 million tonnes CO<sub>2</sub> equivalent).

Considering the above factors, Ukraine also faces ambitious targets according to its National Emission Reduction Plan [18], which require a comprehensive approach to reducing energy consumption and replacing fossil fuels with renewable energy sources. Unfortunately, at present, there is no methodology for the transformation of outdated DH systems. For European countries, this is not as crucial as for Ukraine, which, in addition to transformation, also needs measures to restore the energy sector under conditions of limited funding and constant attacks on energy facilities by Russia. Therefore, the authors believe that this research is extremely relevant at this time.

## Methodology and materials

The methodology of this study is based on the general theory of change, analysis of the current state of DH systems, and comparative techno-economic analysis of the process of replacing traditional energy sources with known technologies for producing thermal and electrical energy from renewable energy sources, waste heat, and combined heat and power units.

The main components of the theory of change include: analysis of the current situation, identification of problems and their causes, prioritization of causes, identification of stakeholders, listing tasks, actions and measures, determination of necessary resources, monitoring and evaluation of results [19].

The methodological approach to analyzing the current state of DH systems was presented in study [20], which showed that problems in this area are interrelated and often create closed loops of cause-and-effect relationships. Therefore, it is very important to identify key problems and focus on solving them.

Based on the analysis of data on the current state of DH systems in Ukrainian settlements, it can be concluded that the key problems are the low energy efficiency of DH systems and the high dependence on a single type of fuel – natural gas. This creates a closed loop of cause-and-effect relationships (Figure 3).

The presented diagram indicates that, on the one hand, the state's compensation of heat energy

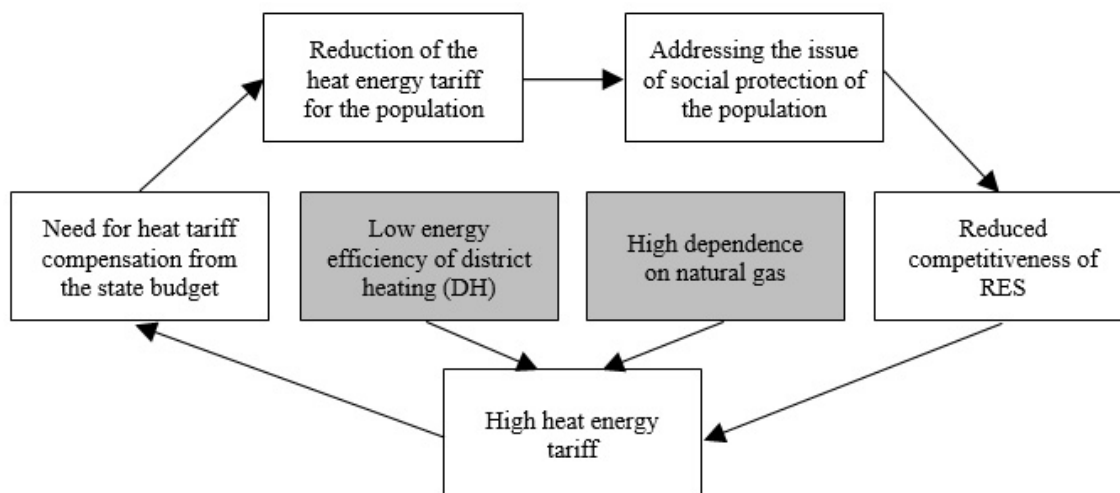


Figure 3. Closed loop of cause-and-effect relationships in DH systems of Ukrainian settlements.

tariffs for the population helps to address the issue of social protection under conditions of high DH tariffs. On the other hand, it hinders the implementation of projects aimed at replacing natural gas with renewable energy sources, thus creating a closed loop of energy inefficiency in DH systems.

Obviously, a reasonable path forward is the gradual implementation of projects to replace natural gas with renewable energy sources (RES) and waste heat, as well as improving the efficiency of natural gas use through energy-saving measures, including CHP generation. In this approach, natural gas and existing boilers should be considered as balancing tools during the transition period, enabling an increase in the share of variable RES-based waste energy generation.

In this study, a holistic approach was applied to thermal sources, heat networks, and the connected heat consumers. All these components are united under the concept of a thermo-hydraulic cluster. A thermo-hydraulic cluster is defined as a set of one or more continuously operating, interconnected thermal sources, heat networks, and heat supply entry points in buildings connected to the heat networks.

### Research results

The analysis of the temporal changes in DH energy production costs and the determination of the critical point for initiating DH system transformation are illustrated in Figure 4, where are:  $T$  – time;  $T_p$  – planning period;  $T_m$  – start time of modernization;  $T_{om}$  – start time of the period when the total costs of scenario 0 become lower than those of scenario M;  $S$  – total costs (capital and operational);  $S_0$  – total costs of scenario 0 at the end of the planning period;  $S_m$  – total costs of scenario M at the end of the planning period;  $K_1$  – capital expenditures for the first stage of DH modernization under scenario M;  $K_2$  – capital expenditures for the second stage of DH modernization under scenario M.

Figure 4 conditionally illustrates two stages of DH modernization. In practice, there may be more stages.

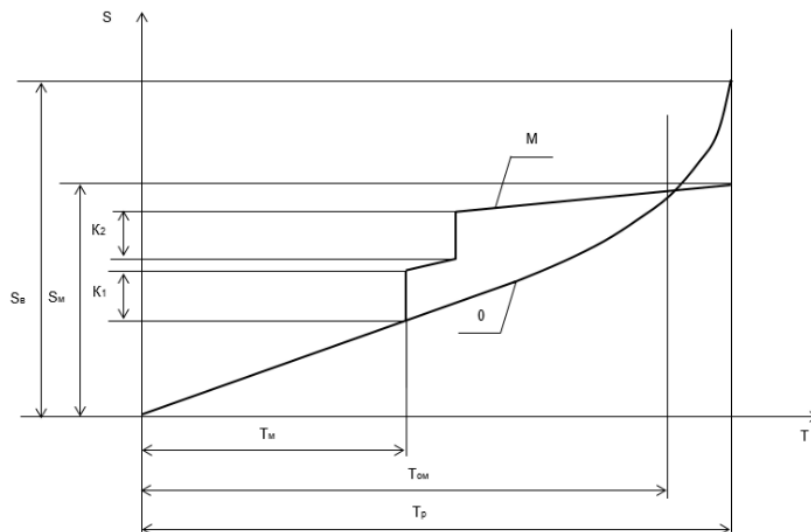


Figure 4. Change in total costs over time without (scenario 0) and with modernization of DH (scenario M).

As shown in Figure 4 above, in the absence of modernization of the DH system (scenario 0), the operating costs of such a system increase significantly over time due to the need to eliminate breakdowns and repair aging equipment, as well as increased losses in heat production and transportation. This trend requires modernization at a certain point in time,  $T_m$ . The point  $T_m$  is characterized by a noticeable change in the linear character of the total cost curve, where the ratio  $\Delta S / \Delta T$  and operating costs start to increase more and more nonlinearly. Modernization can be carried out in several stages (two stages are shown in Figure 4), requiring certain capital investments at each stage ( $K_1$  and  $K_2$  in Figure 4). The implementation of modernization changes the nature of the total cost curve (line M in Figure 4) so that, after a certain point in time  $T_{om}$ , the total costs of scenario M become lower than those of scenario 0 and eventually  $S_m < S_0$ , which is the ultimate goal of DH system modernization. The point  $T_{om}$  should be considered as the payback period for the capital investment  $K = K_1 + K_2$ . It should be noted that failure to modernize the system (scenario 0) will ultimately lead to reduced resilience, reliability issues in heat supply, and loss of operational capability of the DH system.

### Current state of DH systems

An important component of the transformation plan for outdated DH systems is the assessment of

the scale of existing systems, their current condition, necessary changes, required financial resources, and the rational sequence for implementing the transformation.

In terms of installed capacity, Ukraine's DH systems are among the largest in Europe. They operate in more than one hundred settlements and supply heat to almost 100,000 buildings with a total area of about 300 million m<sup>2</sup>. There are more than 4,000 boiler houses in Ukraine's DH systems, with over 12,200 boilers and a total installed capacity of 52.6 GW. The total length of DH networks (measured in two-pipe equivalent) is about 21,000 km, but 56 % of these DH networks require replacement. Transforming such a large outdated system requires significant financial resources, which cannot be allocated all at once but only in separate tranches over a long period. The total amount of necessary financial resources has not yet been precisely determined, but preliminary estimates suggest that replacing only the outdated sections of DH networks will require about USD 2.6 billion. Therefore, it is important to define priorities and funding volumes according to planned tasks.

Key features of DH systems in Ukrainian settlements include.

1. Heat energy is produced at a large number of boiler houses with installed capacities ranging from < 1 MW to 100 MW and more, but most of the heat is produced at a relatively small number of large boiler houses ( $\geq 20$  MW). These boiler houses should serve as starting points for transforming outdated DH systems. However, 83 % of the boilers in these facilities have been in operation for over 15 years. About 75 % of the DH networks connected to these boiler houses are more than 15 years old. Thus, the powerful boiler houses and their connected DH networks, which form the backbone of Ukraine's DH system, are outdated and require modernization.

2. The main fuel used in Ukraine's DH systems is natural gas (86 %). The consumption of other fuels, including peat and coal, is about 13 %. The share of heat production from biofuels does not exceed 1 % (2023). There is virtually no use of solar energy, ambient energy, or waste heat. The installed capacity of small CHP units at boiler houses is minimal, so electricity for DH internal needs is mainly supplied from local grids.

3. Gas boiler houses lack backup fuel sources, posing a threat to stable heat supply in case of potential gas supply interruptions.

4. The total number of buildings connected to DH is about 100,000, but only a small portion of them have undergone thermal modernization and meet modern energy efficiency requirements. This introduces uncertainty regarding the required installed capacity of DH systems during energy efficiency transformations.

5. Most heat sources and DH networks are owned by municipal heat supply companies, which are also the operators of the heat networks. This must be considered when ensuring third-party access to the heat networks, which is an important tool for transforming outdated gas-based DH systems.

All these features should be taken into account when developing the transformation plan for outdated DH systems.

The transformation targets should include not only boiler houses but entire thermo-hydraulic clusters of high-capacity boiler plants, with the priority for transformation determined according to the following criteria:

- heat load density and linear heat density;
- condition of DH networks;
- availability of centralized domestic hot water supply systems, which increase the investment attractiveness of certain thermo-hydraulic clusters;
- potential for replacing natural gas with RES, waste energy potential, and CHP.

**Table 1. Limit values of heat load density (HLD) and linear heat density indicators (LHDI)**

Indicator value	Existing DH zone	Existing individual (autonomous) heating zone	Planned high-rise development zone
HLD $\geq 50$ MW/km <sup>2</sup>	DH	CBA	DH
HLD = 30–50 MW/km <sup>2</sup>	CBA	CBA	CBA
HLD $\leq 30$ MW/km <sup>2</sup>	CBA	IH/AH	IH/AH
LHDI $\geq 3$ MWh/m	DH	CBA	DH
LHDI = 1–3 MWh/m	CBA	CBA	CBA
LHDI $\leq 1$ MWh/m	CBA	IH/AH	IH/AH

Heat load density is defined as the ratio of connected and/or projected heat loads for space heating, ventilation, and domestic hot water preparation to the area of residential and public development where existing and/or future consumers are located. Linear heat density is defined as the ratio of annual heat supplied to consumers to the length of the DH networks used for its transportation.

The quantitative values of heat load density and linear heat density indicators are discussed in detail in [21, 22].

In Table 1, abbreviations are interpreted as follows: CBA – cost-benefit analysis recommended; DH – district heating recommended; IH/AH – individual or autonomous heating recommended.

According to the data in Table 1, priority transformation objects are thermo-hydraulic clusters with  $HLD \geq 50 \text{ MW/km}^2$  and  $LHDI \geq 3 \text{ MWh/m}$ .

### ***The selection of the most suitable technologies for replacing existing gas boilers***

It is carried out by performing a comparative techno-economic analysis and constructing a ranked list of known technologies (Figure 5). As a comparison criterion, it is appropriate to consider the levelized cost of energy (LCOE). To compare technologies, it is sufficient to consider the LCOE indicator at a zero discount rate.

Various known energy production technologies can be considered, including a baseline technology for comparison. The baseline should be the existing energy production technology used at the boiler plant under consideration, which is usually outdated gas boilers with low efficiency. For example, in Figure 5, the baseline technology is technology 6. Technologies 1–5 have a lower LCOE than  $LCOE_6$ ,

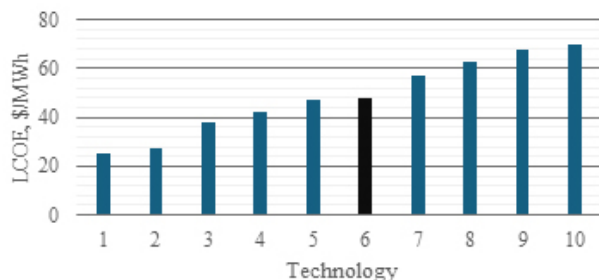


Figure 5. Example of a comparative analysis of the techno-economic efficiency of heat production technologies in DH.

therefore their implementation is considered economically feasible. Technologies 7–10 have a higher LCOE than  $LCOE_6$ , and thus their implementation is considered economically infeasible. The alternative technologies which should to be considered include high-efficiency gas boilers, heat recovery systems for gas boilers (including condensing economizers), cogeneration units operating on natural gas and biomass, heat pumps utilizing low-grade waste heat, ambient air, natural water bodies, and wastewater, electric boilers, solar thermal plants, and combined energy sources using the aforementioned sources. It is also advisable to consider combining energy sources with energy storage systems: daily and seasonal thermal storage, as well as electricity storage systems.

### ***Hybrid DH system with local solar domestic hot water systems***

A systemic drawback of traditional DH systems is the reduction in energy efficiency during the non-heating season due to high specific heat losses in pipelines connecting the heat source and domestic hot water (DHW) consumers. Reference [23] examines a conceptual scheme of hybrid district heating systems (HDHS), where space heating is provided centrally, while DHW is supplied by a local heat source. A mathematical model was developed to perform a comparative techno-economic analysis of two modernization scenarios for the heating system: replacing boilers, heat networks, and pumps while maintaining the traditional DHW scheme and replacing these elements combined with installing a local DHW heat source that supplies consumers via a local heat network, which is significantly shorter than the existing one. As local heat sources, electric boilers and solar collectors with electric backup heating were considered. The advantages of HDHS schemes were demonstrated for a 10-year planning horizon. A calculation-based analysis was conducted to evaluate the influence of different factors on the benefits of the HDHS scheme. The developed model can be used for preparing techno-economic feasibility studies for energy-efficient modernization projects of DH systems.

### ***Solar district heating plants integrated with gas boiler houses***

One of the most promising and environmentally friendly directions for replacing natural gas with

RES in existing DH boiler houses is the use of solar energy. This can be implemented by constructing solar district heating plants (SDHP) with STES. If there are suitable free areas on or near the existing gas boiler house site to accommodate SDHP and STES, these possibilities should be thoroughly investigated.

For conducting such studies and preliminary assessments, a techno-economic model has been developed for replacing natural gas-derived thermal energy at a boiler house that operates during the heating season. The potential investment project consists of replacing a share of thermal energy produced from natural gas with solar thermal energy generated by SDHP and accumulated in STES throughout the year, primarily during the non-heating period when solar irradiation is at its maximum. The model enables determination of the dependence of capital expenditures and payback period of SDHP and STES on the share of thermal energy to be replaced by solar energy, as well as other influencing factors.

Data on actually constructed STES systems presented in [24] indicate that the specific cost of STES decreases significantly with increasing storage volume, which can be represented by an exponential relationship (Figure 6).

Using the example of a gas boiler house with an installed capacity of 10 MW, numerical modeling was performed to assess the impact of the share of natural gas substitution by solar energy on the main parameters that determine the feasibility and economic viability of implementing a project for the installation of SDHP and STES on the territory of or near the gas boiler house. The main input data for the simulation are presented in Tab-

le 2, and the main simulation results are presented in Figure 7.

The simulation results show that the project of integrated application of SDHP and STES has a long payback period and specific energy cost, which is explained by the large capital costs for STES, which make up 55–70 % of the total cost of the project. With an increase in the share of natural gas replacement by solar energy, the T and LCOE indicators improve, which is explained by the decrease in the specific cost of STES with an increase in its volume (Figure 6).

As the price of natural gas increases, the economic feasibility of implementing a comprehensive project of SDHP and STES increases but will remain low. Figure 8 illustrates the impact of the price of natural gas on the T and LCOE of the project, as well as the normalized cost of energy for a gas boiler LCOE(b) for comparison.

The performed calculation study shows that the replacement of gas thermal generation using gas boilers for the energy complex of SDHP and STES can be economically justified with a significant increase in the price of natural gas, the use of powerful STES with a volume of more than 20 thousand m<sup>3</sup>, a decrease in the specific cost of STES and state financial support for the implementation of projects of this type.

### ***Ensuring third-party access***

Most DH companies in Ukraine are municipally owned. These companies typically include both basic energy sources (BES), primarily gas boiler houses, and thermal networks (TN). The operators of the TN are mainly these same municipal enterprises. The installed capacity of the BES at these companies usually exceeds the connected thermal load by several times, which can cause a conflict of interest when ensuring third-party access to the thermal networks. However, according to [26], DH system operators are obliged to connect suppliers of renewable energy and excess heat based on non-discriminatory criteria.

An important technical

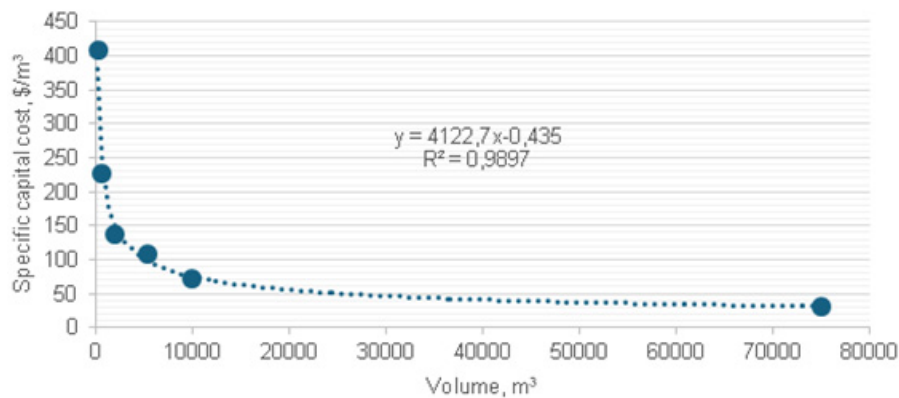


Figure 6. Dependence of the specific cost of a seasonal thermal storage tank on its volume.

**Table 2. Key input data for numerical modeling**

Name of parameter	Unit	Value
Installed thermal capacity of the boiler house	MW	10.0
Average thermal load of the boiler house during the heating season	MW	5.25
Share of natural gas substitution by solar energy	%	5–40
Average annual solar irradiation level	kWh/m <sup>2</sup> ·day	3.03
Efficiency of the solar collector		0.6
Specific cost of SDHP	\$/m <sup>2</sup>	300
The price of natural gas	UAH/m <sup>3</sup> (\$/m <sup>3</sup> )	25 (0.6)

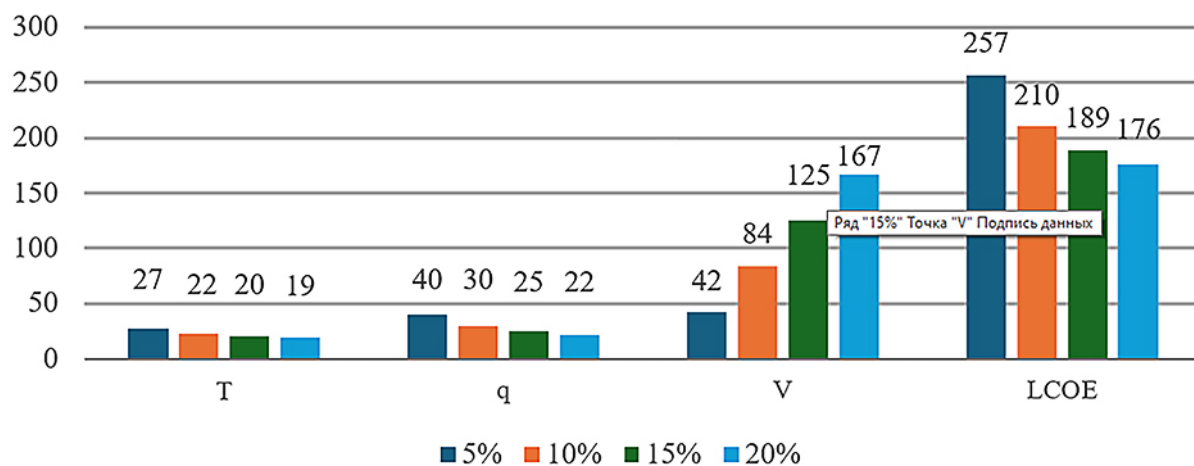


Figure 7. The impact of the natural gas substitution share (5, 10, 15, 20 %) on a 10 MW boiler house on the payback period of capital costs (T, years), specific capital costs for a seasonal thermal accumulator (q, \$/m<sup>3</sup>) and its volume (V, thousand m<sup>3</sup>), as well as the life cycle cost (LCOE, \$/MWh). The LCOE calculation was performed at a zero-discount rate.

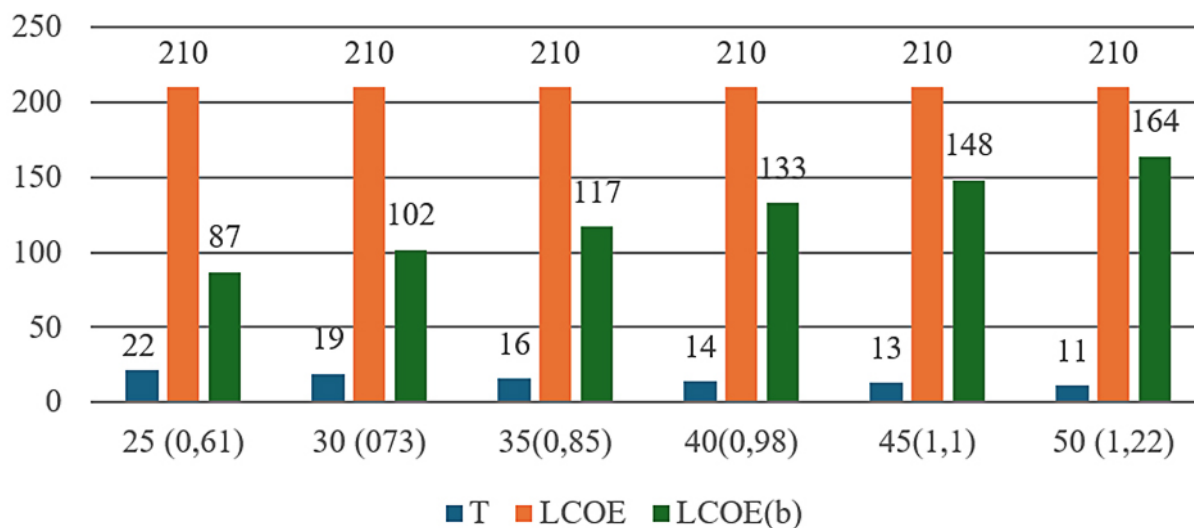


Figure 8. Dependence of T, LCOE and LCOE(b) on the price of natural gas, UAH/m<sup>3</sup> (\$/m<sup>3</sup>).

issue in connecting third parties (TP) is the determination of access points (AP) to the thermal network. The solution to this issue largely depends on the configuration of the thermal network. Various types of TN configurations are known [27]. Let us consider possible APs for third parties to the TN using the example of a linear network with a single BES, which is the most typical situation for existing DH systems in Ukraine.

The diagram (Figure 9) shows the BES (on the left side of the diagram) and seven options for the location of APs to the thermal network (I–VII). These AP options differ in the length of the TN from the BES (I–V) and, accordingly, in the number of thermal consumers (shown as circles in the diagram) located before and after the AP. In addition, thermal storage at central heating substations (CHS, type VI), as well as at the boiler house of a neighboring thermo-hydraulic cluster (VII), which has already lost part of its thermal consumers (crossed-out circles), operates inefficiently, and

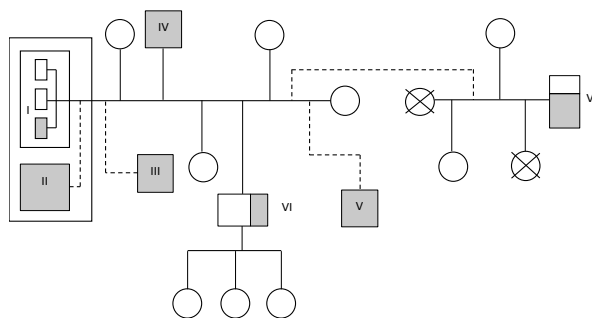


Figure 9. Options for placement of third-party access points.

has (or may have) a thermal connection with the considered thermo-hydraulic cluster, are also considered. The topology of the AP determines the zone of thermo-hydraulic influence of the third-party heat source on thermal consumers, as well as on the BES. Each option for providing an AP has its own specific features, which are discussed in Table 3.

**Table 3. Characteristics of access point options**

AP	Brief description of the option	Features and challenges	Positive aspects
I	Separate unit on the BES site	Use of the existing underloaded BES infrastructure. Parallel operation with BES units on the existing thermal network. No changes in thermal network operating parameters	Can only be used for third-party energy sources not tied to a specific location. Requires availability of decommissioned, outdated energy units at the BES
II	Separate production site on the BES territory	Parallel operation with BES units on the existing thermal network. No changes in thermal network operating parameters	Can only be used for third-party energy sources not tied to a specific location. Requires available space at the BES site for placement of third-party energy sources
III	Location near the BES	Similar to option II	Independence from the BES
IV	Location in the center of thermal loads	Significant changes in the thermo-hydraulic regime of the thermal network. Requires detailed analysis of the impact of the third-party access point on thermal consumers	
V	Location in the area of remote thermal consumers	Possibility to address issues of remote thermal consumers, especially in cases of long, worn-out thermal networks or consumers with complex terrain features	
VI	Location at the central heating substation (CHS)	Proximity to thermal consumers. Availability of the necessary infrastructure.	Thermal capacity of the third-party access point is approximately equal to that of the CHS. Choice between four-pipe or two-pipe system
VII	Location of a new third-party energy source on the territory of an outdated neighboring thermo-hydraulic cluster with an inefficient heat source	Optimization of the structure and renovation of outdated, inefficient clusters. Integration of thermal networks	Need to create (or use existing) thermal connections between neighboring thermo-hydraulic clusters

When determining the access points for third parties, it is necessary to ensure the efficient operation of the entire thermo-hydraulic cluster, including the basic energy sources, third-party energy sources, thermal networks, and thermal consumers. For this, it is essential to model the heat balance and thermo-hydraulic regimes of the TN, taking into account third-party energy sources under different operating conditions.

Providing TP access can achieve the following main positive outcomes: an increase in the share of renewable energy sources and excess heat, as well as highly efficient cogeneration. In addition, TP access can be used to improve the operation of the thermo-hydraulic cluster or its parts. Examples of improved cluster operation include: ensuring backup of installed thermal capacity; improving heat supply to consumers located far from the BES; reducing heat losses in TN; and reducing electricity consumption for heat energy transportation.

### **Discussion of results. Directions for further research**

The results of the study confirm the relevance of the issue of developing a scientifically based methodology for the transformation and decarbonization of outdated gas-fired district heating systems. Despite the presence of many pilot projects implemented in this direction in the EU countries, the issue of ensuring the investment attractiveness of these projects and attracting commercial financial resources for their implementation remains unresolved. The study allows us to formulate the main principles of the methodology for the decarbonization of outdated powerful gas-fired district heating systems. Further improvement of the strategy can be achieved through a holistic approach to electricity supply, district heating, buildings connected to DH, and municipal infrastructure, the use of combined renewable energy sources using natural gas as a balancing fuel for the transition period, the development of tools and incentives to accelerate DH decarbonization processes, the identification of key decarbonization objects for large DH systems, the creation of a library of economic justifications for typical decarbonization projects, the provision of favorable conditions for third-party access to DH heating networks, and the development of effective transition plans based on the application of the theory of change. The investment attractiveness of decarbonization projects can

be achieved through a comprehensive approach to solving environmental and other existing problems of outdated gas-fired district heating systems: the exhaustion of the operating resource of these systems, ensuring the stability of these systems in unforeseen circumstances, optimization of heat supply zones, uneven loading of DH systems throughout the year, using DH as a consumer-regulator for electricity supply systems. The distribution of centralized cooling services along with centralized hot water supply should be considered as a tool for ensuring the investment attractiveness of DH transformation. It is advisable to improve the methodology for comparative analysis of various options for transforming outdated systems, taking into account not only quantitative but also qualitative indicators, for example, using expert assessments.

### **References**

1. Aleh Cherpa, Vadim Vinichenko, Jessica Jewell, Elina Brutschin, Benjamin Sovacool. Integrating techno-economic, socio-technical and political perspectives on national energy transitions: A meta-theoretical framework. *Energy Research & Social Science*. 2018. Vol. 37. pp. 175–190. — <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214629617302815>
2. Philip Andrews-Speed. Applying institutional theory to the low-carbon energy transition. *Energy Research & Social Science*. 2016. Vol. 17. pp. 216–225. — <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214629615300918>
3. Solar Heat Markets in Europe Trends and Market Statistics 2019 Summary (December 2020). — [http://solarheateurope.eu/wp-content/uploads/2020/12/Solar\\_Heat\\_Market\\_2019\\_final.pdf](http://solarheateurope.eu/wp-content/uploads/2020/12/Solar_Heat_Market_2019_final.pdf)
4. The Solar Heating and Cooling Technology Collaboration Programme. — <https://www.iea-shc.org/solar-heat-worldwide>
5. Germany's largest heat storage in the starting blocks, 3 July 2022. — <https://group.vattenfall.com/press-and-media/newsroom/2022/germanys-largest-heat-storage-in-the-starting-blocks>
6. MVB Hamburg, Germany. Extended heat utilization of the waste and biomass incineration power plant. — <https://www.cewep.eu/mvb-hamburg-germany-extended-heat-utilization-of-the-waste-and-biomass-incineration-power-plant-2/>
7. From energy independence to the future integrated energy system. — <https://stateofgreen.com/en/news/foreword-from-energy-independence-to-the-future-integrated-energy-system/>
8. Aarhus announces EU's largest geothermal district heating system. 18 January, 2022. — <https://stateofgreen.com/en/news/aarhus-announces-eus-largest-geothermal-district-heating-system/>

9. Project: Aarhus, Denmark. — <https://innargi.com/project/aarhus/>
10. What is geothermal energy? — <https://innargi.com/geotermi/>
11. Geothermal energy to be integrated into Greater Copenhagen's district heating system. 26 November 2024. — <https://stateofgreen.com/en/news/geothermal-energy-to-be-integrated-into-greater-copenhagens-district-heating-system/>
12. Flexible combined heat and power plant (CHP) enabling coal phase-out in Bremen, Germany. — <https://www.wartsila.com/energy/learn-more/references/utilities/bremen-germany>
13. Johansen K., Werner S. Something is sustainable in the state of Denmark: A review of the Danish district heating sector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2022. Vol. 158. pp. 1–15. — <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032122000466>
14. DareDisrupt, DI Energy. Sektorkobling — nøglen til fremtidens bæredygtige energisystem. [Sector-coupling — the Key to the Future Sustainable Energy System] (2020). — [https://daredisrupt.com/wp-content/uploads/2020/01/Sektorkobling-N%C3%B8glen-til-fremtidens-b%C3%A6redygtige-energisystem-2020\\_Kilder.pdf](https://daredisrupt.com/wp-content/uploads/2020/01/Sektorkobling-N%C3%B8glen-til-fremtidens-b%C3%A6redygtige-energisystem-2020_Kilder.pdf)
15. Directive (EU) 2023/1791 of the European Parliament and of the Council of 13 September 2023 on energy efficiency and amending Regulation (EU) 2023/955 (recast) (Text with EEA relevance). — [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=OJ%3AJOL\\_2023\\_231\\_R\\_0001&qid=1695186598766](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=OJ%3AJOL_2023_231_R_0001&qid=1695186598766)
16. Association Agreement between Ukraine and the European Union. 2021. — <https://mfa.gov.ua/yevropejska-integraciya/ugoda-pro-asociaciyu-mizh-ukrayinoyu-ta-yes> (Ukr.)
17. Commission welcomes Energy Community's agreement on 2030 energy and climate targets. 2022. — [https://energy.ec.europa.eu/news/commission-welcomes-energy-communitys-agreement-2030-energy-and-climate-targets-2022-12-15\\_en](https://energy.ec.europa.eu/news/commission-welcomes-energy-communitys-agreement-2030-energy-and-climate-targets-2022-12-15_en)
18. On the National Plan for Emission Reduction from Large Combustion Plants. Resolution of the Cabinet of Ministers of Ukraine dated November 8, 2017, No. 796-p. — <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/796-2017-%D1%80#Text> (Ukr.)
19. Application of Change Theory in Strategic Planning in United Territorial Communities (UTC): A Practical Guide. 2020. — <https://www.undp.org/uk/ukraine/publications/zastosuvannya-teoriyi-zmin-u-stratehichnomu-planuvanni-v-oth> (Ukr.)
20. Improving the Energy Efficiency of District Heating Systems: Dissertation. 2015. — <https://ela.kpi.ua/items/9676fc0a-8275-4b2e-876f-6b92ef-bdd22d/full> (Ukr.)
21. Dubovskoy S.V., Babin M.E., Levchuk A.P., Reisig V.A. Limits of Economic Feasibility of Centralization and Decentralization of Heat Supply. *The Problems of General Energy*. 2011. Iss. 1. pp. 26–31. — [http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis\\_nbuv/cgiirbis\\_64.exe?I21DBN=LINK&P21DBN=UJRN&Z21ID=&S21REF=10&S21CNR=20&S21STN=1&S21FMT=AS P\\_meta&C21COM=S&2\\_S21P03=FILA=&2\\_S21STR=PZE\\_2011\\_1\\_7](http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?I21DBN=LINK&P21DBN=UJRN&Z21ID=&S21REF=10&S21CNR=20&S21STN=1&S21FMT=AS P_meta&C21COM=S&2_S21P03=FILA=&2_S21STR=PZE_2011_1_7) (Rus.)
22. Nikitin Ye.Ye., Dutka O.V. Application of Cost-Benefit Analysis for Determining Heat Supply Zones of Settlements. *Energy Technologies and Resource Saving*. 2025. No. 1. pp. 38–47. DOI: 10.33070/etars.1.2025.03. (Ukr.)
23. Nikitin Ye.Ye., Dutka O.V. Techno-Economic Efficiency of Combined District Heating Systems with Local Heat Source for Domestic Hot Water Supply. *Energy Technologies and Resource Saving*. 2020. No. 1. pp. 34–40. (Ukr.)
24. Site Solites. — <https://www.solites.de/en>
25. Nikitin Ye.Ye., Dutka O.V. An Integrated Approach to the Modernization of Heat Sources, Heat Networks, and Connected Buildings. *Energy Technologies and Resource Saving*. 2019. No. 2. pp. 16–23. (Ukr.)
26. Directive (EU) 2018/2001 of the European Parliament and of the Council of 11 December 2018 on the promotion of the use of energy from renewable sources (recast). — [https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/984\\_039-18#Text](https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/984_039-18#Text) (Ukr.)
27. Handbook on Planning of District Heating Networks. — [https://www.verenum.ch/Dokumente/Handbook-DH\\_V1.0a.pdf](https://www.verenum.ch/Dokumente/Handbook-DH_V1.0a.pdf)

Received June 17, 2025

**Нікітін Є.Є.**, докт. техн. наук, ORCID: 0000-0002-0173-6461,

**Дутка О.В.**, ORCID: 0000-0003-0579-9475

**Інститут газу Національної академії наук України**

вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: nikitin\_ee@ukr

## Трансформація застарілих систем централізованого теплопостачання

**Анотація.** Трансформація застарілих систем централізованого теплопостачання (ЦТ), які були побудовані переважно у попередньому сторіччі та розраховані на використання викопного палива, є актуальною темою для країн з розвинутими ЦТ. У цих системах одночасно необхідно вирішувати завдання заміни застарілого обладнання, підвищення ефективності використання викопного палива та його заміщення відновлюваними джерелами енергії і скидними енергетичними ресурсами. Ці завдання мають вирішуватися в умовах необхідності стабільного забезпечення споживачів тепловою енергією. Вирішення такого складного комплексного завдання потребує розробки науково обгрунтованої стратегії. Темпи оновлення та декарбонізації ЦТ у різних країнах суттєво різняться. Для України, яка належить до числа країн з розвинутим, але застарілим ЦТ, трансформація та декарбонізація цієї важливої енергетичної інфраструктури вирішується на основі європейського досвіду з урахуванням національних особливостей. Досліджено методичні та техніко-економічні аспекти стратегії перехідного періоду декарбонізації великих застарілих систем ЦТ з використанням особливостей поточного стану цих систем в Україні. Розглянуто необхідність та зміст планів перехідного періоду, досвід трансформації застарілих систем ЦТ у країнах ЄС, важливі методичні аспекти планів перехідного періоду, включно з часовими змінами у системах ЦТ, особливостями поточного стану та структури існуючих ЦТ, наявністю потенціалу заміщення викопного палива відновлюваними джерелами енергії, критеріями порівняння різних напрямів декарбонізації, питаннями доступу третіх сторін до теплових мереж та напрямками подальших досліджень декарбонізації ЦТ. Основним видом палива в існуючих застарілих системах централізованого теплопостачання є природний газ, а основним джерелом теплової енергії — газові котли, що є базою для порівняння економічної ефективності альтернативних напрямків трансформації. Показано економічну доцільність заміни газових котлів на сонячні станції централізованого теплопостачання із сезонними тепловими акумуляторами. *Бібл. 29, Рис. 9, Табл. 3.*

**Ключові слова:** методологія трансформації застарілих газових систем централізованого теплопостачання, теплогідрравлічні кластери, зміна витрат в системах централізованого теплопостачання у часі, граничні значення індикаторів щільності теплового навантаження та лінійної щільності теплоти, поточний стан централізованого теплопостачання в Україні, порівняння технологій заміщення природного газу, гібридні системи централізованого теплопостачання з локальними сонячними системами гарячого водопостачання, системи сонячного теплопостачання у комплексі з газовими котельнями, комплексний підхід до модернізації систем централізованого теплопостачання та будівель.

### Список літератури

1. Aleh Cherpa, Vadim Vinichenko, Jessica Jewell, Elina Brutschin, Benjamin Sovacool. Integrating techno-economic, socio-technical and political perspectives on national energy transitions: A meta-theoretical framework. *Energy Research & Social Science*. 2018. Vol. 37. P. 175–190. — <https://www.sciencedirect.com>

[/science/article/pii/S2214629617302815](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214629617302815)

2. Philip Andrews-Speed. Applying institutional theory to the low-carbon energy transition. *Energy Research & Social Science*. 2016. Vol. 17. P. 216–225. — <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214629615300918>

3. Solar Heat Markets in Europe Trends and Market Statistics 2019 Summary (December 2020). — <http://www.solarheatmarkets.com>

solarheateurope.eu/wp-content/uploads/2020/12/Solar\_Heat\_Market\_2019\_final.pdf

4. The Solar Heating and Cooling Technology Collaboration Programme. — <https://www.iea-shc.org/solar-heat-worldwide>

5. Germany's largest heat storage in the starting blocks, 3 July 2022. — <https://group.vattenfall.com/press-and-media/newsroom/2022/germanys-largest-heat-storage-in-the-starting-blocks>

6. MVB Hamburg, Germany. Extended heat utilization of the waste and biomass incineration power plant. — <https://www.cewep.eu/mvb-hamburg-germany-extended-heat-utilization-of-the-waste-and-biomass-incineration-power-plant-2/>

7. From energy independence to the future integrated energy system. — <https://stateofgreen.com/en/news/foreword-from-energy-independence-to-the-future-integrated-energy-system/>

8. Aarhus announces EU's largest geothermal district heating system. 18, January 2022. — <https://stateofgreen.com/en/news/aarhus-announces-eus-largest-geothermal-district-heating-system/>

9. Project: Aarhus, Denmark. — <https://innargi.com/project/aarhus/>

10. What is geothermal energy? — <https://innargi.com/geotermi/>

11. Geothermal energy to be integrated into Greater Copenhagen's district heating system. 26 November 2024. — <https://stateofgreen.com/en/news/geothermal-energy-to-be-integrated-into-greater-copenhagens-district-heating-system/>

12. Flexible combined heat and power plant (CHP) enabling coal phase-out in Bremen, Germany. — <https://www.wartsila.com/energy/learn-more/references/utilities/bremen-germany>

13. Johansen K., Werner S. Something is sustainable in the state of Denmark: A review of the Danish district heating sector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2022. Vol. 158. P. 1–15. — <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032122000466>

14. DareDisrupt, DI Energy. *Sektorkobling – nøglen til fremtidens bæredygtige energisystem*. [Sector-coupling – the Key to the Future Sustainable Energy System] (2020). — [https://daredisrupt.com/wp-content/uploads/2020/01/Sektorkobling-N%C3%B8glen-til-fremtidens-b%C3%A6redygtige-energisystem-2020\\_Kil-der.pdf](https://daredisrupt.com/wp-content/uploads/2020/01/Sektorkobling-N%C3%B8glen-til-fremtidens-b%C3%A6redygtige-energisystem-2020_Kil-der.pdf)

15. Directive (EU) 2023/1791 of the European Parliament and of the Council of 13 September 2023 on energy efficiency and amending Regulation (EU) 2023/955 (recast) (Text with EEA relevance). — [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=OJ%3AJOL\\_2023\\_231\\_R\\_0001&qid=1695186598766](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=OJ%3AJOL_2023_231_R_0001&qid=1695186598766)

16. Угода про асоціацію між Україною та ЄС. 2021. — <https://mfa.gov.ua/yevropejska-integraciya/ugoda-pro-asociaciyu-mizh-ukrayinoyu-ta-yes>

17. Commission welcomes Energy Community's agreement on 2030 energy and climate targets. 2022. — [https://energy.ec.europa.eu/news/commission-welcomes-energy-communitys-agreement-2030-energy-and-climate-targets-2022-12-15\\_en](https://energy.ec.europa.eu/news/commission-welcomes-energy-communitys-agreement-2030-energy-and-climate-targets-2022-12-15_en)

18. Про Національний план скорочення викидів від великих спалювальних установок : Розпорядження КМУ від 8 листопада 2017 р. № 796-р. — <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/796-2017-%D1%80#Text>

19. Застосування теорії змін у стратегічному плануванні в ОТГ : Практичний посібник. 2020. — <https://www.undp.org/uk/ukraine/publications/zastosuvannya-teoriyi-zmin-u-stratehichnomu-planuvanni-v-oth>

20. Підвищення енергетичної ефективності систем централізованого тепlopостачання : Дисертація. 2015. — <https://ela.kpi.ua/items/9676fc0a-8275-4b2e-876f-6b92efbdd22d/full>

21. Дубовской С.В., Бабин М.Е., Левчук А.П., Рейсиг В.А. Границы экономической целесообразности централизации и децентрализации теплоснабжения. *Проблемы заальной энергетики*. 2011. Вып. 1. С. 26–31. — [http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis\\_nbuv/cgiirbis\\_64.exe?I21DBN=LINK&P21DBN=UJR\\_N&Z21ID=&S21REF=10&S21CNR=20&S21STN=1&S21FMT=ASP\\_meta&C21COM=S&2\\_S21P03=FILA=&2\\_S21STR=PZE\\_2011\\_1\\_7](http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?I21DBN=LINK&P21DBN=UJR_N&Z21ID=&S21REF=10&S21CNR=20&S21STN=1&S21FMT=ASP_meta&C21COM=S&2_S21P03=FILA=&2_S21STR=PZE_2011_1_7)

22. Нікітін Є.Є., Дутка О.В. Застосування методу витрат та вигід для визначення зон теплозабезпечення населених пунктів. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2025. № 1. С. 38–47. DOI: 10.33070/etars.1.2025.03.

23. Нікітін Є.Є., Дутка О.В. Техніко-економічна ефективність комбінованих систем централізованого тепlopостачання з локальним тепловим джерелом для гарячого водопостачання. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2020. № 1. С. 34–40.

24. Site Solites. — <https://www.solites.de/en>

25. Нікітін Є.Є., Дутка О.В. Комплексний підхід до модернізації теплових джерел, теплових мереж та приєднаних до них будівель. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2019. № 2. С. 16–23.

26. Директива Європейського Парламенту і Ради (ЄС) 2018/2001 від 11 грудня 2018 року про стимулювання використання енергії з відновлюваних джерел (нова редакція). — [https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/984\\_039-18#Text](https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/984_039-18#Text)

27. Handbook on Planning of District Heating Networks. — [https://www.verenum.ch/Dokumente/Handbook-DH\\_V1.0a.pdf](https://www.verenum.ch/Dokumente/Handbook-DH_V1.0a.pdf)

Надійшла до редакції 17.06.2025

**Gurbanov G.R.**, Doctor of Chemical Sciences, Professor, ORCID:  
0000-0003-0167-5707, **Gasimzade A.V.**, ORCID: 0000-0002-5461-7677,  
**Abdullayeva Z.A.**, ORCID: 0000-0003-0988-4802

**Azerbaijan State Oil and Industry University**

34, Azadlig Ave., AZ 1010 Baku, Azerbaijan, e-mail: ebikib@mail.ru

## Energy savings through the application of efficient compositions in the preparation of heavy oils for transportation

**Abstract.** The preparation of high-viscosity crude oils, which contain high-molecular-weight compounds and exhibit complex anomalous rheological properties, for transportation under field conditions remains a pressing issue. Efficient dehydration and desalting of such oils are critical because their preparation for transportation typically requires high temperatures. Although high temperatures facilitate the separation of water from oil, they also lead to the evaporation and loss of light hydrocarbons, which readily transition into vapor. Consequently, this results in both hydrocarbon losses and the release of light gaseous compounds into the atmosphere, contributing to environmental pollution and an increase in carbon emissions. Therefore, the selection of an appropriate reagent for the preparation of anomalous crude oils for transportation is of utmost importance. The addition of highly effective demulsifiers at optimal concentrations can facilitate the demulsification process at lower temperatures. This approach not only reduces the consumption of reagents and energy but also saves time and extends the operational lifespan of processing equipment. Thus, the application of an effective demulsifier minimizes raw material and energy consumption while simultaneously mitigating environmental impact. Moreover, the use of a demulsifier with strong demulsification properties simplifies the complex transportation preparation technology, ensuring that the crude oil maintains a high-quality composition. In this context, the present study analyzes the results of laboratory experiments conducted to evaluate the application of new compositions with high surface activity for the breakdown of emulsions with the aforementioned properties. For the research process, crude oil samples were collected from the Absheron, Sangachal, and Dashgil fields with water content levels of 35 %, 30 %, and 32 %, respectively. Four new compositions, designated as AZ-1, AZ-2, AZ-3, and AZ-4, were synthesized using various molar ratios of different demulsifying agents with similar functional purposes. A comprehensive analysis of numerous experimental results has demonstrated that the new compositions exhibit significantly higher efficiency compared to their individual components. The effectiveness of the compositions in the demulsification process of crude oil samples with anomalous properties was calculated based on the obtained results. It was determined that at an optimal concentration and a temperature of 50 °C, the efficiency of the AZ-1, AZ-2, AZ-3, and AZ-4 compositions for the Absheron, Sangachal, and Dashgil crude oil samples was 97.2 %, 98.0 %, and 97.5 %; 98.8 %, 99.2 %, and 99.0 %; 98.5 %, 99.0 %, and 98.7 %; 99.8 %, 99.9 %, and 99.8 %, respectively. *Bibl. 25, Tab. 3, Fig. 4.*

**Keywords:** AZ series compositions, mechanical mixture, demulsifiers, crude oil, efficiency.

The components of heavy crude oils play a crucial role in the formation of stable water-oil emulsions. These components directly influence the formation and stability mechanisms of water-oil

emulsions by promoting the mixing of water with oil and ensuring their long-term stability [1, 2].

Asphaltenes and resins are high-molecular-weight compounds found in heavy crude oil. They exhibit

surface activity and act as natural emulsifiers in the formation of water-oil emulsions, thereby enhancing emulsion stability. However, when these high-molecular-weight compounds are present in excessive amounts, the emulsion becomes highly stable, making its separation significantly more challenging. Paraffins, which are crystalline components of crude oil, affect the rheological properties of emulsions. The crystallization of paraffins, particularly at low temperatures, further complicates the breakdown of water-oil emulsions [3–6].

Mineral impurities (such as clay and sand) and dissolved salts present in heavy crude oil can contribute to the stability of emulsions. These components create a barrier around water droplets, delaying their coalescence and making it difficult for the emulsion to separate back into water and oil. The high viscosity of heavy crude oil and the crystallization of its components at low temperatures directly impact emulsion stability. At lower temperatures, emulsions tend to be more stable due to reduced molecular mobility [7–9].

Currently, the application of multifunctional compositions is considered an innovative approach to enhance energy efficiency in the preparation of heavy crude oils for transportation. The high viscosity of heavy crude oils complicates their preparation and pipeline transportation, leading to increased energy consumption. The use of multifunctional and highly effective compositions serves as a key solution to these challenges. These compositions significantly reduce the viscosity of heavy crude oil, thereby decreasing the pumping power required for pipeline transportation. Typically, high-viscosity heavy crude oils need to be heated to elevated temperatures (sometimes up to 85 °C) to facilitate transportation. However, the use of such compositions minimizes the need for excessive heating, enabling more efficient and continuous processing [10–14].

Moreover, the implementation of these compositions leads to a reduction in energy consumption, which in turn lowers carbon dioxide emissions into the atmosphere. The optimization of processes reduces the release of harmful substances into the environment. It is well known that pipelines used for heavy crude oil transportation are energy-intensive infrastructures, consuming substantial amounts of electrical energy. One of the primary objectives of these pipelines is to reduce energy consumption and improve energy efficiency [15–18].

Thus, the application of multifunctional and

highly effective compositions in the preparation of heavy crude oils for transportation significantly reduces energy consumption, enhances economic efficiency, and contributes to environmental protection. This approach is considered a significant innovation for the modern oil industry, addressing both economic and environmental aspects [19–24].

### Objective of the study

The objective of this study is to investigate the effect of the new AZ series compositions on the stability of water-oil emulsions under laboratory conditions.

### Research methodology

In order to achieve the set objective under laboratory conditions, the experiments were conducted using compositions prepared from reagents with similar and different functional purposes, as presented in Table 1. The table provides the designated names, component compositions, and component ratios of the tested compositions.

As shown in the table, only AZ-1 was prepared using reagents of the same functional purpose, specifically demulsifiers. On the other hand, the compositions AZ-2, AZ-3, and AZ-4 contain reagents of different functional purposes. The component ratios provided in the table are those that showed the best effects, and the results discussed here are based on experiments conducted using these ratios.

It should be noted that the crude oil samples from the Absheron, Sangachal, and Narimanov fields, with a dehydration degree of 35 %, 30 %, and 32 % respectively, were selected as the research subjects. The effect of the new AZ series composi-

**Table 1. Conditional names and components of the compositions**

Conditional name of the composition	Components of the compositions	Component ratio
AZ-1	Difron-9426 + Alkan-415 + ND-12	1 : 1 : 1
AZ-2	BAF-1 + Difron-9426 + MARZA-1	10 : 25 : 1
AZ-3	BAF-1 + Alkan-415 + MARZA-1	12 : 23 : 1
AZ-4	BAF-1 + ND-12 + MARZA-1	14 : 21 : 1

**Table 2. Physicochemical characteristics of crude oils**

Indicators	Absheron oil	Sangachal oil	Dashgil oil
Density at 20 °C, kg/m <sup>3</sup>	915.1	856.3	897.2
Kinematic viscosity at 20 °C, cSt	122.0	27.3	75.6
Water content, % wt	35	30	32
Chloride salt content, mg/l	534.3	152.1	326.2
The content of mechanical mixtures, % wt	5.86	1.9	3.76
Resin content, % wt	10.7	8.96	2.5
Asphaltene content, % wt	5.6	0.35	3.8
Paraffin content, % wt	4.4	9.3	12.7

tions on the demulsification process was studied at time intervals of 40, 80, and 120 minutes and temperatures of 20, 30, 40, and 50 °C. During the process, the AZ series compositions were used in the following concentrations: 100, 200, 300, 400, and 500 g/t for the Absheron sample; 50, 100, and 150 g/t for the Sangachal sample; 150, 250, and 350 g/t for the Dashgil sample.

The demulsification process of anomalous crude oils was carried out according to the methodology outlined in [25].

Table 2 presents the physicochemical characteristics of the crude oil samples used in the research process.

The physicochemical characteristics of the oils presented in Table 2 provide grounds to assert that they possess anomalous properties and are capable of forming aggregation-kinetically stable water-oil emulsions.

### Results and their discussion

The results of numerous experiments have shown that the optimal concentration of the AZ-1 composition at a temperature of 20 °C and a duration of 120 minutes resulted in the following demulsification efficiency for the crude oil samples from Absheron, Sangachal, and Dashgil fields: 63.6 %, 71.5 %, and 65.6 %, respectively. At the same temperature under the influence of the optimal concentration of the AZ-1 composition the residual and ballast water content in the crude oil

samples from Absheron, Sangachal, and Dashgil fields was 12.7 % and 16.4 %, 8.6 % and 10.9 %, 11.0 % and 13.9 %, respectively.

At a temperature of 30 °C and a duration of 120 minutes, the demulsification efficiency of the AZ-1 composition at its optimal concentration was 69.4 %, 79.1 %, and 72.3 % for the Absheron, Sangachal, and Dashgil crude oil samples, respectively. Under the effect of the optimal concentration of AZ-1 at 30 °C, the residual and ballast water content were 10.7 % and 14.2 %, 6.3 % and 8.2 %, 8.9 % and 11.5 %, respectively.

At 40 °C and a duration of 120 minutes, the demulsification efficiency of the AZ-1 composition at its optimal concentration was 85.3 %, 93.8 %, and 87 % for the Absheron, Sangachal, and Dashgil crude oil samples, respectively. The residual and ballast water content were 5.2 % and 7.3%, 1.9 % and 2.6 %, and 4.2 % and 5.8 %, respectively.

At 50 °C and a duration of 120 minutes, the demulsification efficiency of the AZ-1 composition at its optimal concentration was 97.2 %, 98 %, and 97.5 % for the Absheron, Sangachal, and Dashgil crude oil samples, respectively.

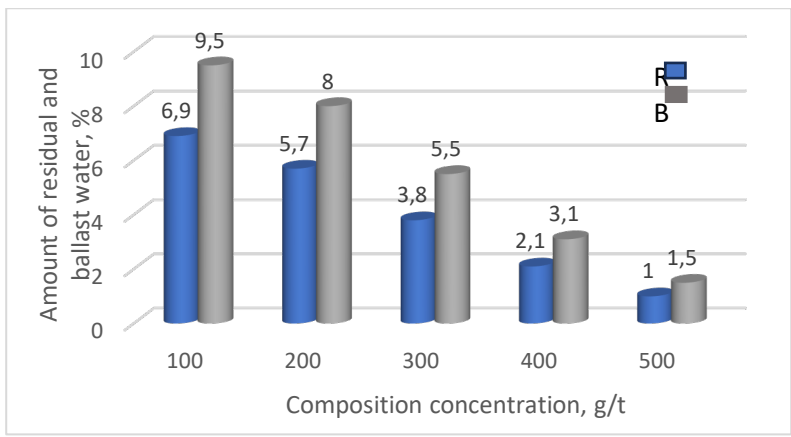
Figure 1 show the dependence of the residual and ballast water content on the concentration of the AZ-1 composition at a temperature of 50 °C.

The results presented in all three graphs indicate that, at a temperature of 50 °C, the impact of the optimal concentration of the AZ-1 composition on crude oil samples from the Absheron, Sangachal, and Dashgil fields results in the residual and ballast water content being 1.0 % and 1.5 %, 0.6 % and 0.8 %, 0.8 % and 1.2 %, respectively.

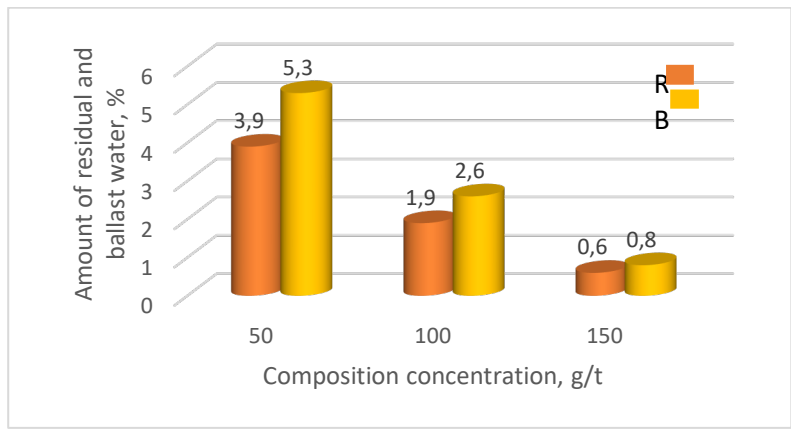
At an optimal concentration of AZ-2, at 20 °C and for a duration of 120 minutes, the demulsification efficiency for crude oil samples from the Absheron, Sangachal, and Dashgil fields is 64.4 %, 72.3 %, and 66.7 %, respectively. Under these conditions, the residual and ballast water content in the samples is 12.5 % and 16.1 %, 8.3 % and 10.6 %, and 10.7 % and 13.5 %, respectively.

At an optimal concentration of AZ-2, at 30 °C and for a duration of 120 minutes, the demulsification efficiency for the Absheron, Sangachal, and Dashgil oil samples increases to 69.8 %, 79.7 %, and 73.0 %, respectively. Under these conditions, the residual and ballast water content in the samples is 10.6 % and 14.0 %, 6.1 % and 8.0 %, 8.6 % and 11.3 %, respectively.

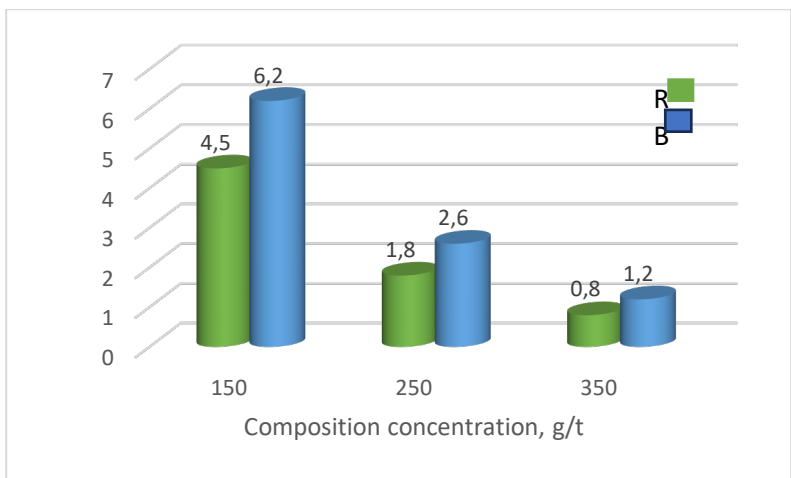
At 40 °C, with the optimal concentration of AZ-2 and a duration of 120 minutes, the demulsification



a



b



c

Figure 1. Dependence of residual water (R) and ballast water (B) percentages on the composition's viscosity AZ-1 at 50 °C for Absheron oil (a), Sangachal oil (b), and Dashgil oil (c).

efficiency for the Absheron, Sangachal, and Dashgil oil samples rises further to 86.3 %, 94.4 %, and 88.2 %, respectively. The residual and ballast water content in the samples is reduced to 4.8 % and 6.9 %, 1.7 % and 2.3 %, 3.8 % and 5.3 %, respectively.

At 50 °C, with the optimal concentration of AZ-2 and a duration of 120 minutes, the demulsification efficiency reaches 98.8 %, 99.2 %, and 99.0 % for the Absheron, Sangachal, and Dashgil oil samples, respectively.

Figure 2 illustrate the dependence of residual and ballast water content on the concentration of AZ-2 composition at a temperature of 50 °C in the crude oil samples.

The results presented in all three graphs indicate that, at a temperature of 50 °C, the effect of the optimal concentration of the AZ-2 composition on crude oil samples from the Absheron, Sangachal, and Dashgil fields reduces the residual and ballast water content to 0.4 % and 0.6 %, 0.2 % and 0.3 %, 0.3 % and 0.5 %, respectively.

At an optimal concentration of AZ-3, at 20 °C and for a duration of 120 minutes, the demulsification efficiency for crude oil samples from the Absheron, Sangachal, and Dashgil fields is 64.1 %, 72.2 %, and 66.5 %, respectively. Under these conditions, the residual and ballast water content in the samples is 12.6 % and 16.2 %, 8.3 % and 10.6 %, 10.7 % and 13.6 %, respectively.

At an optimal concentration of AZ-3, at 30 °C and for a duration of 120 minutes, the demulsification efficiency for the Absheron, Sangachal, and Dashgil oil samples increases to 69.6 %, 79.5 %, and 72.8 %, respectively. Under these conditions, the residual and ballast water content in the samples is 10.6 % and 14.1 %, 6.2 % and 8.1 %, and 8.7 % and 11.4 %, respectively.

At 40 °C, with the optimal concentration of AZ-3 and a duration of 120 minutes, the demulsification efficiency for the Absheron, Sangachal, and Dashgil oil samples rises further to 86.1 %, 94.3 %, and 88.0 %, respectively. The residual and ballast water content in the samples is reduced to 4.9 % and 7.0 %, 1.7 % and 2.4 %, 3.8 % and 5.3 %, respectively.

At 50 °C, with the optimal concentration of AZ-3 and a duration of 120 minutes, the demulsification efficiency reaches 98.5 %, 99.0 %, and 98.7 % for the Absheron, Sangachal, and Dashgil oil samples, respectively.

Figure 3 illustrate the dependence of the resi-

dual and ballast water content on the concentration of AZ-3 composition at a temperature of 50 °C in the crude oil samples.

The results presented in all three graphs show that, at a temperature of 50 °C, the effect of the optimal concentration of the AZ-3 composition on crude oil samples from the Absheron, Sangachal, and Dashgil fields reduces the residual and ballast water content to 0.5 % and 0.8 %, 0.3 % and 0.4 %, 0.4 % and 0.6 %, respectively.

At an optimal concentration of AZ-4, at 20 °C and for a duration of 120 minutes, the demulsification efficiency for crude oil samples from the Absheron, Sangachal, and Dashgil fields is 65.2 %, 72.8 %, and 67.2 %, respectively. Under these conditions, the residual and ballast water content in the samples is 12.2 % and 15.8 %, 8.2 % and 10.4 %, 10.5 % and 13.4 %, respectively.

At an optimal concentration of AZ-4, at 30 °C and for a duration of 120 minutes, the demulsification efficiency for the Absheron, Sangachal, and Dashgil oil samples increases to 70.5 %, 80.5 %, and 73.7 %, respectively. Under these conditions, the residual and ballast water content in the samples is 10.3 % and 13.7 %, 5.9 % and 7.7 %, 8.4 % and 11.0 %, respectively.

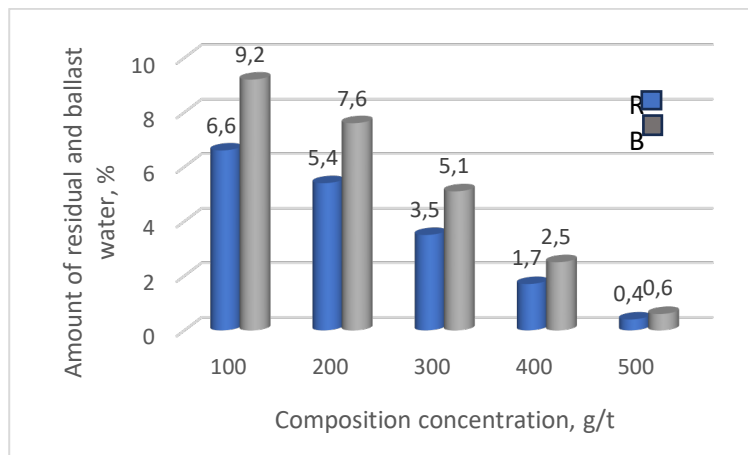
At 40 °C, with the optimal concentration of AZ-4 and a duration of 120 minutes, the demulsification efficiency for the Absheron, Sangachal, and Dashgil oil samples rises further to 86.8 %, 95.1 %, and 88.7 %, respectively. The residual and ballast water content in the samples is reduced to 4.6 % and 6.6 %, 1.5 % and 2.1 %, 3.6 % and 5.0 %, respectively.

At 50 °C, with the optimal concentration of AZ-4 and a duration of 120 minutes, the demulsification efficiency reaches 99.8 %, 99.9 %, and 99.8 % for the Absheron, Sangachal, and Dashgil oil samples, respectively.

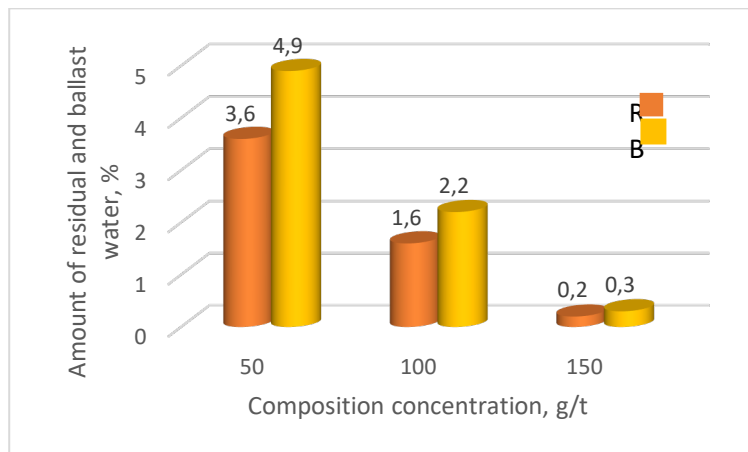
Figure 4 illustrate the dependence of the residual and ballast water content on the concentration of the AZ-4 composition at a temperature of 50 °C in the crude oil samples.

The results presented in all three graphs indicate that, at a temperature of 50 °C, the effect of the optimal concentration of the AZ-4 composition on crude oil samples from the Absheron, Sangachal, and Dashgil fields results in residual and ballast water content of 1.4 % and 2.1 %, 0.03 % and 0.04 %, 0.06 % and 0.09 %, respectively.

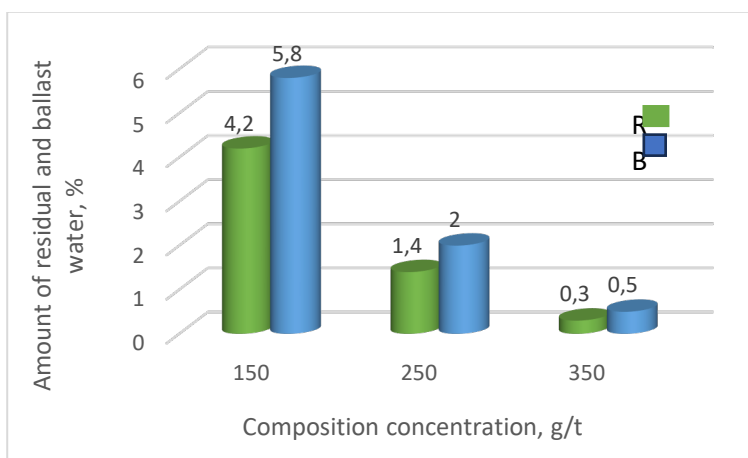
Additionally, during the research process, the effect of different concentrations of AZ series com-



a

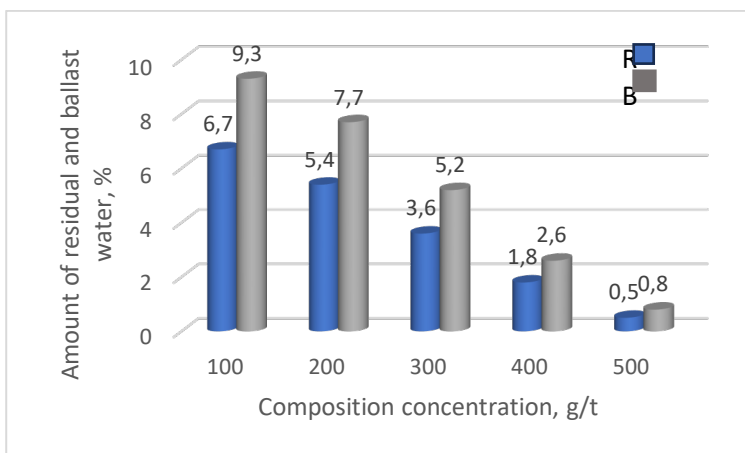


b

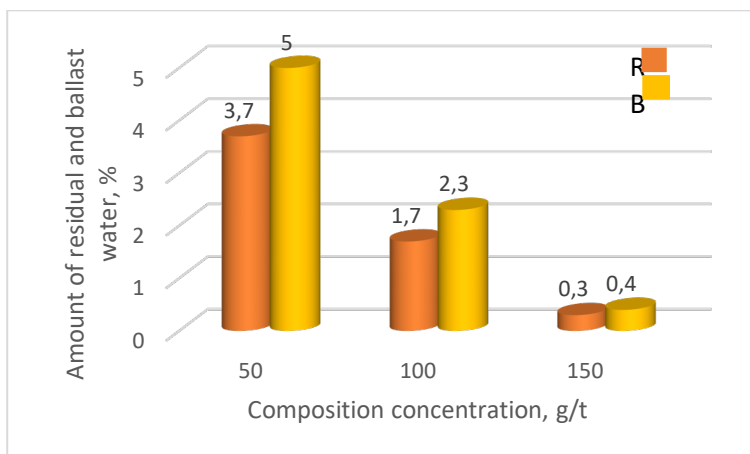


c

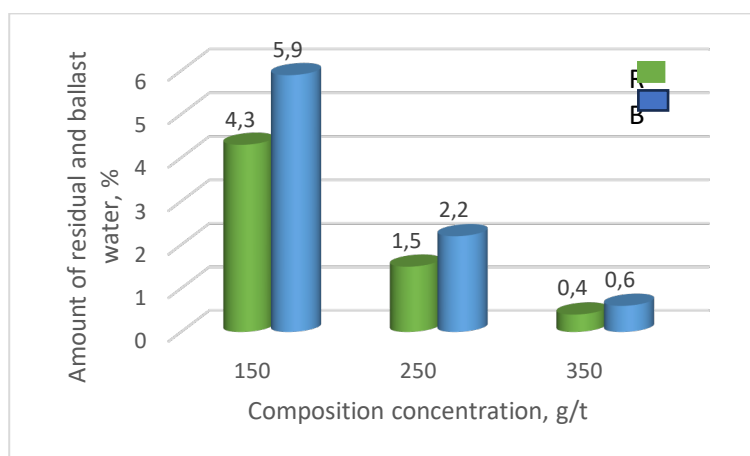
Figure 2. Dependence of residual water (R) and ballast water (B) percentages on the composition's viscosity AZ-2 at 50 °C for Absheron oil (a), Sangachal oil (b), and Dashgil oil (c).



a

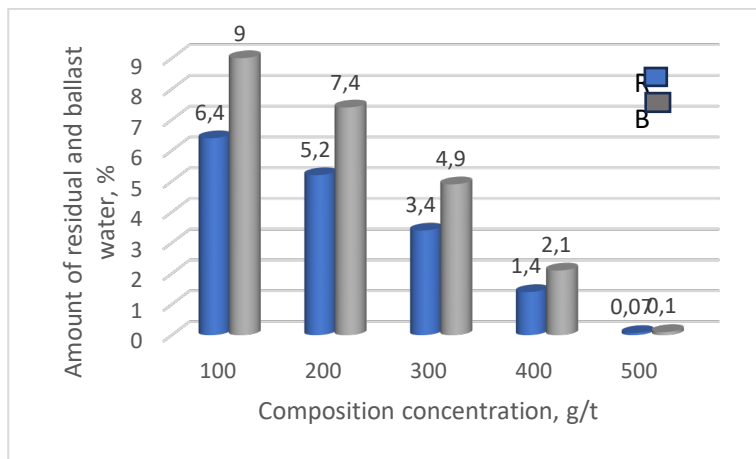


b

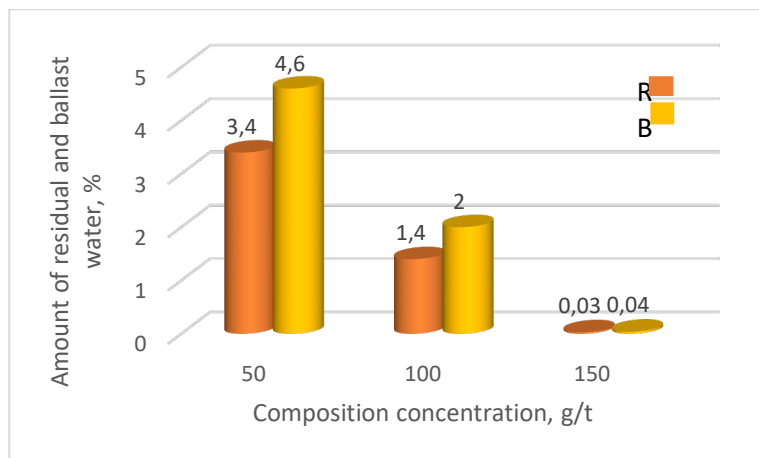


c

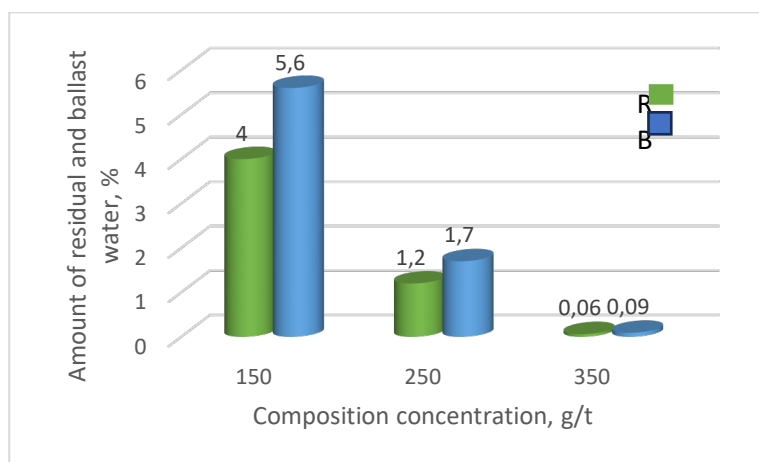
Figure 3. Dependence of residual water (R) and ballast water (B) percentages on the composition's viscosity AZ-3 at 50 °C for Absheron oil (a), Sangachal oil (b), and Dashgil oil (c).



a



b



c

Figure 4. Dependence of residual water (R) and ballast water (B) percentages on the composition's viscosity AZ-4 at 50 °C for Absheron oil (a), Sangachal oil (b), and Dashgil oil (c).

positions at 50 °C on the amount of chloride salts and mechanical impurities in crude oil samples from Absheron, Sangachal, and Dashgil was investigated. It was found that, with increasing concentrations of AZ-1, AZ-2, AZ-3, and AZ-4 in the Absheron oil sample in the range of 100–500 g/t, the amounts of chloride salts and mechanical impurities decreased from 421.8 to 175.9 mg/l, from 408.2 to 120.8 mg/l, from 411.3 to 134.2 mg/l, and from 386.9 to 54.8 mg/l, respectively, with a reduction in mechanical impurities from 1.7523 % to 0.2778 %, from 1.6304 % to 0.0907 %, from 1.5917 % to 0.0985 %, and from 1.2963 % to 0.0138 %.

For the Sangachal oil sample, when the concentrations of AZ-1, AZ-2, AZ-3, and AZ-4 increased in the range of 50–150 g/t, the amounts of chloride salts and mechanical impurities decreased from 95.6 to 56.4 mg/l, from 87.4 to 48.2 mg/l, from 91.8 to 52.8 mg/l, and from 78.4 to 26.8 mg/l, respectively, with a reduction in mechanical impurities from 0.3135 % to 0.0778 %, from 0.2435 % to 0.04621 %, from 0.2543 % to 0.0484 %, and from 0.1943 % to 0.0231 %.

Similarly, for the Dashgil oil sample, when the concentrations of AZ-1, AZ-2, AZ-3, and AZ-4 increased in the range of 50–150 g/t, the amounts of chloride salts and mechanical impurities decreased from 223.7 to 156.4 mg/l, from 221.6 to 110.4 mg/l, from 230.4 to 112.6 mg/l, and from 214.3 to 24.1 mg/l, respectively, with a reduction in mechanical impurities from 0.9643 % to 0.0954 %, from 0.9114 % to 0.0486 %, from 0.9374 % to 0.0576 %, and from 0.8798 % to 0.0327 %.

The efficiency of AZ series compositions in the demulsification process was calculated using a known empirical formula [14].

Table 3 presents a comparative overview of the effectiveness rates exhibited by AZ series compositions in the demulsification process of anomalous crude oils at optimal concentrations and maximum temperatures over a two-hour period.

The results presented in Table 3 show that the highest effectiveness of the new AZ series compositions is observed at a temperature of 50 °C. At this temperature, the optimal concentrations for AZ-1, AZ-2, AZ-3, and AZ-4 compositions in the demulsification of crude oil samples from Absheron, Sangachal, and Dashgil are 500 g/t, 150 g/t, and 300 g/t, respectively. Among the AZ series compositions, AZ-4 demonstrated the highest demulsification performance for all three crude oil samples.

The effectiveness rates of the AZ series composi-

**Table 3. Comparative analysis of the efficiency rates of AZ-series compositions during demulsification at optimal viscosity**

Oil sample	Concentration, g/t	Ballast water, %	Efficiency, %
Composition AZ-1			
Absheron	500	1.5	97.2
Sangachal	150	0.8	98.0
Dashgil	350	1.2	97.5
Composition AZ-2			
Absheron	500	0.6	98.8
Sangachal	150	0.3	99.2
Dashgil	350	0.5	99.0
Composition AZ-3			
Absheron	500	0.8	98.5
Sangachal	150	0.4	99.0
Dashgil	350	0.6	98.7
Composition AZ-4			
Absheron	500	0.1	99.8
Sangachal	150	0.04	99.9
Dashgil	350	0.09	99.8

*Note.* Time – 120 min. Temperature – 50 °C.

tions can be characterized as follows:

– AZ-1 composition: At 50 °C and optimal concentrations of 500 g/t, 150 g/t, and 350 g/t, the demulsification effectiveness for the Absheron, Sangachal, and Dashgil oil samples is 97.2 %, 98.0 %, and 97.5 %, respectively;

– AZ-2 composition: At 50 °C and optimal concentrations of 500 g/t, 150 g/t, and 350 g/t, the demulsification effectiveness for the Absheron, Sangachal, and Dashgil oil samples is 98.8 %, 99.2 %, and 99.0 %, respectively;

– AZ-3 composition: At 50 °C and optimal concentrations of 500 g/t, 150 g/t, and 350 g/t, the demulsification effectiveness for the Absheron, Sangachal, and Dashgil oil samples is 98.5 %, 99.0 %, and 98.7 %, respectively;

– AZ-4 composition: At 50 °C and optimal concentrations of 500 g/t, 150 g/t, and 350 g/t, the demulsification effectiveness for the Absheron, Sangachal, and Dashgil oil samples is 99.8 %, 99.9 %, and 99.8 %, respectively.

Thus, the impact of the new compositions on the breakdown of aggregative and kinetically stable water-oil emulsions formed in anomalous crude oils has been studied in laboratory conditions, yielding effective results. The analysis of the results indica-

tes that these compositions, when compared to individual demulsifiers, are more effective in deeply demulsifying stable water-oil emulsions.

### Conclusion

This study presents the development and optimization of AZ-series compositions for the effective demulsification of crude oils with challenging properties, focusing on their application in the oil extraction industry. The results show that AZ-1, AZ-2, AZ-3, and AZ-4 compositions significantly improve the demulsification process of oil samples from the Absheron, Sanqacal, and Dashgil fields, particularly at higher temperatures and optimal concentrations.

The findings reveal that AZ-4 composition exhibits the highest efficiency across all tested crude oils, with remarkable demulsification rates exceeding 99 % under optimal conditions (50 °C and optimal concentrations). The study also highlights the direct correlation between the concentration of the compositions and the reduction of water and ballast content in crude oils, indicating enhanced separation efficiency.

Moreover, the experimental data demonstrate that AZ-series compositions outperform individual demulsifiers in breaking down stable water-oil emulsions, offering potential applications for improving crude oil processing and resource-saving in oil extraction. This research contributes to advancing demulsification technology, ensuring not only environmental benefits through reduced waste but also resource efficiency, aligning with the goals of energy technologies and resource conservation.

Future studies should focus on expanding the application of these compositions to other types of crude oils with different characteristics, further optimizing their performance, and exploring their integration into industrial processes for sustainable resource management.

### References

1. Bryant R.G., Cooper K.P. Effects of chemical additives on the stability of water-in-oil emulsions in crude oils. *Energy & Fuels*. 2004. No. 18. pp. 1282–1289.
2. Fingas M., Fieldhouse B. Studies of the formation process of water-in-oil emulsions. *Mar. Pollut. Bull.* 2003. 47 (9–12). pp. 369–396.
3. Brown A.G., Davis M.T. Investigation of demulsifier performance in water-in-oil emulsions at varying

temperatures. *Fuel Processing Technology*. 2005. No. 86. pp. 1157–1163.

4. Levy M., Glass L.E. Emulsion stability in crude oils: Understanding the impact of polar and non-polar components. *Energy & Fuels*. 2007. No. 21. pp. 2456–2463.

5. Holmes E., Harrison G.T. Rheological properties of water-in-oil emulsions in heavy crude oil systems. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2006. No. 51. pp. 153–162.

6. Collier D., Morrison H.R. Characterization and demulsification of water-in-crude oil emulsions: Effect of temperature and shear. *Energy & Fuels*. 2004. No. 18. pp. 1318–1324.

7. Matiev K.I., Agha-zade A.G., Alsafarova M.E. Depressor additive for high-retaining paraffinic oils. *SOCAR Proceedings*. 2018. No. 3. pp. 32–37.

8. Ramazanova E.E., Nasibov S.M., Guliev F.A., New highly effective reagents for use in transportation and production of high-viscosity paraffinic oils. *Azerbaijan petroleum industry*. 2011. No. 11. pp. 55–61.

9. Kokal S.L., Aramco S. Crude oil emulsions: A state-of-the-art review. *SPE Production & Facilities*. 2005. No. 20. pp. 5–13.

10. McLean J.D., Kilpatrick P.K. Effects of asphaltene solvency on the stability of water-in-crude oil emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1997. No. 189. pp. 242–253.

11. Sjoblom J., Simon S. Emulsion characterization techniques and high-pressure performance. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2003. No. 100–102. pp. 399–473.

12. Durrant D.A., Robinson S. Investigating the effects of asphaltene content on emulsion formation in crude oil-water systems. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2003. No. 41. pp. 15–23.

13. Sjoblom J., Aske N. Characterization of crude oil emulsions: Techniques and stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2002. No. 207. pp. 1–11.

14. Kokal S.L., Al-Mutairi S.H. Electrostatic coalescers for treating production emulsions. *SPE Production & Facilities*. 2000. No. 15. pp. 273–279.

15. Kokal S.L., Al-Mulhim A. Measurement and prediction of emulsion stability for a Middle East crude oil. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 1999. No. 23. pp. 213–226.

16. Kokal S.L., Al-Ghamdi A.H. Performance of demulsifiers for treating Saudi Arabian crude oil emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 1997. No. 17. pp. 221–232.

17. Harrison G.T., Kelly G.B. The effects of temperature and shear on the stability of water-in-oil emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2002. No. 35. pp. 165–174.

18. Tibbetts A.C., Boucher M.R. Investigating the demulsification of heavy crude oil emulsions: Effects of surfactants and temperature. *Fuel*. 2006. No. 85. pp. 1979–1984.

19. Jennings D.W., Weispenning K. Effect of shear and Temperature on WOX Deposition Cold finger investigation with a Gulf of Mexico Crude Oil. *Energy & Fuels*. 2005. No. 19. pp. 1376–1386.
20. Harrison G.T., Kelly G.B. The role of emulsifiers in crude oil-water separation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2004. No. 43. pp. 95–102.
21. Buckley J.S., Morrow N.R. The effect of crude oil composition on the stability of water-in-oil emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2001. No. 188. pp. 81–90.
22. Pence M.J., Rowe R.M. Characterization of crude oil emulsions using viscoelastic and rheological methods. *Energy & Fuels*. 2003. No. 17. pp. 1462–1469.
23. Anderson R.J., Williams J.T. The role of surfactants in the demulsification of crude oil emulsions. *Fuel*. 2007. No. 86. pp. 1421–1426.
24. McMullan S., Griffiths D.T. Emulsion stability in heavy crude oil systems: The effects of temperature and shear stress. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008. No. 312. pp. 46–56.
25. Gasimzade A.V. Study of a multifunctional compositions in the preparation and transportation of heavy oils. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2024. No. 4. pp. 25–33.

Received July 1, 2025

УДК 622.276.72.193

**Гурбанов Г.Р.**, докт. хім. наук, проф., ORCID: 0000-0003-0167-5707,  
**Гасімзаде А.В.**, ORCID: 0000-0002-5461-7677,  
**Абдуллаєва З.А.**, ORCID: 0000-0003-0988-4802

*Азербайджанський державний університет нафти та промисловості*  
просп. Азадлиг, 34, AZ 1010 Баку, Азербайджан, e-mail: ebikib@mail.ru

## **Енергозбереження завдяки застосуванню ефективних композицій при підготовці важких нафт до транспортування**

**Анотация.** Підготовка високов'язких нафтових сумішей, що містять високомолекулярні сполуки та мають складні аномальні реологічні властивості, до транспортування в польових умовах залишається важливою проблемою. Ефективне зневоднення та знесолення таких нафт є критичним, оскільки їх підготовка до транспортування зазвичай потребує високих температур. Хоча високі температури сприяють відділенню води від нафти, вони також призводять до випаровування та втрати легких вуглеводнів, які переходять у пару. Як наслідок, це призводить до втрат вуглеводнів та викидів легких газоподібних сполук в атмосферу, що сприяє забрудненню навколишнього середовища та збільшенню викидів вуглецю. Тому вибір відповідного реагенту для підготовки аномальної сирої нафти до транспортування є вкрай важливим. Додавання високоефективних деемульгаторів в оптимальних концентраціях може полегшити процес деемульгації при нижчих температурах. Такий підхід не тільки зменшує споживання реагентів та енергії, але й економить час та подовжує термін служби технологічного обладнання. Таким чином, застосування ефективного деемульгатора мінімізує споживання сировини та енергії, одночасно зменшуючи вплив на навколишнє середовище. Крім того, використання деемульгатора із сильними деемульгувальними властивостями спрощує складну технологію підготовки до транспортування, забезпечуючи підтримку високоякісного складу сирої нафти. У цьому контексті поточне дослідження аналізує результати лабораторних експериментів, виконаних для оцінки застосування нових композицій з високою поверхневою активністю для розкладу емульсій з вищезгаданими властивостями. Для дослідницького процесу були зібрані зразки сирої нафти з Абшеронського, Сангальчінського та Дашгільського родовищ із вмістом

води 35, 30 та 32 % відповідно. Було синтезовано чотири нові композиції, позначені як AZ-1, AZ-2, AZ-3 та AZ-4, за допомогою різних молярних співвідношень різних де-емулгаторів з подібними функціональними цілями. Комплексний аналіз численних експериментальних результатів показав, що нові композиції мають значно вищу ефективність порівняно з їх індивідуальними компонентами. Ефективність композицій у процесі де-емулгації зразків сирої нафти з аномальними властивостями була розрахована на основі отриманих результатів. Встановлено, що при оптимальній концентрації та температурі 50 °C ефективність композицій AZ-1, AZ-2, AZ-3 та AZ-4 для зразків сирої нафти з Абшеронського, Сангальчінського та Дашгільського родовищ становила відповідно, %: 97,2, 98,0 та 97,5; 98,8, 99,2 та 99,0; 98,5, 99,0 та 98,7; 99,8, 99,9 та 99,8. *Бібл. 25, табл. 3, рис. 4.*

**Ключові слова:** композиції серії AZ, механічна суміш, де-емулгатори, сира нафти, ефективність.

### Список літератури

1. Bryant R.G., Cooper K.P. Effects of chemical additives on the stability of water-in-oil emulsions in crude oils. *Energy & Fuels*. 2004. № 18. P. 1282–1289.
2. Fingas M., Fieldhouse B. Studies of the formation process of water-in-oil emulsions. *Mar. Pollut. Bull.* 2003. Vol. 47, № 9–12. P. 369–396.
3. Brown A.G., Davis M.T. Investigation of demulsifier performance in water-in-oil emulsions at varying temperatures. *Fuel Processing Technology*. 2005. № 86. P. 1157–1163.
4. Levy M., Glass L.E. Emulsion stability in crude oils: Understanding the impact of polar and non-polar components. *Energy & Fuels*. 2007. № 21. P. 2456–2463.
5. Holmes E., Harrison G.T. Rheological properties of water-in-oil emulsions in heavy crude oil systems. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2006. № 51. P. 153–162.
6. Collier D., Morrison H.R. Characterization and demulsification of water-in-crude oil emulsions: Effect of temperature and shear. *Energy & Fuels*. 2004. № 18. P. 1318–1324.
7. Matiev K.I., Agha-zade A.G., Alsafarova M.E. Depressor additive for high-retaining paraffinic oils. *SOCAR Proceedings*. 2018. № 3. P. 32–37.
8. Ramazanova E.E., Nasibov S.M., Guliev F.A., New highly effective reagents for use in transportation and production of high-viscosity paraffinic oils. *Azerbaijan petroleum industry*. 2011. № 11. P. 55–61.
9. Kokal S.L., Aramco S. Crude oil emulsions: A state-of-the-art review. *SPE Production & Facilities*. 2005. № 20. P. 5–13.
10. McLean J.D., Kilpatrick P.K. Effects of asphaltene solvency on the stability of water-in-crude oil emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1997. № 189. P. 242–253.
11. Sjoblom J., Simon S. Emulsion characterization techniques and high-pressure performance. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2003. № 100–102. P. 399–473.
12. Durrant D.A., Robinson S. Investigating the effects of asphaltene content on emulsion formation in crude oil-water systems. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2003. № 41. P. 15–23.
13. Sjoblom J., Aske N. Characterization of crude oil emulsions: Techniques and stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2002. № 207. P. 1–11.
14. Kokal S.L., Al-Mutairi S.H. Electrostatic coalescers for treating production emulsions. *SPE Production & Facilities*. 2000. № 15. P. 273–279.
15. Kokal S.L., Al-Mulhim A. Measurement and prediction of emulsion stability for a Middle East crude oil. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 1999. № 23. P. 213–226.
16. Kokal S.L., Al-Ghamdi A.H. Performance of demulsifiers for treating Saudi Arabian crude oil emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 1997. № 17. P. 221–232.
17. Harrison G.T., Kelly G.B. The effects of temperature and shear on the stability of water-in-oil emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2002. № 35. P. 165–174.
18. Tibbetts A.C., Boucher M.R. Investigating the demulsification of heavy crude oil emulsions: Effects of surfactants and temperature. *Fuel*. 2006. № 85. P. 1979–1984.
19. Jennings D.W., Weispfenning K. Effect of shear and Temperature on WOX Deposition Cold finger investigation with a Gulf of Mexico Crude Oil. *Energy & Fuels*. 2005. № 19. P. 1376–1386.
20. Harrison G.T., Kelly G.B. The role of emulsifiers in crude oil-water separation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2004. № 43. P. 95–102.
21. Buckley J.S., Morrow N.R. The effect of crude oil composition on the stability of water-in-oil emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2001. № 188. P. 81–90.
22. Pence M.J., Rowe R.M. Characterization of crude oil emulsions using viscoelastic and rheological methods. *Energy & Fuels*. 2003. № 17. P. 1462–1469.
23. Anderson R.J., Williams J.T. The role of surfactants

in the demulsification of crude oil emulsions. *Fuel*. 2007. № 86. P. 1421–1426.

24. McMullan S., Griffiths D.T. Emulsion stability in heavy crude oil systems: The effects of temperature and shear stress. *Colloids and Surfaces A: Physicoche-*

*mical and Engineering Aspects*. 2008. № 312. P. 46–56.

25. Gasimzade A.V. Study of a multifunctional compositions in the preparation and transportation of heavy oils. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2024. № 4. P. 25–33.

Надійшла до редакції 01.07.2025

УДК 621.43.056:632.15  
DOI: 10.33070/etars.3.2025.07

**Звягінцев В.Л.**, ORCID: 0009-0001-1652-6758,

**Козін В.М.**, канд. техн. наук, ORCID: 0000-0001-9821-7774,

**Івченко О.В.**, канд. техн. наук, ORCID: 0000-0002-4274-7693

**Сумський національний аграрний університет**

вул. Герасима Кондратьєва, 160, 40021 Суми, Україна, e-mail: kvn.kon82@gmail.com

## Уточнений тепловий баланс відпущеної теплової енергії системи централізованого теплопостачання

**Анотація.** В Україні та світі системи централізованого теплопостачання є значними споживачами енергії. Чинні на даний момент в Україні регулятивні документи, що визначають методику розрахунку теплового балансу системи теплопостачання та величину нормативних теплових втрат, не враховують деякі приховані теплові втрати, які впливають на перспективи економічного зростання теплопостачальних підприємств, ефективний розподіл інвестицій та не сприяють прозорому формуванню тарифів на теплову енергію. У статті запропоновано новий підхід до розрахунку теплового балансу відпущеної теплової енергії від джерела (ТЕЦ, котельні) у системах централізованого теплопостачання для водяних теплових мереж закритого та відкритого типу, що включає нормативні теплові втрати у водяних теплових мережах через теплову ізоляцію трубопроводів, нормативні теплові втрати у водяних теплових мережах та системах централізованого теплопостачання з витокami мережевої води, сумарну реалізовану теплову енергію, спожиту на потреби опалення та вентиляції, реалізовану теплову енергію із системи постачання гарячої води, а також додатково включає тепловтрати у житлових будівлях, у приміщеннях загального користування, у системах гарячого водопостачання, понаднормативні теплові втрати у водяних теплових мережах через теплову ізоляцію магістральних трубопроводів. Запропонований підхід відрізняється також тим, що за тепловим балансом відпущена тепла енергія після водяних теплових мереж втрачається у системі гарячого водопостачання житлового будинку, а її значення обчислюють експериментально співвідношенням реалізованої теплової енергії з водорозбірних кранів системи гарячого водопостачання до сумарної реалізованої теплової енергії у системі опалення та вентиляції того самого житлового будинку, осередненої за опалювальний період, із розрахунку на місяць. Надано рекомендації щодо розрахунку усіх складових тепловтрат запропонованого теплового балансу. Подано їх оцінку для сучасних систем централізованого теплопостачання. *Бібл. 21, рис. 4, табл. 2.*

**Ключові слова:** система теплопостачання, тепловий баланс, теплові втрати, тепла енергія, система централізованого теплопостачання, система гарячого водопостачання, джерело енергії, теплоелектроцентрально, котельня.

## Вступ

Одне з основних завдань будь-якої держави полягає у забезпеченні власної енергетичної безпеки, у тому числі в секторі централізованого теплопостачання (ЦетП), з урахуванням провідних світових практик [1]. Це питання лежить в основі рішень Саміту ООН зі сталого розвитку, проведеного у 2015 році, до якого приєдналася й Україна. У прийнятих документах Порядку денного до 2030 року та Цілях Сталого Розвитку [2] наголошується на важливості впровадження сучасних технологій та заходів, спрямованих на підвищення енергоефективності, зокрема у сфері теплопостачання будинків.

За даними [3], понад 80 % усієї енергії, що виробляється в світі, споживається великими населеними пунктами, причому близько половини цього обсягу спрямовується на потреби систем опалення та гарячого водопостачання будинків. У країнах Європейського Союзу дві третини кінцевого енергоспоживання припадає саме на опалення. З огляду на це, у рамках стратегії сталого розвитку ключовою задачею для науковців, підприємств теплоенергетичного сектору та органів влади є напрацювання способів стійкого переходу до енергоефективних систем теплопостачання. Це передбачає здійснення комплексної та раціональної модернізації інфраструктури, зосереджуючись на сучасних підходах до визначення та мінімізації енергетичних втрат. Такий підхід не лише підвищить ефективність системи ЦетП, але й сприятиме формуванню прозорих та економічно обґрунтованих тарифів на енергоресурси.

Для реалізації стратегії підвищення енергоефективності у сфері централізованого теплопостачання Європейським Союзом впроваджено низку директив. Серед ключових документів є такі: Директива з енергоефективності (2012/27/EU), Директива щодо енергоспоживання будівель (2002/91/EU-EPBD та 2010/31/EU), Директива зі збільшення частки використання відновлюваних джерел енергії (2009/28/EU), Директива з екодизайну (2005/32/EU та 2009/125/EU), а також Директиви щодо маркування енергетичних продуктів (1992/75/EU та 2010/30/EU) [4–7]. Основною метою цих нормативних актів є стимулювання використання альтернативних та відновлюваних джерел енергії, здійснення термомодернізації будівель, удосконалення систем теплозабезпечення через децентралізацію або локалізацію, поступове зниження температури теп-

лоносія, а також ширше впровадження теплових насосів із застосуванням екологічно безпечних холодильних агентів. У результаті таких заходів передбачається значне скорочення викидів CO<sub>2</sub> та зменшення залежності від викопного палива. Відповідно до [8], описані вище стратегії мають запроваджуватися комплексно через оцінку їх синергічного впливу на основі методу витрати-вигода з максимальним застосуванням місцевих джерел енергії.

У нашій країні системи ЦетП також посідають вагомe місце серед споживачів енергетичного сектору. За даними Міністерства регіонального розвитку України, близько 42 % усього теплопостачання забезпечується саме такими системами. Вони покривають потреби по теплу приблизно 60 % житлового фонду та забезпечують більш 40 % потреб централізованого гарячого водопостачання (ГВП). Таким чином, практично кожен четвертий громадянин отримує теплову енергію через централізовані теплові мережі.

Теплопостачальні організації житлово-комунальної сфери є найбільш енерговтратними об'єктами господарювання. Постачання теплової енергії є не лише значним фінансовим ринком з урахуванням масштабів споживання та втрат, але й важливим соціально-гуманітарним аспектом, який безпосередньо впливає на якість життя значної частини населення. Це підкреслює актуальність впровадження сучасних та обґрунтованих підходів до формування тарифів на теплову енергію, які мають базуватися на раціональному аналізі теплового балансу системи теплопостачання.

## Методи дослідження

У даний час спосіб визначення теплового балансу відпущеної теплової енергії від джерела теплопостачання (ТЕЦ, котельні) систем ЦетП у водяну теплову мережу закритого та відкритого типу має такі складові: теплові втрати у теплових водяних мережах, реалізовану теплову енергію на опалення та вентиляцію та реалізовану теплову енергію на ГВП, а також теплові втрати у житлових будинках у вигляді теплової енергії на опалення загальних нежитлових приміщень та у вигляді теплових втрат у системі ГВП у режимі очікування водорозбору [9–11].

Тепловтрати на комунальну теплову енергію у житлових будівлях визначають за розміром площі опалювальних нежитлових приміщень, а

також за показами теплових лічильників, що встановлені на стояках трубопроводів постачання теплоносія або перед нагрівальними приладами у нежитлових комунальних приміщеннях.

Теплові втрати у системах ГВП визначають за показами теплових лічильників у центральних та індивідуальних теплових пунктах, що встановлені на трубопроводах, які постачають теплоносієм, та на циркуляційних трубопроводах, за винятком теплової енергії, яка була використана під час споживання гарячої води, що обчислюється за показами лічильників гарячої води, встановлених у квартирах житлових будинків, приміщеннях комерційних або бюджетних установ, організацій.

У нашій країні переважають саме закриті системи ЦеТП, тому з метою подальшого аналізу доцільно наглядно зобразити їх принципову схему (рис. 1).

Умовні позначення до рис. 1: 1 – джерело теплопостачання (ДТ) 1; 2 – вузол обліку відпущеної теплової енергії на виході з ДТ; 3 – магістральний трубопровід теплової мережі; 4 – розподільчий трубопровід теплової мережі на індивідуальний тепловий пункт; 5 – споживач теплової енергії (житловий будинок) на потреби опалення, вентиляцію та ГВП на прямому вводі; 6 – вузол обліку теплової енергії споживача на потреби опалення, вентиляцію та ГВП; 7 – елеваторний вузол; 8 – водопідігрівач системи ГВП; 9 – трубопровід холодної води з підвищувальним насосом; 10 – подавальний трубопровід гарячої води з вузлом обліку теплової енергії; 11 – трубопровід (стояк) системи опалення по квартирах; 12 – трубопровід (стояк) системи опа-

лення по сходових; 13 – нагрівальні прилади (батареї опалення); 14 – квартирний лічильник гарячої води; 15 – кран гарячої води; 16 – центральний тепловий пункт (ЦТП); 17 – розподільчий трубопровід теплової мережі після ЦТП; 18 – споживач теплової енергії (житловий будинок) на потреби опалення, вентиляцію та ГВП не на прямому вводі; 19 – тепловий лічильник відпущеної теплової енергії з гарячою водою; 20 – циркуляційний насос; 21 – циркуляційний трубопровід гарячої води з вузлом обліку теплової енергії; 22 – вузол обліку відпущеної теплової енергії перед споживачами; 23 – вузол обліку відпущеної теплової енергії на трубопроводі магістралі перемички резервування між ДТ; 24 – трубопровід магістралі перемички між ДТ; 25 – реверсивна підвищувальна насосна станція між ДТ; 26 – ДТ 2; 27 – магістральний трубопровід зі зменшеними тепловими навантаженнями внаслідок перспективи підключення нових споживачів або у зв'язку із відключенням діючих споживачів; 28 – вузол обліку відпущеної теплової енергії магістралі 27.

Системи ЦеТП, як правило, є дуже розгалуженими, що включають значну кількість приєднань споживачів до магістрального трубопроводу як за прямим вводом через індивідуальне теплопостачання (ІТП), так і споживачів, підключених не на прямому вводі (через ЦТП). З метою спрощення на рис. 1 зображено два підключених споживачів: один на прямому, а інший не на прямому вводі.

Чинні на даний момент регулятивні документи [9, 10] визначають методику розрахунку теплового балансу системи теплопостачання та вели-

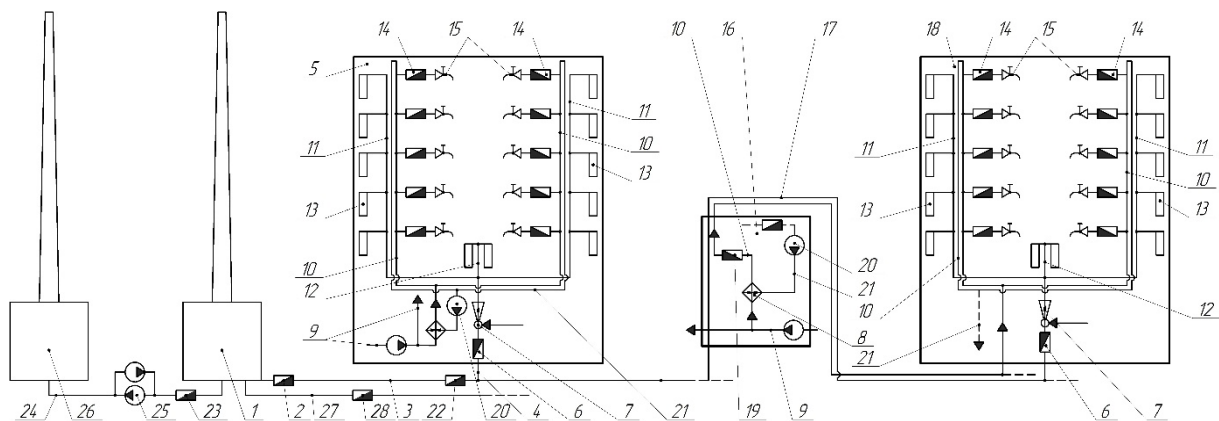


Рис. 1. Принципова схема закритої системи ЦеТП.

Figure 1. Schematic diagram of a closed district heating system.

чину нормативних теплових втрат. Нормативний документ [9] рекомендує обчислювати теплові втрати у водяних теплових мережах через теплову ізоляцію трубопроводів залежно від способу прокладання теплової мережі. Підхід полягає у обчисленні теплових втрат у водяній тепловій мережі на всю її довжину, тобто рекомендується вибудовувати тепломережу в одну послідовну магістраль. Насправді потоки теплоносія розходяться від джерела радіально паралельними тепловими потоками кількох магістралей. Вказаний нормативний документ не враховує тепловий потенціал (ентальпію) та його зміну у магістральних та розподільчих водяних теплових мережах (трубопроводах) з урахуванням його зменшення залежно від віддаленості від джерела теплопостачання. У результаті не врахування цього під час визначення питомих теплових втрат через теплову ізоляцію трубопроводу водяної теплової мережі для перших споживачів отримують завищені значення сумарних тепловтрат, а для останніх — занижені. Нормативний документ [9] розглядає теплові втрати у теплових водяних мережах безсистемно та помилково відносить теплові втрати споживачів до теплових втрат у тепловій мережі.

У документі [10] наведено нормовані значення середніх параметрів теплових втрат у водяних теплових мережах, які залежать від протяжності мережі та значень відпущеної теплової енергії від джерела. Наведені рекомендації середніх параметрів мають дуже завищені значення.

У статті [12] правильно й точно підійшли до проблеми визначення теплових втрат у водяних теплових мережах, але у ній відсутній системний підхід до класифікації визначених теплових втрат у водяних теплових мережах. У водяних теплових мережах існують три види теплових втрат: нормативні теплові втрати через теплову ізоляцію, наднормативні теплові втрати через теплову ізоляцію магістральних трубопроводів та теплові втрати з витокami мережевої води — тож треба правильно розподілити певні теплові втрати за показниками вузлів обліку теплової енергії, щоб правильно та ефективно впливати на подальше точкове застосування інвестицій для зменшення теплових втрат у водяних теплових мережах.

Разом з тим у наш час теплопостачальні підприємства України тепловий баланс відпущеної енергії від джерела розраховують за виразом, наведеним у [10], кВт·год або Гкал:

$$Q_{tot} = Q_{dis.is1} + Q_{dis.is2} + Q_{nd.cont} + Q_{DHW.ise}. \quad (1)$$

де  $Q_{tot}$  — сумарна відпущена тепла енергія від джерела до житлових, комерційних та бюджетних споживачів;  $Q_{dis.is1}$  — теплові втрати у водяних теплових мережах через теплову ізоляцію трубопроводів;  $Q_{dis.is2}$  — нормативні теплові втрати у системах ЦеТП з витокami мережевої води в основному у водяних теплових мережах [11];  $Q_{nd.cont}$  — сумарна реалізована тепла енергія, спожита на потреби опалення та вентиляції;  $Q_{DHW.ise}$  — сумарна реалізована тепла енергія у системах ГВП.

Однак вираз (1) має неточності та не враховує деякі приховані теплові втрати у системах ЦеТП, які також впливають на перспективи подальшого економічного зростання теплопостачальних підприємств, на ефективний розподіл інвестицій з метою зменшення теплових втрат у ширшому діапазоні та не сприяють прозорому формуванню тарифів на теплову енергію для населення, комерційних та бюджетних споживачів. У зв'язку з цим стало не коректним та не прогресивним застосування регулятивних нормативних документів [9, 10], що базуються на помилковому та неповному виразі, що спричиняє збитки теплопостачальним підприємствам.

### Мета дослідження

Мета цієї роботи полягає в уточненні розрахунку теплового балансу відпущеної теплової енергії від ТЕЦ (котельні) у системах ЦеТП відкритого та закритого типу з урахування системного підходу до теплових втрат теплової енергії у водяних теплових мережах та споживачів [13, 14].

Відповідно до мети поставлене завдання з розроблення оновленого теплового балансу та уточнення складових теплових втрат відпущеної теплової енергії системи ЦеТП. Досягнення поставленого завдання вирішується тим, що пропонується новий підхід до розрахунку теплового балансу відпущеної теплової енергії від ТЕЦ (котельні) у системах ЦеТП у водяних теплових мережах закритого та відкритого типу.

Наразі до теплового балансу включають такі складові:

- нормативні теплові втрати у водяних теплових мережах через теплову ізоляцію трубопроводів;
- нормативні теплові втрати у водяних теплових мережах та системах ЦеТП з витокami мережевої води;
- енергоспоживання на опалення за показами лічильників тепла, встановлених у теплових

пунктах споживачів;

— енергоспоживання під час постачання гарячої води, реалізована теплова енергія з системи постачання гарячої води за показами лічильників гарячої води, встановлених у споживачів.

Додатково до вказаних вище складових авто-рами пропонується ввести додаткові складові теплового балансу відпущеної теплової енергії, а саме:

— у житлових будівлях тепловтрати у приміщеннях загального користування, які визначають через вимірювання площі опалювальних нежитлових приміщень та вимірювання температури у стояках трубопроводів постачання теплоносія, або перед нагрівальними приладами у нежитлових комунальних приміщеннях, або за показами теплових лічильників, що там встановлені;

— теплові втрати у системах ГВП, які визначають за показами теплових лічильників у центральних та індивідуальних теплових пунктах, що встановлені на трубопроводах, які постачають теплоносій, та на циркуляційних трубопроводах за винятком теплової енергії, що була використана під час споживання гарячої води;

— понаднормативні теплові втрати у водяних теплових мережах через теплову ізоляцію магістральних трубопроводів визначені із застосуванням теплових лічильників.

З урахуванням наведених вище складових рівняння теплового балансу відпущеної теплової енергії системи ЦетП закритого та відкритого типу матиме вид, МДж (Гкал):

$$Q_{tot} = Q_{dis.Is1} + Q_{dis.Is2} + Q_{dis.Is3} + Q_{nd.cont} + Q_{DHW.ise} + Q_{A.c.ut.Is} + Q_{A.c.bath.Is}, \quad (2)$$

або у відсоткових частках до відпущеної теплової енергії від джерела:

$$100 \% = q_{dis.Is1} + q_{dis.Is2} + q_{dis.Is3} + q_{nd.cont} + q_{DHW.ise} + q_{A.c.ut.Is} + q_{A.c.bath.Is}. \quad (2a)$$

Тут  $Q_{tot}$  — сумарна відпущена теплова енергія від джерела до житлових, комерційних та бюджетних споживачів, виражена в абсолютних одиницях;  $Q_{dis.Is1}$ ,  $q_{dis.Is1}$  — нормативні теплові втрати у водяних теплових мережах через теплову ізоляцію трубопроводів, що розраховують згідно [13], виражені в абсолютних та відносних одиницях відповідно;  $Q_{dis.Is2}$ ,  $q_{dis.Is2}$  — понаднормативні теплові втрати у водяних теплових мережах через теплову ізоляцію магістральних трубопрово-

дів, що визначають за показами теплових лічильників, виражені в абсолютних та відносних одиницях відповідно;  $Q_{dis.Is3}$ ,  $q_{dis.Is3}$  — нормативні теплові втрати у водяних теплових мережах та системах центрального тепlopостачання з витоками мережевої води, виражені в абсолютних та відносних одиницях відповідно [11];  $Q_{nd.cont}$ ,  $q_{nd.cont}$  — сумарна реалізована теплова енергія, спожита на потреби опалення та вентиляції, виражена в абсолютних та відносних одиницях відповідно;  $Q_{DHW.ise}$ ,  $q_{DHW.ise}$  — сумарна реалізована теплова енергія у системах гарячого водопостачання, виражена в абсолютних та відносних одиницях відповідно;  $Q_{A.c.ut.Is}$ ,  $q_{A.c.ut.Is}$  — тепловтрати у житлових будівлях у приміщеннях загального користування, виражені в абсолютних та відносних одиницях відповідно;  $Q_{A.c.bath.Is}$ ,  $q_{A.c.bath.Is}$  — тепловтрати споживачів у системі гарячого водопостачання, виражені в абсолютних та відносних одиницях відповідно.

Нормативні теплові втрати у водяних теплових мережах через теплову ізоляцію трубопроводів, виражені у відносних одиницях, розраховують за формулою:

$$q_{dis.Is1} = (E_{dis.Is1} \cdot L) / 100, \quad (3)$$

де  $E_{dis.Is1}$  — питомі нормативні тепловтрати у водяних тепломережах, що приходяться на 100 м тепломережі, %;  $L$  — поточне значення довжини водяної теплової мережі від ДТ до середньостатистичного споживача, м.

Іншою відмінністю пропонованого підходу є визначення питомих тепловтрат у житлових будівлях та приміщеннях загального користування через відповідні площі приміщень:

$$q_{A.c.ut.Is} = (A_{c.ut.tot} / A_{apartment.tot}) \cdot 100 \%, \quad (4)$$

де  $A_{c.ut.tot}$  — сумарна площа приміщень загального користування у будівлі, що опалюються (ходи, коридори загального користування, сходи, ліфти та ін.), м<sup>2</sup>;  $A_{apartment.tot}$  — сумарна площа квартир (приміщень) у будівлі, що опалюється, м<sup>2</sup>.

Запропонований підхід також відрізняється тим, що за тепловим балансом відпущена теплова енергія після водяних теплових мереж втрачається у системі ГВП житлового будинку, а її значення обчислюють експериментально співвідношенням реалізованої теплової енергії з водорозбірних кранів системи ГВП  $Q_{DHW.ise}$  до сумарної реалізованої теплової енергії у системі опалення та вентиляції  $Q_{nd.cont}$  цього житлового будинку у се-

редньому за опалювальний період із розрахунку на місяць.

Тепловтрати споживачів у системі постачання гарячої води визначаються за виразом, %:

$$Q_{A.c.bath.Is} = EP_{DHW.use} \cdot K, \quad (5)$$

де  $K$  — коефіцієнт значення тепловтрат у системах ГВП,  $K = 0,55-0,7$ .

У виразі (5) питоме споживання енергії при постачанні гарячої води визначається за виразом:

$$EP_{DHW.use} = (Q_{DHW.use} / Q_{nd.cond}) \cdot 100 \%. \quad (5a)$$

### Результати дослідження

На рис. 2 наведено графік питомих теплових втрат у водяних теплових мережах, побудований відповідно до рекомендацій [10, п. 3.1.8, с. 41].

За результатами аналізу рис. 2, можна зробити такі висновки:

- відсутня пряmlinійна залежність тепловтрат від довжини водяної теплової мережі;
- на довжині теплової мережі до 1000 м графік має крутий нахил, чим завищує тепловтрати;
- максимальне значення тепловтрат у водяній тепломережі (13 %) відповідає значенню довжини водяної теплової мережі близько 2170 м, що є досить завищеним значенням для реальних тепловтрат водяної тепломережі.

На рис. 3 побудовані два робочі графіки 2 й 3 питомих теплових втрат водяних теплових ме-

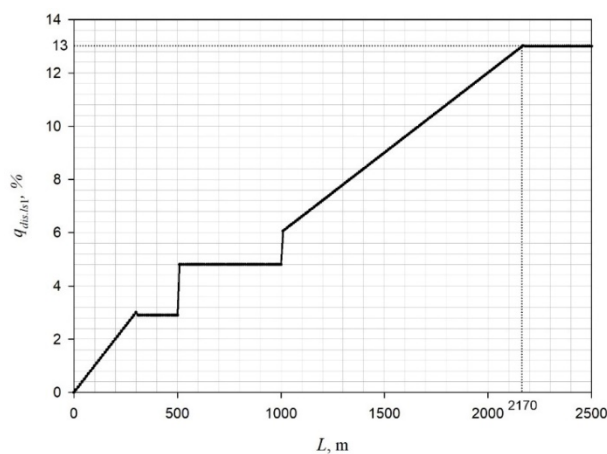


Рис. 2. Залежність питомих теплових втрат у водяних теплових мережах від довжини теплової мережі.

Figure 2. Dependence of specific heat losses in water heating networks on the length of the heating network.

реж  $q_{dis.Is1}$  та два робочі графіки 2А й 3А питомих нормативних теплових втрат водяних теплових мереж  $E_{dis.Is1}$  за даними [10]. Як базові значення для графіків 2 й 2А взято теплові втрати водяної теплової мережі на відстані 500 м (2,9 %) та 1000 м (4,8 %) від ДТ (місця встановлення вузла обліку відпущеної теплової енергії). Графіки 3 й 3А, що мають прямо пропорційну залежність за виразом (4), побудовані на основі розроблених графіків 2 й 2А. Для цього знайдені координати точки А для протяжності 100 м водяної теплової мережі, де відповідно до виразу (4)  $q_{dis.Is1} = E_{dis.Is1} = 0,66$  %. З однієї та тієї самої точки будують графіки 2 й 2А та 3 й 3А. Графіки 3 й 3А є більш точними та прийнятними для водяних теплових мереж, а графіки 2 й 2А є неприйнятними та завищеними. Графік 2 досягає значення 13 % питомих теплових втрат на ділянці теплової мережі у точці В на відстані 5560 м. Кут нахилу верхньої пряmlinійної частини графіка 2 є паралельним орієнтиром для побудови реального графіка 3 питомих теплових втрат водяних теплових мереж до перетину з максимальним значенням теплових втрат 13 % у точці С на відстані 6960 м протяжності водяної теплової мережі до середнього споживача системи теплопостачання.

Числові значення показників питомих  $q_{dis.Is1}$  та питомих нормативних  $E_{dis.Is1}$  тепловтрат у водяних тепломережах залежно від протяжності теплової мережі, необхідні для побудови графіків 2 та 2А (див. рис. 3), подані у табл. 1.

Числові значення показників питомих  $q_{dis.Is1}$  та питомих нормативних тепловтрат  $E_{dis.Is1}$  у водяних тепломережах залежно від протяжності теплової мережі, необхідні для побудови графіків 3 та 3А (рис. 4), подані у табл. 2.

На рис. 4 наведено графік 3, який відповідає реальним питомим тепловим втратам у водяних теплових мережах, та графік 3А реальних питомих нормативних теплових втрат у водяних теплових мережах. Підтвердженням того, що графік 3 є більш точним та більше відповідає реальним значенням питомих теплових втрат, є те, що графіки 2А й 3А питомих нормативних теплових втрат водяної теплової мережі співпадають на відстані теплової мережі у точці С зі значенням 6960 м в одну лінію, а графіки 3 й 3А (відповідно і дані табл. 2) можна за потреби подовжити відповідно до виразу (3).

У разі подовження графіка 3 після досягнення теплових втрат вище 13 % у точці С питомі теплові втрати починають зростати, що енергетич-

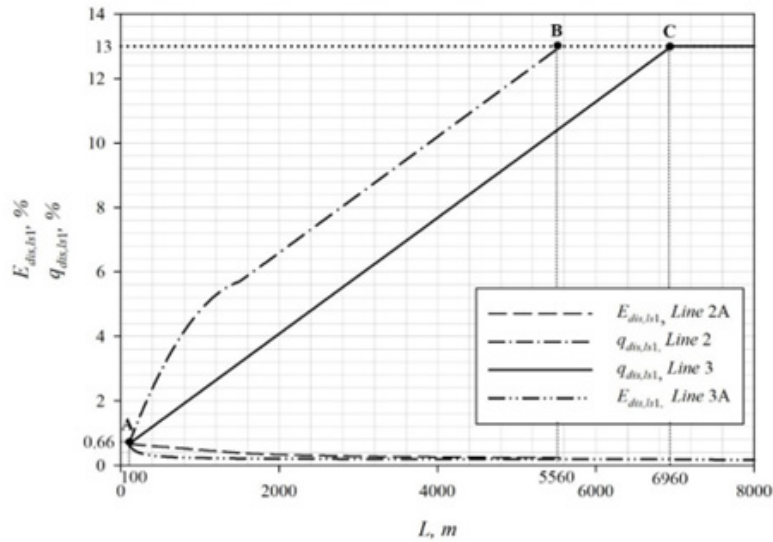


Рис. 3. Порівняльні графіки питомих, питомих нормативних та відповідних ним дійсних питомих теплових втрат у водяних теплових мережах.

Figure 3. Comparative graphs of specific, standard and corresponding actual specific heat losses in water heating networks.

Таблиця 1. Тепловтрати у водяних тепломережах для графіків 2 й 2А на рис. 3

Table 1. Values of indicators for graphs 2 and 2A (see Figure 3)

Тепловтрати	Довжина теплової мережі $L, \text{ м} \times 10^{-2}$											
	1	2	3	4	5	10	20	30	40	50	60	70
$E_{dis,ts1}, \%$	0,660	0,640	0,620	0,600	0,580	0,480	0,330	0,280	0,255	0,240	0,217	0,186
$q_{dis,ts1}, \%$	0,66	1,28	1,86	2,40	2,90	4,80	6,60	8,40	10,20	12,00	13,00	13,00

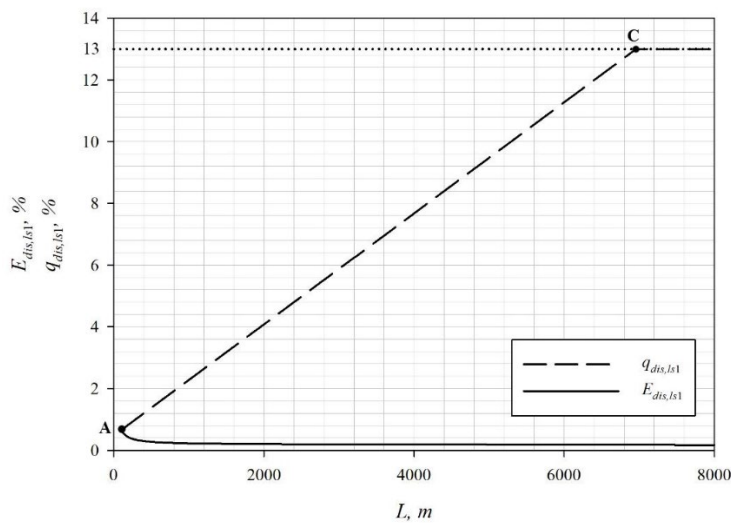


Рис. 4. Дійсні питомі та питомі нормативні теплові втрати у водяних теплових мережах.

Figure 4. Actual specific and standard specific heat losses in water heating networks.

**Таблиця 2. Тепловтрати у водяних теплових мережах для графіків 3 й 3А на рис. 3 та 4**  
**Table 2. Values of indicators for Graphs 3 and 3A (see Figures 3 and 4)**

Тепловтрати	Довжина теплової мережі $L$ , м $\times 10^{-2}$											
	1	2	3	4	5	10	20	30	40	50	60	70
$E_{dis.Is1}$ , %	0,660	0,420	0,340	0,300	0,276	0,228	0,204	0,196	0,192	0,190	0,188	0,186
$q_{dis.Is1}$ , %	0,66	0,84	1,02	1,20	1,38	2,28	4,08	5,88	7,68	9,48	11,28	13,00

но неможливо. У реальних умовах питомі теплові втрати енергетично продовжують знижуватися за графіками 2А й 3А. Тому графік 3 не перевищує теплові втрати теплової мережі більш 13 %.

Пропонований підхід визначає у системах ЦЕГП закритого та відкритого типу понаднормативні теплові втрати через теплову ізоляцію трубопроводів у водяних теплових мережах за показами теплових лічильників відносно відпущеної теплової енергії від ТЕЦ (котельні) у МВт (Гкал) та відсоткових частках, і застосовують їх лише для магістральних трубопроводів у таких випадках, якщо:

1) джерело теплопостачання ДТ (ТЕЦ, котельня) винесене з екологічних міркувань за межі міста. У цьому випадку, різниця показів теплового лічильника (лічильників), встановленого на виході магістралі (магістралей) з ТЕЦ (котельні) та показів теплового лічильника (лічильників), встановленого на магістралі (магістралях) перед першими споживачами, є понаднормативними тепловими втратами у водяних теплових мережах через теплову ізоляцію трубопроводів, що визначаються за формулою, МДж (Гкал):

$$Q_{dis.Is2} = Q_{tot} - Q_{tot.M1} \quad (6)$$

(де  $Q_{tot.M1}$  — відпущена теплова енергія у кінці ділянки транзитної магістралі перед споживачами);

2) між двома джерелами теплової енергії (ТЕЦ, котельними) прокладена для взаємного резервування реверсна перемичка — водяна теплова мережа. При цьому на трубопроводах перемички у кінці водяної теплової мережі виконують технологічну перемичку (закільцювання) з метою захисту від промерзання трубопроводів та підтримання температурного режиму нечисленних споживачів, приєднаних до перемички. У цьому випадку різниця між показами теплового лічильника (лічильників), встановленого на трубопроводі (трубопроводах) на початку перемички, та сумарними показами теплових лічильників, встановлених у споживачів, приєднаних до перемич-

ки, а також за вирахуванням середніх нормативних теплових втрат джерела через теплову ізоляцію трубопроводів, наприклад, 13 % до суми спожитої теплової енергії понад вказаних споживачами також належать до понаднормативних теплових втрат теплової енергії у водяних теплових мережах через теплову ізоляцію трубопроводів та визначається за формулою, МДж (Гкал):

$$Q_{dis.Is2} = Q_{tot.M2} - (Q_{dis.Is1} + Q_{dis.Is3} + Q_{nd.cond} + Q_{DHW.use} + Q_{A.c.ut.Is} + Q_{A.c.bath.Is}), \quad (7)$$

де  $Q_{tot.M2}$  — відпущена теплова енергія в магістраль резервної реверсивної перемички між двома джерелами тепла.

З метою мінімізації понаднормативних теплових втрат у водяній тепловій мережі та у зв'язку з нечастим її використанням за проектним призначенням для взаємного резервування двох джерел теплової енергії перемичка має відповідати таким технічним вимогам:

— ефективна реверсна перемичка між двома джерелами теплової енергії не має приєднуватися до робочих магістралей теплової мережі обох джерел, у протилежному випадку реверсу не буде. У випадку, якщо до перемички приєднані споживачі, то на час аварійної роботи перемички споживачів відключають із встановленням металевих заглушок на ввіді;

— мережева вода подається перегрітою до перемички, щоб зменшити її діаметр;

— на перемичці встановлюють реверсні насосні станції, щоб зменшити її діаметр, а також додаткові мережеві насосні станції, які під час реверсу виконують функції змішувальних насосних станцій;

— перемичка підключається до подавального трубопроводу ДТ 2 за змішувальною схемою, щоб мережеві насоси ДТ 2 могли тримати наближений до робочого гідравлічний режим у власній тепловій мережі та у системі теплопостачання в цілому;

— надлишковий тиск перегрітої мережевої во-

ди у подавальному трубопроводі має перевищувати на вузлі змішування максимальний надлишковий робочий тиск мережевої води та має бути більшим 0,441 МПа (4,5 кгс/см<sup>2</sup>) до вузла змішування та на ньому. Під час зменшення надлишкового тиску у подавальному трубопроводі перемички до 0,373 МПа (3,8 кгс/см<sup>2</sup>) з температурним графіком мережевої води 150–60 °С може відбутися її закипання, що призведе до виникнення гідроудару.

У сучасних теплових мережах та системах центрального теплопостачання після зменшення температурних графіків 150–95–70 °С та 130–95–70 °С до зниженого природного температурного графіку 110–80–60 °С з коефіцієнтом змішування на елеваторних вузлах  $u = 1,5$ , який наближається до коефіцієнта змішування на елеваторних вузлах при температурному графіку 130–95–70 °С з  $u = 1,6$ , діаметри сопел елеваторних вузлів не перераховують та не змінюють. Коефіцієнт змішування на змішувальних насосних станціях  $u = 0,8$ , що зменшує витрату мережевої води через трубопровід перемички майже удвічі;

3) ДТ має магістральний робочий трубопровід, прокладений планово на перспективу із завищеним діаметром, що має технологічну перемичку (закільцювання) для захисту від промерзання трубопроводів та підтримання температурного режиму споживачів, приєднаних до такої магістралі. У цьому випадку різниця показів теплового лічильника, встановленого на трубопроводах на початку магістралі, за вирахуванням показів теплових лічильників, встановлених у споживачів, приєднаних до даної магістралі, та за вирахуванням середніх нормативних теплових втрат джерела через теплову ізоляцію трубопроводів, наприклад, 13 % до суми спожитої теплової енергії вищезазначеними споживачами також є понаднормативними тепловими втратами у водяних теплових мережах через теплову ізоляцію та визначається за формулою, МДж (Гкал):

$$Q_{dis.Is2} = Q_{tot.M3} - (Q_{dis.Is1} + Q_{dis.Is3} + Q_{nd.cond} + Q_{DHW.use} + Q_{A.c.ut.Is} + Q_{A.c.bath.Is}). \quad (8)$$

де  $Q_{tot.M3}$  — відпущена тепла енергія у магістральний робочий трубопровід, прокладений планово, на перспективу.

У випадках, якщо умовний діаметр магістрального трубопроводу складає 300 мм та менше, тоді трубопровід технологічної перемички для захисту мережі від промерзання може бути відсутній,

але при цьому температура у подавальному та зворотному трубопроводах є меншою норми на 4 °С та більше біля кінцевих споживачів;

4) джерело має магістральний робочий трубопровід, від якого відключилася з об'єктивних причин значна частина споживачів та який має технологічну перемичку (закільцювання) для захисту від промерзання трубопроводів та підтримання температурного режиму споживачів, приєднаних до даної магістралі. У цьому випадку різниця показів теплового лічильника, встановленого на трубопроводах на початку магістралі, за вирахуванням показів теплових лічильників, встановлених у споживачів, приєднаних до даної магістралі, та за вирахуванням середніх нормативних теплових втрат джерела через теплову ізоляцію трубопроводів, наприклад, 13 % до суми спожитої теплової енергії вищезазначеними споживачами також є понаднормативними тепловими втратами у водяних теплових мережах через теплову ізоляцію та визначається за формулою, МДж (Гкал):

$$Q_{dis.Is2} = Q_{tot.M4} - (Q_{dis.Is1} + Q_{dis.Is3} + Q_{nd.cond} + Q_{DHW.use} + Q_{A.c.ut.Is} + Q_{A.c.bath.Is}), \quad (9)$$

де  $Q_{tot.M4}$  — відпущена тепла енергія у магістральний робочий трубопровід, від якого відключилася з об'єктивних причин значна частина споживачів.

У випадках, якщо умовний діаметр магістрального трубопроводу складає 300 мм та менше, тоді трубопровід технологічної перемички для захисту мережі від промерзання може бути відсутній, але при цьому температура у подавальному та зворотному трубопроводах є меншою норми на 4 °С та більше біля кінцевих споживачів.

Понаднормативні теплові втрати у водяних теплових мережах через теплову ізоляцію магістральних трубопроводів мають фінансуватися за окремим договором з постачальниками теплової енергії органами місцевої влади. Понаднормативні теплові втрати у водяних магістральних теплових мережах через теплову ізоляцію трубопроводів не включають до тарифів на теплову енергію для населення, бюджетних організацій та комерційних підприємств.

## Аналіз

Вперше існуючі теплові втрати у системах ГВП житлових будинків та технічні рішення змен-

шення теплових втрат запропоновані у документі [15]. У документі [16], що також стосується систем ГВП, показано технічні рішення щодо зменшення тепловтрат за рахунок кардинального зменшення скидання гарячої води у каналізацію у кінці системи. Однак в обох цих документах не показано системне значення цих теплових втрат у тепловому балансі відпущеної теплової енергії від ДТ.

Пропоновані рівняння теплового балансу (2) або (2а) враховують три складові теплових втрат у споживачів та в теплових мережах, що наразі відносяться діючими нормативними документами [9, 10] до нормативних теплових втрат водяної теплової мережі через теплову ізоляцію. Тому пропонований тепловий баланс має більш повне та системне значення.

Проілюструвати складові тепловтрат теплового балансу виразів (2) й (2а) можна на рис. 1, де виокремлені їх локалізації:

- теплові втрати у магістральних та розподільчих водяних водопроводах через теплову ізоляцію ( $Q_{dis.Is1}$ ) – позиції 3, 4, 17 (лише на трубопроводах систем опалення та вентиляції);

- нормативні теплові втрати у системах центрального тепlopостачання з витокими мережевої води ( $Q_{dis.Is3}$ ) – позиція 1 (трубопроводи, котли, насоси), позиції 3, 4, 17 (лише трубопроводи систем опалення та вентиляції), позиції 6, 7, 11, 12, 13 (внутрішньобудинкові трубопроводи систем опалення та вентиляції);

- теплові втрати у системах гарячого водопостачання ( $Q_{A.c.bath.Is}$ ) – позиції 8, 10, 17 (лише трубопроводи системи ГВП через теплову ізоляцію та витоки гарячої води);

- теплові втрати у житлових будинках у вигляді комунальної теплової енергії ( $Q_{A.c.ut.Is}$ ) – позиція 12;

- понаднормативні теплові втрати у водяних теплових мережах через теплову ізоляцію магістральних трубопроводів: ділянка магістралі 3 між вузлами обліку відпущеної теплової енергії 2 й 22; ділянка магістралі 24 між джерелами тепlopостачання 1 й 26, реверсивна підвищувальна насосна станція між ДТ 25; магістральний трубопровід зі зменшеними тепловими навантаженнями внаслідок перспективи підключення нових споживачів або у зв'язку з відключенням діючих споживачів – позиція 27.

Питомі теплові втрати у водяній тепловій мережі  $q_{dis.Is1}$  є однією з основних характеристик зміни теплового потенціалу теплоносія у магіст-

ральній та розподільчій водяних теплових мережах (трубопроводах). Вони залежать від температурного напору між поточною температурою теплоносія та температурою довкілля. У свою чергу, поточна температура теплоносія зменшується зі збільшенням віддаленості від ДТ внаслідок збільшення площі поверхні теплопередачі тепломережі та, як результат, зростання тепловтрат.

У житлових будинках комунальну опалювальну площу приміщень загального користування та опалювальну площу квартир обирають за технічним паспортом будинку. Для кожної системи ЦеТП значення комунальних теплових втрат рахують окремо. З експериментальних розрахунків теплові втрати комунальної теплової енергії можуть перебувати у межах 6–13 % у середньому за системою тепlopостачання [11–13, 15–18].

Комунальну теплову енергію у житлових будинках відносять до потенційних теплових втрат. Навіть якщо в усіх житлових приміщеннях будуть встановлені теплові лічильники, з рівняння теплового балансу (2) й (2а) категорію комунальної теплової енергії (теплових втрат) не буде виключено через наявність у житловому будинку пільговиків та відключених від ЦеТП квартир, що перейшли на індивідуальне опалення. Крім того, трубопроводи під'їздів мають менший гідродинамічний опір, ніж трубопроводи квартир, тому по них протікає більше теплоносія та подається надлишкова тепла енергія, яка додатково збільшує втрати енергії. Ці теплові втрати треба постійно намагатися зменшувати аж до виключення після санації під'їздів будинків.

Значення відношення реалізованих теплових енергій у житлових будинках та спорудах визначаються засобами вимірювальної техніки за час опалювального періоду (опалювального місяця). У системах тепlopостачання теплові втрати у системах ГВП емпірично знаходяться у межах 55–70 % від витраченої теплової енергії з кранів гарячої води. При цьому більші значення характерні для ІТП, дахових котельень та групових теплових пунктів (ЦТП) з підключенням одного або двох житлових будинків.

Авторами вперше методом теплового балансу та з виконанням необхідних вимірювань визначено для травня та вересня місяців, що саме у житлових будинках з індивідуальними даховими котельнями теплові втрати у системах ГВП будинків перебувають у межах 70 %. В інші літні місяці, коли зменшується кількість споживачів гарячої води внаслідок періоду відпусток та кані-

кул теплові втрати у системах ГВП навіть перевищують 70 % у режимі очікування водорозбору з кранів гарячої води [18, 19].

Загальні переваги запропонованого підходу до розгляду системи тепlopостачання закритого та відкритого типу, яка отримує теплову енергію від ДТ, є те, що системно до теплових втрат у водяних теплових мережах додають приховані понаднормативні теплові втрати у магістральних водяних теплових мережах, теплові втрати у житлових будинках у вигляді комунальної теплової енергії та теплові втрати у системах ГВП житлових будинків. Причому обсяг теплових втрат у водяних теплових мережах зменшують на сумарну величину теплових втрат у житлових будинках. Таким чином, фінансування реновацій мереж потрібно спрямовувати на зниження теплових втрат не лише у теплових мережах, а й у житлових будинках.

### Обговорення

У даний час теплові втрати відпущеної теплової енергії об'єктивно складають близько 41 %, з них відомі теплові втрати наближено дорівнюють  $Q_{dis.Is1} + Q_{dis.Is3} = 13 + 4 = 17$  % та приховані теплові втрати приблизно дорівнюють  $Q_{dis.Is2} + Q_{A.c.bath.Is} + Q_{A.c.ut.Is} = 6 + 11 + 7 = 24$  % [11, 13, 14, 20, 21].

Існуючі діючі нормативні документи вимушено завищують теплові втрати у водяних теплових мережах, тому що ці теплові втрати розглядаються без застосування системного підходу. Це призводить до того, що відпущена теплова енергія не враховує три види додаткових складових теплових втрат, а саме: понаднормативні теплові втрати у водяних теплових мережах через теплову ізоляцію магістральних трубопроводів, що визначаються за показами теплових лічильників,  $Q_{dis.Is2}$ ; тепловтрати споживачів у системі ГВП  $Q_{A.c.bath.Is}$ ; тепловтрати у житлових будівлях та приміщеннях загального користування  $Q_{A.c.ut.Is}$ .

### Висновки

Застосування у тепlopостачальних організаціях України нового підходу до розподілу складових теплового балансу відповідно до виразів (2) або (2а) стане ключем до точного визначення відомих та прихованих теплових втрат відпущеної теплової енергії від джерела тепlopостачання (ТЕЦ, котельні). Це приведе до прогресу тепло-

енергетики, дасть можливість ефективно використовувати інвестиції та заощаджувати паливо, зменшуючи теплові втрати у ширшому діапазоні, більш прозоро обчислювати тарифи на теплову енергію для населення, комерційних та бюджетних споживачів.

### Список літератури

1. Transforming society together: Making a difference in everything we do. Sweco Group. — <https://swecogroup.com/>
2. Про Цілі сталого розвитку України на період до 2030 року : Указ Президента України від 30.09.2019 № 722/2019. — <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/722/2019>
3. Van der Sande R., Grotholt M., van Leest F., van der Kolk L. Energy transition: How can you contribute? : Urban Energy Report. Stockholm : Sweco, 2019. 37 p.
4. European Energy Security Strategy : Strategy of 28.05.2014 No. 52014DC0330. *European Commission*. — <https://eur-lex.europa.eu/legalcontent/EN/TXT/?uri=celex:52014DC0330>
5. On energy efficiency : Directive 2012/27/EU, Directive 2016/0376 (COD) of 21.12.2018 No. 52016PC0761. *European Commission*. — <https://eurlex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A52016PC0761>
6. The Energy Performance of Buildings Directive : Directive 2010/31/EU of 19.05.2010. *European Commission*. — <http://data.europa.eu/eli/dir/2010/31/oj>
7. Аналітичний звіт про існуючий стан в сфері енергоефективності та використання альтернативних джерел енергії в контексті імплементації Угоди про асоціацію Україна – ЄС – Громадська синергія. — <https://www.civic-synergy.org.ua/analytics/analitychny-zvit-pro-isnyuyuchyjstan-v-sferi-energoefektyvnosti-ta-vykorystannya-alternatyvnyh-dzherel-energiyi-v-konteksti-implementatsiyi-ugody-pro-asotsiatsiyu-ukrayina-yes>
8. Nikitin E.E., Komkov I.S. An Integrated Approach to the Development of Plans for Transformation of Electrical and Heat Supply Systems. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2022. № 2. С. 4–16. DOI: 10.33070/etars.2.2022.01.
9. РД 34.09.255-84. Методические указания по определению тепловых потерь водяных тепловых сетей (МУ 34-70-080-84). Москва : Министерство энергетики и электрификации СССР, 1985. 27 с.
10. Посібник та доповнення до Норм та вказівок по нормуванню витрат палива та теплової енергії на опалення житлових та громадських споруд, а також на господарсько-побутові потреби в Україні, КТМ 204 Україна 244-94. Київ : Державний комітет будівництва, архітектури та житлової політики України, 2001. 376 с.

11. ГKD 34.20.507-2003. Технічна експлуатація електричних станцій і мереж. Правила (у редакції наказу від 21.06.2019 № 271). Київ : ДП «НТУКЦ» АсЕлЕнерго, 2003. 598 с.

12. Никитин Е.Е., Кузьменко Ю.В., Зайцева Е.А., Барановская Т.Н. К определению тепловых потерь по показаниям приборов учета тепловой энергии. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2013. № 1. С. 13–19. – <http://jnas.nbuv.gov.ua/article/UJRN-0000727431>

13. Збірник робіт Всеукраїнської енергетичної асамблеї «Проблеми екології і експлуатації об'єктів енергетики». Київ : НВЦ АЛКОН, 2023. 157 с.

14. Пат. 156904 Укр., F 24 D 3/02, F 24 D 17/00. Спосіб визначення теплового балансу відпущеної теплової енергії від ТЕЦ, котельні, в системах центрального тепlopостачання у водяних мережах закритого та відкритого типу / О.В. Івченко, Б.А. Ступін, С.С. Мелейчук, С.С. Антоненко, С.О. Хованський, В.Л. Звягінцев, М.В. Звягінцев, О.С. Мелейчук, О.В.Рясна, Г.В. Барсукова; Сумський державний університет. Заявл. № u 2023 05100, 31.10.23. Оpubл. 21.08.24, Бюл. № 34.

15. А.с. 1827502 СССР, F 24 D 3/02. Система го-

рячего водоснабжения / В.Л. Звягинцев, Т.Г. Звягинцева. Заявл. 4925586, 08.04.91. Оpubл. 15.07.93, Бюл. № 26.

16. А.с. 1795233 СССР, F 24 D 3/02. Однотрубная водяная система теплоснабжения / В.Л. Звягинцев, Г.Л. Звягинцев. Заявл. 4825529, 14.05.90. Оpubл. 15.02.93, Бюл. № 6.

17. Звягинцев В.Л. О центральном и индивидуальном теплоснабжении. *Енергосбережение*. 2011. № 1. С. 12–13.

18. Звягинцев В.Л. О системах центрального горячего водоснабжения. *Журнал ОБВК*. 2013. № 4/5. С. 63–64.

19. Звягинцев В.Л. О системах центрального горячего водоснабжения. *Енергосбережение*. 2010. № 3. С. 26–27.

20. Звягинцев В.Л. Практические примеры расчета тепловых потерь. *Енергосбережение*. 2012. № 11. С. 28–30.

21. Звягинцев В.Л. Практические примеры расчета тепловых потерь. *Журнал ОБВК*. 2013. № 1/2. С. 62–64.

Надійшла до редакції 15.03.2025

**Zviahintsev V.L.**, ORCID: 0009-0001-1652-6758,  
**Kozin V.M.**, Candidate of Technical Sciences, ORCID:  
0000-0001-9821-7774, **Ivchenko O.V.**, Candidate  
of Technical Sciences, ORCID: 0000-0002-4274-7693

**Sumy National Agrarian University**

160, Herasyima Kondratieva Str., 40021 Sumy, Ukraine, e-mail: [kvn.kon82@gmail.com](mailto:kvn.kon82@gmail.com)

## Updated heat balance of supplied heat energy by the district heating system

**Abstract.** District heating systems are significant energy consumers in Ukraine and globally. The current regulatory documents in Ukraine that define the methodology for calculating the heat balance of a district heating system and the value of standard heat losses do not take into account some hidden heat losses that affect the prospects for economic growth of heat supply companies, the efficient allocation of investments and do not contribute to the transparent formation of heat tariffs. The paper proposes a new approach to calculating the heat balance of the released heat energy from the source (co-generation unit, boiler) in district heating systems for closed and open water heating networks, including standard heat losses in water heating networks due to thermal insulation of pipelines, excess heat losses in water heating networks due to thermal insulation of main pipelines, normative heat losses in water heating networks and district heating systems with network water leaks, energy losses for heating, energy losses during hot water supply, realized thermal energy from hot water supply system, and additionally — heat loss in residential buildings, in public premises, in hot water supply systems. The proposed approach also differs in that, according to the heat balance, the heat energy released after water heating networks is lost in the hot water supply system of a

residential building, and its value is calculated experimentally by the ratio of the sold heat energy from the taps of the hot water supply system to the total sold heat energy in the heating and ventilation system of the same residential building, averaged over the heating period per month. The authors provide recommendations for calculating all components of heat losses of the proposed heat balance and present their assessment for modern district heating systems. *Bibl. 21, Fig. 4, Tab. 2.*

**Keywords:** heat supply system, heat balance, heat losses, heat energy, district heating system, hot water supply system, energy source, co-generation unit, boiler house.

## References

1. Transforming society together: Making a difference in everything we do. Sweco Group. — <https://swecogroup.com/>
2. On the sustainable development goals of Ukraine for the period up to 2030 : Decree of the president of Ukraine of 30.09.2019 No. 722/2019. — <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/722/2019> (Ukr.)
3. Van Der Sande R., Grotholt M., van Leest F., van der Kolk L. Energy transition: How can you contribute? : Urban Energy Report. Stockholm : Sweco, 2019. 37 p.
4. European Energy Security Strategy : Strategy of 28.05.2014 No. 52014DC0330. *European Commission*. — <https://eur-lex.europa.eu/legalcontent/EN/TXT/?uri=celex:52014DC0330>
5. On energy efficiency : Directive 2012/27/EU, Directive 2016/0376 (COD) of 21.12.2018 No. 52016PC0761. *European Commission*. — <https://eurlex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A52016PC0761>
6. The Energy Performance of Buildings Directive : Directive 2010/31/EU of 19.05.2010. *European Commission*. — <http://data.europa.eu/eli/dir/2010/31/oj>
7. Analytical report on the current situation in the field of energy efficiency and the use of alternative energy sources in the context of the implementation of the EU – Ukraine Association Agreement – Civic Synergy. — <https://www.civic-synergy.org.ua/analytics/analitychnyj-zvit-pro-isnuyuchyjstan-v-sferi-energoefektyvnosti-ta-vykorystannya-alternatyvnyh-dzherel-energiyi-vkonteksti-implementatsiyi-ugody-pro-asotsiatsiyu-ukrayina-yes> (Ukr.)
8. Nikitin E.E., Komkov I.S. An Integrated Approach to the Development of Plans for Transformation of Electrical and Heat Supply Systems. *Energy Technologies and Resource Saving*. 2022. No. 2. pp. 4–16. DOI: 10.33070/etars.2.2022.01.
9. GD 34.09.255-84. Methodological guidelines for determining heat losses of water heating networks (MG 34-70-080-84). Moscow: Ministry of Energy and Electrification of the USSR, 1985. 27 p. (Rus.)
10. Manual and supplements to the norms and guidelines for standardisation of fuel and heat energy consumption for heating residential and public buildings, as well as for household needs in Ukraine, KTM 204 Ukraine 244-94. Kyiv: State committee for construction, architecture and housing policy of Ukraine, 2001. 376 p. (Ukr.)
11. IGD 34.20.507-2003. Technical operation of power plants and networks. Rules (as amended by the Order of 21.06.2019 No. 271) [Valid from 2019-06-21]. Kyiv: SE “NTUCC” AsElEnergO, 2003. 598 p. (Ukr.)
12. Nikitin E.E., Kuzmenko Ju.V., Zajtseva E.A., Baranovskaja T.N. On the Determination of the Thermal Heat Losses on Meter Readings of Thermal Energy. *Energy Technologies and Resource Saving*. 2013. No. 1. pp. 13–19. — <http://jnas.nbuv.gov.ua/article/UJRN-0000727431> (Rus.)
13. Collection of works of the All-Ukrainian Energy Assembly “Problems of Ecology and Operation of Energy Facilities”. Kyiv: SIC ALCON, 2023. 157 p. (Ukr.)
14. Pat. 156904 Ukraine, F 24 D 3/02, F 24 D 17/00. Method for determining the heat balance of heat energy supplied from CHP, boiler house, in district heating systems in closed and open water networks / O.V. Ivchenko, B.A. Stupin, S.S. Meleichuk, S.S. Antonenko, S.O. Khovanskyi, V.L. Zviahintsev, M.V. Zviahintsev, O.S. Meleichuk, O.V. Riasna, B.A. Barsukova; Sumy State University. Decl. u 2023 05100, 31.10.23. Publ. 21.08.24, Bull. 34. (Ukr.)
15. A.c. 1827502 USSR, F 24 D 3/02. Hot water supply system. / V.L. Zviahintsev, T.G. Zviahintseva. Decl. 4925586; 08.04.91. Publ. 15.07.93, Bull. 26. (Rus.)
16. A.c. 1795233 USSR, F 24 D 3/02. Single-pipe water heating system / V.L. Zviahintsev, G.L. Zviahintsev. Decl. 4825529, 14.05.90. Publ. 15.02.93, Bull. 6. (Rus.)
17. Zviahintsev V.L. About the central and individual heating supply. *Energy saving*. 2011. No. 1. pp. 12–13. (Rus.)
18. Zviahintsev V.L. About centralised hot water supply systems. *Journal of HVAC*. 2013. No. 4/5. pp. 63–64. (Rus.)
19. Zviahintsev V.L. About the central hot water supply systems. *Energy saving*. 2010. No. 3. pp. 26–27. (Rus.)
20. Zviahintsev V.L. Practical examples of heat loss calculation. *Energy saving*. 2012. No. 11. pp. 28–30. (Rus.)
21. Zviahintsev V.L. Practical examples of heat loss calculations. *Journal of HVAC*. 2013. No. 1/2. pp. 62–64. (Rus.)

# Теплофізичні основи енергетичних процесів

УДК 662.612:662.769.21  
DOI: 10.33070/etars.3.2025.08

**Троценко Л.М.<sup>1</sup>**, канд. техн. наук, ORCID: 0000-0002-1773-0427,  
**Прусський О.А.<sup>1</sup>**, ORCID: 0009-0005-6218-8971, **Пилипенко Р.А.<sup>1</sup>**,  
канд. техн. наук, ORCID: 0009-0002-3300-7092, **Васильєв С.Д.<sup>1</sup>**,  
ORCID: 0009-0006-0599-9783, **Логвиненко Д.М.<sup>2</sup>**, канд. техн. наук,  
ORCID: 0009-0008-9507-1739

<sup>1</sup> *Інститут газу Національної академії наук України*  
вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: t-ln@ukr.net

<sup>2</sup> *ДП «УКРМЕТРТЕСТСТАНДАРТ»*  
вул. Метрологічна, 4, 03143 Київ, Україна, e-mail: dmetro.logvynenko80@gmail.com

## Експериментальне дослідження теплотехнічних характеристик полум'я при горінні воденьвмісних сумішей

**Анотація.** Досліджено теплові характеристики факелів під час горінні метано-водневих сумішей при зміні концентрації водню від 0 до 100 %. Виконано експериментальні дослідження особливостей горіння воденьвмісних сумішей у пальнику Бунзена у відкритому просторі з неповним попереднім змішуванням газу з повітрям. Зазначено такі особливості горіння газових воденьвмісних сумішей при збільшенні концентрації водню в них та при незмінній потужності пальника, як скорочення довжини факелу на 22 %, збільшення його температури та підвищення теплового потоку від факелу на 25 %. Візуальні спостереження показали, що факел горіння воденьвмісної суміші при коефіцієнті витрати первинного повітря від 0,42 до 0,54 с є стабільним включно до концентрації водню 90 %. Припущено, що почервоніння факелу при збільшенні концентрації водню у паливі від 60 % можна вважати характерною ознакою горіння воденьвмісних палив. Підтверджено, що заміна природного газу воднем може бути перспективним напрямом скорочення споживання викопних палив, а додавання водню у паливний газ може підвищити ефективність тепловіддачі від факелу до тіл, що нагріваються. *Бібл. 30, рис. 6, табл. 2.*

**Ключові слова:** водень, воденьвмісні суміші, концентрація водню у суміші, факел, температура, тепловіддача, енергоефективність.

## Вступ

Однією з основних рис XXI століття є загострення енергетичних проблем та погіршення стану навколишнього середовища. При формуванні енергетичної політики та стратегії розвитку України до 2035 року серед пріоритетів забезпечення життєдіяльності суспільства в режимах звичайного та особливого станів відмічена «оптимізація структури енергетичного балансу держави, виходячи з вимог енергетичної безпеки та забезпечення частки відновлювальної енергетики на рівні 20 %» [1].

З цієї точки зору досить привабливо виглядає поширена у світі ідея використання водню для заміщення метану у паливних газах. Метано-водневі суміші є також об'єктами досліджень завдяки їх потенціалу в декарбонізації атмосфери. Водень як компонент суміші визначає зниження чи відсутність викидів  $\text{CO}_2$  порівняно з вуглецевими паливами, що є важливим для розвитку більш чистих теплоенергетичних технологій.

Особливості горіння метано-водневих сумішей відрізняються від горіння чистого метану або водню, тому розуміння процесів їх горіння є важливим для використання в промислових та енергетичних установках. Дослідження горіння метано-водневих сумішей розвивається в напрямку експериментальних та обчислювальних досліджень процесів горіння, викидів шкідливих речовин, технічних аспектів використання в теплових установках.

У цій статті досліджується вплив концентрації водню від 0 до 100 % у газових паливних сумішах на геометричні характеристики факелу та окремі теплотехнічні його показники при їх спалюванні у пальнику Бунзена.

## Аналіз літературних даних

Найбільш поширеним методом дослідження складних процесів, у тому числі й горіння метано-водневих сумішей, є моделювання горіння цих сумішей для прогнозування їх поведінки в реальних умовах. У статті [2] досліджено за допомогою ANSYS Fluent 16.0 вплив збагаченого воднем природного газу та чистого водню на продуктивність котла та викиди шкідливих газів від їх згоряння у пальнику з низьким завихрюванням. У дослідженні, окрім природного газу, розглядалося чотири різні склади суміші газів: з концентрацією водню 25, 50, 75 та 100 % (об.)

при однаковому тепловому навантаженні. Підтверджено логічний висновок, що при використанні метано-водневої суміші або чистого водню викиди  $\text{CO}$  та  $\text{CO}_2$  при згорянні помітно зменшуються порівняно з природним газом, що є важливою перевагою для екологічно чистих технологій.

У статті [3] також за допомогою числового моделювання досліджено вплив різних параметрів на процеси горіння в системах з попереднім змішуванням пального з окислювачем. Автори показують, як зміна співвідношення компонентів суміші змінює форму полум'я та розподіл температури в камері згоряння. Показано, що вміст водню має значний вплив на структуру та розподіл температури гарячого потоку. Центральна зона рециркуляції, що може підтримувати стабільне горіння, утворюється при вмісті водню менш 20 % (об.). Коли вміст водню перевищує 40 % (об.), центральна зона рециркуляції зникає, а зона зовнішньої рециркуляції розширюється, з'являється ризик самозаймання та зворотнього горіння. Тобто з підвищенням долі водню, що додається до природного газу, ймовірність прориву полум'я зростає пропорційно концентрації водню у паливній суміші.

У [4] досліджено вплив додавання водню до метану на характеристики емісії та теплообміну полум'я ламінарної дифузії при постійній тепловій потужності. Результати показали, що додавання водню підвищує температуру, зменшує довжину полум'я та значно збільшує вільну від сажі частку довжини факелу. З додаванням водню викиди  $\text{CO}$  й  $\text{CO}_2$  зменшуються. Ефективніше окислення  $\text{CO}$  до  $\text{CO}_2$  при вищих частках водню було головним фактором зменшення  $\text{CO}$ , тоді як зниження надходження вуглецю було домінуючим фактором для зменшення  $\text{CO}_2$ . Додавання водню також підвищує загальний тепловий потік приблизно на 20 %.

Аналітичне та експериментальне дослідження характеристик ламінарного горіння попередньо підготовленої суміші метан-водень-повітря показали змінність структури факелу [5]. Зі збільшенням частки водню швидкість нерозтягнутого ламінарного горіння збільшується, а пікове її значення зміщується в бік більш багатой суміші. Виділено три режими горіння залежно від частки водню в паливній суміші: режим з домінуванням метану, де частка водню становить менш 60 % (об.); перехідний режим, коли частка водню становить від 60 до 80 % (об.); режим, коли частка водню перевищує 80 % (об.). Показано, що швид-

кість ламінарного горіння зростає зі збільшенням частки водню в режимах горіння, де вона не перевищує 60 % (об.), майже лінійно, а у перехідному режимі експоненціально. Знайдено велику кореляцію між швидкістю горіння та максимальними концентраціями радикалів Н та ОН у зоні реакції попередньо змішаного газу.

Відомо також, що такі зовнішні умови, як тиск та температура, суттєво впливають на ефективність процесу горіння метано-водневих сумішей. Зокрема, при високих температурах та тиску відбуваються зміни у кінетиці хімічних реакцій, що може змінити температуру полум'я та сталість процесу горіння.

У випадку двигунів зі зменшеним розміром камери згорання водень може призвести до обмеження ефекту гасіння на стінках камери згорання та підвищення чутливості до детонації. Метою авторів [6] на основі експериментальних та числових досліджень за допомогою тривимірного CFD моделювання було вивчення впливу складу палива на швидкість згорання та появу детонації для трьох ступенів стиснення (9,5; 11,5; 13). Експерименти здійснювали з одноциліндровим двигуном для широкого діапазону режимів роботи в стехіометричному режимі та концентрацій водню у паливній суміші від 0 до 40 % (об.). Показано, що вплив додавання водню на швидкість згорання є майже лінійним для розглянутих рівнів змішування і що детонація навряд чи можлива навіть у випадках високого навантаження та високого ступеня стиснення. Цей висновок важливий не тільки для конструювання двигунів згорання суміші  $\text{CH}_4\text{-H}_2$ , а й для промислових пальників, де при наявності значних концентрацій водню можливі проскакування полум'я у порожнину пальника та виникнення детонації.

Залежність максимальної швидкості нормального розповсюдження полум'я (ШРП) чи швидкості ламінарного горіння (laminar burning velocity – LBV), що визначає ступінь ризику вибуху метано-водневих сумішей, показано у роботах [7–10]. Ці дослідження підтверджують значний вплив частки водню у горючій суміші з метаном на ШРП (LBV). Так, додавання водню у суміш при помірних частках водню до 30 % (об.) визначає лінійну тенденцію збільшення ШРП (LBV) та може становити 48–50 см/с. Подальше підвищення частки водню до 60 % (об.) призводить до більш суттєвого підвищення ШРП до 75–78 см/с, яке стає значно сильнішим (екст-

ремальним) після частки водню у суміші понад 60 % (об.), змінюючись до 158–187 см/с при 90 % (об.) водню.

У дослідженні [11] вивчено вплив тиску та температури на характеристики горіння метано-водневих сумішей. Результати показують, що збільшення тиску та температури може збільшити ефективність горіння, зменшуючи споживання палива та викиди забруднювачів.

У [12] на основі розширеної літературної бази даних швидкості ламінарного полум'я перевірено та доповнено відомі хімічні кінетичні механізми для опису горіння попередньо змішаних сумішей  $\text{CH}_4\text{-H}_2$ . Досліджено велику кількість умов, щоб охопити увесь робочий діапазон звичайних практичних систем згорання, таких як поршневі двигуни, газові турбіни, промислові пальники тощо. Розглядалися вміст водню в паливі від 0 до 100 % (об.), температура сумішей від 300 до 950 К, тиск від 0,1 до 11,0 МПа. Запропоновано нові кореляції швидкості та товщини ламінарного полум'я, щоб розширити область достовірності експериментальних кореляцій до високих часток водню в паливі й високих тисків та температур.

Заміна природного газу з трубопроводів відновлюваним воднем в комунальному господарстві є також перспективним способом скорочення викидів вуглекислого газу, який є основним парниковим газом. Однак через суттєві відмінності характеристик водню, природного газу та метано-водневих сумішей, таких як швидкість полум'я, адіабатична температура, межі стабільності горіння та безпекові аспекти, є потреба досліджень питань можливості використання водню як компонента у суміші з природним газом для побутових приладів. З точки зору побутових споживачів, ключовим питанням є скільки водню можна впорскувати в природний газ, не впливаючи на продуктивність та безпеку наявних побутових пальників.

Для вивчення впливу додавання водню на ефективність горіння та приготування їжі в роботі [13] було обрано репрезентативний пальник кухонної плити. Обмеження спалаху, час займання, характеристики полум'я, продуктивність приготування, шум горіння, температура пальника та різні викиди ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ , незгорілий вуглеводень ( $\text{UHC}$ ),  $\text{NH}_3$ ) оцінювалися для різних рівнів додавання водню. Згідно з результатами експерименту, продуктивність та надійність пальника варильної поверхні не зазнає суттєвого впливу з додаванням водню приблизно до

15 % (об.) та не вимагає змін конструкцій існуючих кухонних приладів чи будь-яких їх модифікацій.

Вітчизняними вченими також активно провадили комплексні дослідження можливостей використання наявної газової інфраструктури при заміщенні природного газу воднем, які включають питання транспортування газо-водневих сумішей [14] та вивчення залежностей енергетичних та екологічних характеристик побутового газового обладнання при експлуатації на сумішах метану з воднем [15, 16].

Дослідження [15] показали потенційну можливість використання на більшості наявних побутових газових приладів метано-водневої суміші із вмістом водню до 30–50 % (об.). Верхня межа концентрації водню у паливній суміші була вибрана з огляду на те, що швидкість горіння суміші, яка є основним чинником створення ризику небезпеки використання, зростає досить повільно та відрізняється на 26,9 % від швидкості горіння природного газу. Цей факт, на думку авторів, може сприйматися як потенційно можлива межа додавання водню у природний газ для використання в побутових приладах. Але при цьому автори визнають, що ця межа суттєво залежить від конструктивних особливостей побутового обладнання. Тому з урахуванням пріоритетних вимог будь-якої інновації до безпеки користувача було запропоновано обмежитися у побуті вмістом водню у суміші 20 % (об.).

Експериментальні дослідження [16] підтвердили практичну відсутність різниці у роботі побутових газових плит при їх роботі на природному газі та метано-водневій суміші із вмістом водню 20 % (об.), а саме (дослівно):

«— не змінюються надійність розпалювання та стабільність горіння полум'я пальників побутової газової плити та духової шафи при різних режимах роботи, при впливі потоку повітря, їх заливанні під час переливання окропу через край посуду, відсутнє сажоутворення, зберігається термостійкість пальників та не змінюється якість виробу, випеченого у духовій шафі;

— практично не змінюється герметичність побутових газових плит;

— потужність пальників у разі наявності якісних регулюючих пристроїв зменшується несуттєво і за наявної точності регулюючих кранів різниця буде непомітна. Час розігрівання духової шафи у разі наявності якісної теплоізоляції корпусу практично не змінюється».

У статті [17] надано аналіз нормованих в Україні критеріїв взаємозамінності. Виходячи із нормативних індексів взаємозамінності, граничним вмістом водню у горючій суміші із природним газом є його вміст, що не перевищує 20–25 % (об.).

Не менш актуальним є питання застосування водню як компонента до палив у промисловості.

У межах проблеми декарбонізації доквілля та визначення відповідних типів палива, що потребує оптимізованого вибору складу палива та окислювача, в Інституті газу НАН України професором Б.С. Сорокою із співробітниками виконані фундаментальні дослідження [18, 19] із системним чисельним аналізом [20, 21]. З огляду на контроверсійні вимоги: максимізацію теплового потоку випромінюванням та мінімізацію обсягу викидів парникових газів ( $\text{CO}_2$ ) — розроблено:

— методологію та програмні системи, що визначають інтегральну випромінювальну здатність продуктів згоряння воденьвмісних палив з киснем або з повітряним окислювачем;

— встановлена залежність ступеня чорноти від складу вихідної паливо-окислювальної суміші (на вході в пальниковий пристрій) та від способу організації спалювання: premixed (повністю підготовлена суміш) або non-premixed (дифузійне спалювання попередньо не підготовленої газо-окислювальної суміші);

Показано, що незважаючи на системне перевищення ступеня чорноти водяної пари  $\text{H}_2\text{O}$  у порівнянні з  $\text{CO}_2$  у випадку дифузійного спалювання природного газу у високотемпературних печах ступінь чорноти факелу із введенням в пальник водню зменшується. Це обумовлено утворенням дисперсних частинок сажі, з одного боку, в процесі крекінгу вуглецевого палива у складі суміші, а з іншого — внаслідок реакції вуглекислотно-парової конверсії природного газу [20, 21].

У публікації [22] результати досліджень та промислових випробувань показали можливість використання коксового газу із вмістом водню 50–60 % (об.) на металургійному виробництві для розігріву жолобів для спуску шлаків. Показано також, що при конструюванні пальників із підготовленою газо-повітряною сумішшю для безпечної та стабільної їх роботи необхідно враховувати високу реакційність водню, що може звужувати межі регулювання пальників.

Відомий досвід спалювання горючих нафтогазоводських газів із високим вмістом водню в печах нафтопереробного заводу свідчить про можли-

вість спалювання сумішей водню з природним газом за умови забезпечення сталої теплової потужності газових установок, відсутності хімічного недопалу й утворення сажі, відсутності явищ проскоку та відриву полум'я. Так, у свій час в окремих печах нафтопереробного виробництва вітчизняними науковцями розроблено та успішно впроваджено комбіновані газомазутні пальники з розгорнутим факелом типу ГКРП [23, 24], які успішно працювали на суміші з воднем у кількості до 80 %.

Заміна одного горючого газу іншим на газоспалювальному обладнанні у промислових паливних печах та агрегатах є складним інженерним процесом, який потребує детального й уважного розгляду. Окрім безпеки й ефективності використання горючого газу, необхідно забезпечення відповідності форми, розмірів, розподілу температури в робочому просторі та тепловипромінюючих параметрів факелу технологічним та конструктивним характеристикам промислових печей чи установок. Так, у публікації [25] показано на прикладі реконструкції системи опалення проміжних металургійних ковшів, як використання пальників, при конструюванні яких між іншим було враховано умову оптимального співвідношення між розмірами факелу та робочого простору, дало можливість значно інтенсифікувати теплообмін у робочому просторі ковшів та зменшити витрати тепла до 20 %.

Наведені дані щодо результатів досліджень горіння суміші природного газу з воднем підкреслюють актуальність даного напрямку модернізації паливних агрегатів та є важливою науково-практичною задачею ресурсозбереження у промисловості.

### Мета та завдання досліджень

У межах першого етапу досліджень поставлено завдання визначити та підтвердити характерні особливості горіння сумішей природного газу з воднем в усьому діапазоні зміни концентрації водню від 0 до 100 % (об.) в умовах неповного попереднього змішування газу з повітрям.

Дослідження зосереджувалися на подальшому детальному вивченні про-

цесів горіння вказаних сумішей при незмінній тепловій потужності, а саме:

- зовнішніх характеристик факелу (довжини, структури та інших) при додаванні водню у природний газ;
- впливу концентрації водню у суміші на зміну таких характеристик її згоряння, як кількість утворених продуктів горіння та температурні показники горіння;
- залежності випромінюючої здатності факелу від концентрації водню у суміші.

### Методика досліджень

Здійснення досліджень особливостей горіння воденьвмісних сумішей в залежності від доли водню в них виконувалося в Інституті газу НАН України на експериментальному стенді, схема якого наведена на рис. 1.

Для здійснення дослідження були використані два газові балони, один з яких заповнено воднем. Склад газу в другому балоні, визначений за допомогою хроматографа 6890N фірми Agilent, наближений до складу природного газу. Його теп-

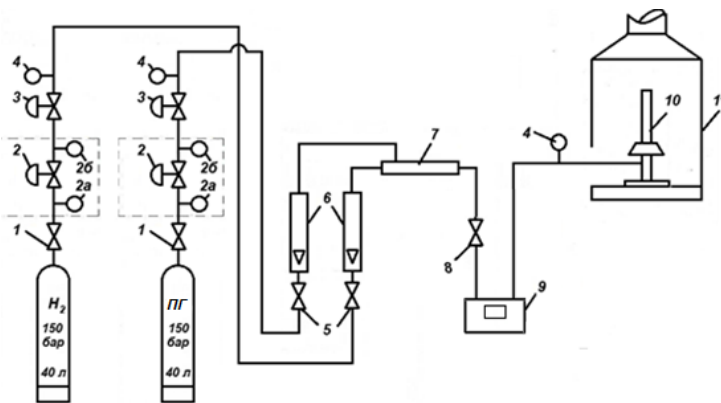


Рис. 1. Схема стенду для дослідження теплотехнічних характеристик факелу: 1 – крани балонні; 2 – редуктори балонні у зборі; 2а – манометри 0–150 бар; 2б – манометр 0–12 бар; 3 – редуктори другого ступеня 25–50 мбар; 4 – напороміри 0–50 мбар; 5 – вентилі регулюючі  $D_y$  10; 6 – ротаметри РМ 0,63ГУЗ; 7 – змішувач газів; 8 – вентиль регулюючий  $D_y$  10; 9 – лічильник газовий ВК-Г2,5А; 10 – пальник 1.0–3.0 кВт; 11 – витяжна шафа.

Figure 1. Scheme of the stand for researching thermal characteristics of the torch: 1 – balloon faucets; 2 – cylinder reducers as a whole; 2a – manometers 0–150 bar; 2b – pressure gauge 0–12 bar; 3 – reducers of the second stage 25–50 mbar; 4 – pressure gauges 0–50 mbar; 5 – regulating valves  $D_y$  10; 6 – rotameters RM 0.63 GUZ; 7 – gas mixer; 8 – regulating valve  $D_y$  10; 9 – gas meter BK-G2,5A; 10 – burner 1.0–3.0 kW; 11 – exhaust cabinet.

лотворна здатність, кДж/м<sup>3</sup>: нижча — 34958,7; вища — 38691,2. Склад цього газу, позначеного як ПГ, наведено у табл. 1.

Дослідження виконувалися при горінні палива у дослідному інжекційному пальнику Бунзена з частково підготовленою сумішшю газу та повітря за умови незмінної теплової потужності 3,0 кВт. Пальник встановлено у вертикальному положенні у відкритій лабораторній шафі з витяжкою (рис. 2). За ним розташовано чорний екран для візуального оцінювання наявності чи відсутності коливач факелу, зміни його кольору та яскравості, а також шкала для вимірювання видимої довжини факелу в міліметрах. Основні геометричні розміри дослідного пальника Бунзена: діаметр газового сопла — 1,5 мм; діаметр гирла пальника — 10 мм; отвори діаметром по 5 мм для всмоктування повітря в торцевій входній частині пальника.

Основні параметри вимірювання та дослідження:

— витрати воденьвмісної суміші за допомогою лічильника газу;

— видима довжина факелу шляхом фотофіксації на фоні мірної шкали;

— температура факелу за допомогою платинової термопари з вторинним приладом — мультиміром;

— теплове випромінювання факелу за допомогою вимірювача щільності теплового потоку

#### Таблиця 1. Склад газу ПГ у балоні для випробувань

Table 1. Composition of PG gas in the test cylinder

Назва	Формула	ПГ, %
Метан	CH <sub>4</sub>	87,81
Етан	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,065
Пропан	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,856
изо-Бутан	iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,311
н-Бутан	nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,129
Ацетилен	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3,495
Водень	H <sub>2</sub>	0,173
Кисень	O <sub>2</sub>	0,356
Азот	N <sub>2</sub>	3,65
Діоксид вуглецю	CO <sub>2</sub>	2,22
Сірководень	H <sub>2</sub> S	0,402
Водяна пара	H <sub>2</sub> O	0,533
Усього		100,000

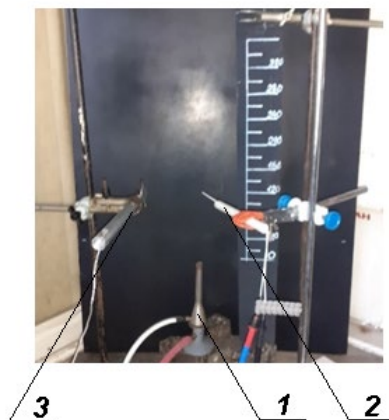


Рис. 2. Взаємне розташування пальника, термопари та датчика тепловипромінювання (частина станду): 1 — пальник Бунзена; 2 — термопара; 3 — датчик тепломіра.

Figure 2. Mutual location of the burner, thermocouple and radiation sensor (part of the stand): 1 — Bunsen burner; 2 — thermocouple; 3 — thermometer sensor.

ИТП-6 (конструкції Інституту теплофізики НАН України).

Вимірювач щільності теплового потоку ИТП-6 складається з датчика у вигляді диску діаметром 26 мм з вмонтованим блоком термопар та вторинного приладу з перетворювачем сигналу від датчика. Вторинний прилад має такі характеристики:

— шкала 0–1000 Вт/м<sup>2</sup> з ціною поділу 20 Вт/м<sup>2</sup>;

— масштаб шкали — 2; 4; 10;

— діапазон робочих температур навколишнього середовища — від –30 до +50 °С.

Дослідження виконувалися таким чином:

— подача водню та ПГ здійснювалася з окремих балонів через редуктори високого та низького тиску з контролем витрат за допомогою напоромірів 4 та газових ротаметрів 5 (див. рис. 1);

— приготування газової суміші здійснювалося шляхом подачі в змішувач 7 дозованих витрат кожного з її компонентів;

— контроль та регулювання кількості газової суміші, що подавалася в пальник, забезпечувалися вентилем 8, газовим лічильником 9 та напороміром 4;

— вимірювання температури факелу на його осі на відстані 100 мм від гирла пальника та для концентрацій водню у газовій суміші 0–90 %;

— окремо за допомогою платинової термопари, що встановлювалася над гирлом пальника по

його осі на відстані 50, 100, 150, 200, 250 мм, вимірювалася температура факелу для ПГ та сумішей з концентрацією водню 40, 60 та 90 %;

— за допомогою датчика вимірювача щільності теплового потоку, встановленого від осі факелу у бік на 100 мм та на відстані над гирлом пальника 100 мм, вимірювався тепловий потік від факелу.

### Результати досліджень та обговорення результатів

Загалом було виконано більш 10 випробувань горіння воденьвмісних сумішей у пальнику Бунзена при різних концентраціях водню у суміші.

На рис. 3 наведено фото факелів та їх видимих відмінностей у залежності від концентрації водню в паливній суміші, що горить. При цьому по мірі додавання водню коефіцієнт первинного повітря у пальнику змінювався від 0,42 до 0,54 зі збільшенням витрати газової суміші, яка підсмоктує повітря.

З наведених фото видно, що зі збільшенням концентрації водню у паливній суміші видима довжина факелу зменшується з 320 до 250 мм, тобто приблизно на 22 %. Починаючи з концентрації водню у суміші 60 % (об.), проглядаються контури внутрішнього конуса факелу, що зі збільшенням водню у суміші зменшується та стає чіткішим. При концентрації водню 90 % (об.) висо-

та конуса найменша та не перебільшує 80 мм. Починаючи з концентрації водню 60 % (об.), з'являються рожево-червоні спалахи, що зі збільшенням концентрації водню призводить до суцільного почервоніння факелу.

При цьому горіння стабільне до вмісту водню в суміші 90 % (об.) включно, що можна пояснити поступовим змішуванням частково підготовленої газоповітряної суміші з навколишнім повітрям до стехіометричного співвідношення. Але при 100 %-й концентрації водню в усіх виконаних авторами дослідженнях факел нестабільний, дуже швидко відбувається проскок із характерним хлопком та загасання полум'я.

Аналогічну картину забарвлення факелу спостерігали автори [17] в дослідженні впливу додавання водню до природного газу на ефективність горіння у пальнику варильної поверхні. За їх даними, забарвлення полум'я починалося від концентрації водню у суміші 55–60 % (об.), але при концентрації водню у суміші 75 % (об.) факели конфорки ставали нестабільними та непридатними для використання.

Спостереження змін забарвлення полум'я наведені й в інших дослідженнях, однак на даний момент єдиної думки щодо пояснення цього явища в науковій спільноті немає. Відомі декілька пояснень цього явища. Автори [26] вважають, що причиною виникнення червоного забарвлення є тонкодисперсні частки металу (розміром 0,5–

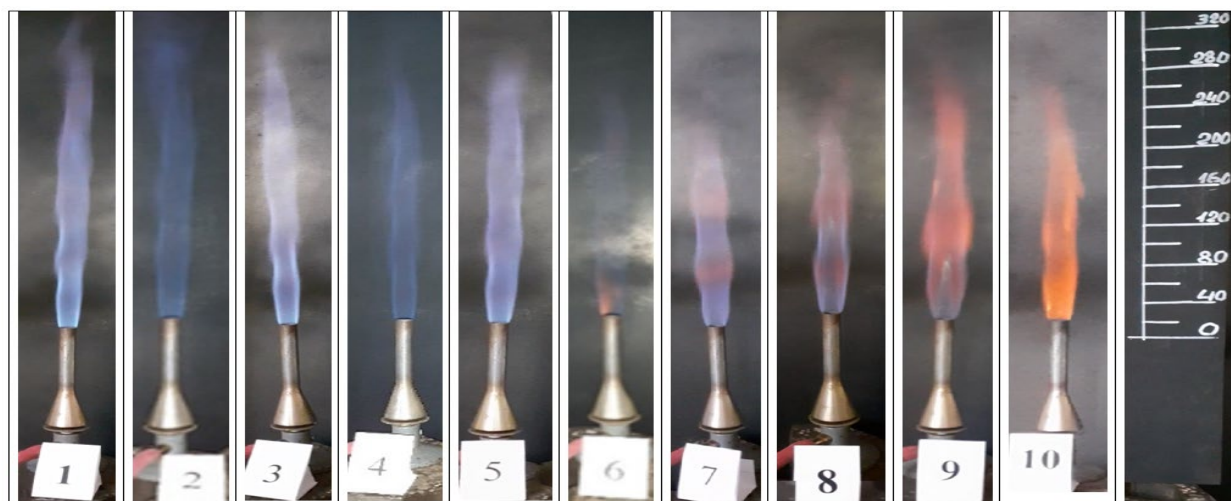


Рис. 3. Зовнішній вигляд та видима довжина факелу в залежності від складу суміші: 1–10 — номери випробувань, що відповідають вмісту водню у суміші з ПГ 0, 20–100 % відповідно.

Figure 3. The appearance and apparent length of the flame depending on the composition of the mixture: 1–10 test numbers corresponding to the content of hydrogen in a mixture with PG 0, 20–100 %, respectively.

1 мкм), які утворюються в металевих резервуарах та трубах через ефект їх окрихкування воднем. У роботі [27] припускається, що червоний колір полум'я є результатом складної суперпозиції емісійних спектрів води, можливих домішок (натрію, нікелю) та в меншому ступені випромінюванням збудженого атому водню. Автори [28, 29], аналізуючи спектральні особливості полум'я для ламінарного дифузійного та турбулентного горіння попередньо змішаних газових сумішей, дотримуються гіпотези, що червоне забарвлення викликане виключно емісією збуджених молекул  $H_2O$ .

Отже, незважаючи на відсутність єдиної думки щодо причин виникнення червоних спалахів та почервоніння факелу, можна вважати це явище характерною ознакою горіння газової суміші ПГ- $H_2$  при збільшенні в ній частки водню. Детальне вивчення усіх аспектів горіння метано-водневих сумішей, в тому числі забарвлення й світності факелів, має велике значення, оскільки це явище може бути пов'язано з тепловими харак-

теристиками факелу.

Відомо, що для оцінки якості горіння газових сумішей використовують індекс сажоутворення (жовтих спалахів) Даттона [30], критичне значення якого становить 0,6, а для чистого метану – 0,5. Підвищення концентрації водню зменшує значення цього індексу та не погіршує якість горіння. Опосередковано автори цієї статті спостерігали цей ефект при зміні кольору факелу.

У табл. 2 на прикладі двох випробувань визначені основні показники параметрів горіння при випробуванні дослідного пальника з 3 отворами по 5 мм для всмоктування повітря та коефіцієнтом витрати первинного повітря до 40 %, що були виміряні та обчислені під час випробувань.

Випробування для горіння сумішей при 6 отворах для всмоктування повітря у пальнику та відповідному збільшенні коефіцієнта витрати первинного повітря до 65 % показали також стабільне горіння до вмісту водню в суміші 90 % (об.) включно.

**Таблиця 2. Зміна досліджуваних параметрів горіння метано-водневої суміші при додаванні водню**  
**Table 2. Change in the research parameters of combustion of methane-hydrogen mixture upon addition of hydrogen**

Концентрація водню, % (об.)	Витрати палива, м <sup>3</sup> /год	Видима довжина факелу, мм	Тепловий потік від факелу, Вт/м <sup>2</sup>	Кількість продуктів горіння, м <sup>3</sup> /год	Умовний тепловий потік від одиниці продуктів горіння
Випробування 1					
0	0,31	290–300	440	3,2	138,85
20	0,32	280–290	460	2,9	161,57
30	0,37	270–280	485	3,0	158,91
40	0,39	260–270	500	3,0	169,72
50	0,41	250–260	520	2,8	183,68
60	0,49	240–250	535	3,0	177,62
70	0,505	230–240	550	3,0	182,42
80	0,66	220–230	565	3,1	181,21
90	0,82	210–220	580	3,3	174,28
Випробування 2					
0	0,28	290–300	410	2,9	141,67
20	0,33	280–290	420	2,9	144,08
30	0,35	270–280	430	2,9	149,40
40	0,38	260–270	440	2,9	154,17
50	0,39	250–260	460	2,7	172,03
60	0,48	240–250	480	3,0	161,67
70	0,55	230–240	500	3,0	165,50
80	0,66	220–230	540	3,1	173,19
90	0,81	210–220	560	3,3	182,53

На рис. 4 показано характер зміни витрати паливної суміші по мірі додавання водню для дотримання умови незмінної потужності пальника та відповідної зміни локальної (на відстані від гирла пальника 100 мм) температури факелу. Видно, що для забезпечення сталої теплової потужності при додаванні водню витрати палива збільшувалися приблизно у 2,66 рази. При цьому на відстані 100 мм від гирла пальника відбувалося майже лінійне підвищення температури факелу від 1060–1080 до 1210–1220 °С, що становило приріст температури до 15 %.

На рис. 5 показано розподіл температури по довжині факелу для сумішей з концентрацією водню 0, 40, 60 та 90 % (об.). Характер наведених кривих вказує на підвищення рівня температур факелу по мірі додавання водню у газову суміш з одночасним наближенням максимальних температур до гирла пальника. Відносно низькі температури на відстані 5–10 калібрів ( $L/d$ ) пов'язані з тим, що при горінні природного газу та сумішей з концентрацією водню до 60 % (об.) відповідні точки вимірювання розташовані в зоні внутрішнього конусу факелу, де горіння ще відсутнє. Для суміші з концентрацією водню 90 % (об.) горіння розташоване за межами внутрішнього конусу. Максимальна температура факелу по його осі 1250 °С зафіксована для суміші з концентрацією водню 90 % (об.). Відносно низький рівень температур можна пояснити охолоджувальним впливом навколишнього середовища.

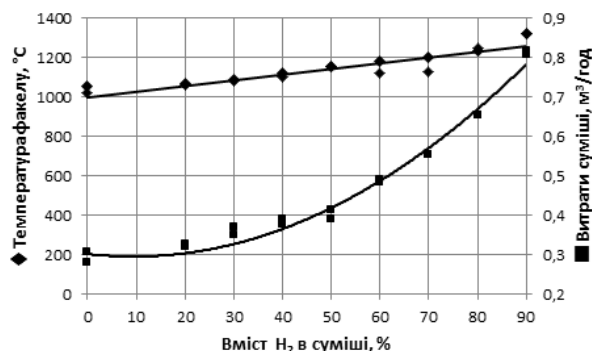


Рис. 4. Залежність витрати палива та локальної температури факелу на відстані 100 мм від гирла пальника від концентрації водню у суміші CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>: ■, ◆ – експериментальні дані.

Figure 4. Dependence of fuel consumption and local flame temperature at a distance of 100 mm from the burner mouth on the hydrogen concentration in the CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> mixture: ■, ◆ – experimental values.

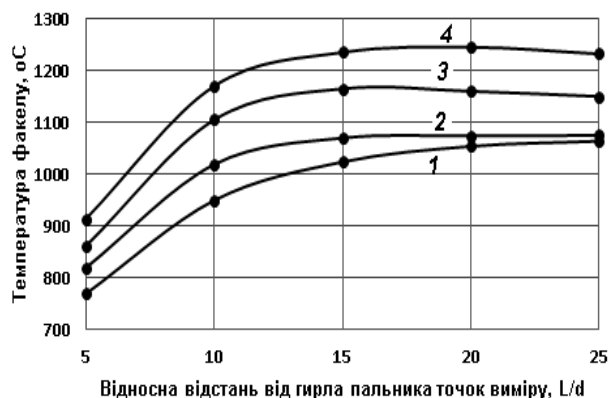


Рис. 5. Розподіл температур по довжині факелу: 1 – природний газ (коефіцієнт витрати первинного повітря  $a_{\text{перв}} = 0,42$ ); 2 – газова суміш з концентрацією водню 40 % ( $a_{\text{перв}} = 0,48$ ); 3 – газова суміш з концентрацією водню 60 % ( $a_{\text{перв}} = 0,51$ ); 4 – газова суміш з концентрацією водню 90 % ( $a_{\text{перв}} = 0,54$ );  $L/d$  – відносна відстань від гирла пальника точок виміру,  $d$  – діаметр гирла сопла.

Figure 5. Temperature distribution along the length of the flame: 1 – natural gas (primary air flow rate  $a_{\text{prim}} = 0.42$ ); 2 – gas mixture with a hydrogen concentration of 40 % ( $a_{\text{prim}} = 0.48$ ); 3 – gas mixture with a hydrogen concentration of 60 % ( $a_{\text{prim}} = 0.51$ ); 4 – gas mixture with a hydrogen concentration of 90 % ( $a_{\text{prim}} = 0.54$ );  $L/d$  is the relative distance from the burner mouth of the measurement points;  $d$  is the diameter of the nozzle mouth.

На рис. 6 показано зміну загального теплового потоку від факелу та теплових потоків, наведених до одиниці суміші газів та до одиниці продуктів згоряння, по мірі збільшення концентрації водню у суміші.

З наведених графіків видно, що тепловий потік від факелу (рис. 6, а) зростає приблизно на 25 % – від 410 до 570 Вт/м<sup>2</sup>. Це в незначній мірі відрізняється від результатів у згаданих раніше дослідженнях [4]. Тепловіддача від факелу в перерахунку на одиницю палива (тобто для умов постійного об'єму газу) зменшувалася майже вдвічі (рис. 6, б). Це очевидний результат, зважаючи на збільшення кількості палива для забезпечення сталої теплової потужності факелу. З графіку на рис. 6, с видно, що тепловий потік, віднесений до одиниці об'єму продуктів горіння, зростає майже на 30 % – від 139 до 182 Вт/м<sup>2</sup>. Це також збігається з даними дослідження [4] та можна пояснити відчутним збільшенням температури горіння суміші при зростанні концентрації водню та зменшенням об'єму продуктів горіння.

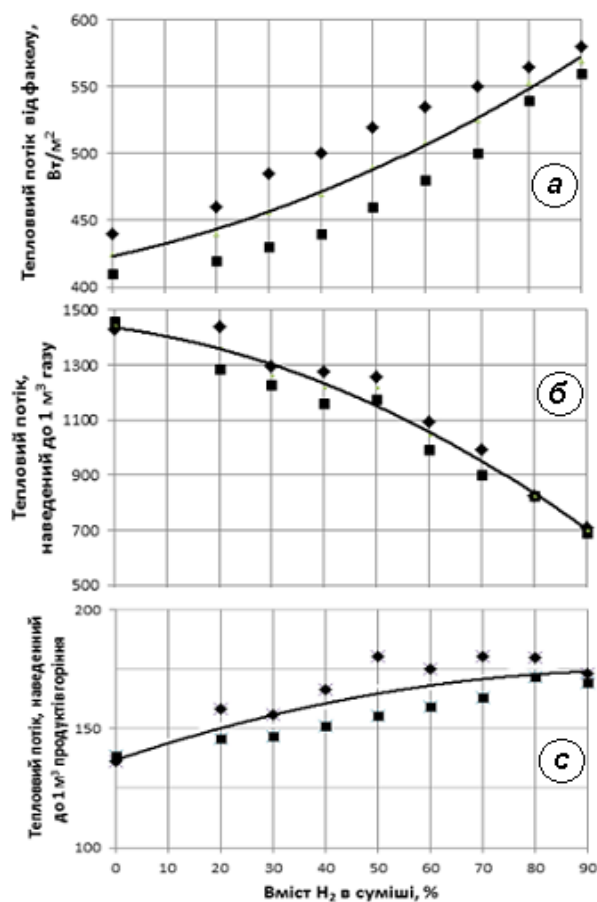


Рис. 6. Залежність загального теплового потоку від факелу (а) та теплових потоків, наведених до одиниці палива (б) та до одиниці продуктів горіння (в), від вмісту водню у суміші: ■, ◆ – експериментальні дані.

Figure 6. Dependence of the total heat flux from the torch (a) and the heat fluxes per unit of fuel (b), and per unit of combustion products (c) on the hydrogen content in the mixture: ■, ◆ – experimental values.

Наведені дані свідчать про можливість підвищення ефективності передачі тепла при додаванні водню у газове паливо за умов відповідності розмірів робочого простору до факелу та об'єму продуктів згорання, можливих змін конструкцій пальників, відповідних комунікацій та іншого обладнання до роботи на воденьвмісних сумішах. Зростання теплового потоку від факелу, яке віднесено до одиниці продуктів згорання, вказує на можливість ефективного використання воденьвмісних сумішей як промислового палива у печах (агрегатах). Зменшення об'єму продуктів згорання при додаванні водню у природний газ потребує конструктивних змін робочого про-

стору в бік його компактності, реконструкції системи димовидалення печей (агрегатів) та ін. Цей факт має суттєве значення для розрахунку теплообмінних процесів у робочому просторі теплових агрегатів, його конструюванні при використанні воденьвмісних газів та потребує подальших досліджень.

### Виводи

Розширено сучасний досвід збагачення метанових газів воднем з метою подальшого практичного використання.

При спалюванні метановодневої суміші в пальнику Бунзена на відкритому просторі довжина видимої частини факелу зменшується на 22 %, а температура порівняно з метановим факелом зростає до 15 %.

Зафіксована залежність тепловіддачі факелу при незмінній його тепловій потужності від концентрації водню у газовій суміші. При підвищенні концентрації водню до 90 % (об.) загальний тепловий потік від факелу та його щільність, що віднесена до одиниці продуктів згорання, зростає більш ніж на 25 % порівняно з аналогічними показниками від метанового факелу. Це означає, що збільшення концентрації водню в газовому паливі є перспективним напрямком підвищення ефективності теплової роботи промислових печей та агрегатів за умови приведення їх конструкцій та пальників до використання воденьвмісних газів.

Підтверджена стабільність горіння газоповітряної суміші у пальнику Бунзена на відкритому просторі при коефіцієнті первинного повітря до 65 % та концентрації водню до 90 % (об.). При концентрації H<sub>2</sub> 100 % (об.) факел нестабільний, відбувається всмоктування полум'я в пальник та його згасання з характерним хлопком (так званним проскоком).

Встановлено, що червоне забарвлення факелу є характерною ознакою горіння частково підготовленої суміші природний газ-водень-повітря при збільшенні частки водню в газовій суміші понад 60 % (об.).

### Список літератури

1. Енергетична стратегія України на період до 2035 року. Біла книга енергетичної політики України «Безпека та конкурентоспроможність». — <https://niss.gov.ua/sites/default/files/2015-12/Energy%20Strategy%20202035.pdf>
2. Mehmet Saiih Gellek, Ali Pinarbas. Investigations

- on performance and emission characteristics of an industrial low swirl burner while burning natural gas, methane, hydrogen-enriched natural gas and hydrogen as fuels. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 43, № 2. P. 1194–1207. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.05.107.
3. Wang Xinci, Liu Aiguo, Wu Xiaoqu, Zhang Yunjie. Numerical study of combustion characteristics of methane/hydrogen hibrrid fuel of a lean premixed swirls. *CNKI China Academic Journals*. 2024. Vol. 58, № 8. P. 1179–1187. DOI: 10.16183/j.cnki.jsjtu.2022.502.
4. Long Wu, Noriyuki Kobayashi, Zhanyong Li, Hongyu Huang. Emission characteristics of methane-hydrogen hybrid fuel laminar diffusion flame. *Energy – International Journal of Hydrogen Energy*. 2015. Vol. 40, № 30. P. 9579–9589. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.05.096.
5. Erjiang Hu, Zuohua Huang, Jiajia He, Chun Jin. Experimental and numerical study on laminar burning characteristics of premixed methane-hydrogen air flames. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009. Vol. 34, № 11. P. 4876–4888. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.03.058.
6. Olivier Laget, Stéphane Richard, David Serrano, Dominique Soleri. Combining experimental and numerical investigations to explore the potential of downsized engines operating with methane/hydrogen blends. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37, № 15. P. 11514–11530. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.03.153.
7. Patricia Dirrenberger, Hervé Le Gall, Roda Bouna- ceur, Olivier Herbinet, Pierre-Alexandre Glaude, Alexander Konnov, Frédérique Battin-Leclerc. Measurements of Laminar Flame Velocity for Components of Natural Gas. *Energy Fuels*. 2011. Vol. 25, № 9. P. 3875–3884. – <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef200707h>
8. Sven Eckart, Loreto Pizzuti, Chris Fritsche, Hartmut Krause. Experimental study and proposed power correlation for laminar burning velocity of hydrogen-diluted methane with respect to pressure and temperature variation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022. Vol. 47. P. 6334–6348. – <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319921046863>
9. Mitu Maria, Domnina Razu, Volkmar Schroeder. Laminar Burning Velocities of Hydrogen-Blended Methane-Air and Natural Gas-Air Mixtures, Calculated from the Early Stage of p(t) Records in a Spherical Vesselmd mdpi-res.com. *Energies*. 2021. Vol. 14, № 22. Article 7556. DOI: 10.3390/en14227556.
10. Ilbas M., Crayford A.P., Yilmaz İ., Bowen P.J., Syred N. Laminar-burning velocities of hydrogen-air and hydrogen-methane-air mixtures: An experimental study. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2006. Vol. 31, № 12. P. 1768–1779. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2005.12.007Get rights and content.
11. Yanchao Li, Mingshu Bi, Bei Li, Yanchao Zhou, Wey Gao. Effects of hydrogen and initial pressure on flame characteristics and explosion pressure of methane/hydrogen fuels. *Fuel*. 2018. Vol. 233. P. 269–282. – <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236118310627>
12. Sabre Bougrine, Stéphane Richard, André Nicole, Denis Veynante. Numerical study of laminar flame properties of diluted methane-hydrogen-air flames at high pressure and temperature using detailed chemistry. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36, № 18. P. 12035–12047. – <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319911015254>
13. Yan Zhao, Vincent McDonell, Scott Samuelsen. Influence of hydrogen addition to pipeline natural gas on the combustion performance of a cook top burner. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. Vol. 44, № 23. P. 12239–12253. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.100.
14. Казда С., Уніговський Л. Наукове супроводження експериментів транспортування сумішей водню та природного газу розподільними газопроводами. *Нафтогазова галузь України*. 2020. № 5. С. 9–14. – [https://www.naftogaz.com/ckeditor\\_assets/Галузевий%20журнал/Journal-Naftogazovagaluz-05-2020.pdf](https://www.naftogaz.com/ckeditor_assets/Галузевий%20журнал/Journal-Naftogazovagaluz-05-2020.pdf)
15. Сорока Б.С., П'яних К.Є., Згурський В.О., Горупа В., Кудрявцев В.С. Енергетичні та екологічні характеристики побутових газових приладів при використанні метано-водневої суміші як паливного газу. *Нафтогазова галузь України*. 2020. № 6. С. 3–13. – [https://www.naftogaz.com/ckeditor\\_assets/Галузевий%20журнал/Journal-Naftogazovagaluz-06-2020.pdf](https://www.naftogaz.com/ckeditor_assets/Галузевий%20журнал/Journal-Naftogazovagaluz-06-2020.pdf)
16. Костогриз К, Цюпяшук А., П'яних К., Височанський І., Кукоба Д. Результати дослідження роботи побутових газових плит на метано-водневій суміші. *Нафтогазова галузь України*. 2022. № 1. С. 32–36. – [https://www.naftogaz.com/ckeditor\\_assets/Галузевий%20журнал/Journal-Naftogazovagaluz-01-2022.pdf](https://www.naftogaz.com/ckeditor_assets/Галузевий%20журнал/Journal-Naftogazovagaluz-01-2022.pdf)
17. Коленко А.Г. Використання суміші природного газу і водню як палива в комунально-побутових і промислових паливоспалювальних теплогенеруючих установках. *Нафтогазова галузь України*. 2021. № 4. С. 25–30. <https://www.naftogaz.com/short/a779554d>
18. Soroka B.S. Climate and environmental backgrounds of fuel utilization, influencing upon alteration the European and Ukrainian trends of gas supply. Pt. 1. Present requirements to selection the gas fuels. Thermodynamic evaluation the principal characteristics of gas fuel. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2023. Т. 75, № 2. С. 3–22. DOI: 10.33070/etars.2.2023.01.
19. Сорока Б.С., Згурський В.О., Кудрявцев В.С. Скорочення викидів CO<sub>2</sub> при спалюванні природного газу з повітрям, збагаченим киснем, як засіб попередження парникового ефекту в атмосфері. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2023. Т. 77, № 4. С. 3–19. DOI: 10.33070/etars.4.2023.01.
20. Soroka B., Striugas N., Zgurskiy V., Kudryavtsev V. Radiative emissivity of combustion products as

criterion of option the fuel type for industrial furnaces. *XXVth International scientific and practical online-conference "Renewable Energy and Energy Efficiency of the XXIst century"*, Kyiv, May 22–24, 2024. P. 164–168. DOI: 10.36296/renewable.conf.22-24.05.2024.

21. Сорока Б., Стрюгас Н., Згурський В., Кудрявцев В. Обмеження при використанні водню як палива з метою декарбонізації доквілля. *Збірка наукових праць "Теплова енергетика: шляхи реновації та розвитку" XX Міжнародної науково-практичної конференції*. 2024. С. 221–228. DOI: 10.48126/conf2024.

22. Троценко Л.М., Пікашов В.С. Дослідження нагріву поверхонь для спуску шлаків з нагрівальних колодязів при використанні воденьмісного (коковского) газу. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2023. Т. 75, № 2. С. 57–66.

23. Великодний В.А., Пікашов В.С. Стадийное сжигание газового и жидкого топлива в трубчатых печах нефтеперерабатывающего производства. *Промышленная теплотехника*. 2014. Т. 36, № 2. С. 29–38.

24. Пікашов В.С., Великодний В.А. Особенности использования газов нефтепереработки для отопления печей и котлов. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2017. № 2. С. 3–10.

25. Троценко Л.М., Пилипенко Р.А., Пруський О.А., Сидельнікова О.М., Мельніков Р.В. Энергоэффективная система опалення проміжних металургійних ковшів. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2024.

Т. 81, № 4. С. 43–52.

26. Yan Zhao, Kliah N. Soto Leytan, Vincent McDonell, Scott Samuelsen,. Investigation of visible light emission from hydrogen-air research flames. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. Vol. 44. P. 22347–22354. — <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319919323559?via%3Dihub>

27. Muyi Pan, Xuanqi Liu, Yufeng Lai, Yuchen Yuchen Zhang, Zhang Yang. Resolving Visible Emission Lines in Hydrogen Diffusion Flames. *Aerospace*. 2024. Vol. 11. Article 983. — <https://www.mdpi.com/2226-4310/11/12/983>

28. Schefer R.W., Kulatilaka W.D., Patterson B.D., Settersten T.B. Visible emission of hydrogen flames. *Combustion and Flame*. 2009. Vol. 156, Iss. 6. P. 1234–1241. DOI: 10.1016/j.combustflame.2009.01.011.

29. Cai Feng, Wang Ping, Zhou Jiebo, Li Chao. Inerting characteristics of entrained atomized water on premixed methane-air flame. *International Journal of Mining Science and Technology*. 2015. Vol. 25. P. 997–1002. — <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2095268615001640>

30. Колієнко А.Г. Умови заміни природного газу сумішшю природного газу і водню у комунально-побутових і промислових паливоспалювальних установках. *Нафтогазова галузь України*. 2021. № 4. С. 25–30. — <https://www.naftogaz.com/short/a779554d>

Надійшла до редакції 21.06.2025

**Trotsenko L.M.<sup>1</sup>**, *Candidate of Technical Sciences, ORCID: 0000-0002-1773-0427*, **Pruskiy O.A.<sup>1</sup>**, *ORCID: 0009-0005-6218-8971*, **Pylypenko R.A.<sup>1</sup>**, *Candidate of Technical Sciences, ORCID: 0009-0002-3300-7092*, **Vasiliev S.D.<sup>1</sup>**, *ORCID: 0009-0006-0599-9783*, **Logvynenko D.M.<sup>2</sup>**, *Candidate of Technical Sciences, ORCID: 0009-0008-9507-1739*

<sup>1</sup> **The Gas Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine**  
39, Degt'yarivska Str., 03113 Kyiv, Ukraine, e-mail: t-ln@ukr.net

<sup>2</sup> **SE «UKRMETRTSTANDART»**

4, Metrologichna Str., 03143 Kyiv, Ukraine, e-mail: dmetro.logvynenko80@gmail.com

## Experimental study of the thermotechnical characteristics of flames during the combustion of hydrogen-containing mixtures

**Abstract.** The thermal characteristics of flames during the combustion of methane-hydrogen mixtures with a change in hydrogen concentration from 0 to 100 % were investigated. Experimental studies of the features of the combustion of hydrogen-containing mixtures in a Bunsen

burner in an open space with incomplete preliminary mixing of gas with air were carried out. The following features of the combustion of gaseous hydrogen-containing mixtures with an increase in the hydrogen concentration in them and with an unchanged burner power are noted: a reduction in the length of the torch by 22 %, an increase in its temperature and an increase in the heat flux from the torch by up to 25 %. Visual observations have shown that the torch of combustion of a hydrogen-containing mixture at a primary air flow rate of 0.42 to 0.54 sec is stable up to and including a hydrogen concentration of 90 %. It is assumed that the reddening of the torch with an increase in the hydrogen concentration in the fuel from 60 % can be considered a characteristic feature of the combustion of hydrogen-containing fuels. It has been confirmed that replacing natural gas with hydrogen can be a promising direction for reducing fossil fuel consumption, and adding hydrogen to fuel gas can increase the efficiency of heat transfer from the torch to the heated bodies. *Bibl. 30, Fig. 6, Tab. 2.*

**Keywords:** hydrogen, hydrogen-containing mixtures, hydrogen concentration in the mixture, torch, temperature, heat transfer, energy efficiency.

### References

1. Energy strategy of Ukraine for the period up to 2035. White paper on energy policy of Ukraine "Security and competitiveness". — <https://niss.gov.ua/sites/default/files/2015-12/Energy%20Strategy%202035.pdf> (Ukr.)
2. Mehmet Saiih Gellek, Ali Pinarbas. Investigations on performance and emission characteristics of an industrial low swirl burner while burning natural gas, methane, hydrogen-enriched natural gas and hydrogen as fuels. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. 43 (2). pp. 1194–1207. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.05.107.
3. Wang Xinci, Liu Aiguo, Wu Xiaoqu, Zhang Yunjie. Numerical study of combustion characteristics of methane/hydrogen hybrid fuel of a lean premixed swirls. *CNKI China Academic Journals*. 2024. 58 (8). pp. 1179–1187. DOI: 10.16183/j.cnki.jsjtu.2022.502.
4. Long Wu, Noriyuki Kobayashi, Zhanyong Li, Hongyu Huang. Emission characteristics of methane-hydrogen hybrid fuel laminar diffusion flame. *Energy – International Journal of Hydrogen Energy*. 2015. 40 (30). pp. 9579–9589. DOI:10.1016/j.ijhydene.2015.05.096.
5. Erjiang Hu, Zuohua Huang, Jiajia He, Chun Jin. Experimental and numerical study on laminar burning characteristics of premixed methane-hydrogen air flames. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009. 34 (11). pp. 4876–4888. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.03.058.
6. Olivier Laget, Stéphane Richard, David Serrano, Dominique Soleri. Combining experimental and numerical investigations to explore the potential of downsized engines operating with methane/hydrogen blends. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012. 37 (15). pp. 11514–11530. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.03.153.
7. Patricia Dirrenberger, Hervé Le Gall, Roda Bounaceur, Olivier Herbinet, Pierre-Alexandre Glaude, Alexander Konnov, Frédérique Battin-Leclerc. Measurements of Laminar Flame Velocity for Components of Natural Gas. *Energy Fuels*. 2011. 25 (9). pp. 3875–3884. — <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef200707h>
8. Sven Eckart, Loreto Pizzuti, Chris Fritsche, Hartmut Krause. Experimental study and proposed power correlation for laminar burning velocity of hydrogen-diluted methane with respect to pressure and temperature variation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022. Vol. 47. pp. 6334–6348. — <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319921046863>
9. Mitu Maria, Domnina Razus, Volkmar Schroeder. Laminar Burning Velocities of Hydrogen-Blended Methane-Air and Natural Gas-Air Mixtures, Calculated from the Early Stage of p(t) Records in a Spherical Vessel. *mdpi-res.com. Energies*. 2021. 14 (22). Article 7556. DOI: 10.3390/en14227556.
10. Ilbas M., Crayford A.P., Yilmaz İ., Bowen P.J., Syred N. Laminar-burning velocities of hydrogen-air and hydrogen-methane-air mixtures: An experimental study. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2006. 31 (12). pp. 1768–1779. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2005.12.007. Get rights and content.
11. Yanchao Li, Mingshu Bi, Bei Li, Yanchao Zhou, Wey Gao. Effects of hydrogen and initial pressure on flame characteristics and explosion pressure of methane/hydrogen fuels. *Fuel*. 2018. Vol. 233. pp. 269–282. — <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236118310627>
12. Sabre Bougrine, Stéphane Richard, André Nicolle, Denis Veynante. Numerical study of laminar flame properties of diluted methane-hydrogen-air flames at high pressure and temperature using detailed chemistry. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. 36 (18). pp. 12035–12047. — <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319911015254>
13. Yan Zhao, Vincent McDonnell, Scott Samuelsen. Influence of hydrogen addition to pipeline natural gas on the combustion performance of a cook top burner. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. 44 (23). pp. 12239–12253. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.

03.100.

14. Kazda S., Unigovsky L. Scientific support of experiments of transportation of mixtures of hydrogen and natural gas through distribution gas pipelines. *Oil and Gas Industry of Ukraine*. 2020. No. 5. pp. 9–14. — [https://www.naftogaz.com/ckeditor\\_assets/Галузевий%20журнал/Journal-Naftogazovagaluz-05-2020.pdf](https://www.naftogaz.com/ckeditor_assets/Галузевий%20журнал/Journal-Naftogazovagaluz-05-2020.pdf) (Ukr.)

15. Soroka B.S., Pianykh K.E., Zgursky V.O., Gorupa V., Kudryavtsev V.S. Energy and environmental characteristics of household gas appliances when using a methane-hydrogen mixture as fuel gas. *Oil and gas industry of Ukraine*. 2020. No. 6. pp. 3–13. — [https://www.naftogaz.com/ckeditor\\_assets/Галузевий%20журнал/Journal-Naftogazovagaluz-06-2020.pdf](https://www.naftogaz.com/ckeditor_assets/Галузевий%20журнал/Journal-Naftogazovagaluz-06-2020.pdf) (Ukr.)

16. Kostogryz K., Tsyupyashuk, Pianykh K., Visochansky I., Kukoba D. The results of the study of the operation of household gas stoves on a methane-hydrogen mixture. *Oil and gas industry of Ukraine*. 2022. No. 1. pp. 32–36. — [https://www.naftogaz.com/ckeditor\\_assets/Галузевий%20журнал/Journal-Naftogazovagaluz-01-2022.pdf](https://www.naftogaz.com/ckeditor_assets/Галузевий%20журнал/Journal-Naftogazovagaluz-01-2022.pdf) (Ukr.)

17. Kolienko A.G. The use of a mixture of natural gas and hydrogen as a fuel in communal and household and industrial fuel-burning heat-generating installations. *Oil and gas industry of Ukraine*. 2021. No. 4. pp. 25–30. — [https://www.naftogaz.com/ckeditor\\_assets/Галузевий%20журнал/Journal-Naftogazovagaluz-04-2021.pdf](https://www.naftogaz.com/ckeditor_assets/Галузевий%20журнал/Journal-Naftogazovagaluz-04-2021.pdf) (Ukr.)

18. Soroka B.S. Climate and environmental backgrounds of fuel utilization, influencing upon alteration the European and Ukrainian trends of gas supply. Pt. 1. Present requirements to selection the gas fuels. Thermodynamic evaluation the principal characteristics of gas fuel. *Energy Technologies and Resource Saving*. 2023. 75 (2). pp. 3–22. DOI: 10.33070/etars.2.2023.01.

19. Soroka B.S., Zgurskyi V.O., Kudryavtsev V.S. Reducing the CO<sub>2</sub> atmospheric emission by natural gas “oxy-fuel combustion”, as a means of prevention the greenhouse impact. *Energy Technologies and Resource Saving*. 2023. 77 (4). pp. 3–19. DOI: 10.33070/etars.4.2023.01. (Ukr.)

20. Soroka B., Striugas N., Zgurskyi V., Kudryavtsev V. Radiative emissivity of combustion products as criterion of option the fuel type for industrial furnaces. *XXVth International scientific and practical online-conference “Renewable Energy and Energy Efficiency of the XXIst century”*, Kyiv, May 22–24, 2024. pp. 164–168. DOI: 10.36296/renewable.conf.22-24.05.2024.

21. Soroka B., Striugas N., Zgurskyi V., Kudryavtsev V. Limitations on the use of hydrogen as a fuel for

the purpose of decarbonizing the environment. *Collection of scientific papers “Thermal Energy: Ways of Renovation and Development” of the XX International Scientific and Practical Conference*. 2024. pp. 221–228. DOI: 10.48126/conf2024. (Ukr.)

22. Trotsenkko L.M., Pikashov V.S. Research of heating surfaces for the descent of slag from heating wells when using hydrogen-containing (coke) gas. *Energy Technologies and Resource Saving*. 2023. 75 (2). pp. 57–66. (Ukr.)

23. Velikodny V.A., Pikashov V.S. Staged burning of gas and liquid fuel in tubular furnaces of oil refining industry. *Industrial heat engineering*. 2014. 36 (2). pp. 29–38. (Rus.)

24. Pikashov V.S., Velikodny V.A. Peculiarities of using oil refining gases for heating furnaces and boilers. *Energy Technologies and Resource Saving*. 2017. No. 2. pp. 3–10. (Rus.)

25. Trotsenkko L.M., Pilipenko R.A., Pruskiy O.A., Sidelnikova O.M., Melnikov R.V. Energy-efficient heating system of intermediate metallurgical ladles. *Energy Technologies and Resource Saving*. 2024. 81 (4). pp. 43–52. (Ukr.)

26. Yan Zhao, Kliah N. Soto Leytan, Vincent McDonnell, Scott Samuelsen,. Investigation of visible light emission from hydrogen-air research flames. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. Vol. 44. pp. 22347–22354 — <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319919323559?via%3Dihub>

27. Pan Muyi, Liu Xuanqi, Lai Yufeng, Zhang Yuchen, Zhang Yang. Resolving Visible Emission Lines in Hydrogen Diffusion Flames. *Aerospace*. 2024. Vol. 11. Article 983. — <https://www.mdpi.com/2226-4310/11/12/983>

28. Schefer R.W., Kulatilaka W.D., Patterson B.D., Settersten T.B. Visible emission of hydrogen flames. *Combustion and Flame*. 2009. Vol. 156, Iss. 6. pp. 1234–1241. DOI: 10.1016/j.combustflame.2009.01.011.

29. Cai Feng, Wnga Ping, Zhou Jiebo, Li Chao. Inerting characteristics of entrained atomized water on premixed methane-air flame. *International Journal of Mining Science and Technology*. 2015. Vol. 25. pp. 997–1002. — <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2095268615001640>

30. Kolienko A.G. Conditions for replacing natural gas with a mixture of natural gas and hydrogen in municipal and industrial fuel burning installations. Part 2. *Oil and Gas Industry of Ukraine*. 2021. No. 4. pp. 25–30. — <https://www.naftogaz.com/short/a779554d> (Ukr.)

Received June 21, 2025

**Басок Б.І.**, докт. техн. наук, проф., чл.-кор. НАН України, ORCID: 0000-0002-8935-4248, **Гончарук С.М.**, канд. техн. наук, ORCID: 0000-0002-5609-7337, **Данішевський А.С.**, ORCID: 0000-0002-6166-0999, **Гоман Є.І.**, ORCID: 0009-0003-3071-424X

*Інститут технічної теплофізики Національної академії наук України  
вул. Марії Канніст, 2а, 03680 Київ, Україна, e-mail: dan1sh@i.ua*

## Динаміка теплофізичних характеристик термоізоляційних матеріалів фасадів будівлі

**Анотація.** В Україні близько 80 % існуючого житлового фонду було збудовано з низькими показниками термічного опору огорожувальних конструкцій, що призводить до надмірного споживання енергетичних ресурсів. Це зумовлює необхідність термомодернізації будівель для підвищення їх енергоефективності. У статті досліджено зміни теплофізичних характеристик теплоізоляційних матеріалів у складі огорожувальних конструкцій будівель в умовах експлуатації. Проаналізовано вплив тривалості експлуатації на теплотехнічні властивості різних теплоізоляційних матеріалів. Мета дослідження спрямована на експериментальний аналіз змін теплофізичних характеристик теплоізоляційних систем, поширених у будівництві, протягом усього терміну їх експлуатації. Розглянуто традиційні теплоізоляційні матеріали, такі як пінополістироли, пінополіуретан, піноскло та базальтова вата. Пінополістирол є доступним за ціною та ефективним утеплювачем, але його основним недоліком є горючість. Піноскло, хоча є негорючим матеріалом, вимагає значних енергозатрат на стадії виробництва. Для оцінки теплофізичних властивостей різних варіантів теплоізоляції стінових огорожувальних конструкцій здійснено багатоваріантну термомодернізацію адміністративної будівлі та розроблено комплекс заходів для аналізу тепловтрат. Зроблено порівняння експериментальних даних, отриманих у процесі тривалої експлуатації теплоізоляційних систем. Отримано масив експериментальних даних розподілу густини теплового потоку та температурних коливань на ділянці стінової огорожувальної конструкції, утепленої різними теплоізоляційними матеріалами. Розраховано значення коефіцієнтів теплопровідності для досліджуваних термоізоляційних матеріалів. Здійснено порівняння значень коефіцієнта теплопровідності теплоізоляційних матеріалів з нормативними значеннями та з результатами досліджень за попередні періоди. *Бібл. 17, рис. 6, табл. 1.*

**Ключові слова:** тепла ізоляція, енергоефективність, термомодернізація, коефіцієнт теплопровідності, огорожувальна конструкція будівлі.

### Сучасний стан проблеми

Енергетична безпека є ключовим елементом національної безпеки України та невід'ємною складовою енергетичної безпеки Європи. Вона забезпечує стабільність постачання енергії належної якості як у звичайних умовах, так і під час надзвичайних ситуацій, зокрема нинішніх воєнних дій.

На 7 червня 2024 року Україна втратила 50 % потужностей з виробництва електроенергії

(9,2 ГВт) в результаті російських атак. Обстріли зруйнували 42 енергоблоки теплових електростанцій, що становить 73 % потужностей. Крім того, пошкоджено 20 гідроагрегатів гідроелектростанцій загальною потужністю 1,3 ГВт [1]. Тому в умовах сучасних викликів, зокрема військових дій та руйнування енергетичної інфраструктури, завдання підвищення енергоефективності будівель набуває особливої актуальності. Однією з таких проблем є значні тепловтрати. Велика частка тепловтрат у будівлях припадає на огород

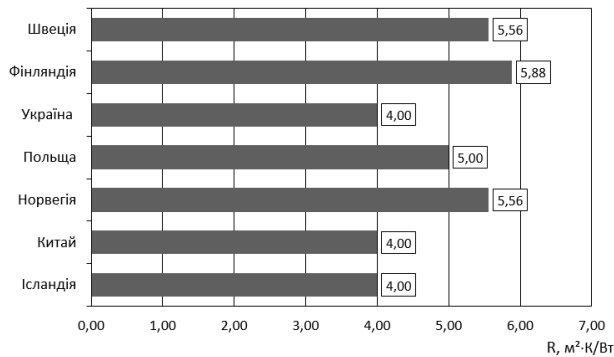


Рис. 1. Нормативне значення приведенного опору теплопередачі для зовнішніх стін у країнах Європи та світу.

Figure 1. Normative value of reduced heat transfer resistance for external walls in Europe and the world.

жувальні конструкції, що вимагає підвищення їх термічного опору для зменшення енергоспоживання.

В Україні діють оновлені будівельні норми, зокрема ДБН В.2.6-31:2021 «Теплова ізоляція та енергоефективність будівель», які підвищують вимоги до мінімально допустимих показників опору теплопередачі огорожувальних конструкцій. Порівняльний аналіз показує, що нормативні показники приведенного опору теплопередачі зовнішніх стін огорожувальних конструкцій (ОК) в Україні становлять 4 м²·К/Вт для І кліматичної зони та 3,5 м²·К/Вт для II кліматичної зони, тоді як у провідних країнах Європи та світу ці показники знаходяться на вищому рівні: в Польщі коефіцієнт теплопередачі  $U_{C(max)} = 0,2 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$  [2], що еквівалентно опору 5 м²·К/Вт, у Фінляндії — 5,88 м²·К/Вт [3], у Норвегії та Швеції — 5,56 м²·К/Вт [3], у Китаї — 4 м²·К/Вт [3], в Ісландії — 4 м²·К/Вт [3] (рис. 1).

Актуальність даного дослідження обумовлена необхідністю оцінки змін теплофізичних характеристик теплоізоляційних матеріалів у складі огорожувальних конструкцій впродовж тривалого терміну експлуатації. Це дасть можливість підвищити енергоефективність будівель та сприятиме зміцненню енергетичної безпеки України.

### Мета роботи

Метою роботи є аналіз змін експериментальних теплофізичних характеристик теплоізоляційних матеріалів у складі стінових огорожуваль-

них конструкцій будівель та оцінка їхнього впливу на енергоефективність у довготривалій перспективі.

### Методика дослідження

Ключовою теплофізичною характеристикою теплоізоляційних матеріалів є коефіцієнт теплопровідності, який безпосередньо визначає приведений опір теплопередачі через огорожувальну конструкцію.

При оцінці тепловтрат через ОК будівель та споруд зазвичай використовують значення їхнього опору теплопередачі:

$$R_{\Sigma} = \frac{1}{\alpha_1} + \sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{\lambda_i} + \frac{1}{\alpha_2}, \quad (1)$$

де  $\alpha_1$  — коефіцієнт тепловіддачі від внутрішнього повітря до ОК (8,7 Вт/м²·К);  $\alpha_2$  — коефіцієнт тепловіддачі від ОК до зовнішнього повітря (23 Вт/м²·К);  $\delta_i$  — товщина  $i$ -го шару ОК, м;  $\lambda_i$  — коефіцієнт теплопровідності, Вт/(м·К).

Як зазначено в [4, 5], фактичні теплоізоляційні характеристики можна визначити методом теплових випробувань в натурних умовах. Цей підхід передбачає вимірювання реальних параметрів у сталому тепловому режимі за визначених температурно-вологісних умов з обох боків огорожувальної конструкції.

Зокрема, здійснюються вимірювання:

- поверхневої густини теплового потоку через конструкцію та температур внутрішньої та зовнішньої поверхонь на термічно однорідних ділянках із застосуванням контактних вимірювальних датчиків;

- температур повітря всередині приміщення та зовні, яке оточує конструкцію.

На основі отриманих експериментальних даних коефіцієнт теплопровідності визначають за відповідними розрахунковими формулами [4].

Для виконання кількісного аналізу теплообміну між приміщенням та навколишнім середовищем застосовували наявний вимірювальний комплекс, призначений для дослідження тепловтрат. До його складу входять перетворювачі теплових потоків із вбудованими платиновими термометрами опору (ПТП-ПТО), мідні термометри опору (МТО) ТСМ-205, датчики вологості, а також вторинні прилади для збору, передачі та обробки експериментальних даних: УКТ-38 (для температурних датчиків) та «Експерт» (для перетворювачів теплового потоку та датчиків воло-

гості) [6].

Оскільки температурне поле ОК та розподіл густини теплового потоку на їхніх поверхнях характеризуються значною нерівномірністю, датчики ПТП-ПТО та МТО розміщують як на внутрішній та зовнішній поверхнях стін, так і між стіною та утеплювачем у разі наявності теплоізоляції. Вони встановлюються вздовж однієї осі, перпендикулярної до поверхні стіни. Детальний опис геометричного розташування датчиків, а також методики збору та обробки даних наведено у [7, 8].

### Об'єкт дослідження

Для дослідження обрано триповерхову громадську будівлю, що потребувала термомодернізації. Споруда, зведена за типовим проектом № 416-3-3/70 (1966 р.), була введена в експлуатацію у 1973 році та призначалася для інженерних корпусів, проектно-конструкторських бюро та адміністративних приміщень.

Термомодернізація будівлі включала заміну застарілих вікон на сучасні склопакети та облаштування теплоізоляційних покриттів з різних матеріалів на частині зовнішніх огорожувальних конструкцій північного фасаду. Щоб виключити вплив даху без горища та поверху без підвалу, дослідження виконували для другого поверху будівлі.

Зважаючи на порівняльний аналіз літературних джерел щодо теплотехнічних властивостей утеплювачів, для теплоізоляції були обрані такі матеріали: базальтова вата (двох типів), піноскло, напилований пінополіуретан, екструдований пінополістирол та пінополістирол різної густини ППС-15, ППС-25 та ППС-35 [6, 9].

### Результати дослідження

Визначення термічного опору огорожувальних конструкцій в реальних умовах експлуатації ґрунтується на даних польових вимірювань температури та густини теплового потоку. За умов квазістаціонарного теплового режиму опір теплопередачі однорідної ділянки огорожувальної конструкції розраховується за співвідношенням:

$$R_{i,\text{експ}} = \frac{T_{i,\text{ст}}^{\text{внутр}} - T_{i,\text{ст}}^{\text{зовн}}}{q_{i,\text{експ}}}, \quad (2)$$

де  $T_{i,\text{ст}}^{\text{внутр}}$ ,  $T_{i,\text{ст}}^{\text{зовн}}$  – середнє значення температур відповідно внутрішньої та зовнішньої поверхні  $i$ -ої зони за період вимірювань при квазістаціонарному режимі, К;  $q_{i,\text{експ}}$  – середнє значення густини теплового потоку, що проходить через  $i$ -ту зону за період вимірювань при квазістаціонарному режимі, Вт/м<sup>2</sup>.

Експериментальне значення опору теплопередачі досліджуваної стінової конструкції будівлі становить 1,72 м<sup>2</sup>·К/Вт, що не відповідає сучасним нормативним вимогам, наведеним на рис. 1.

Експериментальні дані з визначення опору теплопередачі термомодернізованих ділянок ОК охоплюють частину зимового періоду 2024 року. Для розрахунків було обрано часовий проміжок від 18:00 7 січня до 6:00 8 січня 2024 року, оскільки у цей нічний період температурний напір становив 22 °С, що відповідає вимогам [10]. Вибір нічного періоду часу забезпечує відсутність впливу сонячного випромінювання [11] та людського фактора.

Вибіркові експериментальні дані коливань густини теплового потоку та температур наведено на рис. 2 та 3.

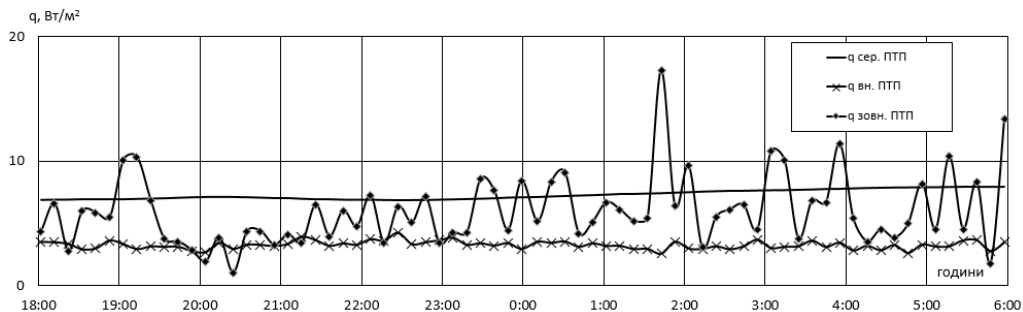


Рис. 2. Коливання густини теплового потоку термомодернізованої ділянки стінової огорожувальної конструкції, утепленої базальтовою ватою «Техноніколь».

Figure 2. Fluctuations in the heat flux density of the thermally modernised section of the wall envelope insulated with basalt wool «Technonikol».

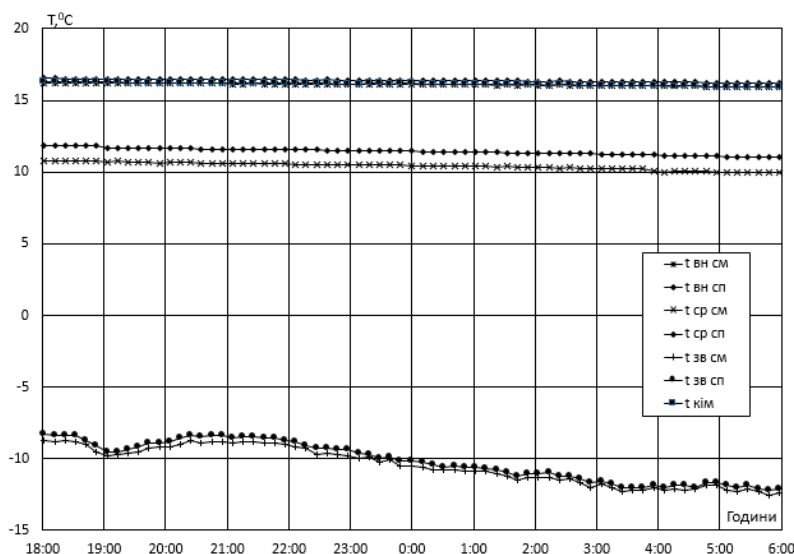


Рис. 3. Коливання температур термомодернізованої ділянки стінової огорожувальної конструкції, утепленої базальтовою ватою «Техноніколь».

Figure 3. Temperature fluctuations of the thermally modernised section of the wall envelope insulated with basalt wool «Technonikol».

Ці дані було використано для розрахунку коефіцієнта теплопровідності теплоізоляційного матеріалу, експлуатаційний період якого становив 11 років, відповідно до розрахункових формул [4].

**Таблиця 1. Коефіцієнти теплопровідності досліджуваних термоізоляційних матеріалів**

**Table 1. Experimental, calculated and standard values of the thermal conductivity coefficient of the studied thermal insulation materials**

Назва матеріалу	Нормативне значення $\lambda_n$ за умов експлуатації, Вт/(м·К)	Експериментально-розрахункове значення $\lambda_{e,11}$ (на 11 рік експлуатації), Вт/(м·К)
ППС-15	0,050	0,057
ППС-25	0,050	0,054
ППС-35	0,045	0,042
Екструзійний ППС	0,037	0,056
Базальтова вата «Техноніколь»	0,038	0,048
Базальтова вата «Rotys»	0,040	0,046
Пінополіуретан	0,022	0,030
Піноскло	0,054	0,066

У табл. 1 наведено отримані експериментально-розрахункові значення на 11-й рік експлуатації та нормативні значення для коефіцієнта теплопровідності досліджуваних теплоізоляційних матеріалів. Значення нормативного-розрахункового коефіцієнта теплопровідності за умов експлуатації з урахуванням розрахункового вмісту вологи за масою  $w = 1\%$  для ППС-15, ППС-25, ППС-35 та ЕППС взято з [12]. Значення коефіцієнтів теплопровідності для «Техноніколь», Rotys, пінополіуретану та піноскла взято з [13–16].

Вказані у табл. 1 нормативні та експериментально-розрахункові дані дають можливість дослідити інтенсивність зміни коефіцієнта теплопровідності за співвідношенням нормативного значення  $\lambda_n$  за умов експлуатації з експериментально-розрахунковими значеннями.

Дане співвідношення може носити назву «коефіцієнт деградації теплопровідності» та визначатися за формулою:

$$D_t = \lambda_n / \lambda_t, \quad (3)$$

де  $D_t$  – коефіцієнт деградації теплопровідності для матеріалу за  $t$  період експлуатації;  $\lambda_n$  – номінальний експлуатаційний коефіцієнт теплопровідності матеріалу, зазначений в технічних умовах від виробника або в нормативних докумен-

тах, які діють на досліджуваний термоізоляційний матеріал, Вт/(м·К);  $\lambda_t$  — експлуатаційний коефіцієнт теплопровідності матеріалу, який отриманий експериментально-розрахунковим шляхом за період експлуатації  $t$ , роки.

Коефіцієнт деградації теплопровідності  $D_t$  є важливим параметром для оцінки реальної ефективності теплоізоляційних матеріалів у довготривалих розрахунках. Його можна застосовувати в розрахунках термічного опору, прогнозуванні теплових втрат та корекції енергетичних характеристик будівель, що особливо корисно для оцінки ефективності систем опалення та теплової модернізації будівель.

Термічний опір однорідної конструкції:

$$R = \delta / \lambda, \quad (4)$$

де  $R$  — термічний опір конструкції, м<sup>2</sup>·К/Вт;  $\delta$  — товщина шару матеріалу, м;  $\lambda$  — коефіцієнт теплопровідності матеріалу, Вт/(м·К).

З урахуванням коефіцієнта деградації теплопровідності  $D_t$  скоригований термічний опір після  $t$  років експлуатації можна визначити так:

$$R_t = \delta / \lambda_t = \delta / (\lambda_n / D_t) = R_n \cdot D_t, \quad (5)$$

де  $R_n$  — номінальне значення термічного опору, розраховане для матеріалу.

Це дає можливість оцінити, як старіння матеріалу впливає на його реальну теплоізоляційну здатність у процесі експлуатації.

На рис. 4 наведено експериментально-розрахункові значення коефіцієнта деградації теплопровідності для досліджуваних теплоізоляційних матеріалів на 11-й рік експлуатації.

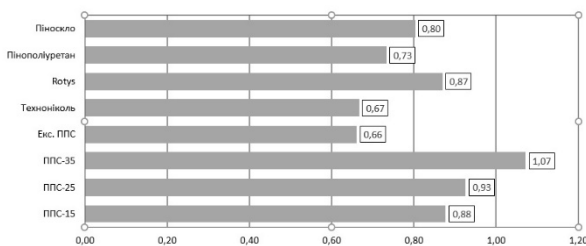


Рис. 4. Значення коефіцієнта деградації теплопровідності для досліджуваних теплоізоляційних матеріалів на 11-й рік експлуатації.

Figure 4. Thermal conductivity degradation coefficient values for the researched thermal insulation materials for the 11th year of exploitation.

Коефіцієнт деградації теплопровідності має важливе значення як в наукових дослідженнях відносної інтенсивності старіння теплофізичних параметрів термоізоляційних матеріалів, так і в практичних розрахунках енергоефективності будівель. Використання коефіцієнта деградації теплопровідності в удосконаленні методів розрахунку дає можливість більш точно оцінити реальну ефективність теплоізоляційних матеріалів протягом усього життєвого циклу будівлі.

Його основний внесок полягає у врахуванні експлуатаційних змін теплопровідності матеріалів, що відбуваються через вологопоглинання (збільшення вологості матеріалу підвищує його теплопровідність, знижуючи ефективність теплоізоляції) та деградацію структури (усадка, стискання, вплив ультрафіолету, окислення змінюють будову матеріалу).

Отримані значення коефіцієнта деградації теплопровідності вказують на те, що матеріали з коефіцієнтом старіння, близьким до 1, демонструють найкращу стабільність у довготривалій експлуатації. Це означає, що їхні теплоізоляційні властивості залишаються майже незмінними з часом, що є важливою характеристикою для будівельних ізоляційних матеріалів.

Найбільш стабільними виявилися Rotys, ППС-25 та ППС-15, які мають коефіцієнти старіння відповідно 0,87, 0,93 та 0,88. Це свідчить про те, що з часом їхня теплопровідність змінюється незначно, що робить їх надійним вибором для теплоізоляції конструкцій. Вони показують мінімальне погіршення характеристик у процесі експлуатації. Дещо нижчі значення спостерігаються для піноскла та пінополіуретану. Вони мають коефіцієнти старіння 0,8 та 0,73 відповідно, що вказує на поступове зростання їхньої теплопровідності з часом. Пінополіуретан демонструє дещо більшу зміну, що може бути пов'язано з його фізико-хімічними особливостями, зокрема можливим поступовим розпадом закритих пор або вивітрюванням газів, які використовуються для його спінювання.

Найменшу стабільність продемонстрували екструдований пінополістирол та «Техноніколь», їхні коефіцієнти старіння становлять 0,66 та 0,67 відповідно. Це означає, що їхні теплоізоляційні властивості значно погіршуються з часом, що може бути наслідком змін у структурі матеріалу, впливу вологи, механічних навантажень або інших факторів експлуатації. Отримане значення коефіцієнта деградації теплопровідності для

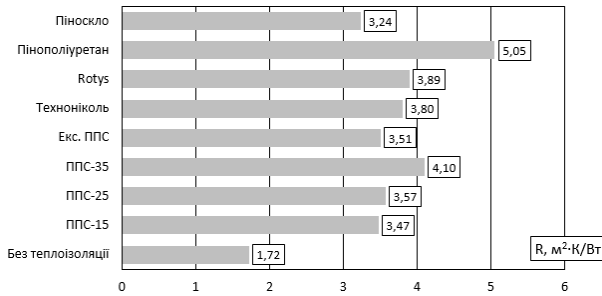


Рис. 5. Значення опору теплопередачі стінових огорожувальних конструкцій, утеплених досліджуваними теплоізоляційними матеріалами.

Figure 5. Values of heat transfer resistance of wall enclosing structures insulated with the studied thermal insulation materials.

ППС-35 більше за 1, що суперечить фізичним очікуванням. Отже, дане значення потребує кореляції з експериментально-розрахунковими даними суміжних років експлуатації.

Загалом можна зробити висновок, що пінополістироли та базальтова вата Rotys є надійними матеріалами з точки зору експлуатаційної стабільності теплоізоляційних характеристик. Пінополіуретан та піноскло також можуть бути ефективними, але їхня інтенсивність старіння нижча. Водночас екструдований пінополістирол та «Техноніколь» зазнають найбільших змін теплоізоляційних властивостей, що необхідно враховувати при їх виборі для довготривалої експлуатації.

Отримані експериментально-розрахункові зна-

чення коефіцієнтів теплопровідності для досліджуваних матеріалів (див. табл. 1) дають можливість розрахувати опори теплопередачі для утеплених стінових огорожувальних конструкцій досліджуваними теплоізоляційними матеріалами.

Результати розрахунку наведені на рис. 5. Видно, що лише окремі теплоізоляційні матеріали, зокрема пінополіуретан та пінополістирол ППС-35, забезпечують термічний опір огорожувальної конструкції, що перевищує або відповідає нормативному значенню 4 м²·К/Вт. Решта матеріалів демонструє недостатній рівень теплозахисту для обраної стінової ОК як об'єкту дослідження, що свідчить про необхідність або збільшення товщини ізоляції, або використання ефективніших теплоізоляторів. Варіант конструкції без теплоізоляції не забезпечує навіть половини нормативного опору, що підтверджує критичну роль теплоізоляції в досягненні енергоефективності будівлі згідно з чинними стандартами. Таким чином, для виконання сучасних вимог щодо теплозахисту доцільним є здійснення оптимізацій конструктивних рішень.

Проаналізовано також динаміку абсолютних експериментально-розрахункових значень коефіцієнта теплопровідності досліджуваних термоізоляційних матеріалів. Часову динаміку відображено на рис 6. Дані за 2013, 2019 та 2022 роки взяті з [9, 17].

На рис.6 спостерігається поступове збільшення коефіцієнта теплопровідності з часом для більшості пінополістирольних матеріалів (ППС-15,

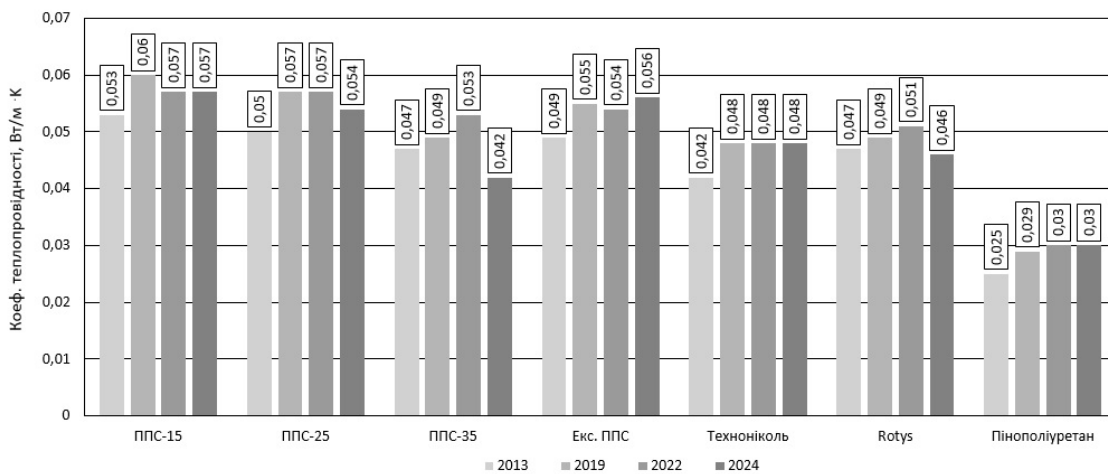


Рис. 6. Часова динаміка значень коефіцієнта теплопровідності досліджуваних термоізоляційних матеріалів за 11 років експлуатації.

Figure 6. Time dynamics of the experimental and calculated values of the thermal conductivity coefficient of the studied thermal insulation materials for 11 years of exploitation.

ППС-25 та екструдований ППС). Це свідчить про те, що їхні теплоізоляційні властивості поступово погіршуються. У ППС-15 значення зросло від 0,053 Вт/(м·К) у 2013 році до 0,057 Вт/(м·К) у 2024 році. Подібне зростання спостерігається і для інших марок пінополістиролу, хоча його інтенсивність старіння теплопровідності дещо відрізняється.

Термоізоляційні матеріали, які виробляються за більш технологічно досконалішими методами, такі як «Техноніколь», демонструють значно менші зміни у своїх характеристиках. Найбільший приріст теплопровідності відбувся в перші роки експлуатації після термореноваційних заходів адмінбудівлі. Між 2013 та 2019 роками коефіцієнт теплопровідності збільшився на 0,006 Вт/(м·К), що становить 14 %. У період від 2019 по 2024 рік істотних змін не виявлено. Коефіцієнт теплопровідності стабілізувався на рівні 2013 року зі значенням 0,048 Вт/(м·К), що становить 3,4 %. Це свідчить про стабільнішу структуру та кращу стійкість до зовнішніх факторів.

Найкращі показники теплопровідності показав пінополіуретан, який в усі роки мав найнижчі значення, що коливалися у межах 0,025–0,03 Вт/(м·К). Це робить його одним із найбільш ефективних утеплювачів.

Отже, наведені вище експериментально-розрахункові значення коефіцієнтів теплопровідності досліджуваних теплоізоляційних матеріалів підтверджують гіпотезу про нелінійний характер процесу деструкції та поступове, нелінійне старіння теплофізичних характеристик теплоізоляційних матеріалів.

Основними причинами збільшення теплопровідності у більшості матеріалів можуть бути кілька факторів: природна деградація структури матеріалів, яка відбувається під час експлуатації через поглинання вологи; механічні навантаження; вплив ультрафіолетового випромінювання тощо. З часом у пінополістиролах можуть відбуватися мікроскопічні зміни структури пор, що збільшує теплопровідність. Також для екструдованого пінополістиролу та пінополіуретану одним з можливих пояснень є поступова втрата газів, які спочатку заповнюють осередки матеріалу та забезпечують низьку теплопровідність.

З наукової точки зору отримані результати підтверджують, що з часом більшість теплоізоляційних матеріалів поступово втрачає свою ефективність. Втім цей процес не є однаковим для усіх разків, оскільки високоякісні матеріали демонст-

рують значно менші зміни характеристик. Найстабільнішим залишається пінополіуретан, який забезпечує найнижчий коефіцієнт теплопровідності, тоді як пінополістироли схильні до зниження теплоізоляційних властивостей. Це вказує на необхідність подальших досліджень, а також можливого вдосконалення технологій їх виробництва, експлуатації та захисту.

## Висновки

Дослідження підтвердило, що теплоізоляційні матеріали з часом зазнають змін своїх теплофізичних характеристик, що впливає на їх ефективність. Показником такого процесу може бути запропонований коефіцієнт деградації теплопровідності, який дає можливість оцінити інтенсивність старіння теплоізоляції та є важливим як для наукових досліджень, так і для практичних розрахунків енергоефективності будівель.

Отримані результати демонструють, що найкращу стабільність з точки зору інтенсивності деградації мають пінополістироли ППС-15 та ППС-25, які зазнають мінімальних змін своїх теплоізоляційних властивостей у порівнянні з нормативними значеннями. Пінополіуретан та піноскло також є ефективними утеплювачами з точки зору стабільності, проте їхні характеристики поступово змінюються, що може бути пов'язано з фізико-хімічними процесами в їх структурі. Найменш стабільним виявився екструдований пінополістирол, який демонструє значне зростання теплопровідності з часом у порівнянні з відповідним нормативним значенням.

Аналіз змін абсолютних експериментально-розрахункових значень коефіцієнта теплопровідності протягом років підтверджує, що деградація теплоізоляційних матеріалів має нелінійний характер та залежить від різних факторів: вологопоглинання, механічних навантажень, впливу ультрафіолетового випромінювання та поступової зміни структури пор.

Таким чином, результати дослідження свідчать про те, що запропонований коефіцієнт деградації теплопровідності є важливим критерієм при виборі утеплювачів для довготривалої експлуатації. Поліуретан є найефективнішим теплоізолятором серед досліджуваних матеріалів, але він горючий та схильний до поширення полум'я.

Подальші дослідження можуть сприяти вдосконаленню технологій виробництва та експлуатації теплоізоляційних матеріалів, що дасть мож-

ливість підвищити їхню довговічність та ефективність.

*Матеріали статті в частині застосованої методики досліджень відповідають змісту проекту Інституту технічної теплофізики НАН України № 2025.06/0054 «Поглинання та перешкодження розповсюдженню електромагнітного випромінювання інфрачервоного діапазону та створення засобів для термомаскування» конкурсу Національного фонду досліджень України «Наука для зміцнення обороноздатності і національної безпеки України».*

### Список літератури

1. Війна Росії проти України: енергетичний вимір. 2024. 3–9 червня. — [https://dixigroup.org/wp-content/uploads/2024/06/russianwar-against-ukraine\\_2024\\_06\\_10-eng.pdf](https://dixigroup.org/wp-content/uploads/2024/06/russianwar-against-ukraine_2024_06_10-eng.pdf) (Дата звернення: 12.02.2025)
2. Malgorzata Fedorczyk-Cisak, Marcin Furtak, Grzegorz Hayduk, Pawel Kwasnowski. Energy Analysis And Cost Efficiency of External Partitions In Low Energy Buildings. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 471. P. 1–8. DOI: 10.1088/1757-899X/471/11/11209.
3. Amy Huynh, Regina Dias Barkokebas, Mohamed Al-Hussein, Carlos Cruz-Noguez and Yuxiang Chen. Energy-Efficiency Requirements for Residential Building Envelopes in Cold-Climate Regions. *Atmosphere*. 2021. Vol. 12. P. 405–424. DOI: 10.3390/atmos1203040.
4. ДСТУ Б В.2.6-101:2010 Метод визначення опору теплопередачі огорожувальних конструкцій : Чинний з 20.01.2010. Київ : Мінрегіонбуд України, 2010. 84 с.
5. МВВ № 081/24-0778-11. Метрологія. Опір теплопередаванню крізь огорожувальні конструкції будівель і споруд різного призначення. Методика виконання вимірювань комбінованим тепловізіонотеплометричним методом. Київ : Інститут технічної теплофізики Національної академії наук України, 2011.
6. Басок Б.І., Давиденко Б.В., Гончарук С.М. Різноваріантна термореновація огорожувальних конструкцій частини поверху існуючої адміністративної будівлі та моніторинг тепловтрат при її тривалій експлуатації. *Наука та інновації*. 2013. Т. 9, № 2. С. 18–21.
7. Басок Б.І., Давиденко Б.В., Гончарук С.М., Новіцька М.П. Дослідження тепловтрат через зовнішню стінову конструкцію з додатковим шаром утеплення. *Промышленная теплотехника*. 2013. Т. 35, № 7. С. 260–268.
8. Басок Б.І., Давиденко Б.В., Павленко А.М., Кужель Л.М., Новіков В.Г., Гончарук С.М., Ільєнко Б.К., Нікітін Є.Є., Веремійчук Г.М. Зменшення тепловтрат через віконні конструкції. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2023. Т. 76, № 3. С. 43–57. DOI: 10.33070/etars.3.2023.04.
9. Basok B., Goncharuk S., Moroz M., Veremiichuk H. Experimental research of heat transfer through heat-insulated wall enclosure structures. *Journal of New Technologies in Environmental Science*. 2023. Vol. 3, № 1. P. 77–82.
10. Гончарук С.М. Експериментальне визначення тепловтрат з поверхонь огорожувальних конструкцій адміністративної будівлі. *Промышленная теплотехника*. 2011. Т. 33, № 8. С. 175–180.
11. Фіалко Н.М., Басок Б.І., Давиденко Б.В., Сороковий Р.Я., Сорокова Н.М., Новіков В.Г. Вплив сонячного випромінювання на температурний режим приміщення в зимовий період року. *Енерготехнології та енергозбереження*. 2024. Т. 80, № 3. С. 135–143. DOI: 10.33070/etars.3.2024.09.
12. ДСТУ 9191:2022. Теплоізоляція будівель. Метод вибору теплоізоляційного матеріалу для утеплення будівель : Чинний з 01.03.2023. Київ: ДП «УкрНДНЦ», 2022. 60 с.
13. Зміна № 1 ТУ У В.2.7-26.8-35492904-004:2010. Вироби мінераловатні на синтетичному зв'язуючому «ТехноНІКОЛЬ» : Чинний з 05.10.2012. Черкаси : ТОВ «Завод теплоізоляційних матеріалів «ТЕХНО»», 2010.
14. Офіційний сайт ТОВ ВКП «Чернівецький завод теплоізоляційних матеріалів». — <https://rotys.com/plita200> (Дата звернення: 12.02.2025)
15. ТУ У В.2.7-25.2-20068365-001:2011. Пінополіуретани теплоізоляційні та ущільнювальні системи «ЕЛАСТОПОР Н». Технічні умови. Київ : ДП «УкрНДПШіவில்буд», 2011. 43 с.
16. Альбом технічних рішень теплоізоляції огорожувальних конструкцій житлових, громадських та промислових будинків на основі виробів з піноскла виробництва ТОВ «НПП Технологія». Київ. ДП НДІБК, 2016. 120 с.
17. Басок Б.І., Приймак О.В., Гончарук С.М., Пасічник П.О. Дослідження впливу терміну експлуатації на теплофізичні властивості різних типів теплоізоляції стінових огорожувальних конструкцій. *Технології та інженерія*. 2023. № 1. С. 18–25.

Надійшла до редакції 26.04.2025

**Basok B.I.**, Doctor of Technical Sciences, Professor, Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine, ORCID: 0000-0002-8935-4248, **Goncharuk S.M.**, Candidate of Technical Sciences, ORCID: 0000-0002-5609-7337, **Danishovskyi A.S.**, ORCID: 0000-0002-6166-0999, **Goman Ye.I.**, ORCID: 0009-0003-3071-424X

*Institute of Engineering Thermophysics of the National Academy of Sciences of Ukraine*

2a, Maria Kapnist Str., 03680 Kyiv, Ukraine, e-mail: dan1sh@i.ua

## Thermal physical characteristics dynamics in thermal insulation materials of buildings facade

**Abstract.** In Ukraine, about 80 % of the existing housing stock was built with low thermal resistance of building envelopes, which leads to excessive consumption of energy resources. This necessitates thermal modernization of buildings to improve their energy efficiency. The article investigates changes in the thermal and physical characteristics of thermal insulation materials as part of building envelopes under operating conditions. The influence of the service life on the thermal properties of various thermal insulation materials is analyzed. The aim of the study is to experimentally analyze changes in the thermal and physical characteristics of heat-insulating systems common in construction throughout their service life. Traditional thermal insulation materials, such as expanded polystyrene, polyurethane foam, foam glass and basalt wool, are considered. Expanded polystyrene is an affordable and effective insulation material, but its main disadvantage is flammability. Foam glass, although a non-combustible material, requires significant energy inputs at the production stage. To evaluate the thermal and physical properties of different options for thermal insulation of wall enclosing structures, the thermal modernization of an administrative building was carried out and a set of measures for analyzing heat losses was developed. Experimental data obtained during the long-term operation of thermal insulation systems were compared. The experimental data on the distribution of heat flux density and temperature fluctuations in the section of the wall envelope insulated with different thermal insulation materials were analyzed and processed. The values of thermal conductivity coefficients for the studied thermal insulation materials were calculated. Also, the values of the thermal conductivity coefficient of thermal insulation materials were compared with the normative values and with the results of research for previous years. *Bibl. 17, Fig. 6, Tab. 1.*

**Keywords:** thermal insulation, energy efficiency, thermal modernization, thermal conductivity coefficient, building envelope.

### References

1. Russia's War Against Ukraine: Energy Dimension. June 3–9, 2024. — [https://dixigroup.org/wp-content/uploads/2024/06/russianwar-against-ukraine\\_2024\\_06\\_10-eng.pdf](https://dixigroup.org/wp-content/uploads/2024/06/russianwar-against-ukraine_2024_06_10-eng.pdf) (Accessed: 12.02.2025) (Ukr.)
2. Malgorzata Fedorcak-Cisak, Marcin Furtak, Grzegorz Hayduk, Pawel Kwasnowski. "Energy Analysis and Cost Efficiency of External Partitions in Low Energy Buildings. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 471. pp. 1–8. DOI: 10.1088/1757-899X/471/11/11209.
3. Amy Huynh, Regina Dias Barkokebas, Mohamed Al-Hussein, Carlos Cruz-Noguez, and Yuxiang Chen. Energy-Efficiency Requirements for Residential Building Envelopes in Cold-Climate Regions. *Atmosphere*. 2021. Vol. 12. pp. 405–424. DOI: 10.3390/atmos1203040.
4. DSTU B V.2.6-101:2010. Method for Determining the Thermal Resistance of Enclosing Structures: Effective from 20.01.2010. Kyiv: Minregionbud of Ukraine, 2010. 84 p. (Ukr.)
5. MVV No. 081/24-0778-11. Metrology. Thermal Resistance of Enclosing Structures of Buildings and Structures of Various Purposes. Measurement Methodology Using a Combined Thermographic and Heat Metering Method. Kyiv: Institute of Engineering Thermophysics of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2011. (Ukr.)

6. Basok B.I., Davidenko B.V., Goncharuk S.M. Variational Thermal Renovation of Enclosing Structures of a Floor Section in an Existing Administrative Building and Monitoring of Heat Losses During Its Long-Term Operation. *Science and Innovation*. 2013. 9 (2). pp. 18–21. (Ukr.)
7. Basok B.I., Davidenko B.V., Goncharuk S.M., Novitska M.P. Investigation of Heat Losses Through External Wall Construction with an Additional Insulation Layer. *Promyshlennaya teplotekhnika. [Industrial heat engineering]*. 2013. 35 (7). pp. 260–268. (Ukr.)
8. Basok B.I., Davydenko B.V., Pavlenko A.M., Kuzhel L.M., Novikov V.G., Goncharuk S.M., Iliencko B.K., Nikitin E.E., Veremiichuk H.M. Reduced heat loss through window structures. *Energy Technologies and Resource Saving*. 2023. 76 (3), pp. 43–57. DOI: 10.33070/etars.3.2023.04. (Ukr.)
9. Basok B., Goncharuk S., Moroz M., Veremiichuk H. Experimental research of heat transfer through heat-insulated wall enclosure structures. *Journal of New Technologies in Environmental Science*. 2023. 3 (1). pp. 77–82.
10. Goncharuk S.M. Experimental Determination of Heat Losses from the Surfaces of Enclosing Structures of an Administrative Building. *Promyshlennaya teplotekhnika. [Industrial heat engineering]*. 2011. 33 (8). pp. 175–180. (Ukr.)
11. Fialko N.M., Basok B.I., Davidenko B.V., Sorokovi R.Ya., Sorokova N.M., Novikov V.G. The impact of solar radiation on the temperature regime of a room in winter. *Energy Technologies and Resource Saving*. 2024. 80 (3). pp. 135–143. DOI: 10.33070/etars.3.2024.09. (Ukr.)
12. DSTU 9191:2022. Building Thermal Insulation. Method for Selecting Thermal Insulation Material for Building Insulation: Effective from 01.03.2023. Kyiv: UkrNDNC, 2022. 60 p. (Ukr.)
13. Amendment No. 1 TU U V.2.7-26.8-35492904-004:2010. Mineral Wool Products on Synthetic Binder “TechnoNIKOL”: Effective from 05.10.2012. Cherkasy: LLC “Plant of Thermal Insulation Materials “TECHNO”, 2010. (Ukr.)
14. Official website of LLC VKP “Chernivtsi Thermal Insulation Materials Plant”. – <https://rotys.com/plita200> (Accessed: 12.02.2025) (Ukr.)
15. TU U V.2.7-25.2-20068365-001:2011. Polyurethane Foam Thermal Insulation and Sealing Systems “ELASTOPOR N”. Technical Specifications. Kyiv: UkrNDPcivilbud, 2011. 43 p. (Ukr.)
16. Technical Solutions Album for Insulation of Enclosing Structures of Residential, Public, and Industrial Buildings Based on Foam Glass Products of LLC “NPP Technology”. Kyiv: NDIBK, 2016. 120 p. (Ukr.)
17. Basok B.I., Pryimak O.V., Goncharuk S.M., Pasichnyk P.O. Study of the Influence of Service Life on the Thermophysical Properties of Different Types of Insulation for Wall Enclosure Structures. *Technologies and Engineering*. 2023. No. 1. pp. 18–25. (Ukr.)

Received April 26, 2025

# Переробка сировини та ресурсозбереження

УДК 620.93:663.53  
DOI: 10.33070/etars.3.2025.10

**Ободович О.М.<sup>1</sup>**, докт. техн. наук, проф., ORCID: 0000-0001-7213-3118,  
**Булій Ю.В.<sup>2</sup>**, канд. техн. наук, ORCID: 0000-0002-1905-3706,  
**Сидоренко В.В.<sup>1</sup>**, канд. техн. наук, ORCID: 0000-0001-7735-7719,  
**Степанова О.Є.<sup>1</sup>**, канд. техн. наук, ORCID 0000-0002-7179-7251,  
**Целень Б.Я.<sup>1</sup>**, канд. техн. наук, ORCID: 0000-0001-5213-0219

<sup>1</sup> **Інститут технічної теплофізики НАН України**  
вул. Марії Капніст, 2а, 03057 Київ, Україна, e-mail: tdsittf@ukr.ua

<sup>2</sup> **Національний університет харчових технологій**  
вул. Володимирська, 68, 01601 Київ, Україна, e-mail: yvbuliy@gmail.com

## Вплив комплексної гідромеханічної обробки на дисперсність рослинної сировини в технології отримання паливного етанолу

**Анотація.** В енергетичній, зокрема, транспортній галузі біомаса рослинного походження використовується як сировина для виробництва добавок до моторних палив у вигляді біодизеля та біоетанолу. Основною метою попередньої обробки лігноцелюлозної сировини для гідролізу є руйнування неоднорідної матриці, збільшення площі поверхні та пористості целюлозного матеріалу, звільнення вуглеводів від зв'язків лігніну. Одним із ключових факторів, що впливають на ефективність попередньої обробки та подальшого гідролізу, є розмір частинок сировини, отриманих на стадії механічного подрібнення. При подальшій обробці в ротаційних реакторах на базі відцентрових насосів сировина піддається додатковому впливу теплофізичних факторів, які сприяють подальшому збільшенню ступеня дисперсності сировини, збільшенню питомої поверхні целюлозного матеріалу. Метою роботи було визначення впливу складних теплофізичних явищ гідромеханічної обробки на розмір частинок рослинної сировини під час її попередньої обробки для гідролізу в технології одержання паливного етанолу. Сировиною були пшенична солома та стебла кукурудзи, подрібнені на соломорізці та попередньо оброблені в дезінтеграторі. Визначення гранулометричного складу рослинної сировини здійснювали за допомогою ситового аналізу. Обробку суспензії рослинної сировини виконували на дослідній установці з реакторним змішувачем, що являє собою роторно-пульсаційний апарат. Гранулометричний склад у діа-

пазоні 0,001–0,08 мм визначали за допомогою лазерного гранулометричного аналізатора Microsizer 201 А. Подальше подрібнення соломи виконували на дослідній установці. Визначено, що при збільшенні співвідношення тверда : рідка речовина від 1 : 5 до 1 : 15 розміри частинок зменшуються на 35–40 %, а при збільшенні від 1 : 5 до 1 : 10 — на 3–5 %. При зміні співвідношення від 1 : 15 до 1 : 10 за 10 циклів обробки дисперсії в реакторі-змішувачі до зниження температури від 47 до 42 °С продуктивність обладнання зростає в 1,5–2 рази, енерговитрати змінюються на 25–30 %. Температура водної дисперсії пшеничної соломи (кукурудзяного стебла) у співвідношенні 1 : 15, що змішується в реакторі-змішувачі протягом 10 циклів, змінюється від 17 до 22 °С, при 1 : 10 — від 17 до 42 °С, при 1 : 5 — від 17 до 47 °С. При обробці водної дисперсії з пшеничною соломою в реакторі-змішувачі з частотою пульсації 1 кГц потрібно 42 цикли для досягнення 100 % частоти менше 80 мкм. При збільшенні частоти пульсації від 1 до 3 кГц кількість циклів змінюється до 30, від 1 до 5 кГц — зменшується до 27. Зміна швидкості зсуву потоку має більш значний вплив на дисперсність частинок, ніж частота пульсації. Кількість циклів обробки зменшується на 5–7 %. *Бібл. 15, рис. 8.*

**Ключові слова:** паливний етанол, попередня підготовка, подрібнення, гідромеханічна обробка, реактор-змішувач.

### Актуальність

В енергетичній, зокрема, транспортній галузі біомаса рослинного походження використовується як сировина для виробництва добавок до моторних палив у вигляді біодизеля та біоетанола [1]. Основним недоліком виробництва етанолу з лігноцелюлозної сировини є висока вартість, що зумовлена наявністю в ній геміцелюлоз та лігніну [2]. Враховуючи особливості структурних (питома поверхня целюлози, кристалічність целюлози, ступінь полімеризації, розмір та об'єм пор) та хімічних (склад та вміст лігніну, геміцелюлоз, ацетильних груп) факторів, що визначають її стійкість до дії ферментів, необхідним етапом в технології отримання етанолу другого покоління є етап попередньої підготовки до гідролізу [3].

### Аналіз останніх досліджень та публікацій

Основними факторами впливу на лігноцелюлозну сировину протягом попередньої підготовки її до гідролізу є температура, концентрація реагентів, гідромодуль та тривалість процесу [4].

Головною метою попередньої підготовки лігноцелюлозної сировини до гідролізу є руйнування гетерогенної матриці, збільшення площі поверхні та пористості целюлозного матеріалу, а також звільнення вуглеводів від зв'язку лігніну, тим самим покращуючи ферментативну засвоюваність.

Окрім вказаних, фактором впливу на результати ферментативного гідролізу є розмір часток сировини, що обробляється [5]. Повідомляється, що під час попередньої обробки модифікації фі-

зичних властивостей біомаси на мікроскопічному рівні (наприклад, зменшення кристалічності та збільшення площі доступної поверхні) та хімічних особливостей (наприклад, видалення геміцелюлози та лігніну) мають більш прямий та суттєвий вплив на ферментативну засвоюваність біомаси, оскільки підвищення доступності ферментів шляхом попередньої обробки є набагато суттєвішим, ніж досягнуте виключно подрібненням [6]. Крім того, зменшення розміру частинок біомаси забезпечує біомасі більш високу об'ємну щільність, покращену плинність та кращі властивості обробки в логістиці [7].

Останніми роками з огляду на актуальність розвитку альтернативної енергетики зростає кількість дослідницьких робіт, присвячених впливу ключових факторів обробки, зокрема розміру часток сировини, на результати гідролізу та наступного етапу вилучення спирту.

Вплив розміру часточок соломи пшеничної на попередню підготовку та наступний ферментативний гідроліз розглядався у роботі [8]. Сировиною була солома пшенична, розділена на ситах 4; 2; 1; 0,5; 0,25 та < 0,25 мм. Попередня підготовка до гідролізу суспензії соломи пшеничної з вмістом твердої речовини 10 % відбувалася 2 %-м розчином сірчаної кислоти протягом 30 хв за температури 120 °С. Серед основних висновків за результатами дослідження можна зазначити, що субміліметрові частинки показали незначну перевагу (< 10 %) над міліметровими частинками в ефективності ферментативного гідролізу. Для попередньо оброблених зразків, які не були висушені, група розміру частинок 0,25 мм була

найвищою. Підвищена ферментативна доступність субстратів біомаси сприяла підвищенню виходу глюкози.

Вплив розміру часток вихідної сировини на лужну попередню підготовку розглядався у роботі [9]. Обробці піддавали багасу солодкого сорго, попередньо механічно подрібнену на ножовому роторному стружковому верстаті, молотковому та дисковому млинах. Отримані часточки було розділено на три фракції:  $< 0,25$ ;  $0,25-0,42$ ;  $> 0,42$  мм. Попередня підготовка здійснювалася шляхом додавання 2 %-го розчину натрій гідроксиду, перемішування протягом 5 хв та автоклавування за температури  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 1 год. Ферментативний гідроліз виконували у струшуючому інкубаторі за  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 150 об./хв протягом 48 год. Було знайдено, що розмір часток сировини справляв значний вплив на результати усіх етапів обробки. Зазначено, що хоча використання багаси із розміром частинок  $< 0,25$  мм призвело до кращих характеристик (зменшення виходу цукру, морфологічної структури та індексу кристалічності), ніж у розмірі  $0,25-0,42$  мм, останній було визнано кращим з огляду на збільшення енергоспоживання для подрібнення.

У технології обробки рослинної сировини етап подрібнення здійснюється на дробарках різних типів [10]. Механічне подрібнення руйнує кристалічну структуру целюлози, збільшує поверхню, доступну целюлолітичним ферментам і, як наслідок, призводить до значного зростання реакційної здатності рослинної сировини. Тонке подрібнення соломи дає можливість підвищити вихід редуруючих речовин при її гідролізі [11–13]. Недавні дослідження щодо застосування ротаційних реакторів, заснованих на відцентрових насосах, що мають ротор та статор, для попередньої підготовки лігноцелюлозної сировини до гідролізу довели, що використання таких пристроїв для попередньої обробки сільськогосподарських відходів є актуальним з точки зору енергоефективності та екологічності [14, 15].

Вплив комплексу теплофізичних явищ, до яких слід віднести високі градієнти зсувних напружень, гідравлічний удар, кавітацію тощо, на рідкі гетерогенні середовища, зокрема на дисперсії, емульсії тощо, дає можливість інтенсифікувати процеси диспергування, гомогенізації, перемішування та підвищує швидкість протікання хімічних реакцій в зоні контакту фаз. За обробки в ротаційних реакторах, заснованих на відцентрових насосах, сировина піддається додатковому

впливу теплофізичних факторів, що сприяють подальшому збільшенню ступеня дисперсності сировини, збільшуючи питому поверхню целюлозного матеріалу.

### Мета та методи дослідження

Метою досліджень є визначення впливу комплексу теплофізичних явищ гідромеханічної обробки на розмір рослинної сировини протягом попередньої підготовки її до гідролізу в технології отримання паливного етанолу.

Експерименти виконувалися на солоній пшениці та кукурудзи. Для експериментів використовували вихідну солому пшениці та кукурудзи, попередньо подрібнену на солеморізіці «Розумниця» до розміру  $10-50$  мм, потім одноразово оброблену в дезінтеграторі.

### Порядок виконання дослідження

Обробку суспензії рослинної сировини здійснювали на дослідній установці з реактором-змішувачем, що є роторно-пульсаційним апаратом. Конструкцію дослідної установки наведено на рис. 1.

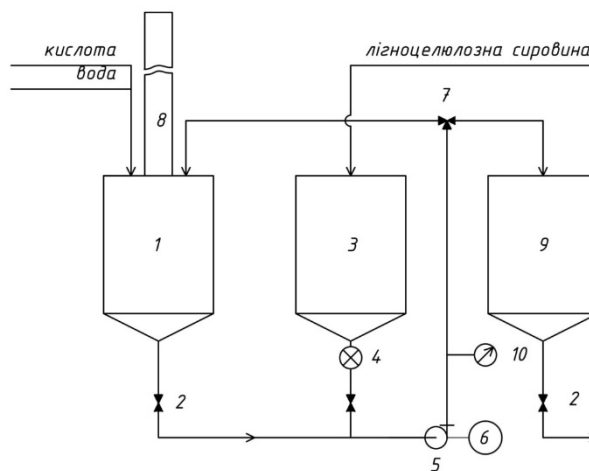


Рис. 1. Апаратно-технологічна схема обробки лігноцелюлозовмісної сировини: 1 – приймальний бункер; 2 – двоходовий кран; 3 – бункер для подачі сировини; 4 – дозатор; 5 – реактор-змішувач; 6 – електродвигун; 7 – триходовий кран; 8 – зворотній холодильник; 9 – збірник; 10 – манометр.

Figure 1. Technological scheme for processing lignocellulose-containing raw materials: 1 – receiving tank; 2 – two-way valve; 3 – tank for plant raw materials; 4 – dispenser; 5 – reactor-mixer; 6 – electric motor; 7 – three-way valve; 8 – reflux condenser; 9 – collector; 10 – manometer.

Обробка рослинної сировини за запропованою схемою відбувається наступним чином. У приймальний бункер 1 подають воду, відкривають двоходовий кран 2. Приготований розчин подається в реактор-змішувач 5, який одночасно є насосом. Потім відкривають триходовий кран 7 таким чином, щоб розчин повертався в приймальний бункер 1. На 3–4 циклі прокачування включають дозатор 4, котрий у встановлених пропорціях подає вихідну сировину в потік розчину.

Суміш рідкого розчину та сировини, що переробляється, циркулює по контуру приймальний збірник 1 — реактор-змішувач 5 протягом від декількох хвилин до декількох годин. За цей час у суміші відбуваються процеси диспергування, перемішування, розчинення, нагрівання. Комплекс таких операцій здійснює підготовку рослинної сировини до гідролізу. Підготована диспергована маса надходить до збірника 9.

Ротори мають такі конструкторські характеристики: внутрішній радіус малого ротора  $R_{\text{мр}} = 56$  мм та великого  $R_{\text{бр}} = 66$  мм, ширина прорізів  $a = 3,0$  мм, кут між прорізами в обечайках  $6^\circ$ , висота прорізів  $h_{\text{пр}} = 5$  мм, число прорізів прямокутної форми  $m = 60$ . Діапазон зміни зазору між роторами та статором складає  $\delta = 0,3\text{--}0,5$  мм.

Конструкторські характеристики статора:  $R_{\text{ст}} = 61$  мм, ширина прорізів  $a = 3,0$  мм, висота прорізів  $h_{\text{пр}} = 5$  мм, кількість прорізів прямокутної форми  $m = 60$ .

Визначення гранулометричного складу соломи здійснювали за методом ситового аналізу. Наважку досліджуваного матеріалу просівали через набір сит 80, 125, 200, 300, 400 мкм, потім визначали процентний вміст залишку на кожному ситі по відношенню до маси вихідної наважки.

Розподіл часток за розмірами в інтервалі 1–80 мкм визначали за допомогою лазерного аналізатора розмірів частинок Мікросайзер 201 А. Подальше подрібнення соломи виконували на дослідній установці.

## Результати

На першому етапі досліджень солому пшениці та стебла кукурудзи обробляли в дезінтеграторі до часток розмірами не більше 1000 мкм. Гранулометричний склад сировини після обробки в дезінтеграторі наведено на рис. 2.

Гранулометричний склад соломи пшениці та стебел кукурудзи після обробки в дезінтеграторі майже не відрізняється між собою. Вміст часток

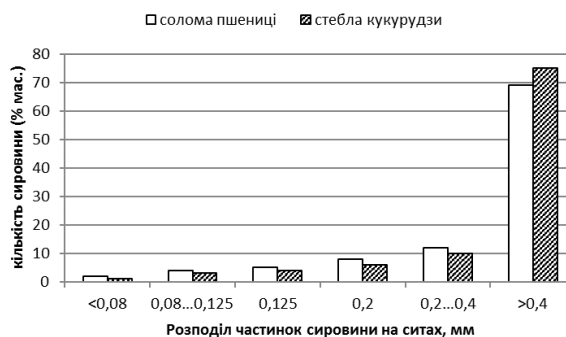


Рис. 2. Розподіл частинок рослинної сировини, що залишилися на ситах після обробки в дезінтеграторі.

Figure 2. Distribution of plant material particles remaining on the sieves after processing in a pin mill.

розмірами більше 400 мкм складає близько 70 %. При виконанні подальших досліджень одержану подрібнену масу з різних видів сировини змішували з водою в пропорціях 1 : 5; 1 : 10; 1 : 15.

Інтенсивність обробки суміші порошку соломи (пшениці або кукурудзи) та води в реакторі-змішувачі визначається параметрами, що наведені нижче:

— частота пульсацій

$$f = \omega \cdot n, \quad (1)$$

де  $\omega$  — кутова швидкість обертання роторного вузла, об./с;  $n$  — кількість перерізів у роторі та статорі;

— швидкість зсуву потоку

$$v = \frac{\omega \cdot R}{\mu}, \quad (2)$$

де  $R$  — внутрішній радіус ротора, мм;  $\mu$  — товщина міжциліндрового зазору, мм.

Дослідження щодо визначення впливу теплофізичних явищ у роторно-пульсаційному апараті на розмір часток рослинної сировини виконувалися за таких умов: частота пульсацій — 1 кГц; швидкість зсуву потоку —  $20 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$  протягом 10 циклів. За один цикл приймається проміжок часу, за який весь об'єм середовища, що обробляється, пройшов крізь робочі органи роторно-пульсаційного апарата один раз.

На рис. 3 наведено гранулометричний склад водної дисперсії соломи пшениці у співвідношеннях 1 : 5; 1 : 10; 1 : 15.

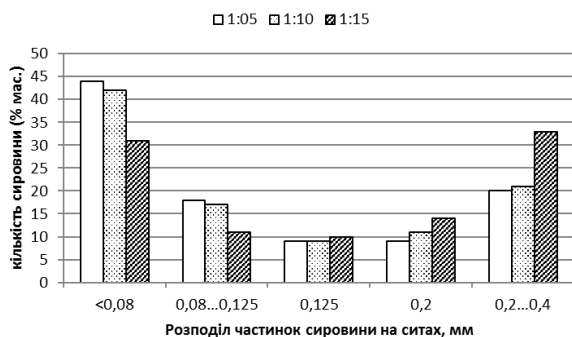


Рис. 3. Розподіл частинок рослинної сировини після обробки водної дисперсії пшеничної соломи з гідромодулем 1 : 5; 1 : 10; 1 : 15.

Figure 3. Distribution of plant material particles after processing of an aqueous dispersion of wheat straw with a solid/liquid ratio of 1 : 5, 1 : 10, and 1 : 15.

Аналогічні дослідження було виконано для водної дисперсії подрібнених стебел кукурудзи. Дані наведено на рис. 4.

За однакових умов обробки гранулометричний склад суміші подрібненої маси стебел кукурудзи з водою після подрібнення в реакторі-змішувачі має дисперсність на 3–5 % нижче, ніж суміш маси соломи пшеничної. Це може пояснюватися різною міцністю лігноцелюлозних волокон в рослинах, що досліджувалися.

Також встановлено, що зі збільшенням гідромодуля від 1 : 5 до 1 : 15 дисперсність часток знижується на 35–40 %, а від 1 : 5 до 1 : 10 – на 3–5 %. На думку авторів, це пояснюється зміною в'язкості розчину. Розчин порошку соломи

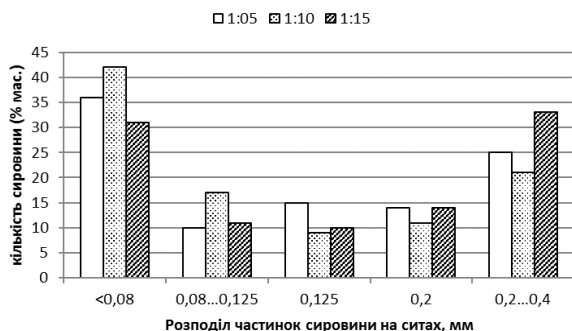


Рис. 4. Розподіл частинок рослинної сировини після обробки водної дисперсії стебел кукурудзи з гідромодулем 1 : 5; 1 : 10; 1 : 15

Figure 4. Distribution of plant material particles after processing of aqueous dispersion of corn stalks with a solid/liquid ratio of 1 : 5, 1 : 10, and 1 : 15.

з водою при гідромодулі 1 : 5 є в'язкою суспензією, яка важко перекачується. У зв'язку з цим здійснюється дисипація механічної енергії в теплову. За 10 циклів розчин, що оброблявся в реакторі-змішувачі, нагрівався від 17 до 47 °С.

Графік зміни температури водної дисперсії соломи пшениці в процесі диспергування в реакторі-змішувачі від кількості циклів обробки і гідромодуля наведено на рис. 5.

Зміна температури водної дисперсії стебел кукурудзи від кількості циклів обробки та гідромодуля при диспергуванні в реакторі-змішувачі мають схожу динаміку з пшеничною соломою. Зменшення гідромодуля від 1 : 15 до 1 : 5 дає можливість підвищити в'язкість розчину, що призводить до підвищення температури. Цей фактор має важливе значення не тільки у процесі обробки рослинної сировини, а й наступної біоконверсії.

Зменшення гідромодуля від 1 : 15 до 1 : 10 за 10 циклів обробки дисперсії в реакторі-змішувачі призводить до зниження температури від 47 до 42 °С (~ 10 %), але при цьому продуктивність обладнання збільшується в 1,5–2 рази, енерговитрати зменшуються на 25–30 %.

Температура водної дисперсії соломи пшениці (стебел кукурудзи) у співвідношенні 1 : 15, обробленої в реакторі-змішувачі за 10 циклів, підвищується від 17 до 22 °С, у той самий час при гідромодулі 1 : 10 – від 17 до 42 °С, при гідромодулі 1 : 5 – від 17 до 47 °С.

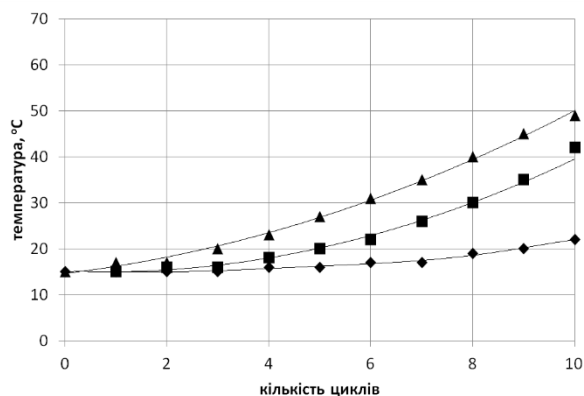


Рис. 5. Залежність зміни температури водної дисперсії соломи пшениці при обробці в реакторі-змішувачі від кількості циклів обробки та гідромодуля: ◆ – 1 : 15; ■ – 1 : 10; ▲ – 1 : 5.

Figure 5. Dependence of the change in temperature of the aqueous dispersion of wheat straw during processing in a reactor-mixer on the number of processing cycles and the solid/liquid ratio: ◆ – 1 : 15; ■ – 1 : 10; ▲ – 1 : 5.

Аналіз та співставлення наведених експериментальних даних дає можливість зробити висновок, що подальші дослідження доречно виконувати при гідромодулі 1 : 10.

Для цього змішували 1 кг маси пшеничної соломи або стебел кукурудзи з 10 л води та обробляли в установці з реактором-змішувачем протягом 1–50 циклів за постійної швидкості зсуву потоку  $20 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$  та змінній частоті пульсацій (1, 3, 5 кГц). Зміну масової частки отриманої маси соломи пшеничної < 0,08 мм наведено на рис. 6.

При обробці водної дисперсії соломи пшениці в реакторі-змішувачі з частотою пульсацій 1 кГц для досягнення розміру 100 % часток менше 80 мкм необхідно 42 цикли. При збільшенні частоти пульсацій від 1 до 3 кГц кількість циклів зменшується до 30 (тобто ~ 30 %). При зміні частоти пульсацій від 1 до 5 кГц кількість циклів знижується до 27 (тобто ~ 35 %).

Збільшення частоти пульсацій потоку від 3 до 5 кГц пов'язане з додатковими енергозатратами та практично не впливає на кількість циклів обробки. Зважаючи на це, подальші дослідження виконували при частоті пульсацій потоку суміші 3 кГц.

Залежність вмісту масової частки фракції часток маси стебел кукурудзи менше 80 мкм від кількості циклів обробки та частоти пульсацій потоку аналогічна такій у пшеничній соломі.

Здійснення подальших досліджень полягало у вивченні впливу швидкості зсуву потоку в реакторі-змішувачі на фракційний гранулометричний склад та кількість циклів обробки (див. рис. 4).

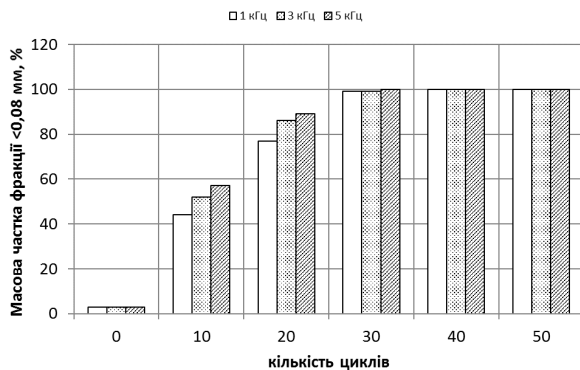


Рис. 6. Залежність вмісту масової частки фракції маси пшеничної соломи менше 0,08 мм від кількості циклів обробки та частоти пульсацій.

Figure 6. Dependence of the mass fraction of the wheat straw mass fraction less than 0.08 mm on the number of processing cycles and the frequency of pulsations.

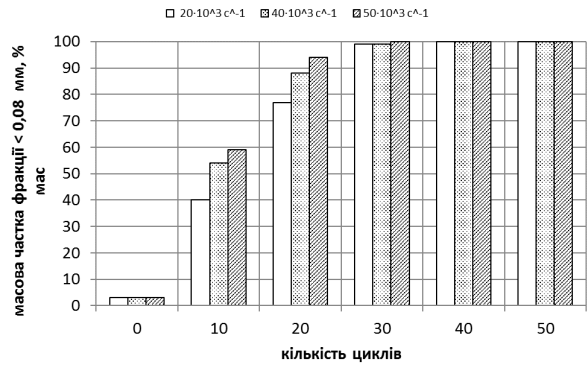


Рис. 7. Залежність вмісту масової частки фракції часток маси пшеничної соломи менше 80 мкм від кількості циклів обробки та швидкості зсуву потоку

Figure 7. Dependence of the mass fraction of wheat straw particles less than 80 microns on the number of processing cycles and flow shear rate

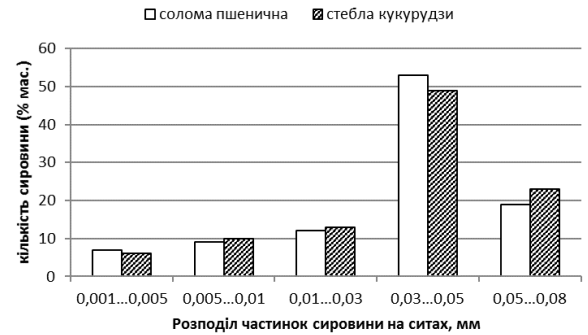


Рис. 8. Розподіл частинок рослинної сировини фракції менше 0,08 мм.

Figure 8. Distribution of plant raw material particles of the fraction < 0.08 mm.

Швидкість зсуву потоку змінювалася у межах від  $20 \cdot 10^3$  до  $50 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ . Динаміку зміни фракційного складу помелів наведено на рис. 7.

Зміна швидкості зсуву потоку істотніше впливає на дисперсність часток, ніж частота пульсацій. Кількість циклів обробки зменшується на 5–7 %. Найбільш ефективно виконувати обробку середовища в реакторі-змішувачі за швидкості зсуву потоку  $40 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ .

Оптимальні параметри обробки водної дисперсії соломи пшениці або стебел кукурудзи в реакторі-змішувачі: гідромодуль — 1 : 10; швидкість зсуву потоку —  $40 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ ; частота пульсацій — 3 кГц. Кількість циклів обробки — 25–30.

Викликало інтерес розподілення часток по розмірах в інтервалі 1–80 мкм. Дані досліджень наведено на рис. 8.

Аналіз гранулометричного складу водної дисперсії соломи пшениці (стебел кукурудзи) при гідромодулі 1 : 10 та обробленому в реакторі-змішувачі з частотою пульсацій 3 кГц, швидкості зсуву потоку  $40 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$  за 25–30 циклів дає можливість зробити висновок, що близько 50 % часток мають розмір у межах 0,03–0,05 мм. Така розвинена поверхня контакту фаз сприяє інтенсифікації процесу біоконверсії сировини, що переробляється.

### Висновки та перспективи

Отримані дані свідчать про те, що обробка водної дисперсії рослинної сировини в ротаційних реакторах, заснованих на відцентрових насосах, на етапі попередньої підготовки рослинної сировини до гідролізу, що відбувається після етапу механічного подрібнення рослинної сировини, призводить до доподрібнення частинок сировини. Визначено, що зміна операційних параметрів реактора-змішувача, що є роторно-пульсаційним апаратом, в якому відбувається етап попередньої підготовки сировини до гідролізу, дає можливість змінювати дисперсність сировини, що обробляється. Знайдено оптимальні операційні параметри для вибраної конструкції реактора-змішувача для досягнення максимальної площі поверхні частинок рослинної сировини, що сприяє наступному етапу ферментативного гідролізу в технології отримання паливного етанолу.

### Список літератури

1. Sivasubramanian Manikandan, Ramasamy Subbaiya, Muniyandi Biruntha, Radhakrishnan Yedhu Krishnan, Govarathanan Muthusamy, Natchimuthu Karmegam. Recent development patterns, utilization and prospective of biofuel production: Emerging nanotechnological intervention for environmental sustainability – A review. *Fuel*. 2022. Vol. 314. Article 122757. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122757.
2. Ye Sun, Jiayang Cheng. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review. *Biore-source Technology*. 2002. Vol. 83, Iss. 1. P. 1–11. DOI: 10.1016/S0960-8524(01)00212-7.
3. Zoghلامي A., Pals G. Lignocellulosic Biomass: Understanding Recalcitrance and Predicting Hydrolysis. *Frontiers in Chemistry*. 2019. Vol. 7. Article 1874. DOI: 10.3389/fchem.2019.00874.
4. Ободович О.М., Сидоренко В.В. Застосування знакозмінних імпульсів тиску для делігніфікації соломи пшеничної. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2023. № 4. С. 81–89. DOI: 10.33070/etars.4.2023.07

5. Yeh A.-I., Huang Y.-C., Chen S.H. Effect of particle size on the rate of enzymatic hydrolysis of cellulose. *Carbohydrate Polymers*. 2010. Vol. 79, № 1. P. 192–199. DOI: 10.1016/j.carbpol.2009.07.04.

6. Vidal B.C., Dien B.S., Ting K.C., Singh V. Influence of Feedstock Particle Size on Lignocellulose Conversion – A Review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2011. Vol. 164. P. 1405–1421. DOI: 10.1007/s12010-011-9221-3.

7. Hess J.R., Wright C.T., Kenney K.L. Cellulosic biomass feedstocks and logistics for ethanol production. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2007. Vol. 1, № 3. P. 181–190. DOI: 10.1002/bbb.26.

8. Yang Y., Zhang M., Zhao J., Wang D. Effects of particle size on biomass pretreatment and hydrolysis performances in bioethanol conversion. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2023. Vol. 13. P. 13023–13036. DOI: 10.1007/s13399-021-02169-3.

9. Pramasari D.A., Haditjaroko L., Sunarti T.C., Hermiati E., Syamsu K. The effectiveness of physical and alkali hydrothermal pretreatment in improving enzyme susceptibility of sweet sorghum bagasse. *Jurnal Bahan Alam Terbarukan*. 2017. Vol. 6, № 2. P. 118–131. DOI: 10.15294/jbat.v6i2.9910.

10. Claire Mayer-Laigle, Karine Rajaonarivony, Nicolas Blanc, Xavier Rouau. Comminution of Dry Lignocellulosic Biomass: Part II. Technologies, Improvement of Milling Performances, and Security Issues. *Bioengineering*. 2018. Vol. 5, № 3. Article 50. DOI: 10.3390/bioengineering5030050

11. Lin Z., Huang H., Zhang H., Zhang L., Yan L., Chenet J. Ball Milling Pretreatment of Corn Stover for Enhancing the Efficiency of Enzymatic Hydrolysis. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2010. Vol. 162. P. 1872–1880. DOI: 10.1007/s12010-010-8965-5.

12. Silva G.G.D., Couturier M., Berrin J.-G., Bulhion A., Rouau X. Effects of grinding processes on enzymatic degradation of wheat straw. *Bioresource Technology*. 2012. Vol. 103, № 1. P. 192–200. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.09.073.

13. Licari A., Monlau F., Solhy A., Buche P., Barakat A. Comparison of various milling modes combined to the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass for bioenergy production: Glucose yield and energy efficiency. *Energy*. 2016. Vol. 102 (C). P. 335–342. DOI: 10.1016/j.energy.2016.02.083.

14. Zieliński M., Dębowski M., Kisiełowska M., Nowicka A., Rokicka M., Szwarc K. Cavitation-based pretreatment strategies to enhance biogas production in a small-scale agricultural biogas plant. *Energy for Sustainable Development*. 2019. Vol. 49. P. 21–26. DOI: 10.1016/j.esd.2018.12.007.

15. Блюм Я., Ободович О., Сидоренко В. Вплив умов лужної попередньої обробки рослинної сировини до гідролізу в роторно-пульсаційному апараті на швидкість перетворення целюлози. *Наука та інновації*. 2024. Vol. 20, № 6. P. 30–37. DOI: 10.15407/scine20.06.030.

**Obodovych O.M.**<sup>1</sup>, *Doctor of Technical Sciences, Professor,*  
ORCID: 0000-0001-7213-3118, **Bulii Yu.V.**<sup>2</sup>, *Candidate of Technical Sciences,*  
ORCID: 0000-0002-1905-3706, **Sydorenko V.V.**<sup>1</sup>, *Candidate of Technical Sciences,*  
ORCID: 0000-0001-7735-7719, **Stepanova O.E.**<sup>1</sup>, *Candidate of Technical Sciences,*  
ORCID: 0000-0002-7179-7251, **Tselen B.Ya.**<sup>1</sup>, *Candidate of Technical Sciences,*  
ORCID: 0000-0001-5213-0219

<sup>1</sup> *Institute of Engineering Thermophysics of the National Academy of Sciences of Ukraine*

*2a, Marii Kapnist Str., Kyiv, 03057, Ukraine, e-mail: tdsittf@ukr.net*

<sup>2</sup> *National University of Food Technologies*

*68, Volodymyrska Str., 01601 Kyiv, Ukraine, e-mail: yvbuliy@gmail.com*

## **Influence of complex hydromechanical treatment on the dispersion of plant raw material in the technology of obtaining fuel ethanol**

**Abstract.** In the energy sector, particularly, the transport sector, biomass of plant origin is associated with additives to motor fuels with biodiesel and bioethanol. The main purpose of the pretreatment of lignocellulosic raw materials for hydrolysis is to destroy the heterogeneous matrix, increase the surface area and porosity of the cellulose material, and free carbohydrates from lignin bonds. One of the key factors affecting the efficiency of pretreatment and subsequent hydrolysis is the size of the raw material particles obtained at the stage of mechanical grinding. During subsequent processing in rotary reactors based on centrifugal pumps, the raw material is subjected to additional influence of thermophysical factors, which contribute to a further increase in the degree of dispersion of the raw material, increasing the specific surface area of the cellulose material. The work aimed to determine the influence of the complex thermophysical phenomena of hydromechanical processing on the particle size of plant raw materials during their pretreatment for hydrolysis in the technology of obtaining fuel ethanol. The feedstock was wheat straw and corn stalks, chopped on a straw cutter, and once processed in a disintegrator. The determination of the plant raw material particle size distribution was carried out using sieve analysis. The processing of the suspension of plant raw materials was carried out on experimental setup with a reactor mixer, which is a rotor-pulsation apparatus. The particle size distribution in the range of 0.001-0.08 mm was determined using a laser particle size analyzer Microsizer 201 A. Further crushing of the straw was carried out on experimental setup. It was determined that with an increase in the solid : liquid ratio from 1 : 5 to 1 : 15, the size of the parts decreases by 35–40 %, and when increasing the solid : liquid ratio from 1 : 5 to 1 : 10 – by 3–5 %. Changing the solid : liquid ratio from 1 : 15 to 1 : 10 for 10 cycles of processing the dispersion in the reactor-mixer until the temperature drops from 47 to 42 °C, at which the productivity of the equipment increases in 1.5–2 times, energy consumption changes by 25–30 %. The temperature of an aqueous dispersion of wheat straw (corn stalk) at a ratio of 1 : 15, mixed in the reactor-mixer for 10 cycles, moves from 17 to 22 °C, at the same time at solid : liquid ratio 1 : 10 at 17 to 42 °C, at solid : liquid ratio 1 : 5 at 17 to 47 °C. When processing an aqueous dispersion with wheat straw in a reactor mixer with a pulsation frequency of 1 kHz, 42 cycles are required to achieve 100 % frequency in less than 80 µm. When the pulsation frequency increases from 1 to 3 kHz, the number of cycles changes to 30. When the pulsation frequency changes from 1 to 5 kHz, the number of cycles decreases to 27. Changing the shear rate of the flow has a more significant effect on particle dispersion than the pulsation frequency. The number of processing cycles is reduced by 5–7 %. *Bibl. 15, Fig. 8.*

**Key words:** fuel ethanol, pretreatment, grinding, hydromechanical processing, reactor mixer.

## References

1. Sivasubramanian Manikandan, Ramasamy Subbaiya, Muniyandi Biruntha, Radhakrishnan Yedhu Krishnan, Govarthanam Muthusamy, Natchimuthu Karmegam. Recent development patterns, utilization and prospective of biofuel production: Emerging nanotechnological intervention for environmental sustainability – A review. *Fuel*. 2022. Vol. 314. Article 122757. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122757.
2. Ye Sun, Jiayang Cheng. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Biore-source Technology*. 2002. Vol. 83, Iss. 1. pp. 1–11. DOI: 10.1016/S0960-8524(01)00212-7.
3. Zoghalmi A., Pals G. Lignocellulosic Biomass: Understanding Recalcitrance and Predicting Hydrolysis. *Frontiers in Chemistry*. 2019. Vol. 7. Article 874. DOI: 10.3389/fchem.2019.00874.
4. Obodovych O.M., Sydorenko V.V. Application of altering pressure impulses for delignification of wheat straw. *Energy Technologies and Resource Saving*. 2023. No. 4. pp. 81–89. DOI: 10.33070/etars.4.2023.07. (Ukr.)
5. Yeh A.-I., Huang Y.-C., Chen S. H. Effect of particle size on the rate of enzymatic hydrolysis of cellulose. *Carbohydrate Polymers*. 2010. 79 (1). pp. 192–199. DOI: 10.1016/j.carbpol.2009.07.04.
6. Vidal B.C., Dien B.S., Ting K.C., Singh V. Influence of Feedstock Particle Size on Lignocellulose Conversion – A Review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2011. Vol. 164. pp. 1405–1421. DOI: 10.1007/s12010-011-9221-3.
7. Hess J.R., Wright C.T., Kenney K.L. Cellulosic biomass feedstocks and logistics for ethanol production. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2007. 1 (3). pp. 181–190. DOI: 10.1002/bbb.26.
8. Yang Y., Zhang M., Zhao J., Wang D. Effects of particle size on biomass pretreatment and hydrolysis performances in bioethanol conversion. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2023. Vol. 13. pp. 13023–13036. DOI: 10.1007/s13399-021-02169-3.
9. Pramasari D.A., Haditjaroko L., Sunarti T.C., Hermiati E., Syamsu K. The effectiveness of physical and alkali hydrothermal pretreatment in improving enzyme susceptibility of sweet sorghum bagasse. *Jurnal Bahan Alam Terbarukan*. 2017. 6 (2). pp. 118–131. DOI: 10.15294/jbat.v6i2.9910.
10. Claire Mayer-Laigle, Karine Rajaonarivony, Nicolas Blanc, Xavier Rouau. Comminution of Dry Lignocellulosic Biomass: Part II. Technologies, Improvement of Milling Performances, and Security Issues. *Bioengineering*. 2018. 5 (3). Article 50. DOI: 10.3390/bioengineering5030050.
11. Lin Z., Huang H., Zhang H., Zhang L., Yan L., Chenet J. Ball Milling Pretreatment of Corn Stover for Enhancing the Efficiency of Enzymatic Hydrolysis. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2010. Vol. 162. pp. 1872–1880. DOI: 10.1007/s12010-010-8965-5.
12. Silva G.G.D., Couturier M., Berrin J.-G., Bulñon A., Rouau X. Effects of grinding processes on enzymatic degradation of wheat straw, *Biore-source Technology*. 2012. 103 (1). pp. 192–200. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.09.073.
13. Licari A., Monlau F., Solhy A., Buche P., Barakat A. Comparison of various milling modes combined to the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass for bioenergy production: Glucose yield and energy efficiency. *Energy*. 2016. Vol. 102 (C). pp. 335–342. DOI: 10.1016/j.energy.2016.02.083.
14. Zieliński M., Dębowski M., Kisiełowska M., Nowicka A., Rokicka M., Szwarc K. Cavitation-based pretreatment strategies to enhance biogas production in a small-scale agricultural biogas plant. *Energy for Sustainable Development*. 2019. Vol. 49. pp. 21–26. DOI: 10.1016/j.esd.2018.12.007.
15. Blume Ya., Obodovych O., Sydorenko V. Influence of the Conditions of Alkaline Pretreatment of Vegetable Raw Material before Hydrolysis in a Rotor Pulsation Device on the Cellulose Conversion. *Science and Innovation*. 2024. 20 (6). pp. 30–37. DOI: 10.15407/scine20.06.030. (Ukr.)

Received May 12, 2025

# Очищення та переробка відходів

UDC 661.632/.634: 546.41:546.226:628.477(048.83)  
DOI: 10.33070/etars.3.2025.11

**Mikulionok I.O.**<sup>1,2</sup>, *Doctor of Technical Sciences, Professor,*  
*ORCID: 0000-0001-8268-7229*

<sup>1</sup> *National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”  
37, Beresteisky Ave., 03056 Kyiv, Ukraine, e-mail: i.mikulionok@kpi.ua*

<sup>2</sup> *The Gas Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine  
39, Dehtyariivska Str., 03113 Kyiv, Ukraine, e-mail: i.mikulionok@gmail.com*

## A state of art and prospects of phosphogypsum management

**Abstract.** The world volume of phosphogypsum accumulated in open dumps, which is a by-product of the production of phosphoric acid and phosphoric fertilizers from phosphorite rock, exceeds 6 billion tons, which has an extremely negative effect on the condition of the soil, surface, and groundwater, as well as the atmosphere. However, in the context of the circular economy, phosphogypsum should be considered as a potential resource of secondary mineral raw materials, therefore solving the problem of managing this large-tonnage industrial waste is extremely urgent. The article provides basic data on the volume of formation and composition of phosphogypsum. There are physico-mechanical, physico-chemical, biological, and combined methods of phosphogypsum management. These methods are used in agriculture and forestry (chemical soil reclamation, fertilizers, reduction of greenhouse gas emissions, pesticides); in soil works (reinforcement of weak and expansive soils, arrangement of embankments and dams, tamponage compositions, carrying out drilling works); road construction (strengthening of subgrade soils, cement-concrete mixtures for the foundations of road surfaces, asphalt concrete and asphalt for covering road surfaces, railway sleepers, paving stones); hydrotechnical construction (artificial reefs for breeding and growing fish and oysters); building materials industry (cement, crushed stone, concrete, mortars, dry building mixtures, expanded clay, bricks, geopolymers, building blocks, ceramics, glass, roll waterproofing materials, bitumen emulsions, water pipes); in protective coatings and materials (paints, enamels, heat-protective and heat-insulating coatings, sound-insulating materials); as sorbents, as well as catalysts and retarders of chemical reactions; in medicine and veterinary medicine (medicinal and hygienic means); as other materials (polymer and metal composites, tribotechnical materials, fire-fighting powders, heat storage materials, coagulants, filter materials, liquid glass, wallpaper, paper), as well as during the extraction of rare earth elements. Currently, the most

expedient methods of phosphogypsum disposal are its use with minimal changes in physical and chemical properties and minimization of new waste generation, in particular in the building materials industry, road construction and agriculture. *Bibl. 109, Fig. 3.*

**Keywords:** technogenic safety, large-tonnage industrial waste, technogenic (man-made) raw materials, phosphogypsum, waste management, waste disposal.

### Introduction

Phosphogypsum is a hydrate of calcium sulfate, which is formed as a by-product of the production of phosphoric acid and phosphoric fertilizers from phosphorite rock and mainly consists of gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). However, unlike gypsum, which is widely used in the construction industry and other industries, phosphogypsum in its raw form is used much less often. This is primarily due to its multi-component composition and the presence in it of heavy and radioactive metals, in particular uranium and thorium, as well as isotopes of radium, radon and polonium, which are contained in natural phosphorus-containing raw materials used in the production of phosphoric acid and phosphoric fertilizers [1, 2]. As a result, the obtained phosphogypsum is usually placed in open piles (dumps), which leads to alienation of significant land resources and environmental pollution [3], including radioactive elements [4]. At the same time, the arrangement of stacks of phosphogypsum in the production of phosphoric acid by the wet process from phosphorite rock reaches 10 % of its cost price [5].

One ton of produced phosphoric acid accounts for 4–6 tons of phosphogypsum [6, 7], as a result of which more than 300 million tons of phosphogypsum are produced in the world every year, which has already led to the accumulation of more than 6 billion tons of phosphogypsum worldwide. In particular, every year the volume of phosphogypsum increases by (million tons): in China – 70, in the USA – 30, in Morocco – 15, in Russia – 11, in Ukraine and Tunisia – each 10, as well in Brazil and Egypt – each 5.4 [3] (according to other data, by 22 million tons in China, 10 million tons in Tunisia and over 6 million tons in India [7]). The problem of effective management of phosphogypsum is extremely relevant for Ukraine, because the amount of phosphogypsum accumulated in the country is estimated at 55 to 80 million tons [5, 8].

Since, in addition to calcium sulfate, phosphogypsum also contains other chemical compounds, in the context of the circular economy, phosphogypsum should be considered as a potential re-

source of secondary mineral raw materials, therefore solving the problem of managing such a large-tonnage (high-volume) industrial waste as phosphogypsum is an extremely actual task.

### The purpose of research

The purpose of the work is a critical analysis of the state and prospects for the management of phosphogypsum, a by-product of the phosphoric acid and phosphoric fertilizers production.

### The main ways of phosphogypsum management

Depending on the  $\text{P}_2\text{O}_5$  concentration and temperature, phosphogypsum can exist in three forms: in the form of anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ), hemihydrate ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ) or dihydrate – gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) [1]. Usually, phosphogypsum, which is formed at enterprises for the production of phosphoric acid and phosphoric fertilizers (at the same time, more than 80–90 % of phosphoric acid is used for the production of fertilizers [9, 10]), is a loose dihydrate or hemihydrate with a moisture content of 25–40 % w/w. Phosphogypsum hemihydrate filtered from phosphoric acid, after cooling to ambient temperature, gradually turns into dihydrate, forming gypsum stone. The duration of this transformation depends on the ambient temperature and the amount of phosphoric acid remaining in the phosphogypsum, and can vary from several hours to a day. Phosphogypsum dihydrate, having no binding properties, gradually loses water in stacks (dumps), turning into a dry white powder. At the same time, the basis of stacks of phosphogypsum is a mixture of its dihydrate and hemi-hydrate (Figure 1) [11]. It is clear that the placement of phosphogypsum in open piles (dumps) has an extremely negative effect on the condition of the soil, surface and groundwater, as well as the atmosphere (and this is caused not so much by phosphogypsum directly, but by its filtrate (phosphogypsum leachate), which is formed in as a result of water passing through piles of phosphogypsum [12]).



a



b

Figure 1. A stack (dump) of phosphogypsum (a) and the appearance of phosphogypsum in a stack (b) [11].

The average composition of phosphogypsum looks like this (% w/w): at least 80  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and/or  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , 1–2 water-soluble phosphorus oxide  $\text{P}_2\text{O}_5$ , as well as other compounds: soluble (sulphate and phosphoric acids, mono- and dicalcium phosphate) and insoluble (silica, phosphates, fluorides, oxides) substances, rare earth and radioactive elements, heavy metals and other chemical elements, in particular, uranium, thorium, radium, polonium, cadmium, radon, neodymium, dysprosium, terbium, cerium, lanthanum, praseodymium. At the same time, the typical composition of phosphogypsum in terms of the main chemical elements and their oxides is as follows (% w/w):  $\text{CaO}$  – 30–42,  $\text{SO}$  – 44–52,  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 1–2,  $\text{F}$  – 0.1–1.0,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0.3–5.0,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0.2–2.0,  $\text{SiO}_2$  – 0.3–10.0,  $\text{H}_2\text{O}$  – 25–40 [1].

In various countries of the world, thorough research is being conducted on the typical utilization of phosphogypsum, however, taking into account the heterogeneous composition of phosphogypsum at different productions, research is also being conducted on possible ways of the most effective management of phosphogypsum obtained as a result of the processing of natural phosphorus-containing raw materials of a certain composition [13]. At the same time, the search continues not only for methods of utilizing phosphogypsum without changing its physical properties, but also methods of complex processing of phosphogypsum to extract certain components from it (Figure 2).

In addition to the irrational placement of phosphogypsum on a permanent basis in stacks (dumps), the main ways of managing phosphogypsum can be

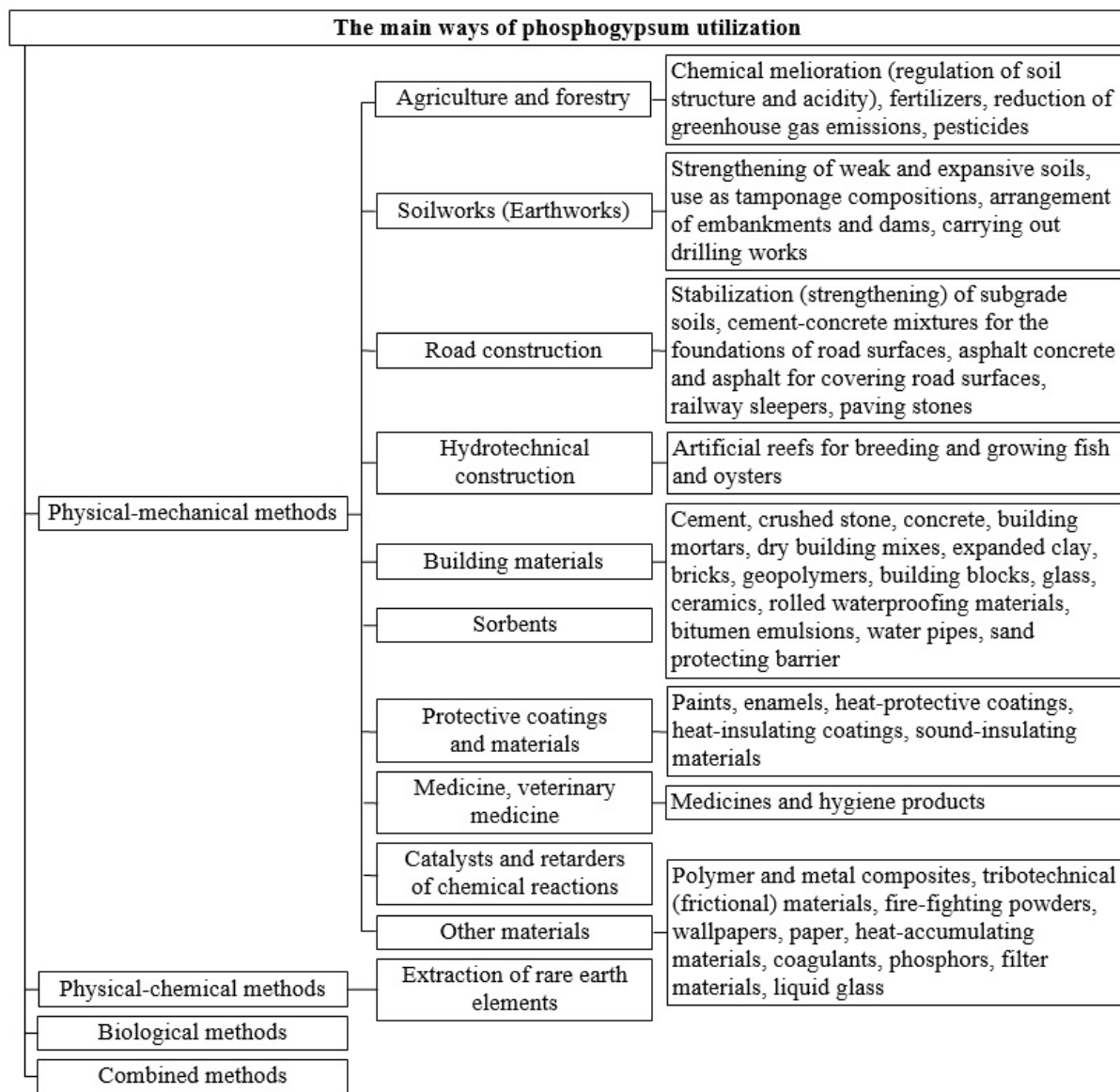


Figure 2. The main ways of phosphogypsum utilization.

divided into the following groups: physical-mechanical, physico-chemical, biological and combined methods. At the same time, a method of greening phosphogypsum dumps is also proposed (Patent UA121791U), during which a mixture of sand and sewage sludge [14] in a ratio of 5 : 1 by weight is applied to the surface of the dump in a layer of 30 cm, which is fixed on the slopes with the help of concrete or wooden structures that form a grid with a cell with a side of 1.5–2.0 m deep 30 cm, and sowing of perennial grasses, mainly of the cereals (*Roaceae L.*). However, the specified

method does not exclude the ingress of phosphogypsum components into the soil and groundwater, but only postpones the procedure for final removal of phosphogypsum dumps.

### ***Physical-mechanical methods of utilization phosphogypsum***

#### ***Use of phosphogypsum in agriculture and forestry***

Due to the content of phosphate residues, phos-

phoric acid, compounds of silicon, calcium, sulfur, as well as traces of rare earth elements in phosphogypsum, it is used in agriculture and forestry primarily for chemical reclamation, i.e. improving the physical and chemical properties of soils, in particular as a fertilizer, as well as a means to regulate the structure and acidity (pH index) of the soil. Also, phosphogypsum is used to reduce the use of pesticides. At the same time, phosphogypsum, which has not been subjected to neutralization, is usually not applied to the soil due to high acidity and low physicochemical properties [1].

A method of two-stage processing of phosphogypsum into a complex fertilizer has been developed, which includes treatment of phosphogypsum with a phosphate solution, filtration and drying of the finished product, while the first stage of the process is carried out without heating, and in the second stage, the washing waters of the first and second washes of the production of extractive phosphoric acid with P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content of 13 and 5 %, respectively, and with a fluorine content of 0.2 % (Patent UA93253U). The disadvantages of this method are its complexity and the generation of a significant amount of wastewater, which requires complex treatment.

Complex fertilizer for increasing the yield of vegetables and fruits and combating their diseases and pests is prepared from the following raw materials (% w/w): urea – 10–40, phosphogypsum – 10–23, potassium phosphate – 15–30, boron fertilizer – 10–40, copper sulfate – 4–20, to which organic fertilizer is added (Patent CN108409425A). This ecologically clean complex fertilizer also makes it possible to reduce the use of pesticides.

Highly effective fertilizers are obtained as a result of the use of phosphogypsum and organic waste from livestock and poultry farming. At the same time, the urgent problem of agricultural and chemical industry waste disposal is also solved. In particular, in the case of adding phosphogypsum to the biomass of complex compost, the proportion of microorganisms in the organic component increases significantly, which positively affects the cycle of carbon and nitrogen in the soil. For example, in complex compost containing half-rotted manure and phosphogypsum, the total number of microorganisms on the 30th day after preparation of the specified compost is more than 240 million cells, and with one half-rotted manure – about 107 million cells, which is 2.24 times less [15].

In general, the use of organic and inorganic waste during composting can become an effective way to optimize the processes of humification, maturation and provision of the necessary mineral elements in the compost. To obtain high-quality composts, it is proposed to add olive mill wastes, horse manure, as well as phosphogypsum and sewage sludge to vegetable raw materials [16].

An effective soil conditioner from organic fertilizer and phosphogypsum (Patent CN108929695A) is proposed.

A phosphogypsum soil conditioner capable of increasing crop yields and suppressing the spread of diseases and soil pests has been developed (Patent CN105238411A). The conditioner is prepared from raw materials containing (% w/w): bean cake powder – 24–26, methane liquid – 20–25, EM microbial seed material – 4–5, cobalt sulfate – 2–4, boron humate – 10–12, phosphogypsum – 130–150, lime-free husk – 6–8, red mud – 24–26, powder lobsters – 19–21, oven dust – 6–8, as well as the appropriate amount of water.

A low-cost conditioner designed to improve soil porosity has been developed, which includes phosphogypsum, bentonite, and vermiculite, formed in the form of a cylinder, sphere, cone, or cube with an equivalent particle size of 3–7 cm (Patents NL2033429A, CN115502198B). This conditioner is distributed over the surface of the soil, which is then subjected to deep plowing to a depth of at least 40 cm, then the surface of the soil is carefully leveled, abundantly watered, after which plants are planted after 5–15 days.

At the same time, phosphogypsum is used directly or in combination with other components as an ameliorant of certain types of soils: saline soils and saline-alkaline soils ([17, 18], Patents CN106083308A, CN108689780A, CN110484266A, CN110684536A, CN113637486A, CN113773852A, CN113789180A, CN113861998A, CN116694330A, Author's Certificates SU1062606A1, SU1555668A1, SU1704070A1), acid soils [19], black soils [20], red soils (Patent CN106045620A), as well as dark chestnut [21] and sandy [22] soils.

The composition of the soil conditioner includes not only phosphogypsum, but also red mud [23], which makes such a complex conditioner extremely relevant for the disposal of large-tonnage industrial waste (Patent CN109971492A). It has been shown that the artificial soil prepared using red mud and phosphogypsum can be considered as a promising direction for the utilization of these large-tonnage

industrial wastes [24].

A method of obtaining adduct of urea and calcium sulfate (UCS) for its use as a fertilizer has been developed, which involves contact of urea with wet phosphogypsum containing 10–30 % w/w of moisture (Patent EP4175932A1, Applications WO2022/003564A1, US2023/227376A1).

It should be noted that in some cases phosphogypsum, which is supposed to be used in various industries and primarily in agriculture, is subject to defluorination (Author's Certificates SU742379A1, SU977391A1, SU983053A1).

The use of phosphogypsum as a raw material for the production of fertilizers, ameliorant and soil conditioner to improve the nutritional conditions of cultivated plants in order to increase the yield and its quality is also considered in many patent documents, in particular as part of ameliorants and soil conditioners (Patents JP2006151786A, CN101775293A, CN105237267A–CN105237271A, CN105238412A, CN105272715A, CN107629801A, CN108251123A, CN108929695A, CN111807905A, CN113337295A, CN113355099A, CN113502164A, CN113861986A, CN113773852A, CN116655434A, CN116875319A, ZA202308722B, RU2812430C1, Application WO2022/143848A1), as well as fertilizers (Patents FR2157683A1, CN108530175A, Applications WO2020/257901A1, WO2020/257900A1, WO2022/143848A1, WO2022/144683A1, US2022/204417A1), including phosphorus (Patent RU2680589C1), nitrogen (Patent UA75743C2), nitrogen-phosphoric (Patents UA101428U, RU2680269C1), nitrogen-potassium (Patent EP1854774A2, Applications WO2006/057573A2, US2009/173124A1), nitrogen-phosphorus-sulfate (Patent RU2478599C1), nitrogen-potassium-sulfate (Patents CN106699470A, RU2677047C1) fertilizers, as well as urea superphosphate (Application WO01/42172A1).

It should also be noted that such wastes of energy, metallurgy and mineral fertilizer production as fly ash, steel slag and phosphogypsum, which are rich in oxides of calcium (CaO), silicon (SiO<sub>2</sub>), iron (FeO) and aluminum (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), may not only to become a source of useful elements for growing rice, but also to significantly reduce greenhouse gas emissions (in particular methane CH<sub>4</sub> and nitrous oxide N<sub>2</sub>O) from rice fields [25].

#### *Use of phosphogypsum in soilworks (earthworks)*

Phosphogypsum is used to stabilize expansive

soils, which are characterized by a change in volume during seasonal moisture fluctuations, which can cause cracks and damage to road surfaces (Patents US11124930B1, CN111424485B, CN115385618A). At the same time, the appropriate technology was developed for the construction of highway embankments and road surfaces, particularly sidewalks [26].

Phosphogypsum is used to arrange embankments with stable operational characteristics, while the construction mixture includes (% w/w): phosphogypsum – 90, cement – 10, as well as sodium silicate dissolved in water – 2–4 (Patents US11319676B2, CN110041039B). The specified composition is also used for the construction of the road surface (Patents US10655280B1, CN109824335B).

A simple, reliable and environmentally friendly way of filling quarries and open mines with modified hemihydrate phosphogypsum (Patent CN118065969A) has been developed. Compositions using phosphogypsum for a similar purpose are also proposed in the Patents CN115504753A, CN115611602A, CN115490491A. These methods are green and environmentally friendly.

A backfill material based on phosphogypsum (Patent CN116573912A, Application US2024/343650A1) is proposed.

An effective tamping mortar based on phosphogypsum is successfully used during the drilling and blasting of mining workings (Author's Certificate SU1743255A1).

Phosphogypsum is used during drilling operations, in particular as a part of drilling muds composition – a complex multi-component liquid dispersion system that is used for washing wells during the drilling process [27].

Covering soil material for landfills minimizes the formation of unpleasant odors and contains, wt. parts: sewage sludge – 100, phosphogypsum – 40–60, surface-modified steelmaking slag – 10–20, quicklime – 5–30 (Application KR20080032670A).

#### *Use of phosphogypsum in road construction*

For a long time, phosphogypsum has been successfully used in road construction, both for the purpose of strengthening the soil for the lower layers of the road surface, and in the production of asphalt and asphalt concrete.

A method of production of free-flowing asphalt binder by granulation of dried phosphogypsum with the binder rolling method has been developed,

while road bitumen with the addition of polyethylene terephthalate in the amount of 15–20 % by weight of the binder, which is introduced into the bitumen at the melting temperature of the polymer, is used as a binder. granulation is carried out at a temperature of 130–150 °C, and the content of the binder in asphalt binder is 16–20 % of its mass (Patent RU2701007C1). Asphalt concrete mixtures obtained using the indicated asphalt binder, which are characterized by high moisture resistance, are intended for pothole repair of the road surface, as well as for arranging the foundations and coverings of highways. At the same time, the problem of disposal of large-tonnage industrial (phosphogypsum) and household waste (plastic dishes made of polyethylene terephthalate) is solved [28–30].

In Patent CN117049857A describes a method of preparing water- and frost-resistant phosphogypsum asphalt concrete, which, in addition to phosphogypsum and cement, includes a modified polyurethane that increases the adhesion of components in asphalt concrete.

Also, phosphogypsum as part of a thermoplastic composite material is used for the production of mass products such as railway sleepers [31] (Patent US5799870A), which makes it possible to effectively dispose of not only phosphogypsum, but also polymer waste [28–30].

A method of production of granulated polymer-asphalt binding and sulfur concrete for use in road construction is proposed (Applications WO2011/065849A1, US2012/275861A1). Polymer asphalt binder is obtained by mixing 40–60 % w/w of a sulfur-containing polymer heated to 135–150 °C, obtained by modifying sulfur waste in solvents, 20–40 % w/w phosphogypsum and 15–20 % w/w road asphalt. Next, the resulting mixture is cooled to a plastic form, and with the help of an extruder, polymer asphalt binder granules are formed, which are covered with a layer of silicone emulsion. The obtained polymer-asphalt binder is used for arranging road surfaces and repairing roads, and the obtained sulfur concrete is used for preparing the foundations of road surfaces.

Such large-tonnage industrial waste as phosphogypsum and red mud are added to the asphalt mixture, which also contributes to environmental protection (Patent CN117303791A). Phosphogypsum and red mud are also used in the method of road construction according to Patent CN117468295A.

In the road base material, in addition to phos-

phogypsum, secondary asphalt, secondary concrete, slag concrete, particles of used tires [32, 33] and regenerated glass concrete can be utilized. At the same time, secondary asphalt is used as a binding material for the road base, secondary concrete is used to cover the road base, phosphogypsum and slag concrete are used to increase the strength of the road base, regenerated glass concrete is used to increase its strength and stability, and particles of used tires are used to increase its durability and crack resistance (Patent CN117902875A).

Phosphogypsum in the composition of the road surface helps to increase its anti-glare effect (Patent CN117070088A). The coating, which, in addition to phosphogypsum, includes graphite, zeolite and portland cement, can be applied to the top layer of cement and asphalt roads, while the operational properties of the anti-glare coating are preserved up to a temperature of 80 °C.

High-strength anti-crack water-resistant phosphogypsum road material consists of the main material and an additive, while the raw materials for the production of the main material contain (% w/w): calcined phosphogypsum – 15–25, natural coarse aggregate – 43–47, natural fine aggregate – 28–32, as well as portland cement – 3–8 (Patent CN117361979A).

Despite the encouraging results of using phosphogypsum in road construction, some countries, due to the possibility of dangerous and/or harmful components of phosphogypsum entering the environment, limit this direction of phosphogypsum utilization or refuse it altogether [1, 34]. At the same time, it has been proven that mixing phosphogypsum with limestone or recycled concrete aggregate reduces the risk of leaching of dangerous components of phosphogypsum into groundwater [35, 36]. There are other methods of cleaning phosphogypsum from harmful substances or suppressing their negative effects for the safe use of phosphogypsum in road construction [37].

A raw material mixture for the production of cobblestones, which contains 20 % w/w phosphogypsum as a partial replacement of fine sand, is proposed [38]. The obtained paving stones are characterized by low water absorption and excellent mechanical properties, in particular, high compressive and bending strength.

Therefore, the most appropriate use of phosphogypsum in road construction is the use of phosphogypsum in combination with an inorganic binder, as well as industrial waste for the stabili-

zation of subgrade soils and the construction of reinforced bases for road wear and, less often, its covering.

The use of phosphogypsum in materials for road construction and repair is also considered in Patents KR101182605B1, CN104556844A, CN105219271A, CN109320981A, CN110963776A, CN109881554A, CN112125576A, CN113698135A, CN114276052A, CN115403348A, CN116253530A, CN116496059A, CN116969740A, CN118026627A, CN118307283A, CN118373655A, CN118420258A, CN118420305A, N118459163A, CN118459164A, CN118704291A, and CN219568505U.

#### *Use of phosphogypsum in hydrotechnical construction*

Phosphogypsum is included in the composition of the construction material for the arrangement of the fishing reef (Patent CN106699059A). In addition to phosphogypsum, this material contains steelmaking slag, blast furnace slag, oyster shell powder, portland cement, quartz sand, water reducer and some other components. Fishing reef material has high strength and durability, resistance to sea water, reduced alkalinity, and also creates favorable conditions for the attachment and growth of aquatic organisms.

Artificial sea cliffs, which are constructed from concrete fishing stones, promote the growth of algae, microorganisms and hydrophytes necessary for breeding fish, shrimp and shellfish, while the concrete has a high strength sufficient to withstand the action of ocean tides and waves (Patent CN101439939A). The composition of raw materials for the production of concrete includes blast furnace slag, fly ash, furnace slag, natural gypsum, anhydrite, phosphogypsum, iron sulfate, iron chloride and other components.

Strong, seawater-resistant and durable fishing reef material that promotes marine ecological restoration, contains steel slag, blast furnace slag, phosphogypsum, oyster shell powder, portland cement, quartz sand, water reducer and other components (Patent CN106699059A).

#### *Use of phosphogypsum in the production of building materials*

Unprocessed, processed or processed phosphogypsum is widely used in the construction industry, primarily in the production of cement,

crushed stone, concrete, building mortars, dry building mixes, expanded clay, bricks, geopolymers, building blocks, ceramics, glass, roll waterproofing materials, bitumen emulsions, as well as water pipes.

The method of manufacturing a binder, which includes neutralization of phosphogypsum dihydrate, drying, firing and grinding in a ball mill (Patent UA4226U). Despite the high physical and chemical properties of the resulting binder, its technology is characterized by high energy consumption (burning and grinding processes [39]), as well as the need for complex wastewater treatment (neutralization process).

Based on the gypsum binder obtained from phosphogypsum, a variety of dry construction mixes are made, primarily plastering and putty starting and finishing mixes, as well as adhesive mixes for gluing plasterboard boards and sealing seams between them. Less often, dry construction mixtures are used for arranging poured floors, however, the low water resistance of the binder in this case requires the addition of water-resistant fillers and hydrophobizers to the mixtures. At the same time, the main feature of the gypsum binder made of phosphogypsum compared to the binder based on natural gypsum stone is its high porosity, as well as a high tendency to aggregation of fine particles in the presence of water. Adding modifiers of the polycarboxylate type to them can increase the operational properties of dry construction mixtures obtained on the basis of gypsum binders from phosphogypsum [8].

Along with phosphogypsum, another man-made raw material is also used as a binder for construction purposes – fly ash, which is one of the products of coal combustion at thermal power plants [40, 41].

Also, phosphogypsum and fly ash are used in the raw material mixture for the production of light ceramic aggregate (Applications WO2015/060735A3, US2016/264473A1).

A cheap construction aggregate based on phosphogypsum (70–90 % w/w) intended for shielding neutron rays is proposed (Patent CN117819851A).

A method of complex utilization of solid industrial waste for the production of binder construction purpose was developed, the composition of the raw material mixture of which includes (% w/w): red slime – 25–30, steel slag – 40–50, fly ash – 15–20, as well as phosphogypsum 5–10 (Patent CN118495842A). At the same time, phosphogypsum

was introduced as a new component to optimize the effect of synergy between the components of the mixture and reduce the man-made impact on the environment.

The high consumer properties of cementing material containing phosphogypsum, red mud, fly ash, quicklime, and cement with the following content of components (% w/w): 46.9, 26.5, 4.1, 12.2, and 10.2, respectively, were substantiated [42].

In general, the joint use of phosphogypsum and red mud is characteristic of many branches of the economy, but it has become most widespread in the production of cheap and high-quality construction materials [43, 44].

The use of such large-tonnage industrial waste as fly ash, red mud, phosphogypsum and metal slags for the production of an effective complex clinker-free metal ash phosphate binder is substantiated. The density of the obtained binders is 1875–1980 kg/m<sup>3</sup>, and the strength limit during compression is 5.5–7.2 MPa [40].

The composition of the raw material mixture of polymer binder for construction purposes includes % w/w: sulfur waste – 30–60, slag – 10–45, phosphogypsum – 15–30, and mineral filler – 10–40 (Application WO2010/082856A1).

The raw material mixture for the production of phosphogypsum unsintered expanded clay lightweight aggregate contains (% w/w): phosphogypsum – 80–90, mineral powder – 3.3–10.0, cement – 6.5–10.0, to which water is added in the amount 17 % of the mass of the specified mixture (Application US2021/163353A1).

A raw material mixture for the preparation of self-compacting concrete (SCC) was developed using industrial waste, including phosphogypsum (Application WO2016/145548A1).

The composition of anti-corrosion high-strength concrete includes the following components (% w/w): phosphogypsum – 80–150, fine sand – 150–220, firing waste – 50–80, glass fiber – 10–20, bentonite – 40–80, mineral powder – 10–30, sodium hydroxide – 6–15, bauxite – 5–12, polycarboxylate – 6–25, hydrogen peroxide – 10–20, asphalt – 8–20, mullite – 6–15, inorganic aluminum salt – 10–15, calcium chloride – 8–25, blast furnace slag – 10–20, and water (Patent CN108314403A).

A low-carbon anti-cracking concrete for the side wall of the basement was developed (Patent CN118495893A). The raw material mix of concrete includes cement, phosphogypsum, fly ash, mineral

powder, steel slag, machine sand, gravel and water. Concrete is characterized by low cement content and high operational properties.

Clay concrete based on phosphogypsum and red mud with a synergistic effect between the components makes it possible to effectively dispose of large-tonnage industrial solid waste (Patent CN117285316A).

Partial replacement of cement with phosphogypsum and fly ash (7.5 and 15 % w/w), respectively) ensures high strength of the resulting concrete and makes it possible to dispose of waste from the thermal power industry and chemical industry [45].

Translucent concrete is prepared from phosphogypsum, slag powder, portland cement, silica, shrinkage reducer, expander, water reducer, heat-treated diatomite, defoamer, broken glass slag, fine coral reef particles, optical fibers and water (Patent CN108358553A). The specified concrete provides high light transmission and various decorative effects, is characterized by high heat-insulating properties and low density, therefore it has wide application prospects for energy-efficient construction and decoration of buildings.

Phosphogypsum is also used in the production of geopolymer concretes, the composition of which includes aluminosilicate materials as a binder instead of traditional cement. In particular, the properties of geopolymer concrete with the use of phosphogypsum and fly ash, suitable for the construction of sidewalks, were investigated. It has been shown that such concrete has high performance indicators: compressive, tensile and bending strength, as well as resistance to abrasion, while the maximum strength of concrete is achieved when 25 % (by weight) of phosphogypsum is added from the mass of fly ash [46].

Phosphogypsum is also part of polymer concrete with a binder in the form of urea formaldehyde resin (Patent RU2236388C1),

Phosphogypsum together with mineral filler is also part of foamed bitumen, which has high performance characteristics in a wide range of temperatures (Patent ES2516566A1, Application WO2014/177734A1).

The raw material mixture for the production of foam concrete, which is characterized by non-flammability, heat- and sound-insulating properties, contains, as the main components (% w/w): phosphogypsum – 30–70, granite powder – 30–70, as well as auxiliary materials (cement, quicklime,

kaolin or feldspar, etc.) – 30–70 (Application KR20040080670A).

Foam concrete, the raw material for the production of which includes a binder with a content of up to 50 % w/w phosphogypsum, has a compressive strength of up to 90 MPa, a density of 370–700 kg/m<sup>3</sup> and a thermal conductivity coefficient of 0.086–0.153 W/(m·K) [47].

A phosphogypsum granulation method has been developed for the production of phosphogypsum granules for their further utilization in the building materials industry, primarily in the cement industry (Patent UA25720U). Granulation is carried out by rolling particles of phosphogypsum with a moisture content of 35–40 % with mineral powder hydraulically active or inert additive.

In another method of granulating phosphogypsum, cement dust is added to it (30 % of the mass of the raw mixture), after which the formed granules are powdered with finely dispersed cement powder or fly ash, and therefore the resulting granules are not phosphogypsum as such (Patent RU2087420C1).

There are other ways of granulating powdered phosphogypsum, including with the addition of other components (Patents UA71158U, RU2309130C1, and RU2345828C1).

Ceramic mass for making bricks contains (% w/w): phosphogypsum – 3–5, clay – 82–85, lime – 3–5, aluminous slurry – 7–10 (Patent RU2329235C1). Bricks are formed from the resulting mass with a moisture content of 18–23 %, which are dried to a moisture content of 1–3 % and fired at a temperature of 850–870 °C.

The raw material mixture for the production of pressed bricks includes (% w/w): red mud – 25–40, coal ash – 10–30, aggregate – 35–55, carbide slag – 8–14, as well as modified phosphogypsum – 2–5 (Patent CN1844029A).

The raw material mixture for the production of ecologically clean bricks with high operational properties, in addition to phosphogypsum (50 % w/w), contains another type of large-tonnage waste – sewage sludge (10 % w/w) [48]. At the same time, most of the heavy metals (in particular, Ni, Cr, Pb, Cd, and As) contained in phosphogypsum and sediment were immobilized (that is, converted into a long-term, stable, inert physicochemical form in relation to environmental influences), and their harmful effects on the environment was significantly reduced.

The raw material mixture for the production of

environmentally friendly bricks contains phosphogypsum and other solid waste (% w/w): coal – 35–55, construction waste – 60–75, glass balls – 20–35, polypropylene fibers – 15–25, phosphogypsum – 12–24, phosphoric slag – 8–18, tailing sand – 18–26, slag – 20–32, shale – 6–14, household sludge – 16–24, quicklime – 4–8, sodium hydroxide – 3–6, water reducer – 2–6, air entrainer – 3–8, water – 80–140 (Patent CN117585972A). The obtained brick has a low cost and high operational property, in particular, high strength and impact resistance, as well as heat and sound insulation.

The composition of the raw material mixture for the production of autoclaved aerated concrete building bricks includes such large-tonnage industrial waste as phosphogypsum and fly ash (Patent CN217175333U). These components are also used in the production of unfired paving bricks for planting grass (Patent CN111592306A), while the bricks have high compressive strength and extended service life.

High-strength paving bricks with a high content of phosphogypsum are made in the form of a waterproof cement-concrete shell with a high-strength phosphogypsum block embedded in it, the raw material mixture of which includes phosphogypsum, water and cement additives, silicate mineral powder, active volcanic ash powder, retarder and water retainer (Patent CN216884544U).

The raw material mixture for making bricks contains phosphogypsum and fuel ash, as well as pieces of glass fiber 3–10 mm long with the following ratio of components (% w/w): phosphogypsum – 45–52, fuel ash – 47–50, glass fiber – 1–5 (Patent RU2417179C1). The mixture is moistened to 23–26 %, after which it is formed into a brick, which is kept at a temperature of 15–25 °C for 1–3 days. The resulting brick has high water resistance, and its technology is characterized by low energy consumption.

The method of production of bricks from construction waste and waste of another nature – organic and inorganic household waste crushed to a powdery state (Patent CN109111188A). The composition of the raw material mixture includes aggregate from broken blocks of construction waste, fine powder from organic and inorganic household waste, fly ash, quicklime and phosphogypsum with the following ratio of components (% w/w): aggregate – 40–50, fine powder – 20–40, fly ash – 15–30, quicklime – 8–10, phosphogypsum –

1–4. As you can see, bricks are made exclusively from household, industrial and construction waste, which significantly reduces its cost, and also contributes to the effective disposal of said waste. At the same time, the use of construction waste in the composition of bricks is extremely relevant for Ukraine, which has been suffering from the destructive actions of the neighboring aggressor country for almost three years.

In addition to traditional components, construction waste, phosphogypsum and waste paper are added to the raw material mixture for the production of foam bricks, which contributes to the disposal of waste of various nature. Flavored water is also added to the mixture, which increases the purchase attractiveness of bricks (Patent CN104860707A).

The technology of strong building blocks has been developed, for the production of which phosphogypsum and aluminum ash are used, which are large-tonnage industrial waste from the chemical and metallurgical industries [49].

An environmentally friendly stone-like material for arranging a fence is prepared from raw materials with the following composition (% w/w): light aggregate – 12–16, phosphogypsum – 6–10, cement – 15–25, ceramic powder – 10–20, white mica – 7–15, glue – 12–16, spent mineral slag – 5–7, reinforcing fiber – 7–9, weatherproof additive – 4–8 (Patent CN107176810A). The material has a smooth, white and transparent outer surface characteristic of white marble, and is also characterized by high mechanical strength, resistance to aging and friction, as well as low cost.

Also, phosphogypsum is part of ceramic masses for making bricks (Patents RU2368588C1, RU2393134C1).

The main components of foamed ceramics are phosphogypsum and fly ash, which enables the efficient disposal of this large-tonnage industrial waste (Patent CN115385718A).

With the use of phosphogypsum and other production waste, a complex of construction materials and products with high operational properties and imitation of a certain texture was developed: marble (Patent CN104761226A), porcelain (Patent CN104761224A), artificial (Patent CN104743993A) and natural (Patent CN104725014A) granite, mushroom stone, or mushroom-shaped stone (Patent CN104725020A), aluminum alloy (Patent CN104761225A), gold (Patent at. CN104743994A), as well as copper (Patent CN104725008A).

A method of obtaining a phase transition heat-accumulating building heat-insulating wall material [50] based on phosphogypsum (Patent CN118388204A) has been developed. The composition of the material includes phosphogypsum, calcium sulfate crystals, fly ash, quicklime, cement, microcapsules with phase transition heat storage material and some other components. Walls made of this ecological material are characterized by relative lightness and satisfactory strength, as well as high energy saving.

A waterproof structural building product, in particular bricks, has also been developed for use in energy-efficient buildings (Patent CN115259821A). Granules with phase-transition phosphogypsum material are distributed in the volume of the specified product, as a result of which the product is characterized by high heat storage capacity.

A harmless thermal insulation material based on phosphogypsum, which has low density and coefficient of thermal conductivity, is formed into such thermal insulation products as panels, bricks and casings for process equipment and pipelines (Patent BG50326A1).

The fire-resistant door panel, which includes powdered phosphogypsum, has high mechanical strength, fire resistance and waterproofing, heat resistance, frost resistance, resistance to oil and oil products, and a long service life (Patent CN108929092A). Similar technical solutions are proposed in Patents CN108929093A, CN115448682A (Figure 3).

Phosphogypsum and fly ash have a positive effect on the thermal stability of polymer composite

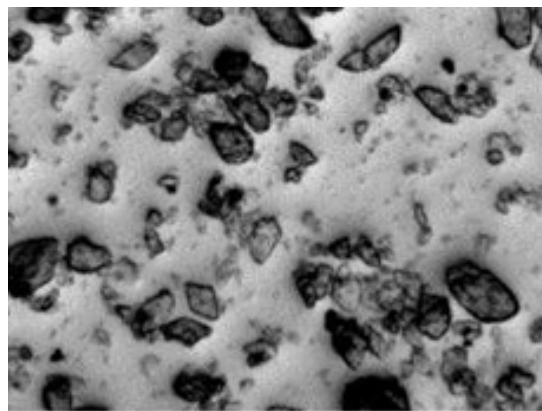


Figure 3. Material of the fireproof door panel base, according to which 95–99 % w/w of gypsum raw material is included (Patent CN115448682A).

materials based on polypropylene, polyphthalamide and poly(phenylene methylene), including those for construction purposes. This is explained by the fact that these fillers include metal oxides, silicon oxide, and phosphorus compounds, which are resistant to elevated temperatures and have flame-retardant properties [51].

The composition of the raw material mixture for the production of floor tiles includes such solid production waste as phosphogypsum and red mud (Patent CN102173736A) [23].

Bituminous emulsion contains (% w/w): bitumen – 20–25, phosphogypsum – 50–60, technical water – the rest (Patent RU2662493C1). This emulsion is intended for the production of thermal and waterproofing materials intended for the arrangement and repair of various roofs, as well as in road construction as a binder for asphalt concrete mixtures.

The composition of transparent glass using phosphogypsum includes the following components (% w/w): phosphogypsum – 20–40, pulverized coal fuel – 1.2–2.2, potassium carbonate – 10–20, silicon dioxide – 40–80 (Patent CN113461329A).

Black glass based on phosphogypsum includes the following components (% w/w): silica gel desiccant – 80–160, phosphogypsum – 40–80, pulverized coal fuel – 3–7, potassium carbonate – 15–25, sodium carbonate – 15–25 (Patent CN113387574A).

The composition of blue glass using phosphogypsum includes the following components (% w/w): allochrome silica gel – 40–80, phosphogypsum – 10–20, pulverized coal fuel – 1.5–3.5, as well as potassium, sodium and calcium carbonates – on 5–15 (Patent CN113387571A).

A method for the production of high-quality, low-cost brown glass has been developed, the raw materials of which include solid silicic acid, phosphogypsum, coal powder, as well as potassium, sodium, and calcium carbonates (Patent CN115093115A).

The charge for the production of colored glass contains soda, quartz sand, color additive, Portland cement clinker and phosphogypsum in the following ratio of components, % (by weight): soda – 13–15, quartz sand – 67.0, 71.0 or 74.5, color additive – 0.5–5.0, portland cement clinker – 2–3, phosphogypsum – 8–12 (Patent RU2670458C1). The glass obtained from the specified charge can be used for the manufacture of decorative and ar-

tistic products, as well as household items.

The technology of hot-bending glass bricks containing phosphogypsum and fly ash has been developed (Patent CN108706553A). The resulting glass brick has a low cost, uniform structure, resistance to high temperatures and thermal shock, as well as high strength. At the same time, a high level of disposal of large-tonnage industrial waste is ensured.

The method of obtaining composite materials for construction purposes based on urea-formaldehyde resins, as well as phosphogypsum as an active filler and hardener of the specified resins (Patent US4248760A). Wet phosphogypsum is added in the amount of 40–90 % of the mass of the composition, and dried – 30–50 %. Also, this method applies to products made from the specified materials primarily by their casting: partitions, panels, thermal insulation, pipes, etc.

The technology of continuous low-temperature (at a temperature of 105–120 °C) extrusion [52–56] of products with increased surface hardness and durability for construction purposes from a composition based on urea-formalin or melaminoformalin resin and phosphogypsum (Patent US4220576A).

Light heat-resistant heat-insulating products are obtained by uniform mixing of the components of the raw mixture, continuous molding by extrusion, and subsequent sintering. The raw material mixture contains the following components (% w/w): phosphogypsum – 40–70, hard coal – 30–60, bauxite micropowder – 5–10, silica – 2–5, quicklime – 2–8, additives – 4–15, and water – 5–12. The resulting products have low density, high compressive strength, low coefficient of thermal conductivity, as well as heat resistance up to 1400 °C (Patent CN116621562A).

The method of manufacturing a hollow high-strength and cheap plate by extrusion from polymer composite material based on thermoplastic polymer and phosphogypsum (Patent CN118420266A).

In Patent CN118529992A discloses a method of utilization of large-tonnage (high-volume) industrial waste with the production of phosphogypsum and steel slag building material.

Also, phosphogypsum is successfully used for the manufacture of fire-resistant construction products, in particular, fire-resistant phosphogypsum wall plates for buildings and structures (Patents CN102898098A, CN111848085A).

The method of preparation of crushed stone sta-

bilized with cement and phosphogypsum with low shrinkage is obtained from a raw material mixture of this composition (wt. parts): cement – 1–4, fly ash – 1–4, phosphogypsum – 2–10, aggregate – 50–70, and water – 5–8 (Patent CN117623709A). Crushed stone stabilized with cement-phosphogypsum for arranging the road base is also considered in Patent CN110304884A.

Rice straw fiber-reinforced plaster mortar of alumina cement, coal ash, powdered phosphorite slag, phosphogypsum, slaked lime and emulsifier, crushed straw, starch ether, modified attapulgite and river sand (Patent CN104649642A). The specified mortar, which makes it possible to dispose of industrial and agricultural waste, is used for plastering buildings and building blocks, as well as internal and external walls and ceilings of buildings.

Gypsum has a great potential for fire protection of structures and buildings, but many researchers seek to improve its physical and mechanical properties by adding other materials, including waste. It has been shown that phosphogypsum can be considered an excellent additive for increasing thermal resistance, physical-mechanical properties, and fire resistance of gypsum material and plaster obtained from it [57].

Phosphogypsum self-leveling mortar contains the following components (mass fractions): phosphogypsum – 500–600, modified carbonized rice husk – 200–300, fine aggregate – 150–200, stabilizer – 1–2, water – 220–300 (Patent CN114988838A). The mortar also has high thermal resistance and is intended for interior decoration of buildings.

Heat- and sound-insulating phosphogypsum mortar for interior decoration of buildings is considered in Patent CN215519464U, and high-strength heat-insulating phosphogypsum mortar for external decoration of buildings – in Patent CN114105583A.

Heat-insulating construction mortar, which includes such industrial waste as phosphogypsum and fly ash (Patent CN113912352A).

Phosphogypsum plaster mortar resistant to mold contains the following components (% w/w): phosphogypsum – 900–950, glass balls – 30–35, heavy calcium powder – 50–60, mold inhibitor – 3–4, retarder – 0, 7–0.8, cellulose – 2.5–2.7, starch ether – 0.6–0.7, powder latex – 0.8–1.0, aeration agent – 0.4–0.5 (Patent CN117024101A).

Hydrophobic heat-insulating mortar contains

(% w/w): phosphogypsum hemihydrate – 5–15, hollow glass balls – 10–20, polypropylene fibers – 0.5–1.5, hydroxypropyl methylcellulose – 0.1–0.2, latex powder – 1.0–2.5, coagulant – 1–2, as well as airgel suspension – 60–80. The construction mortar has high thermal insulation properties and hydrophobicity, as well as a long service life (Patent CN118005363A).

Geopolymer construction mortar, which includes fly ash and phosphogypsum. This mortar that hardens under natural conditions in the environment. can be used as an alternative to traditional portland cement mortar [58].

Phosphogypsum is used as the only raw material for the production of plasterboard boards that do not contain paper and fibres. The obtained wall material is characterized by high efficiency, fire resistance and environmental friendliness [59].

A construction of a sand protection barrier was developed, made in the form of a set of separate V-shaped elements in plan, each of which consists of a base and a vertical plate fixed on it with through holes (Patent CN118686145A). The basis of each element is prepared from the following components (wt. fractions): phosphogypsum – 200–300, slag – 220–380, cement – 20–40, water – 230–400, composite additive – 5–15, desert sand – 850–1280 and gravel – 900–1500, and a vertical slab with of such components (wt. fractions): phosphogypsum – 120–200, slag – 50–100, cement – 4–10, water – 50–100, foam plastic – 5–20, vegetable fiber – 0.2–2.0, composite additive – 1–6, and desert sand – 60–100.

The technologies of construction fillers (filling materials) using phosphogypsum and ash from the incineration of solid household waste [60], as well as multicomponent aggregates based on solid waste of various nature with a phosphogypsum content of up to 70 % w/w [61].

The raw material mixture for the production of artificial stone pipes for water transportation contains (% w/w): calcite – 50–55, phosphogypsum – 30–35, iron ore slag – 10–15, resin – 10–20 (Patent CN116199451A). The resulting pipes have high strength and water resistance, as well as a long service life.

Various technical solutions have been proposed for the use of phosphogypsum in the production of construction materials and products [62–64], including binders (Patents EP3126049A1, CN118545971A, UA20933U, UA30975U, UA36150U, UA39919U, UA68540U, UA78482C2,

UA114682U, UA129565U, UA129566U, RU2540706C1, RU2816610C1, Applications WO2015153873A1, WO2008/121026A1, WO2024/146145A1, US2018170766A1), building plaster (Applications WO2024/021235A1, KR20140027834A, KR20200131997A), plasters (Patents US4193812A, GB1390098A, GB2028783A), including porous plaster (Patent US4523954A), cement ([65], Patents EP3199500A1, FR2322838A1, FR2590248A1, CN118239704A, Applications US2024/376008A1, KR20040023438A, KR20200093865A), concrete (Patents CN104496349A, CN105218052A, CN115215628A, CN115368099A, CN116751022A, CN117510171A, CN118206350A, CN118307270A, CN118702429A, Application KR20110085134A), including foam concrete ([66], Patent CN115536428A, Applications KR20040080665A, KR20040080667A), artificial aggregates (Patents CN110776294A, CN118206349A, Application KR20020096785A), artificial gypsum stone (Patent RU2215707C1), construction mortars (Patents CN114031358A, CN114213095A, CN114349458A, CN114790105A, CN114956757A, CN115124313A, CN116041017A, CN116199488A, CN116535179A, CN117024102A, CN117069463A, CN117164320A, CN117164321A, CN118184285A, CN118479845A, ZA202306584B), building blocks (Patents CN102218766A, CN102765918A, CN102795825A, CN103011643A, CN103496935A, CN105272110A, CN106278092A, CN106316328A, CN108147760A, CN108793937A), CN112064822A, CN112112358A, CN112440368A, CN113354381A, CN118164740A, CN118164741A, CN118459183A, CN213004315U, CN221118925U), ceramic and ceramic-like materials (Patent US5683616A, Applications WO95/00583A1, WO95/00589A1), gypsum plasterboards (Patents EP0957212A2, GB2337276A, GB1284717A, CN106145175A, Application WO2020/237794A1), bricks (Patents CN1915894A, CN101349062A, CN101497516A, CN101508556A, CN101913831A, CN102765906A, CN102795825A, CN105084846A, CN105218063A, CN106278099A, CN106380180A, CN106699096A, CN107021733A, CN107266124A, CN107417230A, CN107901205A, CN107986726A, CN108546067A, CN108623295A, CN109180135A, CN110330277A, CN110482989A, CN113121141A, CN114075085A, CN114105584A, CN114751709A, CN118650719A), construction products of autoclave hardening (Patents CN101608483A, CN114621023A, UA46833U), adhesive compositions for construction products

(Patents CN118221415A, RU2199502C2), cement setting retarder ([67], Patents EP1876152A2, CN105503007A, CN107162462A, CN107162463A, Application KR20160108764A), heat storage building materials (Application US2011/089387A1), glass (Patent CN115159838A), as well as various products construction purpose (Patents EP0023872A1, CN106365578A, CN115368041A, UA102561U, UA112942C2).

#### *Use of phosphogypsum in protective coatings*

Phosphogypsum is used directly or after certain processing in protective coatings of buildings, technological equipment, pipelines, etc. It is added to paints, enamels, heat-protective coatings, heat-insulating coatings, as well as sound-insulating materials.

Acrylic paint contains 40 % w/w phosphogypsum in the form of particles with a size of 5–10  $\mu\text{m}$  (Patent EP2857461A1, Applications WO2013/177637A1, US2015/291807A1).

The composition of the porcelain-like paint includes nanoparticles, modified acrylic resin emulsion, modified phosphogypsum powder, ceramic powder, refractory material, color paste, cellulose, deionized water (Patent CN106905793A). A suitable non-toxic paint coating is characterized by uniformity, brightness, high resistance to corrosion and mold, satisfactory water resistance and resistance to aging.

Powder paint based on graphene and phosphogypsum is characterized by high thermal conductivity, as well as acid and alkali resistance (Patent CN109535921A).

Inexpensive and effective powder paint containing polyethersulfone and phosphogypsum ensures the formation of an impact-resistant and time-stable coating (Patent CN109535920A).

The coating made of organosilicon paint with the content of treated phosphogypsum and fly ash is characterized by high electromagnetic shielding and antistatic function, wear resistance and ease of cleaning from dirt (Patent CN108977062A).

Also processed phosphogypsum is part of water-based oil paint (Patent CN108102454A).

A method of obtaining from phosphogypsum a white filler-pigment used in the paint industry for construction and finishing works (Author's Certificate SU1224325A1), as well as used in the paint industry and the industry of processing polymer

materials (Author's Certificates SU1183517A1, SU1414852A2) is proposed.

Geopolymer fireproof paint based on fly ash and phosphogypsum is characterized by ease of preparation, high durability, low tendency to cracking and spalling, environmental friendliness, lack of toxicity and high drying speed, and can be used for internal and external protection of steel structures (Patent CN106277980A).

Also, from phosphogypsum, an anti-corrosion filler-pigment is obtained for use in the production of paint and varnish materials with increased anti-corrosion properties (Author's Certificate SU1321732A1) or a filler for paints and enamels (Application WO98/58877A1).

The material for waterproofing the surface of the building block is prepared from the following components: Portland cement, glutinous rice flour, fine sand, latex powder, cellulose ether, calcium formate, calcium nanocarbonate, modified phosphogypsum and bentonite (Patent CN112645654A). The resulting protective coating with a thickness of 1.2–1.5 mm has high adhesion to the base material of the block of various composition, mechanical strength and strength against cracking, as well as water resistance.

A method of preparation and application of sprayed refractory construction mortar based on phosphogypsum reinforced with straw fibres is proposed (Application WO2020/062010A1). Due to the high adhesion of the mortar to building and steel structures, their high fire resistance is ensured.

Phosphogypsum fire-resistant anti-corrosion coating contains (% w/w): phosphogypsum – 30–40, chlorinated rubber – 10–20, water-soluble acrylic resin – 20–30, polystyrene – 10–20, biotite – 4–10, mulit – 5–15, graphite – 6–12, silica – 5–16, zinc – 3–9, titanium dioxide – 2–6, absorber of ultraviolet light – 1–3, modified organic silicon defoamer – 4–10, white soot – 2–6 (Patent CN115124895A). The coating material is characterized by high fire resistance, thermal insulation, resistance to weather conditions, resistance to shedding, as well as antibacterial properties.

A waterproof coating based on phosphogypsum for roofs of buildings and structures has been developed. The composition of the coating includes a liquid material and a powdery filler, while the liquid material contains a high-polymer waterproof emulsion, defoamer, bactericide, dispersing agent, silane coupling agent, plasticizer, water and poly-

urethane thickener, and the powdery filler is portland cement, quartz sand, calcium carbonate, functional powder and modified phosphogypsum. Phosphogypsum improves adhesive properties and increases the strength of the specified coating (Patent CN118516024A).

Phosphogypsum, pore former, basalt fibres and expanded perlite are used as a raw material mixture for the production of porous sound-absorbing (sound-insulating) material [68].

A steel pipe with an inner and outer coating of polymer composite material of reduced flammability is proposed (Patent CN116164189A). These coatings are obtained from polyethylene filled with phosphogypsum.

#### *Use of phosphogypsum in adsorbents*

A method of absorbing carbon dioxide by phosphogypsum has been developed, which includes the stage of introducing carbon dioxide into the reaction medium, which contains an alkaline solution (seawater) with pH = 7.5–9.0, with the production of calcium carbonate (Application WO2023/182878A1).

Application of untreated (Patent CN118495672A) and treated (Patent CN116173890A) phosphogypsum for purification of wastewater from pollution of various nature and primarily from heavy metal ions.

Also, phosphogypsum is part of an adsorbent with high adsorption capacity for the treatment of zinc-containing wastewater containing heavy metals (Patent CN104437341A).

Phosphogypsum treated with a Fe (III) solution is used as an adsorbent to remove heavy metal ions such as lead and antimony from wastewater (Patent CN113996265A), and the efficiency of wastewater treatment with iron-modified phosphogypsum is 2–3 times higher than that of unmodified phosphogypsum. Phosphogypsum modified with sodium dodecylbenzenesulfonate is also used as an adsorbent for the extraction of lead ions from wastewater (Patent CN104437389A).

The surface of the particles of the phosphogypsum adsorbent modified with tannic acid contains a large number of phenolic hydroxyl groups, which are able to form complexes with heavy metal ions. At the same time, the efficiency of adsorbent extraction of Cr(VI) ions from wastewater is close to 100 % (Patent CN117482907A).

The composition of the non-toxic and highly

effective bioadsorbent includes the following components (% w/w): phosphogypsum – 40–45, montmorillonite – 10–16, mercaptolignocellulose – 4–8, attapulgite – 5–10, ethylene glycol – 3–5, kelp extract – 14–19 and auxiliary substances (polyacrylamide, aluminum polychloride and magnesium oxide) – 3–6 (Patent CN108654582A). Laminaria extract (brown algae) improves the selective adsorption of heavy metals from wastewater.

Phosphogypsum is part of the raw material mixture for obtaining an adsorbent for extracting phosphorus from phosphorus-containing wastewater, and after the end of the adsorption process, the spent adsorbent is turned into a complex calcium-silicon-phosphorus fertilizer (Patent CN115814750A). As you can see, the specified single-use adsorbent is not subject to regeneration, but is used as a fertilizer.

A method of obtaining phosphogypsum-modified biochar for removing sulfonamide antibiotics from water is proposed. At the same time, the efficiency of biochar obtained from wood sawdust with the addition of phosphogypsum is 9.0–22.3 times higher than the efficiency of basic biochar (without the use of phosphogypsum), and the adsorption rate is 50 % higher [69].

A method of synthesis of adsorbents based on calcium nanofluoride ( $n\text{-CaF}_2$ ) obtained from phosphogypsum for wastewater treatment is proposed [70].

The sorption capacity of ceramic composites based on phosphogypsum and clay minerals in relation to uranyl was analyzed [71]. A high adsorption capacity of the adsorbent was achieved (almost 21 g of adsorption  $\text{UO}_2^{2+}$  per 1 kg of phosphogypsum at a temperature of 298 K), which makes it promising in the technology of wastewater treatment, as well as for arranging barrier layers of hazardous waste landfills.

#### *Use of phosphogypsum as catalysts and retarders of chemical reactions*

Phosphogypsum is also used as a catalyst (directly or as one of the components) to accelerate various chemical reactions, as well as as retarders of chemical reactions.

Washed and dried phosphogypsum is used as a cheap and effective solid acid catalyst for the catalytic synthesis of acetal (ketone) (Patent CN109382119A).

The catalytic material for accelerating the oxidation of the organic pollutant toluene contains a catalytically active component – a nickel-copper composite oxide applied to a granular carrier, for the preparation of which phosphogypsum, carbon nanotubes and a forming agent are used (Patent CN112264019A).

Dehydrated phosphogypsum mixed with calcium lime is used as a setting retarder in the cement industry instead of natural gypsum (Patent CN1187477A).

#### *Use of phosphogypsum in medicine and veterinary medicine*

Phosphogypsum is primarily used as a component of therapeutic and disinfecting agents in veterinary medicine.

A complex remedy for the treatment and prevention of domestic carnivorous animals from gastrointestinal helminthiasis has been developed, which includes 60–65 % w/w phosphogypsum (Patent RU2367441C1).

Also proposed is a means for the prevention and treatment of associated helminthiasis in ruminants, which includes 70–75 % w/w phosphogypsum (Patent RU2468792C1).

A method of treating wounds in animals is proposed, for which a composite agent is used, the composition of which includes 10 % w/w phosphogypsum (Patent RU2329036C1). In the case of using this method in the operating and procedure boxes for the effective therapy of surgical diseases, pronounced sterilizing activity against any aerogenic microflora was observed, and all odors were removed, which ensured the necessary hygiene and sterility of the premises. At the same time, the method does not cause complications and has no contraindications.

A powdered disinfectant with a particle size of up to 20  $\mu\text{m}$ , including 25–70 % w/w phosphogypsum (Patent RU2509575C2) is proposed. The specified agent can be used for disinfection of livestock premises, motor vehicles, various equipment and inventory. At the same time, it is characterized by good tolerability and duration of effect, as well as reduces outbreaks of intestinal and respiratory diseases, which contributes to increasing weight gain, productivity and preservation of livestock.

A therapeutic and preventive agent for the pharmacocorrection of bird arthritis has been developed, which includes 35 % w/w phosphogypsum (Patent

RU2561061C1). This tool helps reduce inflammation, as well as increase the productivity and resistance of the bird's body.

A preparation for the treatment of gastrointestinal diseases in animals, containing furazolidone, as well as a filler in the form of phosphogypsum and fodder chalk at this ratio of components, % w/w. furazolidone – 19–20, phosphogypsum – 50–55, feed chalk – 26–30 (Author's Certificate SU1550667A1). The preparation is obtained by mixing the components and then drying the resulting mixture, which has the appearance of a lemon-colored powder, and with water – a cream-like suspension. Consumption of 0.05 g of the drug per 1 kg of weight by sick animals for 2–3 days gives a therapeutic efficiency of 97.3 %.

*The use of phosphogypsum  
in the production of other materials*

Phosphogypsum or its processing products are also used in the production of polymer and metal composites, tribotechnical materials, fire-fighting powders, heat storage materials, coagulants, phosphors, filter materials, liquid glass, and wallpaper.

Composite filler based on phosphogypsum calcined at a temperature of 500–600 °C for polymer composite materials with the use of thermoplastic polymers, in particular polyolefins (Patent RU2812080C1). The content of phosphogypsum in the composite filler is 70–83 % w/w. This filler can be incorporated into polymer composite materials using low/high density polyethylene, linear low density polyethylene, and polypropylene for the manufacture of consumer goods, agricultural products, and construction materials. At the same time, it was shown that the physical and mechanical properties of high-density polyethylene (HDPE) filled with modified phosphogypsum increase compared to the unfilled polymer [72].

Processed powdered phosphogypsum is used as a cheap filler for various thermoplastic polymer materials: polyvinyl chloride, polyethylene, polypropylene, and polystyrene to obtain dispersion-reinforced polymer composite materials for various purposes (Patent CN103435937A).

The addition of 40 % w/w of powdered phosphogypsum to polypropylene made it possible to obtain a thermoplastic composite material with higher thermal and mechanical properties than unfilled polypropylene. The obtained material is not inferior to similar materials with the most common

fillers – clay (usually kaolin) and calcium carbonate [73].

Thermoplastic composites from recycled thermoplastics (polyolefins) and phosphogypsum as a filler (Patent US7331533B2, Application WO99/41065A1). Railway sleepers or various construction products are formed from composites, including running profiles [74], panels, roof tiles, pillars of engineering networks and crossbars for them, supports for pipelines, piles, partitions, finishing materials, tracks for oilfields and mats for technological equipment.

A polymer composite material with high chemical and mechanical resistance is obtained on the basis of synthetic resin and inorganic fillers, consisting of the following components (% w/w): vinyl ether resin – 7.5–88.1, styrene and/or low molecular weight unsaturated polyester resin – up to 34.1, phosphogypsum – 14.3–86.6 (Application WO95/28440A1).

It has been shown that phosphogypsum, compared to such a traditional filler for polymer composite materials as calcium carbonate [75–77], provides better mechanical properties of HDPE. At the same time, the properties of polypropylene filled with phosphogypsum do not differ significantly from polypropylene filled with calcium carbonate. Polyethylene and polypropylene filled with phosphogypsum are also characterized by low density [78].

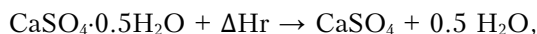
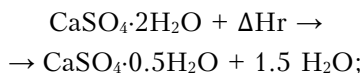
Calcium carbonate nanoparticles obtained from phosphogypsum also significantly increase the physical and mechanical properties of HDPE [79].

It was shown that the addition of phosphogypsum to the composition of the composite based on aluminum powder in the amount of 2 and 5 % w/w of the latter increases the mechanical properties of the specified composite [80].

A method of obtaining a modified solid-phase microextraction fiber from phosphogypsum is proposed for the detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in solid-phase microextraction-gas chromatography (Application WO2024/124854A1). For the production of fibers, solid phosphogypsum waste is used as a raw material, which is modified with octadecyltrimethoxysilane, after which the modified phosphogypsum is fixed on the surface of a corrosion-resistant steel wire by one of the physical methods (for example, using glue).

It is also proposed to use phosphogypsum for the accumulation of thermochemical energy [50] (Application WO2023/234765A1), while the

actual absorption of thermal energy is achieved by dehydration of phosphogypsum according to the reactions:



at the same time, the release of thermal energy is achieved by rehydration of initially dehydrated phosphogypsum (these reactions are reversible).

An easy-to-manufacture and efficient heat storage material based on dehydrated phosphogypsum and industrial slag is proposed (Application WO2022/143847A1). The use of such large-tonnage waste as phosphogypsum and industrial slag in the composition of the heat storage material significantly reduces its cost, and also makes it possible to efficiently dispose of the said waste.

Also, phosphogypsum is added to commercial-grade paraffin to obtain a phase-transition heat storage material [81]. 1 m<sup>3</sup> of paraffin/phosphogypsum mixture (40/60 % w/w) accumulates 237 MJ of energy, which is only 14 % less than pure paraffin, while the thermal conductivity coefficient is 0.46 W/(m·K), which is 75 % higher than that of pure paraffin. In addition, after 96 cycles (from 25 to 100 °C), no changes were observed in the thermotechnical characteristics of the mixture, which indicates its high thermal stability.

Phosphogypsum is used as a coagulant to destabilize a stabilized suspension containing stable colloidal particles or obtained, for example, from alluvial deposits of ilmenite or from kimberlite processing (Application WO02/16262A2). As a result, the suspension is separated into a clarified liquid and thickened sediment.

A simple method of obtaining a luminescent material (luminophore) from phosphogypsum is proposed, while the production of a phosphor based on CaS calcium sulfide involves the reduction of phosphogypsum with citric acid [82].

Powdered phosphogypsum has been proposed for use in extinguishing fires in areas of increased fire danger, such as forests, roadsides and areas near railways (Patent US4197913A).

Highly effective environmentally friendly powdery dry powder fire extinguishing material for extinguishing forest fires, in addition to the main component – phosphogypsum – also contains ammonium dihydrogen phosphate, a hydrophobic com-

ponent and an inert filler (Patent CN118286645A).

A phosphogypsum additive for 3D printing has been developed, which is used as an effective cementing material and significantly reduces the cost of consumables for 3D printing (Patent LU501936B1).

Friction material for vehicle brake pads (Patent CN107228143A) is proposed. Pads that have high wear resistance are made by pressing the raw material, which includes 5–20 % w/w of phosphogypsum. The material of the same purpose, which has a high coefficient of friction, high wear resistance and mechanical strength, contains 5–40 % (by weight) phosphogypsum (Patent CN115572455A).

Filter material made of phosphogypsum sintered expanded clay for water purification is considered in Patent CN118307295A.

A multifunctional filter ceramic material based on modified phosphogypsum and graphene for water purification has satisfactory filtering properties, as well as a high bactericidal effect (Patent CN114835477A).

It was shown that the content of phosphogypsum in the raw material mixture for the production of ceramic membranes for microfiltration of wastewater affects the hydrophilicity of the material of the resulting membranes, as well as their porosity, permeability, and mechanical strength [83].

A double-walled corrugated pipe [84] made of HDPE filled with phosphogypsum (for 80–100 mass parts of HDPE, 20–30 mass parts of phosphogypsum is used), as well as a method of its manufacture (Patent CN118256031A), are proposed. These pipes have great ring stiffness, impact strength and wear resistance.

Liquid glass, which includes phosphogypsum, is characterized by high resistance to thermal shock, heat resistance and low cost (Patent CN111072040A).

The composition of the raw material mixture for the manufacture of the back glass cover of the mobile phone was developed: modified needle-shaped wollastonite powder, phosphogypsum, nanomicelle powder, mother-of-pearl powder, sodium fluorosilicate, ammonium pentaborate, 2-ethylimidazole, melamine cyanurate, lanthanum hydroxide, vanadium pentoxide and thiourea dioxide (Patent CN106630616A). The material obtained from the specified mixture has high hardness, strength, impact resistance, chemical resistance and pollution resistance, and is not subject to yellowing after

long-term use.

Lime-neutralized pulverized and burnt phosphogypsum is used as a filler for technical rubber, artificial leather, paints, polymer products, building ointments and other products (Patent LT4440B).

Wallpaper in the form of a layered material: a middle layer of phosphogypsum, both surfaces of which are covered with paper (Patent CN201109963Y). These wallpapers have a neat and smooth surface.

In some cases, phosphogypsum is subjected to cleaning and/or bleaching (in particular, in the case of its use in the production of paper or dry construction mixtures) ([85], Patents GB2039269A, US4344925A, CN109180036A, CN109734341A, CN102923752A, CN111302377A, CN111792663A, CN114477815A, CN115010162A, CN115466064A, CN115957894A, CN116116885A, CN116425187A, CN116444185A, CN116651907A, CN117299370A, CN117696259A, CN118255380A, Applications WO2024/037127A1, WO2024/040893A1).

In particular, after purification of phosphogypsum to more than 99 %, its whiteness increased from 45 to 92 % [86].

A method of obtaining a cheap and effective agent for whitening ceramic blanks based on large-tonnage industrial waste – phosphogypsum and red mud (Patent CN108689388A) is also proposed.

Bleached as a result of calcination at a temperature of 600 °C for one hour, powdered phosphogypsum is used as a filler in paper [87].

### ***Physico-chemical methods of utilization of phosphogypsum***

Among the physico-chemical methods of phosphogypsum disposal, pyrometallurgical and hydrometallurgical methods of chemical element recovery have become the most widespread [41]. At the same time, hydrometallurgical technologies are often associated with pyrometallurgical ones, which precede hydrometallurgical ones in order to change the nature of fly ash to convert its components into a more soluble form.

A method of producing slaked lime  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  from phosphogypsum is proposed, which includes its treatment with ammonium chloride and the extraction of rare earth elements (REEs) from it, while after the treatment of phosphogypsum with ammonium chloride, the formed precipitate containing REEs is separated, and the solution is treated with a solution of sodium hydroxide and

separate the sediment of slaked lime from the solution of salts of heavy and dangerous metals (Patent UA5328U). The disadvantage of the method is the consumption of significant volumes of water and, accordingly, the need to clean the generated wastewater.

A method of obtaining REEs from phosphogypsum is proposed, which includes its treatment with an ammonium carbonate solution, filtration of carbonates, as well as their treatment with a mineral substance, in addition, after filtration, heating of carbonates is carried out, and ammonium chloride is used as a mineral substance with subsequent separation of REEs sediment (Patent UA5644U). This method makes it possible to comprehensively and efficiently process phosphogypsum with the production of REEs in the form of a concentrate with a minimum calcium content, as well as the production of carbon dioxide, ammonium sulfate and chalk without the release of harmful substances into the environment with minimal consumption of energy resources.

Other methods of REEs extraction from phosphogypsum have been proposed ([88–91], Patents EP2455502A2, EP2989222A1, EP3856940A1, UA88658U, UA144400U, RU2104938C1, RU2109686C1, RU2158317C1, RU2167105C1, RU2225892C1, RU2293781C1, RU2412265C1, RU2416654C1, RU2456358C1, RU2471011C1, RU2473708C1, RU2487083C1, RU2487185C1, RU2487834C1, RU2491362C1, RU2509726C2, RU2525877C2, RU2551292C2, RU2552602C2, RU2590796C1, RU2665512C1, RU2689631C2, RU2739409C1, RU2770118C1, Applications WO2011/008137A2, WO2014/074029A1, WO2014/137239A1, WO2014/137240A1, WO2014/148945A1, WO2020/067856A1, WO2024/191279A1, US2012/114538A1, US2021/388466A1), including simultaneous obtaining of raw materials for the production of construction materials and products (Patents EP2964796A1, UA37134U, RU2337879C1, RU2458999C1, RU2492255C1, RU2504593C1, RU2520877C1, RU2526907C1, RU2528573C1, RU2528576C1, RU2706401C1, RU2708718C1, RU2802843C1, Applications WO2013/100823A2, US2016/047015A1), phosphorus (Patent RU2457267C2), calcium sulfate (Application WO2024/072201A1), calcium sulfide (Patents RU2723027C1, RU2767529C1, RU2814843C1), sodium sulfate (Patent RU2753536C2, Applications WO2018/021900A2, US2019/263668A1), calcium

oxide and sulfur dioxide (Patent RU2775992C2), sulfur dioxide (Patent RU2800415C1), as well as raw materials for the production of fertilizers (Patent RU2663512C1).

REEs extracted from phosphogypsum are used in the production of ceramics, glass, metal alloys, magnetic and polishing materials, pigments, catalysts, etc. [90].

Also, phosphogypsum is used as a raw material for the production of ammonium sulfate and calcium oxalate (Application WO2022/108435A1), ammonium sulfate and calcium carbonate (Patents EP4188880A1, JP2001000947A, Applications WO2005/118222A2, WO2022/025742A1, US2023/303400A1), sulfurs (Patent EP3898507A1, Applications WO2020/130765A1, US2022/055898A1), sulfuric acid (Patent EP4252889A1), phosphoric acid (Patent CN117602598A), sulfuric acid and cement clinker (Patent EP4087816A1, Application DE102020100254A1), sulfuric acid and quicklime for further capture of CO<sub>2</sub> (Patent TN027163A1), sulfuric acid (more precisely, sulfur dioxide), cement clinker and production of REEs (Applications WO2021/140073A1–WO2021/140077A1), as well as other products of chemical technology [92].

A method of leaching phosphorus (in particular, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) from phosphogypsum has been proposed, which can increase the efficiency of phosphoric acid production by the wet method [93].

Treatment of phosphogypsum in a plasma stream makes it possible to remove from it harmful and dangerous chemical elements, namely Pb, Cd, V, Cr, As and Zn, and to obtain purified chemically inert phosphogypsum suitable for further safe storage and/or processing [94].

The technology of controlled synthesis of nanocalcite and optimization of its particle size using phosphogypsum and cesium carbonate (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) was developed. Potential fields of application of synthesized nanocalcite are the cement industry, agriculture (improvement of plant growth and pest control), optical coatings, sensors, etc. [95].

In general, nanoparticles and nanowhiskers of sulfate and calcium carbonate obtained from phosphogypsum, which are characterized by high strength, chemical and thermal resistance, high adhesion to rubber and other polymers, are used in rubber, plastics, friction materials, coatings, paint materials, paper, catalysts, etc. [96].

A technology for obtaining calcium fluoride (CaF<sub>2</sub>) and ammonium bisulfate ((NH<sub>4</sub>)HSO<sub>4</sub>) nanopowder from phosphogypsum has also been de-

veloped, which can be used in the metallurgical industry and agriculture, respectively [97].

A method of obtaining sulfur from phosphogypsum, as well as a soil conditioner as a by-product, is proposed (Patent CN110272025A).

Phosphogypsum is also processed into fluorspar (Patent RU2604693C1) and potassium sulfate (Patent CN108439433A).

An energy-efficient method of utilization of phosphogypsum and sewage sludge by sintering at temperatures of 850–1450 °C with the production of cement clinker and sulfur dioxide for the production of sulfuric acid was developed (Patent RU2296723C2).

A technology for obtaining relatively pure calcium fluoride (CaF<sub>2</sub>) and sodium sulfate (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) from phosphogypsum was proposed [98]. The obtained calcium fluoride can be used in the production of detergents, and sodium sulfate - in the metallurgical industry.

Phosphogypsum is also used in the recovery of lithium from electrolytic aluminum slag (Patent CN116732345A).

A construction material containing phosphogypsum and red mud in the ratio required to achieve the synergy effect is proposed (Patent CN115385591A).

A method of comprehensive processing of phosphogypsum by its ammonization and carbonization with the production of ammonium sulfate and calcium carbonate, processing of ammonium sulfate into potassium sulfate and ammonium chloride with the use of the latter for heat treatment of calcium carbonate at temperatures of 340–380 °C with the production of calcium chloride and ammonia and carbon dioxide is also proposed. for the carbonization process (Patent UA92756U).

In agriculture, to increase soil fertility and plant productivity, a solid product of thermal treatment (primarily pyrolysis) of organic substances is widely used – biochar, which consists of carbon and ash and contains such useful chemical elements as carbon, nitrogen, phosphorus, potassium, and as well as some trace and trace elements [14]. A technology for the production of nutrient-enriched (in particular K, P, S) biochar by joint pyrolysis of bird droppings, banana stalks and phosphogypsum has been proposed, which makes it possible to effectively dispose of waste from agriculture (in particular, crop and animal husbandry), as well as from the chemical industry [99].

One of the effective methods of utilization of

phosphogypsum in large volumes can be its calcination and decomposition to obtain calcium oxide CaO and sulfur dioxide SO<sub>2</sub> for their further use in the production of materials based on calcium and sulfuric acid. These processes are usually implemented in rotary kilns, but fluidized bed reactors are more promising [100, 101]. However, the difficulties of ensuring a stable fluidization regime hold back the introduction of this technology on an industrial scale. This is primarily due to the need for careful preparation of solid components – phosphogypsum, as well as coal or coke used as reducing agents. In particular, it is necessary to adhere to a certain granulometric composition of solid components, which involves carrying out such an energy-intensive process as grinding, which is usually carried out in high-performance drum ball mills [39], as well as further scattering of crushed raw materials by size. At the same time, the required hydrodynamic regime in fluidized bed reactors is primarily provided by gas distribution grids [102, 103], which are often similar in design to contact plates of heat and mass exchange columns [104–106].

Other methods of complex processing of phosphogypsum are also considered in the Patents CN115180598A, CN115925295A, RU2258036C1, RU2610186C1, RU2630072C2, RU2639394C1, and RU2763074C1.

### ***Biological methods of utilization phosphogypsum***

The use of methods of biological extraction of REEs from phosphogypsum is recognized as a sufficiently promising stage of utilization of phosphogypsum. For example, bioleaching of REEs from phosphogypsum using the culture broth of *Aspergillus niger* fungi has been proposed [107]. The possibility of using this method to extract yttrium (Y), lanthanum (La), cerium (Ce) and neodymium (Nd) has been proven.

### ***Combined methods of utilization phosphogypsum***

Combined methods include methods that combine two or more physico-mechanical, physico-chemical, and biological methods of phosphogypsum utilization.

A technology for reducing the fluorine content in phosphogypsum and titanium gypsum (a by

product of titanium dioxide production) by bioleaching with the participation of red yeast (*Rhodotorula mucilaginosa*) was proposed [108]. After bioleaching by the Rho method, the share of F in phosphogypsum and titanogypsum decreases by 61.45–63.79 % and 49.45–59.19 %, respectively, which makes it possible to effectively use treated solid industrial waste for soil reclamation.

Finally, it should be noted that in some patent documents, primarily of the People's Republic of China, in the title of the invention or utility model, the formula, the description of the patent, as well as the abstract, there are different terms for the same concept, in particular “phosphogypsum” and “ardealite”. In view of this, it is sometimes difficult to clearly understand which substance is being referred to in the patent document, because if phosphogypsum is a by-product of the production of phosphoric acid and phosphoric fertilizers, then Ardealite is a mineral (chemical formula Ca<sub>2</sub>(PO<sub>3</sub>OH)(SO<sub>4</sub>)·4H<sub>2</sub>O). Perhaps it is precisely because of the similarity of the chemical composition of these substances (in addition, phosphorus is present in ardealite) that sometimes there is confusion between the terms “phosphogypsum” and “ardealite”.

## **Conclusions**

The problem of improving the existing and developing new ways of managing such large-tonnage industrial waste from the production of phosphoric acid and phosphoric fertilizers as phosphogypsum is one of the most pressing for many countries.

For a long time, phosphogypsum was used primarily in the production of building materials, in road construction and agriculture. However, at the beginning of the third millennium, taking into account the significant anthropogenic impact on the environment, problems with material resources, as well as the presence of many useful substances in phosphogypsum, it is increasingly becoming a secondary raw material reserve of various sectors of the economy.

It should also be noted that the number of patents for inventions and useful models, in the names of which or in the abstracts the term “phosphogypsum” is present, far exceeds the number of scientific articles on the relevant subject. At the same time, the absolute leaders in this direction are inventors and scientists from China, and the leading areas of patenting of technical developments

related to phosphogypsum are methods of extracting rare earth elements from phosphogypsum, building materials and products, including refractories, meliorants and soil conditioners, methods of disposal of phosphogypsum together with other solid waste (primarily large-tonnage industrial waste), materials for protective coatings and road construction, innovative composite materials, etc. In any case, the efforts of researchers are focused on the search for technologies for the effective utilization of phosphogypsum on a large scale with the minimization of the negative impact on the environment and the generation of new waste [109].

### References

1. Yanushevska O.I., Kyrii S.O., Kosogina I.V., Krymets G.V. Basics of waste processing technology. Kyiv : Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, 2022. 175 p. — [https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/52077/1/Pidruchnyk\\_Osnovy\\_tekhnolohii\\_pererobky\\_vidkhodiv.pdf](https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/52077/1/Pidruchnyk_Osnovy_tekhnolohii_pererobky_vidkhodiv.pdf) (Ukr.)
2. Ivanenko O.I., Nosachova Yu.V. Technoecology. Kyiv : Kondor, 2017. 294 p. — [https://pdf.lib.vntu.edu.ua/books/2019/Ivanenko\\_2017\\_294.pdf](https://pdf.lib.vntu.edu.ua/books/2019/Ivanenko_2017_294.pdf) (Ukr.)
3. Guan Q., Wang Z., Zhou F., Yu W., Yin Z., Zhang Z., Chi R., Zhou J. The Impurity Removal and Comprehensive Utilization of Phosphogypsum: A Review. *Materials*. 2024. 17 (9). Article 2067. DOI: doi.org/10.3390/ma17092067.
4. Korychenskyi K.O., Lavrova T.V., Voitsekhovych O.V. Ecological and Economic Aspects of Phosphogypsum Safety Management at the Former Uranium Production Site “Pridniproivsky Chemical Plant”. *Liudyna ta dovkillia. Problemy neoekologii. Man and Environment. Issues of Neoecology*. 2021. No. 36. pp. 96–110. DOI: 10.26565/1992-4224-2021-36-08. (Ukr.)
5. Chernysh Y., Yakhnenko O., Chubur V., Roubik H. Phosphogypsum Recycling: A Review of Environmental Issues, Current Trends, and Prospects. *Applied Sciences*. 2021. 11 (4). Article 1575. DOI: 10.3390/app11041575.
6. Awad S., Essam M., Boukhriss A., Kamar M., Midani M. Properties, Purification, and Applications of Phosphogypsum: A Comprehensive Review Towards Circular Economy. *Materials Circular Economy*. 2024. Vol. 6. Article 9. DOI: doi.org/10.1007/s42824-024-00100-5.
7. Ajam L., Kammoun Z. Pressed non-fired bricks from phosphogypsum waste for non-load bearing wall. *Civil Engineering Journal*. 2021. 30 (3). pp. 716–728. DOI: 10.14311/CEJ.2021.03.0055.
8. Novosad P.V., Korolko S.V., Soltysik R.A. The use of Rozdil phosphogypsum in the production of dry construction mixtures. *Teoriia i praktyka budivnytstva. [Theory and practice of construction]*. 2013. Vol. 755. pp. 276–280. — <https://science.lpnu.ua/sctp/all-volumes-and-issues/volume-755-2013-1/vikoristannya-rozdilskogo-fosfogipsu-u-virobnictvi> (Ukr.)
9. Prakash Chemicals International: Phosphoric Acid: Common Application, Uses and Properties. — <https://www.pciplindia.com/blog-detail/phosphoric-acid-common-application-uses-properties>
10. Nashira A., Istiqomah I., Putri A.N., Badari M.F. Carbon Footprint Analysis on Phosphoric Acid Production Using Wet Process at PT Petrokimia Gresik. *E3S Web of Conferences: The 10<sup>th</sup> International Conference on Engineering, Technology, and Industrial Application (ICETIA 2023)*. 2024. Vol. 517. Article 08005. DOI: 10.1051/e3sconf/202451708005.
11. Paving and construction: Phosphogypsum in road construction. — <https://brukivka.com.ua/korysna-informatsiya/fosfogips-v-dorozhnomu-budivnytstvi> (Ukr.)
12. Wu F. The treatment of phosphogypsum leachate is more urgent than phosphogypsum. *Environmental Research*. 2024. 262 (1). Article 119849. DOI: 10.1016/j.envres.2024.119849.
13. Akfas F., Elghali A., Aboulaich A., Munoz M., Benzaazoua M., Bodinier J.-L. Exploring the potential reuse of phosphogypsum: A waste or a resource? *Science of The Total Environment*. 2024. Vol. 908. Article 168196. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.168196.
14. Mikulionok I.O. A state of art and prospects of municipal sewage sludge management. *Energotekhnologii ta resursozberezhennia. [Energy Technologies and Resource Saving]*. 2025. 82 (1). pp. 77–106. DOI: 10.33070/etars.1.2025.06.
15. Ivashchenko T.G., Novoselska L.P. The use of phosphogypsum in the creation of complex composts for agricultural production. *Ekologichni nauky. [Environmental Sciences]*. 2015. No. 3–4. pp. 97–109. — [http://ecoj.dea.kiev.ua/archives/2015/10-11/10-11\\_2015.pdf](http://ecoj.dea.kiev.ua/archives/2015/10-11/10-11_2015.pdf) (Ukr.)
16. Boutasknit A., Anli M., Lahlali R., Meddich A. Effect of Organic Waste and Inorganic Additives on Organic Matter Transformation and Mineral Availability in Composting Green Waste. *Phyton-International Journal of Experimental Botany*. 2024. 93 (9). pp. 2227–2249. DOI: 10.32604/phyton.2024.055629.
17. Omarova G.E., Dzhumabekov A.A., Tursunbayev H.I., Shayanbekova B.R., Balmakhanov A.A. The effectiveness of the use of phosphogypsum on the salt lands of the south of Kazakhstan. *Selskokhozyaystvennyye narki. [Agricultural sciences]*. 2023. No. 1. pp. 272–284. DOI: 10.52081/bkaku.2023.v64.i1.026. (Rus.)
18. Li L., Yang S., Hu X., Li Z., Chen H. The combined application of salt-alkali tolerant phosphate solubilizing microorganisms and phosphogypsum is an excellent measure for the future improvement of saline-alkali soils. *Frontiers in Microbiology*. 2024. Vol. 15. Article 1364487. DOI: 10.3389/fmicb.2024.1364487.
19. Li C., Dong Y., Yi Y., Tian J., Xuan C., Wang Y., Wen Y., Cao J. Effects of phosphogypsum on enzyme activity and microbial community in acid soil. *Scien-*

*tific Reports*. 2023. Vol. 13. Article 6189. DOI: 10.1038/s41598-023-33191-2.

20. Sudhakar P., Babu V.R., Babu B.R. A Study on Subgrade Characteristics of Black Cotton Soil Treated with Lime and Phosphogypsum. *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*. 2016. 3 (12). pp. 1524–1529. — <https://irjet.net/archives/V3/i12/IRJET-V3I12330.pdf>

21. Akanova N.I., Dubrovskikh L.N., Denisov K.E. Effectiveness of phosphogyps on dark chestnut soils in sunflower crops. *Mezhdunarodnyy selskokhozyaystvennyy zhurnal. [International Agricultural Journal]*. 2021. 64 (1). pp. 7–11. DOI: 10.24412/2587-6740-2021-1-7-11. (Rus.)

22. Elbagory M., Shaker E.M., El-Nahrawy S., Omara A.E.-D., Khalifa T.H. The Concurrent Application of Phosphogypsum and Modified Biochar as Soil Amendments Influence Sandy Soil Quality and Wheat Productivity. *Plants*. 2024. 13 (11). Article 1492. DOI: 10.3390/plants13111492.

23. Mikulionok I.O. A State of Art and Prospects of Red Mud Management. *Energotekhnologii ta resursozberzhennia. [Energy Technologies and Resource Saving]*. 2024. 79 (2). pp. 62–87. DOI: 10.33070/etars.2.2024.05.

24. Liu Y., Yang Z., Zhang L., Wan H., Deng F., Zhao Z., Wang J. Characteristics of Bacterial Community Structure and Function in Artificial Soil Prepared Using Red Mud and Phosphogypsum. *Microorganisms*. 2024. 12 (9). Article 1886. DOI: 10.3390/microorganisms12091886.

25. Kumar S.S., Kumar A., Singh S., Malyan S.K., Baram S., Sharma J., Singh R., Pugazhendhi A. Industrial wastes: Fly ash, steel slag and phosphogypsum potential candidates to mitigate greenhouse gas emissions from paddy fields. *Chemosphere*. 2020. Vol. 241. Article 124824. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124824.

26. Malkawi D.A., Rabab'ah S.R., AlSyouf M.M., Aldeeky H. Utilizing expansive soil treated with phosphogypsum and lime in pavement construction. *Results in Engineering*. 2023. Vol. 19. Article 101256. DOI: 10.1016/j.rineng.2023.101256.

27. Kadirov A.A., Alixanov B.B., Kadirov N.A., Eshmukhamedov M.A. Development of drilling muds composition based on secondary phosphogypsum]. *Universum: tekhnicheskiye nauki. [Universum: technical sciences]*. 2023. No. 11. pp. 24–27. DOI: 10.32743/UniTech.2023.116.11.16360. (Rus.)

28. Mikulionok I.O. A state of art and prospects of plastic solid waste management. *Energotekhnologii ta resursozberzhennia. [Energy Technologies and Resource Saving]*. 2021. No. 2. pp. 52–73. DOI: 10.33070/etars.2.2021.05. (Ukr.)

29. Mikulionok I.O. A State of Art and Prospects of Handling Used PET Bottles]. *Energotekhnologii ta resursozberzhennia Energy Technologies and Resource-Saving]*. 2021. No. 4. pp. 45–61. DOI: 10.33070/etars.4.2021.05 (Ukr.)

30. Mikulionok I.O. Handling of polymer-, glass- and metal-containing household waste. Kyiv : Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, 2022. 112 p. — <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/48555> (Ukr.)

31. Mikulionok I.O. Classification of sleepers and the review of their designs. *Zbirnyk naukovykh prats Derzhavmogo ekonomiko-tekhnologichnogo universytetu transportu. Seriya "Transportni systemy i tekhnologii". [Collection of scientific papers of the State Economic and Technological University of Transport: Series "Transport systems and technologies"]*. 2015. Iss. 26–27. pp. 47–57. — <https://tst.duit.in.ua/index.php/tst/issue/view/16/15> (Ukr.)

32. Mikulionok I.O. Basic methods of using rubber-containing waste. *Khimichna promyslovisht Ukrainy Chemical industry of Ukraine]*. 2001. No. 5. pp. 53–58. (Ukr.)

33. Mikulionok I.O. A State of Art and Prospects of Used Pneumatic Tires Management (Review). *Energotekhnologii ta resursozberzhennia. [Energy Technologies and Resource Saving]*. 2021. No. 3. pp. 63–83. DOI: 10.33070/etars.3.2021.06. (Ukr.)

34. Men J., Li Y., Cheng P., Zhang Z. Recycling phosphogypsum in road construction materials and associated environmental considerations: A review. *Heliyon*. 2022. 8 (11). Article e11518. DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e11518.

35. Weiksnar K.D., Townsend T.G. Enhancing the chemical performance of phosphogypsum as a road base material by blending with common aggregates. *Resources, Conservation and Recycling*. 2024. Vol. 200. Article 107300. DOI: 10.1016/j.resconrec.2023.107300.

36. Weiksnar K.D., Lott D.J., Townsend T.G. Blending phosphogypsum to mitigate radionuclide leaching for sustainable road base applications. *Science of The Total Environment*. 2024. Vol. 954. Article 176628. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.176628.

37. Liu X., He X., Dang Y., Li X., Yang J., Shi W. Treatment Methods for Harmful Impurities in Phosphogypsum and Their Applications in Road Engineering: A State-of-the-Art Review. *Environmental Chemistry Letters*. 2024. Article in under review. DOI: 10.21203/rs.3.rs-4758117/v1.

38. Hamdi A., Jamaa N.B., Kamoun K.I. Potential use of phosphogypsum in paving blocks. *Green Materials*. 2021. 9 (3). pp. 97–107. DOI: 10.1680/jgrma.20.00001.

39. Mikulionok I.O. Classification of the Tumbling Bodies of Rattlers (Tumbling Barrels) (Survey of Patents). *Chemical and Petroleum Engineering*. 2022. 57 (9–10). pp. 885–892. DOI: 10.1007/s10556-022-01021-3.

40. Berezyuk O.V., Lemeshev M.S., Sivak K.K., Stadnychuk M.Yu., Sivak R.V. Prospects for the use of man-made raw materials in the production of composite binders. *Suchasni tekhnologii, materialy i konstruktivni v budivnytstvi. [Modern Technologies, Materials and Structures in Construction]*. 2022. 19 (2). pp. 36–45.

DOI: 10.31649/2311-1429-2022-2-36-45. (Ukr.)

41. Mikulionok I.O. A state of art and prospects of fly ash management. *Energotekhnologii ta resursozberezhennia. [Energy Technologies and Resource Saving]*. 2024. 80 (4). pp. 156–185. DOI: 10.33070/etars.3.2024.11. (Ukr.)

42. Wang C.-G., Chen S., Huang D.-M., Huang Q.-C., Li X.-G., Shui Z.-H. Safe environmentally friendly reuse of red mud modified phosphogypsum composite cementitious material. *Construction and Building Materials*. 2023. Vol. 368. Article 130348. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.130348.

43. Xiao Y.D., Jin H.X., Wang M.L., Guo Y.L. Collaborative Utilization Status of Red Mud and Phosphogypsum: A Review. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2022. Vol. 8. pp. 1422–1434. DOI: 10.1007/s40831-022-00569-x.

44. Xu J., Fang X., Yi W., Liu Y., Yang F., Jiao Y., Jiang Y., Zhu J., Li S., Wang D., Li B. Investigation on properties and mechanism of non-calcined Bayer red mud-phosphogypsum cementitious binder. *Journal of Cleaner Production*. 2022. 379 (1). Article 134661. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.134661.

45. Dhalape P., Sathe S., Dekhane C. An experimental study on cement concrete with industrial fly ash and Phosphogypsum. *Materials Today: Proceedings*. 2022. 77 (3). pp. 717–723. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.11.365.

46. Pratap B., Mondal S., Rao B.H. Development of geopolymer concrete using fly ash and phosphogypsum as a pavement composite material. *Materials Today: Proceedings*. 2023. 93 (3). pp. 35–40. DOI: 10.1016/j.matpr.2023.06.207.

47. Bumanis G., Zorica J., Bajare D. Properties of Foamed Lightweight High-Performance Phosphogypsum-Based Ternary System Binder. *Applied Sciences*. 2020. 10 (18). Article 6222. DOI: 10.3390/app10186222.

48. Yan Y., Zhao J., Kong D., Wang Y., Guo W., Yao X. Green-brick preparation method for the resource utilization of sewage sludge and phosphogypsum with a low heavy-metal pollution risk. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2024. 26 (4). pp. 2175–2186. DOI: 10.1007/s10163-024-01958-y.

49. Wu F., He M., Qu G., Zhang T., Liu X. Synergistic densification treatment technology of phosphogypsum and aluminum ash. *Process Safety and Environmental Protection*. 2022. Vol. 173. pp. 847–858. DOI: 10.1016/j.psep.2023.03.075.

50. Mikulionok I.O. Structural and technological design of the regenerative heat exchange process. *Energotekhnologii ta resursozberezhennia. [Energy Technologies and Resource Saving]*. 2025. 83 (2). pp. 145–167. DOI: 10.33070/etars.2.2025.12.

51. Kadirov U., Rakhmatova D., Turabekova U., Musaeva D. Increasing the Fire Resistance of Polymer Building Materials Based on Technogenic Waste. *Environment. Technology. Resources : Proceedings of the*

*15th International Scientific and Practical Conference*, Rezekne, Latvia, 2024. Vol. I. pp. 189–195. DOI: 10.17770/etr2024vol1.7977

52. Tadmor Z., Gogos C.G. Principles of polymer processing. 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006. 961 p. — <http://www3.fi.mdp.edu.ar/procesamiento1/material/Tadmor-Gogos.pdf>.

53. Mikulyonok I.O. Equipment for preparing and continuous molding of thermoplastic composites. *Chemical and Petroleum Engineering*. 2013. 48 (11–12). pp. 658–661. DOI: 10.1007/s10556-013-9676-x.

54. Rauwendaal C. Polymer extrusion. 5th ed. Munich : Carl Hanser Verlag GmbH & Co., KG, 2014. 950 p. DOI: 10.3139/9781569905395.

55. Mikulionok I.O. Classification of Processes and Equipment for Manufacture of Continuous Products from Thermoplastic Materials. *Chemical and Petroleum Engineering*. 2015. 51 (1–2). pp. 14–19. DOI: 10.1007/s10556-015-9990-6.

56. Vlachopoulos J., Polychronopoulos N.D. Understanding Rheology and Technology of Polymer Extrusion. Dundas : Polydynamics Inc, 2019. 337 p. — [http://www.mie.uth.gr/ekp\\_yliko/Rheo\\_Tech\\_Book\\_Part\\_A.pdf](http://www.mie.uth.gr/ekp_yliko/Rheo_Tech_Book_Part_A.pdf)

57. Guedri A., Abdallah F., Mefteh N., Hamdi N., Baeza-Urrea O., Wagner J.-F., Zagrarni M.F. Addition of Phosphogypsum to Fire-Resistant Plaster Panels: A Physic–Mechanical Investigation. *Inorganics*. 2023. 11 (1). Article 35. DOI: 10.3390/inorganics11010035.

58. Matsimbe J., Dinka M., Olukanni D., Musonda I. Durability properties of ambient-cured fly ash-phosphogypsum blended geopolymer mortar in terms of water absorption, porosity, and sulfate resistance. *Discover Sustainability*. 2024. 5 (1). Article 330. DOI: 10.1007/s43621-024-00537-3.

59. Zhou J., Li X., Zhao Y., Shu Z., Wang Y., Zhang Y., Shen X. Preparation of paper-free and fiber-free plasterboard with high strength using phosphogypsum. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 243. Article 118091. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118091.

60. Yin L., Guo Q., Wang X., Yuan J., Zhang Q. Environmental filling materials based on phosphogypsum powder with municipal solid waste incineration ash. *Scientific Reports*. 2023. Vol. 13. Article 478. DOI: 10.1038/s41598-022-26731-9.

61. Li W., Ma L., Qiu S., Yin X., Dai Q., Du W. Sustainable Utilization of Phosphogypsum in Multi-Solid Waste Recycled Aggregates: Environmental Impact and Economic Viability. *Sustainability*. 2024. 16 (3). Article 1161. DOI: 10.3390/su16031161.

62. Murali G., Azab M. Recent research in utilization of phosphogypsum as building materials: Review. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023. Vol. 25. pp. 960–987. DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.05.272.

63. Dvorkin L.Y., Myronenko A.V. Building materials and products using industrial waste]. Rivne : The National University of Water and Environmental Engineering, 2019. 298 p. — <https://ep3.nuwm.edu.ua/>

15074 (Ukr.)

64. Fornés I.V., Vaiciukyniene D., Nizeviciene D., Bajare D., Borg R.P., Bistrickaite R. By-product Phosphogypsum Valorisation Possibilities in the Context of Circular Economy of Building Materials. In: Braganza L., Cvetkovska M., Askar R., Ungureanu V. (eds.). *Creating a Roadmap Towards Circularity in the Built Environment*. Cham : Springer Nature Switzerland AG, 2024. pp. 107–118. DOI: 10.1007/978-3-031-45980-1\_10.

65. Bumanis G., Vaičiukynienė D., Tamboceva T., Puzile L., Sinka M., Nizevičienė D., Fornés I.V., Bajare D. Circular Economy in Practice: A Literature Review and Case Study of Phosphogypsum Use in Cement. *Recycling*. 2024. 9 (4). Article 63. DOI: 10.3390/recycling9040063.

66. Tian T., Yan Y., Hu Z., Xu Y., Chen Y., Shi J. Utilization of original phosphogypsum for the preparation of foam concrete. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 115. pp. 143–152. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.04.028.

67. Altun İ A., Sert Y. Utilization of weathered phosphogypsum as set retarder in Portland cement. *Cement and Concrete Research*. 2004. 34 (4). pp. 677–680. DOI: 10.1016/j.cemconres.2003.10.017.

68. Ma B., Jin Z., Su Y., Lu W., Qi H., Hu P. Utilization of hemihydrate phosphogypsum for the preparation of porous sound absorbing material. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 234. Article 117346. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117346.

69. Jiang Z., Chen M., Lee X, Feng Q., Cheng N., Zhang X., Wang S., Wang B. Enhanced removal of sulfonamide antibiotics from water by phosphogypsum modified biochar composite. *Journal of Environmental Sciences*. 2023. Vol. 130. pp. 174–186. DOI: 10.1016/j.jes.2022.10.023.

70. Bensemlali M., Hatimi B., Mortadi H., Chajri F.-Z., Aarfane A., Idrissi M.E., Joudi M., Labjar N., Nasrellah H., Bakasse M. Synthesis of Nano-Calcium Fluoride – Based Materials from Phosphogypsum Waste and their Use in Wastewater Treatment: Adsorption of Reactive Blue 21 Dyes. *Journal of Ecological Engineering*. 2024. 25 (8). pp. 62–71. DOI: 10.12911/22998993/189763.

71. Syczewski M.D., Borkowski A., Gąsiński A., Raczko J., Mordak K., Grądział I., Krzesicka M., Kałaska M., Siuda R. Phosphogypsum and clay mineral/phosphogypsum ceramic composites as useful adsorbents for uranium uptake. *Applied Geochemistry*. 2020. Vol. 123. Article 104793. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2020.104793.

72. Zhang D., Du J., Liu G., Pei M., Shi L., Chen Q., Xie T. Influence of modified phosphogypsum content on the properties of HDPE/phosphogypsum composites. *Journal of Physics: Conference Series*. 2024. Vol. 2720. Article 012020. DOI: 10.1088/1742-6596/2720/1/012020.

73. Essabir H., Nekhlaoui S., Bensalah M.O., Rodrigue D., Bouhfid R., Qaiss A. Phosphogypsum Waste Used as Reinforcing Fillers in Polypropylene Based

Composites: Structural, Mechanical and Thermal Properties. *Journal of Polymers and the Environment*. 2016. 25 (3). pp. 658–666. DOI: 10.1007/s10924-016-0853-9.

74. Mikulionok I.O. Intensification of Fabrication of Extruded Polymeric Shapes. *Chemical and Petroleum Engineering*. 2014. 50 (7–8). pp. 483–488. DOI: 10.1007/s10556-014-9927-5.

75. Handbook of fillers for plastics / Eds. H.S. Katz, J.V. Milewski. New York : Van Nostrand Reinhold, 1987. 467 p.

76. Mikulionok I.O. Thermoplastic composite materials and their fillers. Classification and general information. *Khimichna promyslovisť Ukrainy. [Chemical Industry of Ukraine]*. 2005. No. 5. pp. 30–39. (Ukr.)

77. Chung D.D.L. Composite Materials: Science and Applications. London : Springer Verlag London Limited, 2010. 349 p. – [https://www.academia.edu/36174278/Composite\\_Materials\\_Science\\_and\\_Applications](https://www.academia.edu/36174278/Composite_Materials_Science_and_Applications)

78. Sun M., Sun Q., Zhang J., Sheng J. Surface modification of phosphogypsum and application in polyolefin composites. *Environmental Science and Pollution Research*. 2022. Vol. 29. pp. 66177–66190. DOI: 10.1007/s11356-022-20414-8.

79. Gong S., Li X., Song F., Lu D., Chen Q. Preparation and application in HDPE of Nano-CaSO<sub>4</sub> from phosphogypsum. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2020. 8 (11). pp. 4511–4520. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b07632.

80. Wędrychowicz M., Bydałek A.W., Skrzekut T., Noga P., Gabryelewicz I., Madej P. Analysis of the mechanical strength, structure and possibilities of using waste phosphogypsum in aluminum powder composites. *Discover Applied Sciences*. 2019. Vol. 1. Article 992. DOI: 10.1007/s42452-019-0995-1.

81. Anagnostopoulos A., Navarro M., Ahmad A., Ding Y., Gaidajis G. Valorization of phosphogypsum as a thermal energy storage material for low temperature applications. *Journal of Cleaner Production*. 2022. Vol. 342. Article 130839. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.130839.

82. Medennikov O.A., Egorova M.A., Shabelskaya N.P., Rajabov A., Sulima S.I., Sulima E.V., Khliyan Z.D., Monastyrskiy D.I. Studying the Process of Phosphogypsum Recycling into a Calcium Sulphide-Based Luminophor. *Nanomaterials*. 2024. 14 (11). Article 904. DOI: 10.3390/nano14110904.

83. Zrelli A., Metoui E., Doucourñ A. Studying the Effect of Phosphogypsum Addition on Ceramic Membrane Properties. *Engineering and Technology Journal*. 2023. 41 (9). pp. 1130–1138. DOI: 10.30684/ETJ.2023.139309.1426.

84. Vozniuk V.T., Mikulionok I.O. Intensification of the manufacturing extruded polymer pipes process. Kyiv : NTUU “KPI”, 2012. 144 p. – <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/37521> (Ukr.)

85. Tian J., Peng W., Miao Y., Cao Y. Study on Whitening of Phosphogypsum via Bleaching and Calcination. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*. 2021. 41 (3). pp. 76–80. DOI: 10.13779/j.cnki.

issn1001-0076.2021.03.012.

86. Zhang M., Fan X. Preparation of gypsum with high purity and whiteness from phosphogypsum for CO<sub>2</sub> mineral sequestration. *Scientific Reports*. 2023. Vol. 13. Article 4156. DOI: 10.1038/s41598-023-28251-6.

87. Hassen S., Anna Z., Elaloui E. E., Belgacem M.N., Mauret E. Study of the valorization of phosphogypsum in the region of Gafsa as filler in paper / *MATERIAUX2010: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2012. Vol. 27. Article 012018. DOI: 10.1088/1757-899X/27/1/012018.

88. Ivashchenko T.G., Bondar O.I., Novoselska L.P., Vinnychenko V.I. Phosphogypsum (environmentally safe ways of disposal and use)]. Kherson : OLDI-PLIUS, 2017. 218 p. (Ukr.)

89. Brückner L., Elwert T., Schirmer T. Extraction of Rare Earth Elements from Phospho-Gypsum: Concentrate Digestion, Leaching, and Purification. *Metals*. 2020. 10 (1). Article 131. DOI: 10.3390/met10010131.

90. Mukaba J.-L., Eze C.P., Pereo O., Petrik L.F. Rare Earths' Recovery from Phosphogypsum: An Overview on Direct and Indirect Leaching Techniques. *Minerals*. 2021. 11 (10). Article 1051. DOI: 10.3390/min11101051.

91. Xie G., Guan Q., Zhou F., Yu W., Yin Z., Tang H., Zhang Z., Chi R. A Critical Review of the Enhanced Recovery of Rare Earth Elements from Phosphogypsum. *Molecules*. 2023. 28 (17). Article 6284. DOI: 10.3390/molecules28176284.

92. Bouargane B., Laaboubi K., Biyoune M.G., Bakiz B., Atbir A. Effective and innovative procedures to use phosphogypsum waste in different application domains: review of the environmental, economic challenges and life cycle assessment. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2023. Vol. 25. pp. 1288–1308. DOI: 10.1007/s10163-023-01617-8.

93. Shah J., Suresh P.O., Jat R., Pania R., Parikh S., Vaishnav P. Efficient Recovery of Trapped Phosphorus from Waste Phosphogypsum of a Phosphoric Acid Plant. *Chemical Science Review and Letters*. 2022. 11 (43). pp. 340–348. DOI: 10.37273/chesci.cs205306493.

94. Ghiloufi I., Albishi M.S., Alharbi A.A., Alshunaifi I.A. Plasma Technology for Phosphogypsum Treatment. *Energies*. 2021. Vol. 14. Article 5813. DOI: 10.3390/en14185813.

95. Bensemlali M., Hatimi B., Sanad A., El Gaini L., Joudi M., Labjar N., Nasrellah H., Aarfane A., Bakasse M. Novel Synthesis of Nanocalcite from Phosphogypsum and Cesium Carbonate: Control and Optimization of Particle Size. *Eng*. 2024. 5 (2). pp. 932–943. DOI: 10.3390/eng5020050.

96. Lv X., Xiang L. The Generation Process, Impurity Removal and High-Value Utilization of Phosphogypsum Material. *Nanomaterials*. 2022. 12 (17). Article 3021. DOI: 10.3390/nano12173021.

97. Ennaciri Y., Bettach M., Alaoui-Belghit El H. Recovery of nano-calcium fluoride and ammonium bisulfate from phosphogypsum waste. *International Journal of Environmental Studies*. 2020. 77 (2). pp. 297–306. DOI: 10.1080/00207233.2020.1737426.

98. Ennaciri Y., Bettach M., El Alaoui-Belghiti H. Phosphogypsum Conversion into Calcium Fluoride and Sodium Sulfate. *Annales de Chimie-Science des Matériaux*. 2023. 44 (6). pp. 407–412. DOI: 10.18280/acsm.440606.

99. Kumar M., Ray A., Biswas K., Maurya S., Subudhi D., Dhal N.K. Nutrients enriched biochar production through Co-Pyrolysis of poultry litter with banana peduncle and phosphogypsum waste. *Chemosphere*. 2022. Vol. 300. Article 134512. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.134512.

100. Yuan P., Li M., Hu J., Li L., Chen S., Xiang W. Reaction Characteristics of Calcination and Decomposition of Phosphogypsum in a Bubbling Fluidized Bed. *ACS Omega*. 2024. 9 (32). pp. 35060–35068. DOI: 10.1021/acsomega.4c05240.

101. Yuan P., Li M., Chen S., Xiang W. Advances in Phosphogypsum Calcination and Decomposition Processes in Circulating Fluidized Beds. *ACS Omega*. 2024. 9 (38). pp. 39307–39325. DOI: 10.1021/acsomega.4c05475.

102. Mikulionok I.O. Plate-Type Gas Distribution Grids for Fluidized Bed Apparatuses (Survey of Patents). *Chemical and Petroleum Engineering*. 2021. 57 (1–2). pp. 168–175. DOI: 10.1007/s10556-021-00911-2.

103. Mikulionok I.O. Classification of Gas-Distribution Grids of Fluidized Bed Apparatuses (Survey of Patents). *Chemical and Petroleum Engineering*. 2021. 57 (3–4). pp. 346–353. DOI: 10.1007/s10556-021-00927-8.

104. Mikulionok I.O. Designs of bubble caps of the contact plates of mass-exchange columns (review of patents). *Chemical and Petroleum Engineering*. 2018. 54 (5–6). pp. 410–417. DOI: 10.1007/s10556-018-0495-y.

105. Mikulionok I.O. Design of the valves of the contact plates of mass-transfer columns (survey of patents). *Chemical and Petroleum Engineering*. 2020. 55 (9–10). pp. 762–771. DOI: 10.1007/s10556-021-00881-5.

106. Mikulionok I.O. Classification of the designs of the stamped contact plates of mass-exchange columns (survey of patents). *Chemical and Petroleum Engineering*. 2020. 55 (9–10). pp. 847–855. DOI: 10.1007/s10556-021-00882-4.

107. Zhang J., Zhang X., Su X., Du H., Lu Y., Zhang Q. Rare Earth Extraction from Phosphogypsum by *Aspergillus niger* Culture Broth. *Molecules*. 2024. 29 (6). Article 1266. DOI: 10.3390/molecules29061266.

108. Chen H., Lu Y., Zhang C., Min F., Huo Z. Red Yeast Improves the Potential Safe Utilization of Solid Waste (Phosphogypsum and Titanogypsum) Through Bioleaching. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2021. Vol. 9. Article 777957. DOI: 10.3389/fbioe.2021.777957.

109. Wu F., Ren Y., Qu G., Liu S., Chen B., Liu X., Zhao C., Li J. Utilization path of bulk industrial solid waste: A review on the multi-directional resource utilization path of phosphogypsum. *Journal of Environmental Management*. 2022. Vol. 313. Article 114957. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.114957.

Received October 25, 2024

**Мікульонок І.О.<sup>1,2</sup>**, докт. техн. наук, проф., ORCID: 0000-0001-8268-7229

<sup>1</sup> **Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

пр-кт Берестейський, 37, 03056 Київ, Україна, e-mail: i.mikulionok@kpi.ua

<sup>2</sup> **Інститут газу Національної академії наук України**

вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: i.mikulionok@gmail.com

## Сучасний стан та перспективи управління фосфогіпсом

**Анотація.** Світовий обсяг нагромадженого у відкритих відвалах фосфогіпсу, який є побічним продуктом виробництва фосфорної кислоти й фосфорних добрив із фосфоритної породи, перевищує 6 млрд т, що вкрай негативно впливає на стан ґрунту, поверхневих та ґрунтових вод, а також атмосфери. Проте у контексті циркулярної економіки фосфогіпс слід розглядати як потенційний ресурс вторинної мінеральної сировини, тому вирішення проблеми управління цим великотоннажним промисловим відходом є надзвичайно актуальним. У статті наведено основні дані щодо обсягів утворення та складу фосфогіпсу. Існують фізико-механічні, фізико-хімічні, біологічні й комбіновані методи управління фосфогіпсом. Ці методи застосовують у сільському й лісовому господарствах (хімічна меліорація ґрунту, добрива, зниження викидів парникових газів, пестициди); у ґрунтових роботах (підсилення слабких та експансивних ґрунтів, облаштування насипів та дамб, тампонажні композиції, виконання бурових робіт); у дорожньому будівництві (зміцнення ґрунтів земляного полотна, цементобетонні суміші для основ дорожніх покриттів, асфальтобетони та асфальти для покриття дорожніх покриттів, залізничні шпали, бруківка); у гідротехнічному будівництві (штучні рифи для розведення й вирощування риб та устриць); у промисловості будівельних матеріалів (цемент, щебінь, бетон, будівельні розчини, сухі будівельні суміші, керамзит, цегла, геополімери, будівельні блоки, кераміка, скло, рулонні гідроізоляційні матеріали, бітумні емульсії, водопровідні труби); у захисних покриттях та матеріалах (фарби, емалі, термозахисні й теплоізоляційні покриття, звукоізоляційні матеріали); як сорбенти, а також каталізатори та уповільнювачі хімічних реакцій; у медицині й ветеринарії (лікарські й гігієнічні засоби); як інші матеріали (полімерні й металеві композиції, триботехнічні матеріали, протипожежні порошки, теплоакумулювальні матеріали, коагулянти, фільтрувальні матеріали, рідке скло, шпалери, папір) та під час вилучення рідкісноземельних елементів. Натепер найбільш доцільними методами утилізації фосфогіпсу є його використання з мінімальною зміною фізико-хімічних властивостей та мінімізацією утворення нових відходів, зокрема в промисловості будівельних матеріалів, дорожньому будівництві й сільському господарстві. *Бібл. 109, рис. 3.*

**Ключові слова:** техногенна безпека, великотоннажні промислові відходи, техногенна (антропогенна) сировина, фосфогіпс, управління відходами, утилізація відходів.

### Список літератури

1. Янушевська О.І., Кириї С.О., Косогіна І.В., Кримець Г.В. Основи технології переробки відходів. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. 175 с. — [https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/52077/1/Pidruchnyk\\_Osnovy\\_tekhnolohii\\_pererobky\\_vidkholdiv.pdf](https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/52077/1/Pidruchnyk_Osnovy_tekhnolohii_pererobky_vidkholdiv.pdf)
2. Іваненко О.І., Носачова Ю.В. Техноекологія. Київ : Кондор, 2017. 294 с. — [https://pdf.lib.vntu.edu.ua/books/2019/Ivanenko\\_2017\\_294.pdf](https://pdf.lib.vntu.edu.ua/books/2019/Ivanenko_2017_294.pdf)

3. Guan Q., Wang Z., Zhou F., Yu W., Yin Z., Zhang Z., Chi R., Zhou J. The Impurity Removal and Comprehensive Utilization of Phosphogypsum : A Review. *Materials*. 2024. Vol. 17, № 9. Article 2067. DOI: 10.3390/ma17092067.

4. Кориченський К.О., Лаврова Т.В., Войцехович О.В. Екологічні і економічні аспекти безпечного утримання фосфогіпсу на майданчику колишнього уранового виробництва «Придніпровський хімічний завод». *Людина та довкілля. Проблеми неоекології*. 2021. № 36. С. 96–110. DOI: 10.26565/1992-4224-2021-36-08.

5. Chernysh Y., Yakhnenko O., Chubur V., Roubik H. Phosphogypsum Recycling : A Review of Environmental Issues, Current Trends, and Prospects. *Applied Sciences*. 2021. Vol. 11, № 4. Article 1575. DOI: 10.3390/app11041575.
6. Awad S., Essam M., Boukhriss A., Kamar M., Midani M. Properties, Purification, and Applications of Phosphogypsum : A Comprehensive Review Towards Circular Economy. *Materials Circular Economy*. 2024. Vol. 6. Article 9. DOI: 10.1007/s42824-024-00100-5.
7. Ajam L., Kammoun Z. Pressed non-fired bricks from phosphogypsum waste for non-load bearing wall. *Civil Engineering Journal*. 2021. Vol. 30, № 3. P. 716–728. DOI: 10.14311/CEJ.2021.03.0055.
8. Новосад П.В., Королько С.В., Солтисік Р.А. Використання роздільського фосфогіпсу у виробництві сухих будівельних сумішей. *Теорія і практика будівництва*. 2013. Vol. 755. С. 276–280. — <https://science.lpnu.ua/sctp/all-volumes-and-issues/volume-755-2013-1/vikoristannya-rozdilskogo-fosfogipsu-u-virobnictvi>
9. Prakash Chemicals International: Phosphoric Acid: Common Application, Uses and Properties. — <https://www.pciindia.com/blog-detail/phosphoric-acid-common-application-uses-properties>
10. Nashira A., Istiqomah I., Putri A.N., Badari M.F. Carbon Footprint Analysis on Phosphoric Acid Production Using Wet Process at PT Petrokimia Gresik. *E3S Web of Conferences: The 10th International Conference on Engineering, Technology, and Industrial Application (ICETIA 2023)*. 2024. Vol. 517. Article 08005. DOI: 10.1051/e3sconf/202451708005.
11. Бруківка і будівництво: Фосфогіпс в дорожньому будівництві. — <https://brukivka.com.ua/korysna-informatsiya/fosfogips-v-dorozhnomu-budivnytstvi>.
12. Wu F. The treatment of phosphogypsum leachate is more urgent than phosphogypsum. *Environmental Research*. 2024. Vol. 262, Part 1. Article 119849. DOI: 10.1016/j.envres.2024.119849.
13. Akfas F., Elghali A., Aboulaich A., Munoz M., Benzaazoua M., Bodinier J.-L. Exploring the potential reuse of phosphogypsum : A waste or a resource? *Science of the Total Environment*. 2024. Vol. 908. Article 168196. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.168196.
14. Mikulionok I.O. A state of art and prospects of municipal sewage sludge management. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2025. Т. 82, № 1. С. 77–106. DOI: 10.33070/etars.1.2025.06.
15. Іващенко Т.Г., Новосельська Л.П. Використання фосфогіпсу в створенні складних компостів для сільськогосподарського виробництва. *Екологічні науки*. 2015. № 3–4. С. 97–109. — [http://ecoj.dea.kiev.ua/archives/2015/10-11/10-11\\_2015.pdf](http://ecoj.dea.kiev.ua/archives/2015/10-11/10-11_2015.pdf)
16. Boutasknit A., Anli M., Lahlali R., Meddich A. Effect of Organic Waste and Inorganic Additives on Organic Matter Transformation and Mineral Availability in Composting Green Waste. *Phyton-International Journal of Experimental Botany*. 2024. Vol. 93, № 9. P. 2227–2249. DOI: 10.32604/phyton.2024.055629.
17. Омарова Г.Е., Джумабеков А.А., Турсунбаев Х.И., Шаянбекова Б.Р., Балмаханов А.А. Эффективность применения фосфогипса на солонцовых землях юга Казахстана. *Сельскохозяйственные науки*. 2023. № 1. С. 272–284. DOI: 10.52081/bkaku.2023.v64.i1.026.
18. Li L., Yang S., Hu X., Li Z., Chen H. The combined application of salt-alkali tolerant phosphate solubilizing microorganisms and phosphogypsum is an excellent measure for the future improvement of saline-alkali soils. *Frontiers in Microbiology*. 2024. Vol. 15: Article 1364487. DOI: 10.3389/fmicb.2024.1364487.
19. Li C., Dong Y., Yi Y., Tian J., Xuan C., Wang Y., Wen Y., Cao J. Effects of phosphogypsum on enzyme activity and microbial community in acid soil. *Scientific Reports*. 2023. Vol. 13. Article 6189. DOI: 10.1038/s41598-023-33191-2.
20. Sudhakar P., Babu V.R., Babu B.R. A Study on Subgrade Characteristics of Black Cotton Soil Treated with Lime and Phosphogypsum. *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*. 2016. Vol. 3, № 12. P. 1524–1529. — <https://irjet.net/archives/V3/i12/IRJET-V3I12330.pdf>
21. Аканова Н.И., Дубровских Л.Н., Денисов К.Е. Эффективность применения фосфогипса на темнокаштановых почвах в посевах подсолнечника. *Международный сельскохозяйственный журнал*. 2021. Т. 64, № 1. С. 7–11. DOI: 10.24412/2587-6740-2021-1-7-11.
22. Elbagory M., Shaker E.M., El-Nahrawy S., Omara A.E.-D., Khalifa T.H. The Concurrent Application of Phosphogypsum and Modified Biochar as Soil Amendments Influence Sandy Soil Quality and Wheat Productivity. *Plants*. 2024. Vol. 13, № 11. Article 1492. DOI : 10.3390/plants13111492.
23. Mikulionok I.O. A State of Art and Prospects of Red Mud Management. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2024. Т. 79, № 2. С. 62–87. DOI: 10.33070/etars.2.2024.05.
24. Liu Y., Yang Z., Zhang L., Wan H., Deng F., Zhao Z., Wang J. Characteristics of Bacterial Community Structure and Function in Artificial Soil Prepared Using Red Mud and Phosphogypsum. *Microorganisms*. 2024. Vol. 12, № 9. Article 1886. DOI: 10.3390/microorganisms12091886.
25. Kumar S.S., Kumar A., Singh S., Malyan S.K., Baram S., Sharma J., Singh R., Pugazhendhi A. Industrial wastes: Fly ash, steel slag and phosphogypsum-potential candidates to mitigate greenhouse gas emissions from paddy fields. *Chemosphere*. 2020. Vol. 241. Article 124824. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124824.
26. Malkawi D.A., Rabab'ah S.R., AlSyouf M.M., Aldeeky H. Utilizing expansive soil treated with phosphogypsum and lime in pavement construction. *Results in Engineering*. 2023. Vol. 19. Article 101256. DOI: 10.1016/j.rineng.2023.101256.
27. Кадыров А.А., Алиханов Б.Б., Кадыров Н.А.,

- Эшмухамедов М.А. Разработка состава бурового раствора на основе вторичного фосфогипса. *Universum: технические науки*. 2023. № 11. С. 24–27. DOI: 10.32743/UniTech.2023.116.11.16360.
28. Мікульонюк І.О. Стан та перспективи поводження з твердими полімерними відходами. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2021. № 2. С. 52–73. DOI: 10.33070/etars.2.2021.05.
29. Мікульонюк І.О. Стан та перспективи поводження з використаними ПЕТ-пляшками. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2021. № 4. С. 45–61. DOI: 10.33070/etars.4.2021.05.
30. Мікульонюк І.О. Поводження з полімер-, скло- і металовмісними побутовими відходами. Київ : КПП ім. Ігоря Сікорського, 2022. 112 с. — <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/48555>
31. Мікульонюк І.О. Класифікація шпал та огляд їхніх конструкцій. *Збірник наукових праць Державного економіко-технологічного університету транспорту. Серія «Транспортні системи і технології»*. 2015. Вип. 26–27. С. 47–57. — <https://tst.duit.in.ua/index.php/tst/issue/view/16/15>
32. Мікульонюк І.О. Основні методи використання гумовмісних відходів. *Хімічна промисловість України*. 2001. № 5. С. 53–58.
33. Мікульонюк І.О. Стан та перспективи поводження з пневматичними шинами, що втратили свої споживчі властивості (Огляд). *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2021. № 3. С. 63–83. DOI: 10.33070/etars.3.2021.06.
34. Men J., Li Y., Cheng P., Zhang Z. Recycling phosphogypsum in road construction materials and associated environmental considerations: A review. *Heliyon*. 2022. Vol. 8, № 11. Article e11518. DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e11518.
35. Weiksnar K.D., Townsend T.G. Enhancing the chemical performance of phosphogypsum as a road base material by blending with common aggregates. *Resources, Conservation and Recycling*. 2024. Vol. 200. Article 107300. DOI: 10.1016/j.resconrec.2023.107300.
36. Weiksnar K.D., Lott D.J., Townsend T.G. Blending phosphogypsum to mitigate radionuclide leaching for sustainable road base applications. *Science of the Total Environment*. 2024. Vol. 954. Article 176628. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.176628.
37. Liu X., He X., Dang Y., Li X., Yang J., Shi W. Treatment Methods for Harmful Impurities in Phosphogypsum and Their Applications in Road Engineering: A State-of-the-Art Review. *Environmental Chemistry Letters*. 2024. Article in under review. DOI: 10.21203/rs.3.rs-4758117/v1.
38. Hamdi A., Jamaa N.B., Kamoun K.I. Potential use of phosphogypsum in paving blocks. *Green Materials*. 2021. Vol. 9, № 3. P. 97–107. DOI: 10.1680/jgrma.20.00001.
39. Mikulionok I.O. Classification of the Tumbling Bodies of Rattlers (Tumbling Barrels) (Survey of Patents). *Chemical and Petroleum Engineering*. 2022. Vol. 57, № 9–10. P. 885–892. DOI: 10.1007/s10556-022-01021-3.
40. Березюк О.В., Лемешев М.С., Сівак К.К., Стаднійчук М.Ю., Сівак Р.В. Перспективи використання техногенної сировини при виробництві композиційних в'язучих. *Сучасні технології, матеріали і конструкції в будівництві*. 2022. Т. 19, № 2. С. 36–45. DOI: 10.31649/2311-1429-2022-2-36-45.
41. Mikulionok I.O. A state of art and prospects of fly ash management. *Energotekhnologii ta resursozberzhennia. [Energy Technologies and Resource Saving]*. 2024. Vol. 89, № 4. P. 156–185. DOI: 10.33070/etars.3.2024.11. (Ukr.)
42. Wang C.-G., Chen S., Huang D.-M., Huang Q.-C., Li X.-G., Shui Z.-H. Safe environmentally friendly reuse of red mud modified phosphogypsum composite cementitious material. *Construction and Building Materials*. 2023. Vol. 368. Article 130348. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.130348.
43. Xiao Y.D., Jin H.X., Wang M.L., Guo Y.L. Collaborative Utilization Status of Red Mud and Phosphogypsum: A Review. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2022. Vol. 8. P. 1422–1434. DOI: 10.1007/s40831-022-00569-x.
44. Xu J., Fang X., Yi W., Liu Y., Yang F., Jiao Y., Jiang Y., Zhu J., Li S., Wang D., Li B. Investigation on properties and mechanism of non-calcined Bayer red mud-phosphogypsum cementitious binder. *Journal of Cleaner Production*. 2022. Vol. 379, № 1. Article 134661. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.134661.
45. Dhalape P., Sathe S., Dekhane C. An experimental study on cement concrete with industrial fly ash and Phosphogypsum. *Materials Today: Proceedings*. 2022. Vol. 77, № 3. P. 717–723. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.11.365.
46. Pratap B., Mondal S., Rao B.H. Development of geopolymer concrete using fly ash and phosphogypsum as a pavement composite material. *Materials Today: Proceedings*. 2023. Vol. 93, № 3. P. 35–40. DOI: 10.1016/j.matpr.2023.06.207.
47. Bumanis G., Zorica J., Bajare D. Properties of Foamed Lightweight High-Performance Phosphogypsum-Based Ternary System Binder. *Applied Sciences*. 2020. Vol. 10, № 18. Article 6222. DOI: 10.3390/app10186222.
48. Yan Y., Zhao J., Kong D., Wang Y., Guo W., Yao X. Green-brick preparation method for the resource utilization of sewage sludge and phosphogypsum with a low heavy-metal pollution risk. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2024. Vol. 26, № 4. P. 2175–2186. DOI: 10.1007/s10163-024-01958-y.
49. Wu F., He M., Qu G., Zhang T., Liu X. Synergistic densification treatment technology of phosphogypsum and aluminum ash. *Process Safety and Environmental Protection*. 2022. Vol. 173. P. 847–858. DOI: 10.1016/j.psep.2023.03.075.
50. Mikulionok I.O. Structural and technological design of the regenerative heat exchange process. *Energo-*

*tehnologii ta resursozberezhennia*. [Energy Technologies and Resource Saving]. 2025. Vol. 83, № 2. P. 145–167. DOI: 10.33070/etars.2.2025.12.

51. Kadirov U., Rakhmatova D., Turabekova U., Musaeva D. Increasing the Fire Resistance of Polymer Building Materials Based on Technogenic Waste. *Environment. Technology. Resources : Proceedings of the 15th International Scientific and Practical Conference*, Rezekne, Latvia, 2024. Vol. I. P. 189–195. DOI: 10.17770/etr2024vol1.7977.

52. Tadmor Z., Gogos C.G. Principles of polymer processing. 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006. 961 p. — <http://www3.fi.mdp.edu.ar/procesamiento1/material/Tadmor-Gogos.pdf>

53. Mikulyonok I.O. Equipment for preparing and continuous molding of thermoplastic composites. *Chemical and Petroleum Engineering*. 2013. Vol. 48, № 11–12. P. 658–661. DOI: 10.1007/s10556-013-9676-x.

54. Rauwendaal C. Polymer extrusion. 5th ed. Munich : Carl Hanser Verlag GmbH & Co., KG, 2014. 950 p. DOI: 10.3139/9781569905395.

55. Mikulionok I.O. Classification of Processes and Equipment for Manufacture of Continuous Products from Thermoplastic Materials. *Chemical and Petroleum Engineering*. 2015. Vol. 51, № 1–2. P. 14–19. DOI: 10.1007/s10556-015-9990-6.

56. Vlachopoulos J., Polychronopoulos N.D. Understanding Rheology and Technology of Polymer Extrusion. Dundas : Polydynamics Inc, 2019. 337 p. — [http://www.mie.uth.gr/ekp\\_yliko/Rheo\\_Tech\\_Book\\_Part\\_A.pdf](http://www.mie.uth.gr/ekp_yliko/Rheo_Tech_Book_Part_A.pdf)

57. Guedri A., Abdallah F., Mefteh N., Hamdi N., Baeza-Urrea O., Wagner J.-F., Zagrarni M.F. Addition of Phosphogypsum to Fire-Resistant Plaster Panels: A Physic–Mechanical Investigation. *Inorganics*. 2023. Vol. 11, № 1. Article 35. DOI: 10.3390/inorganics11010035.

58. Matsimbe J., Dinka M., Olukanni D., Musonda I. Durability properties of ambient-cured fly ash-phosphogypsum blended geopolymer mortar in terms of water absorption, porosity, and sulfate resistance. *Discover Sustainability*. 2024. Vol. 5, № 1. Article 330. DOI: 10.1007/s43621-024-00537-3.

59. Zhou J., Li X., Zhao Y., Shu Z., Wang Y., Zhang Y., Shen X. Preparation of paper-free and fiber-free plasterboard with high strength using phosphogypsum. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 243. Article 118091. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118091.

60. Yin L., Guo Q., Wang X., Yuan J., Zhang Q. Environmental filling materials based on phosphogypsum powder with municipal solid waste incineration ash. *Scientific Reports*. 2023. Vol. 13. Article 478. DOI: 10.1038/s41598-022-26731-9.

61. Li W., Ma L., Qiu S., Yin X., Dai Q., Du W. Sustainable Utilization of Phosphogypsum in Multi-Solid Waste Recycled Aggregates: Environmental Impact and Economic Viability. *Sustainability*. 2024. Vol. 16, № 3. Article 1161. DOI: 10.3390/su16031161.

62. Murali G., Azab M. Recent research in utiliza-

tion of phosphogypsum as building materials: Review. *Journal of Materials Research and Technology*. 2023. Vol. 25. P. 960–987. DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.05.272.

63. Дворкін Л.Й., Мироненко А.В. Будівельні матеріали та виробництво із застосуванням промислових відходів. Рівне : НУБГП, 2019. 298 с. — <https://ep3.nuwm.edu.ua/15074>

64. Fornés I.V., Vaiciukyniene D., Nizeviciene D., Bajare D., Borg R.P., Bistrickaite R. By-product Phosphogypsum Valorisation Possibilities in the Context of Circular Economy of Building Materials. In: Bragança L., Cvetkovska M., Askar R., Ungureanu V. (eds.). Creating a Roadmap Towards Circularity in the Built Environment. Cham : Springer Nature Switzerland AG, 2024. P. 107–118. DOI: 10.1007/978-3-031-45980-1\_10.

65. Bumanis G., Vaičiukynienė D., Tambovceva T., Puzule L., Sinka M., Nizevičienė D., Fornés I.V., Bajare D. Circular Economy in Practice: A Literature Review and Case Study of Phosphogypsum Use in Cement. *Recycling*. 2024. Vol. 9, № 4. Article 63. DOI: 10.3390/recycling9040063.

66. Tian T., Yan Y., Hu Z., Xu Y., Chen Y., Shi J. Utilization of original phosphogypsum for the preparation of foam concrete. *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 115. P. 143–152. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.04.028.

67. Altun İ A., Sert Y. Utilization of weathered phosphogypsum as set retarder in Portland cement. *Cement and Concrete Research*. 2004. Vol. 34, № 4. P. 677–680. DOI: 10.1016/j.cemconres.2003.10.017.

68. Ma B., Jin Z., Su Y., Lu W., Qi H., Hu P. Utilization of hemihydrate phosphogypsum for the preparation of porous sound absorbing material. *Construction and Building Materials*. 2020. Vol. 234. Article 117346. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117346.

69. Jiang Z., Chen M., Lee X., Feng Q., Cheng N., Zhang X., Wang S., Wang B. Enhanced removal of sulfonamide antibiotics from water by phosphogypsum modified biochar composite. *Journal of environmental sciences*. 2023. Vol. 130. P. 174–186. DOI: 10.1016/j.jes.2022.10.023.

70. Bensemlali M., Hatimi B., Mortadi H., Chajri F.-Z., Aarfane A., Idrissi M.E., Joudi M., Labjar N., Nasrelah H., Bakasse M. Synthesis of Nano-Calcium Fluoride – Based Materials from Phosphogypsum Waste and their Use in Wastewater Treatment: Adsorption of Reactive Blue 21 Dyes. *Journal of Ecological Engineering*. 2024. Vol. 25, № 8. P. 62–71. DOI: 10.12911/22998993/189763.

71. Syczewski M.D., Borkowski A., Gasiński A., Raczko J., Mordak K., Grądziel I., Krzesicka M., Kałaska M., Siuda R. Phosphogypsum and clay mineral/phosphogypsum ceramic composites as useful adsorbents for uranium uptake. *Applied Geochemistry*. 2020. Vol. 123. Article 104793. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2020.104793.

72. Zhang D., Du J., Liu G., Pei M., Shi L., Chen Q., Xie T. Influence of modified phosphogypsum content on the properties of HDPE/phosphogypsum composites.

- Journal of Physics: Conference Series*. 2024. Vol. 2720. Article 012020. DOI: 10.1088/1742-6596/2720/1/012020.
73. Essabir H., Nekhlaoui S., Bensalah M.O., Rodrigue D., Bouhfid R., Quais A. Phosphogypsum Waste Used as Reinforcing Fillers in Polypropylene Based Composites: Structural, Mechanical and Thermal Properties. *Journal of Polymers and the Environment*. 2016. Vol. 25, № 3. P. 658–666. DOI: 10.1007/s10924-016-0853-9.
74. Mikulenok I.O. Intensification of Fabrication of Extruded Polymeric Shapes. *Chemical and Petroleum Engineering*. 2014. Vol. 50, № 7–8. P. 483–488. DOI: 10.1007/s10556-014-9927-5.
75. Handbook of fillers for plastics / Eds H.S. Katz, J.V. Milewski. New York : Van Nostrand Reinhold, 1987. 467 p.
76. Мікульонок І.О. Термопластичні композитні матеріали та їх наповнювачі. Класифікація та загальні відомості. *Хімічна промисловість України*. 2005. № 5. С. 30–39.
77. Chung D.D.L. Composite Materials: Science and Applications. London : Springer Verlag London Limited, 2010. 349 p. — [https://www.academia.edu/36174278/Composite\\_Materials\\_Science\\_and\\_Applications](https://www.academia.edu/36174278/Composite_Materials_Science_and_Applications)
78. Sun M., Sun Q., Zhang J., Sheng J. Surface modification of phosphogypsum and application in polyolefin composites. *Environmental Science and Pollution Research*. 2022. Vol. 29. P. 66177–66190. DOI: 10.1007/s11356-022-20414-8.
79. Gong S., Li X., Song F., Lu D., Chen Q. Preparation and application in HDPE of Nano-CaSO<sub>4</sub> from phosphogypsum. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2020. Vol. 8, № 11. P. 4511–4520. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b07632.
80. Wędrychowicz M., Bydałek A.W., Skrzekut T., Noga P., Gabryelewicz I., Madej P. Analysis of the mechanical strength, structure and possibilities of using waste phosphogypsum in aluminum powder composites. *Discover Applied Sciences*. 2019. Vol. 1. Article 992. DOI: 10.1007/s42452-019-0995-1.
81. Anagnostopoulos A., Navarro M., Ahmad A., Ding Y., Gaidajis G. Valorization of phosphogypsum as a thermal energy storage material for low temperature applications. *Journal of Cleaner Production*. 2022. Vol. 342. Article 130839. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.130839.
82. Medennikov O.A., Egorova M.A., Shabelskaya N.P., Rajabov A., Sulima S.I., Sulima E.V., Khliyan Z.D., Monastyrskiy D.I. Studying the Process of Phosphogypsum Recycling into a Calcium Sulphide-Based Luminophor. *Nanomaterials*. 2024. Vol. 14, № 11. Article 904. DOI: 10.3390/nano14110904.
83. Zrelli A., Metoui E., Doucoury A. Studying the Effect of Phosphogypsum Addition on Ceramic Membrane Properties. *Engineering and Technology Journal*. 2023. Vol. 41, № 9. P. 1130–1138. DOI: 10.30684/ETJ.2023.139309.1426.
84. Вознюк В.Т., Мікульонок І.О. Інтенсифікація процесу виготовлення екструдованих полімерних труб. Київ : НТУУ «КПІ», 2012. 144 с. — <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/37521>
85. Tian J., Peng W., Miao Y., Cao Y. Study on Whitening of Phosphogypsum via Bleaching and Calcination. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*. 2021. Vol. 41, № 3. P. 76–80. DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.03.012.
86. Zhang M., Fan X. Preparation of gypsum with high purity and whiteness from phosphogypsum for CO<sub>2</sub> mineral sequestration. *Scientific Reports*. 2023. Vol. 13. Article 4156. DOI: 10.1038/s41598-023-28251-6.
87. Hassen S., Anna Z., Elaloui E E., Belgacem M.N., Mauret E. Study of the valorization of phosphogypsum in the region of Gafsa as filler in paper. *MATERIAUX2010: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2012. Vol. 27. Article 012018. DOI: 10.1088/1757-899X/27/1/012018.
88. Іващенко Т.Г., Бондар О.І., Новосельська Л.П., Вінниченко В.І. Фосфогіпс (екологічно безпечні шляхи утилізації та використання). Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2017. 218 с.
89. Brückner L., Elwert T., Schirmer T. Extraction of Rare Earth Elements from Phospho-Gypsum: Concentrate Digestion, Leaching, and Purification. *Metals*. 2020. Vol. 10, № 1. Article 131. DOI: 10.3390/met10010131.
90. Mukaba J.-L., Eze C.P., Perea O., Petrik L.F. Rare Earths' Recovery from Phosphogypsum: An Overview on Direct and Indirect Leaching Techniques. *Minerals*. 2021. Vol. 11, № 10. Article 1051. DOI: 10.3390/min11101051.
91. Xie G., Guan Q., Zhou F., Yu W., Yin Z., Tang H., Zhang Z., Chi R. A Critical Review of the Enhanced Recovery of Rare Earth Elements from Phosphogypsum. *Molecules*. 2023. Vol. 28, № 17. Article 6284. DOI: 10.3390/molecules28176284.
92. Bouargane B., Laaboubi K., Biyoune M.G., Bakiz B., Atbir A. Effective and innovative procedures to use phosphogypsum waste in different application domains: review of the environmental, economic challenges and life cycle assessment. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2023. Vol. 25. P. 1288–1308. DOI: 10.1007/s10163-023-01617-8.
93. Shah J., Suresh P.O., Jat R., Pania R., Parikh S., Vaishnav P. Efficient Recovery of Trapped Phosphorus from Waste Phosphogypsum of a Phosphoric Acid Plant. *Chemical Science Review and Letters*. 2022. Vol. 11, № 43. P. 340–348. DOI: 10.37273/chesci.cs205306493.
94. Ghiloufi I., Albishi M.S., Alharbi A.A., Alshunaifi I.A. Plasma Technology for Phosphogypsum Treatment. *Energies*. 2021. Vol. 14. Article 5813. DOI: 10.3390/en14185813.
95. Bensemlali M., Hatimi B., Sanad A., El Gaini L., Joudi M., Labjar N., Nasrellah H., Aarfane A., Bakasse M. Novel Synthesis of Nanocalcite from Phosphogypsum and Cesium Carbonate: Control and Optimiza-

tion of Particle Size. *Eng.* 2024. Vol. 5, № 2. P. 932–943. DOI: 10.3390/eng5020050.

96. Lv X., Xiang L. The Generation Process, Impurity Removal and High-Value Utilization of Phosphogypsum Material. *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12, № 17. Article 3021. DOI: 10.3390/nano12173021.

97. Ennaciri Y., Bettach M., Alaoui-Belghit El H. Recovery of nano-calcium fluoride and ammonium bisulfate from phosphogypsum waste. *International Journal of Environmental Studies*. 2020. Vol. 77, № 2. P. 297–306. DOI: 10.1080/00207233.2020.1737426.

98. Ennaciri Y., Bettach M., El Alaoui-Belghiti H. Phosphogypsum Conversion into Calcium Fluoride and Sodium Sulfate. *Annales de Chimie-Science des Matériaux*. 2023. Vol. 44, № 6. P. 407–412. DOI: 10.18280/acsm.440606.

99. Kumar M., Ray A., Biswas K., Maurya S., Subudhi D., Dhal N.K. Nutrients enriched biochar production through Co-Pyrolysis of poultry litter with banana peduncle and phosphogypsum waste. *Chemosphere*. 2022. Vol. 300. Article 134512. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.134512.

100. Yuan P., Li M., Hu J., Li L., Chen S., Xiang W. Reaction Characteristics of Calcination and Decomposition of Phosphogypsum in a Bubbling Fluidized Bed. *ACS Omega*. 2024. Vol. 9, № 32. P. 35060–35068. DOI: 10.1021/acsomega.4c05240.

101. Yuan P., Li M., Chen S., Xiang W. Advances in Phosphogypsum Calcination and Decomposition Processes in Circulating Fluidized Beds. *ACS Omega*. 2024. Vol. 9, № 38. P. 39307–39325. DOI: 10.1021/acsomega.4c05475.

102. Mikulionok I.O. Plate-Type Gas Distribution Grids for Fluidized Bed Apparatuses (Survey of Patents). *Chemical and Petroleum Engineering*. 2021. Vol. 57, № 1–2. P. 168–175. DOI: 10.1007/s10556-021-00911-2.

103. Mikulionok I.O. Classification of Gas-Distribution Grids of Fluidized Bed Apparatuses (Survey of Patents). *Chemical and Petroleum Engineering*. 2021. Vol. 57, № 3–4. P. 346–353. DOI: 10.1007/s10556-021-00927-8.

104. Mikulionok I.O. Designs of bubble caps of the contact plates of mass-exchange columns (review of patents). *Chemical and Petroleum Engineering*. 2018. Vol. 54, № 5–6. P. 410–417. DOI: 10.1007/s10556-018-0495-y.

105. Mikulionok I.O. Design of the valves of the contact plates of mass-transfer columns (survey of patents). *Chemical and Petroleum Engineering*. 2020. Vol. 55, № 9–10. P. 762–771. DOI: 10.1007/s10556-021-00881-5.

106. Mikulionok I.O. Classification of the designs of the stamped contact plates of mass-exchange columns (survey of patents). *Chemical and Petroleum Engineering*. 2020. Vol. 55, № 9–10. P. 847–855. DOI: 10.1007/s10556-021-00882-4.

107. Zhang J., Zhang X., Su X., Du H., Lu Y., Zhang Q. Rare Earth Extraction from Phosphogypsum by *Aspergillus niger* Culture Broth. *Molecules*. 2024. Vol. 29, № 6. Article 1266. DOI: 10.3390/molecules29061266.

108. Chen H., Lu Y., Zhang C., Min F., Huo Z. Red Yeast Improves the Potential Safe Utilization of Solid Waste (Phosphogypsum and Titanogypsum) Through Bioleaching. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2021. Vol. 9. Article 777957. DOI: 10.3389/fbioe.2021.777957.

109. Wu F., Ren Y., Qu G., Liu S., Chen B., Liu X., Zhao C., Li J. Utilization path of bulk industrial solid waste: A review on the multi-directional resource utilization path of phosphogypsum. *Journal of Environmental Management*. 2022. Vol. 313. Article 114957. DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.114957.

Надійшла до редакції 06.12.2024

**Крамар В.Г.**, канд. техн. наук, ORCID: 0000-0002-8750-6885

**Інститут технічної теплофізики Національної академії наук України**  
вул. Марії Капніст, 2а, 03057 Київ, Україна, e-mail: kramar@secbiomass.com

## Дослідження умов виробництва біометану для забезпечення його сталості згідно з директивами ЄС з відновлюваної енергетики

**Анотація.** У лютому 2025 року між Україною та ЄС відбулося перше трубопровідне постачання біометану. Експорт цього палива сприятиме інтеграції в енергетичний простір ЄС, а також розвитку сталої економіки країни. У цьому контексті великого значення набуває виробництво сталої біометану, що може бути визнаний таким за результатами відповідного аудиту згідно з критеріями сталості та добровільних систем сертифікації, визнаних Європейською Комісією. Умови виконання цих критеріїв стосовно біометану ще недостатньо висвітлено в українській науковій літературі. Зокрема, важливо визначити, яка сировина відповідає вимогам сталої економіки, а також визначити необхідні виробничі умови та технічні заходи для мінімізації викидів парникових газів при виробництві біометану. Основну увагу в статті приділено оцінці впливу на викиди парникових газів під час виробництва біометану шляхом анаеробного зброджування, а також ряду виробничих факторів, які варто врахувати ще на етапі розроблення технічної концепції, оскільки прийняті технічні рішення впливатимуть не тільки на викиди парникових газів, але й на кількість необхідної сировини та капіталовкладення у проект. Розглянуто 10 варіантів виробництва біометану, для яких приймалися різні припущення щодо системи збагачення біогазу, джерел забезпечення виробництва тепловою та електричною енергією, використання відкритих чи закритих лагун для зберігання дигестату, рекуперації тепла від системи збагачення біогазу, використання систем окислення метану у відхідних газах системи збагачення, корисного заміщення вуглекислого газу, одержаного спалюванням викопних палив, на CO<sub>2</sub>, відділений при збагаченні біогазу до біометану. Визначено вплив окремих технічних заходів на потенціал скорочення викидів парникових газів як критерій сталості для біометану. Окреслено перелік інших заходів зниження викидів парникових газів при виробництві біометану, оцінка потенціалу яких могла би стати матеріалом для подальших досліджень. *Бібл. 19, рис. 3, табл. 3.*

**Ключові слова:** біометан, відходи, критерії сталості, скорочення викидів парникових газів.

### Вступ.

#### Постановка проблеми

Україна може потенційно виробляти до 21,8 млрд м<sup>3</sup> біометану на рік [1] переважно з аграрних відходів та залишків покривних культур та силосу кукурудзи. До 2050 р. загальні обсяги виробництва біогазу/біометану в країні можуть досягти 6 млрд м<sup>3</sup>/рік, з яких частина може піти на експорт [2].

Директива ЄС 2018/2001 про сприяння використанню енергії з відновлюваних джерел (RED II), що була оновлена у 2023 році на основі Ди-

рективи ЄС 2023/2413 (RED III) [3], встановлює критерії сталості та скорочення викидів парникових газів (ПГ) для біопалив, біорідин та палив з біомаси, енергетичний внесок яких зараховується для виконання зобов'язань країн ЄС щодо частки відновлюваної енергії в їх енергетичному балансі, незалежно від того, вироблені ці палива в країнах ЄС чи імпортовані. Оцінка сталості палива з біомаси виконується незалежним аудитором, як правило, згідно з критеріями сталості в Добровільних системах сертифікації, визнаних Європейською Комісією [4]. Ці вимоги розповсюджуються й на біометан, що експорту-

ється в ЄС з України. Такий біометан має відповідати вимогам щодо скорочень викидів ПГ при його використанні, а для цього необхідні відповідні «стала» сировина та процес її переробки, що забезпечує якомога менші викиди ПГ (абрєвіатури див. в Умовних позначеннях).

Біометан, що розглядається як паливо для транспорту, має забезпечувати скорочення викидів ПГ не менш 65 % для установок, що запущені після 1 січня 2021 року.

Для оцінки сталості, крім відповідного скорочення викидів, паливо з біомаси сільськогосподарського походження має відповідати ряду інших вимог, найважливішими серед яких є такі:

- сировина не має бути вирощена на землях, що перетворені на сільськогосподарські угіддя після 1 січня 2008 року та були до цього природними лісами, заповідними територіями чи такими, де проживають реліктові біологічні види та види, що знаходяться під охороною, територіями з високим рівнем біорізноманіття, територіями з високим рівнем накопичення вуглецю в ґрунті, природними луками, заплавленими територіями, торфовищами, тощо;

- операторами провадиться моніторинг впливу їх сільськогосподарських практик на ґрунти.

Чим вищий рівень скорочення викидів ПГ, що забезпечується використанням палива з біомаси, тим потенційно вищу ціну воно може мати при експорті. Якщо паливо з біомаси не забезпечує необхідний мінімальний рівень скорочення викидів при його використанні, то в ЄС на нього не буде попиту.

Скорочення викидів парникових газів від біопалива, що використовується як транспортне паливо, розраховується таким чином:

$$\text{SAVING} = (E_{F(t)} - E) / E_{F(t)}, \quad (1)$$

де  $E_{F(t)}$  – загальні викиди ПГ від компаратора викопного палива для транспорту, що дорівнюють 94 г CO<sub>2</sub>-екв./МДж;  $E$  – загальні викиди ПГ від біопалива, що використовується як транспортне паливо, г CO<sub>2</sub>-екв./МДж.

Викиди ПГ є питомою величиною, що розраховуються на одиницю нижчої теплотворної здатності палива з біомаси (у даному випадку – біометану).

У випадку сумісного збродження кількох видів сировини при виробництві біогазу для розрахунку викидів ПГ при виробництві біометану використовується формула:

$$E = \sum_l^n S_n \cdot (e_{ec,n} + e_{td,feedstock,n} + e_{l,n} - e_{sca,n}) + e_p + e_{td,product} + e_u - e_{ccs} - e_{ccr}, \quad (2)$$

де  $E$  – загальні викиди ПГ від виробництва біометану до його перетворення в енергію;  $S_n$  – частка сировини  $n$  у загальному вмісті завантаження сировини в метантенк;  $e_{ec,n}$  – викиди ПГ від вирощування сировини  $n$ ;  $e_{td,feedstock,n}$  – викиди ПГ від транспортування сировини  $n$  до метантенка;  $e_{l,n}$  – річні викиди від змін запасів вуглецю, викликаних зміною землекористування, для сировини  $n$ ;  $e_{sca,n}$  – скорочення викидів ПГ від накопичення вуглецю в ґрунті завдяки вдосконаленню управління сільським господарством для сировини  $n$ ;  $e_p$  – викиди ПГ від переробки сировини;  $e_{td,product}$  – викиди ПГ від транспортування та розподілу готового продукту;  $e_u$  – викиди ПГ, що супроводжують процес використання палива;  $e_{ccs}$  – скорочення викидів ПГ від уловлювання та геологічного зберігання CO<sub>2</sub>;  $e_{ccr}$  – скорочення викидів від уловлювання та заміщення CO<sub>2</sub>.

Викиди від виробництва машин та обладнання не беруться до уваги.

Основними факторами, на які може впливати оператор установки з виробництва біометану, є вибір сировини для його виробництва (складова  $e_{ec,n}$ ), транспортування сировини ( $e_{td,feedstock,n}$ ), організація процесу переробки сировини (складова  $e_p$ ), скорочення викидів від уловлювання та заміщення CO<sub>2</sub> ( $e_{ccr}$ ), що враховується у разі заміщення CO<sub>2</sub>, виробленого шляхом спалювання викопних палив, вуглекислим газом, отриманим з біомаси. Прикладом такого заміщення може бути використання вловленого CO<sub>2</sub> для вирощування рослин у теплицях або його використання в технологіях біологічного метанування [5]. На інші складові ( $e_{td,product}$ ,  $e_u$ ) оператор установки практично не впливає. Такі складові, як  $e_{l,n}$  та  $e_{sca,n}$ , стосуються зміни умов землекористування протягом значного проміжку часу та не можуть швидко змінюватися. Складову  $e_{ccs}$  ми поки не розглядаємо через відсутність практичного застосування цього підходу в Україні, хоча в світі вже є досвід експлуатації таких об'єктів, а також низку проєктів заплановано до впровадження [6].

### Мета роботи

Метою даної роботи є аналіз внеску окремих складових, зазначених у формулі (2), в загальні

викиди ПГ при виробництві біометану з біогазу, отриманого шляхом анаеробного зброджування, та визначення умов переробки сировини, що забезпечують менші викиди ПГ в процесі виробництва біогазу та біометану (зменшення складової  $e_p$  у формулі (2)).

### Результати дослідження

Перш за все, як сировину для виробництва біометану важливо використовувати відходи, а не продукти, тому що:

– при розрахунку викидів ПГ до процесу переробки для відходів враховуються лише викиди від їх збирання та транспортування від місця утворення до місця переробки, а для продуктів (наприклад, силосу кукурудзи) треба повністю враховувати викиди ПГ від їх вирощування. Підходи європейських директив щодо віднесення біомаси до продуктів чи відходів описано у [7];

– при використанні видів сировини, перерахованих у Додатку IX Директиви RED II (в основному це відходи), енергетичний внесок одержаного палива з біомаси враховується в подвійному розмірі для виконання зобов'язань країн ЄС щодо частки відновлюваної енергії в транспортному секторі [8], що, відповідно, підвищує попит та ціну продажу таких палив.

Серед видів сировини з Додатку IX Директиви RED II можна відзначити такі, що утворюються в Україні у великих обсягах та мають значний оцінений потенціал для виробництва біогазу та біометану [9], зокрема: фракція біомаси промислових відходів не придатна для використання в харчовому або кормовому ланцюгу, включаючи матеріали агрохарчової промисловості, рибної та аквакультурної промисловості; солома зернових, стебла, качани кукурудзи, очищені від зерен, лушпиння; тваринний гній та осади стічних вод; проміжні та покривні культури, які вирощуються в районах, де через короткий вегетаційний період виробництво продовольчих та кормових культур обмежено одним урожаєм і за умови, що їх використання не викликає попиту на додаткову землю, і за умови збереження вмісту органічної речовини у ґрунті.

Такі види сировини, як гній, гноївка чи послид, при розрахунку загальних викидів ПГ від виробництва біометану отримують додатковий бонус у зарахування зменшення викидів, що дорівнює  $-45 \text{ г CO}_2\text{-екв./МДж сировини}$ . Перелічені вище види сировини можна розглядати як

перспективні для виробництва сталого біометану.

Другим важливим фактором забезпечення сталості біометану є виробничі умови, коли при виробництві враховуються викиди ПГ від споживання викопних палив та електричної енергії, а також від викидів метану з біогазової установки, на станції збагачення біогазу та з відкритих місць зберігання дигестату.

Зменшення витрат викопного палива та електричної енергії з електромережі у виробничому процесі можливе різними шляхами:

– опалення біогазової установки за допомогою котельні на біомасі;

– когенерація з біогазу на основі газопоршневих генераторів з використанням теплової та електричної енергії у виробничому процесі;

– використання скидної теплової енергії від охолодження компресорів біогазу/біометану або від нагрівальних установок систем збагачення біогазу.

Зменшення викидів метану з відхідними газами при збагаченні біометану можливе внаслідок вибору технологій збагачення, що забезпечують низькі викиди метану з відхідними газами, а також допалювання відхідних газів з метою окислення метану до  $\text{CO}_2$ .

Для оцінки ефективності різних заходів щодо зменшення викидів ПГ при виробництві біометану розглянемо біометановий завод виробничою потужністю  $6 \text{ млн м}^3/\text{рік}$ , де біогаз виробляється шляхом анаеробного зброджування. Тут і далі об'єми газів вказано за нормальних умов. Розглядаємо сумісне зброджування різних видів сировини, що являють собою як відходи та залишки, так і продукти (солома зернових (пшениці, жита), солома сої, стебла кукурудзи, солома ріпаку, олійний фуз, свинячий гній), а для варіанта застосування КГУ також передбачаємо використання силосу кукурудзи. Такий підхід дасть можливість оцінити питомі викиди ПГ при виробництві біометану з кожного виду сировини. Для підтримання необхідної температури в біогазовому реакторі розглядаємо такі варіанти: котел на природному газі, котел на агробіомасі, когенераційна станція на біогазі, котел на біогазі, утилізація частини скидної теплової енергії від станції збагачення біогазу. Для постачання електроенергії для виробничих потреб розглядаємо такі опції: електроенергія з мережі (2 клас напруги), електроенергія від КГУ. Також розглянемо три розповсюджені технології збагачення біогазу: мембранне розділення (MS), хімічна абсорбція

(СА) та адсорбція зі зміною тиску (PSA) з термічним окисненням метану з відхідних газів та без нього.

Варіанти для розрахунку та порівняння викидів парникових газів за різних виробничих умов будемо формувати, виходячи з наступних припущень. Викиди метану з біогазової установки допускається прийняти за замовчуванням на рівні 1 % загального обсягу метану, утвореного в процесі зброджування, якщо не можна довести, що вони насправді нижчі [10], хоча на практиці вони можуть варіюватися у широких межах [11]. Викиди метану у відхідних газах станції збагачення біогазу залежать від технології збагачення [12] та від того, чи здійснюється окиснення метану, що міститься у відхідних газах. На основі даних, наведених у [13], для технологій збагачення MS, СА та PSA середні значення викидів метану з відхідними газами можна прийняти відповідно на рівні 0,7, 0,1 та 1,8 % до обсягу метану в біогазі, що надійшов на збагачення. Питомі витрати електроенергії для цих технологій приймаємо відповідно 0,29, 0,1 та 0,25 кВт·год/м<sup>3</sup> сирого біогазу. Для технології СА приймаємо додаткову потребу в тепловій енергії на рівні 0,55 кВт·год/м<sup>3</sup> сирого біогазу. Рівень зменшення викидів метану з відхідними газами станції збагачення після їх термічного оброблення (каталітичного термічного окиснення) можна прийняти 99,5 % до його початкового вмісту в цих газах [14].

Згідно з RED II (див. табл. «Деагреговані значення за замовчуванням для біометану»), викиди метану при відкритому зберіганні дигестату можна прийняти, у г СО<sub>2</sub>екв./МДж біогазу, на рівні 35,6 для біовідходів, 22,1 для силосу кукурудзи; та 113,5 для гною. На практиці ці викиди можуть варіюватися у межах від 0,22 до 11,2 % до обсягу виробленого метану [15]. У той же час можна вважати, що викиди метану із герметичних місць зберігання дигестату, якщо немає якихось аварійних ситуацій, рівні нулю [16].

При використанні біогазу на когенераційній станції викиди метану в середньому становлять 1,74–1,79 % до використаного станцією [11], при цьому діапазон коливання цієї величини для різних установок може бути від 0,17 до 3,72 % [17]. На основі цих припущень сформовано 10 варіантів для порівняння викидів ПГ при виробництві біометану (табл. 1). При цьому варіант 1 є найгіршим з точки зору ПСВПГ, що може забезпечити кінцевий продукт (біометан).

При розрахунку потреби в тепловій енергії для біогазової установки враховувалися кліматичні умови для Івано-Франківської області. З потреб в електричній енергії враховували потреби біогазової установки з розрахунку 0,16 кВт·год/м<sup>3</sup> біогазу, розділення твердої та рідкої фракцій дигестату (декантер), витрати електроенергії на подрібнення соломи та стебел для полегшення зброджування до фракції 2 мм та подачу усіх видів сировини в біореактор, витрати на станції збагачення біогазу, котельні, компресора для закачування біометану в газову мережу та зрідження СО<sub>2</sub> (у варіанті 10).

Розрахункову споживану потужність для різних варіантів показано на рис. 1.

Приклад розрахунку викидів ПГ при виробництві біометану за варіантом 1 показано у табл. 2. Викиди ПГ при вирощуванні кукурудзи для силосу взято за замовчуванням, а при розрахунку для пожнивних решток враховували витрати палива на їх заготівлю у великих тюках та перевезення до місця переробки. Викиди при транспортуванні та розподіленні біометану враховувалися на основі розрахункових даних щодо електричної потужності, що споживається компресорами для подачі біометану в розподільну газову мережу, абсолютний тиск в якій прийнято 1,2 МПа. Також враховувалися втрати метану при транспортуванні газовою мережею, г СН<sub>4</sub>/МДж. Для кінцевого використання біометану враховували лише викиди (СН<sub>4</sub> + N<sub>2</sub>O) від його використання як палива. Коефіцієнти емісії ПГ для різних видів палива прийнято згідно [6, 18, 19].

Як видно з даних табл. 2, найбільшу частку в сумарних викидах становлять викиди ПГ при виробництві. На рис. 2, як приклад, показано розподіл сумарних викидів ПГ при виробництві біометану для двох складових сировинної суміші, а саме: для силосу та стебел кукурудзи у варіанті 1.

Основні результати розрахунку викидів ПГ при виробництві біометану показано у табл. 3.

Як видно з розрахунків, середньозважене значення потенціалу скорочення викидів ПГ для біометану за варіантом 1 становить 23,2 %, що суттєво нижче необхідної межі 65 %.

Аналіз результатів у табл. 3 дає можливість зробити ряд висновків щодо ефективності різних заходів зменшення викидів ПГ у виробничому процесі. Так, порівняння варіантів 1, 2 та 3 свідчить про те, що вибір іншої технології збагачення, що забезпечує зменшення викидів метану з від-

Таблиця 1. Варіанти розрахунку для порівняння викидів ПГ при виробництві біометану

Table 1. Calculation options for comparing GHG emissions during biomethane production (“+” — taken into account, “-” — not taken into account, or the factor is missing; the CHP runs on biogas)

Показники	Варіант									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Джерело ТЕ	ПрГ	ПрГ	ПрГ	АБ	АБ	БГ	КГУ	КГУ	КГУ	КГУ
Джерело ЕЕ	ЕМ	ЕМ	ЕМ	ЕМ	ЕМ	ЕМ	КГУ	КГУ	КГУ	КГУ
Викиди метану при виробництві БГ	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Викиди метану при роботі КГУ	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
Викиди метану з відкритих місць зберігання дигестату	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-
Викиди метану при збагаченні БГ, %	1,8	0,7	0,1	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Система збагачення БГ	PSA	MS	CA	MS	MS	MS	MS	MS	MS	MS
Вміст CH <sub>4</sub> у біометані, %	97,5	97,0	98,5	97,0	97,0	97,0	97,0	97,0	97,0	97,0
Питома витрата ЕЕ системою збагачення БГ, кВт·год/нм <sup>3</sup> біогазу	0,25	0,29	0,1	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
Питома витрата ТЕ системою збагачення БГ, кВт·год/нм <sup>3</sup> біогазу	0	0	0,55	0	0	0	0	0	0	0
Тиск біометану після системи збагачення БГ, МПа(абс.)	0,4	1,4	0,1	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Рекуперація тепла від системи збагачення БГ	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
Окислення метану у відхідних газах	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
Доочищення та зрідження CO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
Врахування уловлювання та заміщення CO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+

Примітка. «+» — враховується, «-» — не враховується або фактор відсутній; КГУ працює на біогазі.

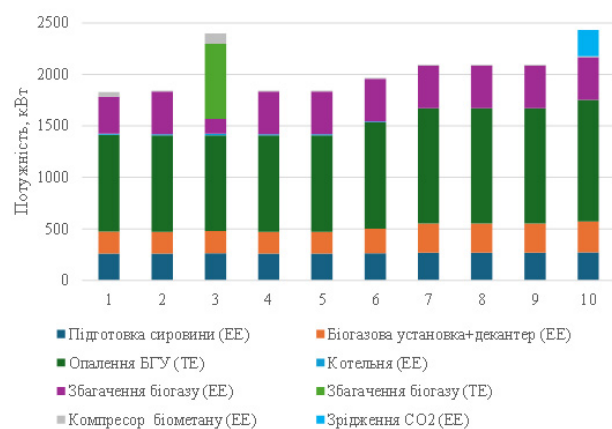


Рис. 1. Розрахункова споживана потужність для різних варіантів виробництва біометану.

Figure 1. Estimated power consumption for different biomethane production options.

хідними газами з 1,8 до 0,7 % вмісту метану в біогазі, дає можливість у середньому підвищити ПСВПГ на 6,3 %.

Водночас інша технологія (варіант 3), що забезпечує навіть меншу втрату метану при збагаченні — 0,1 %, може призвести не до збільшення, а до зменшення ПСВПГ, якщо вона, на відміну від попередніх, використовує ще й теплову енергію, яка забезпечується спалюванням викопних палив.

Перехід на опалення агробіомасою (варіант 4) замість природного газу (варіанти 1–3) може забезпечити підвищення ПСВПГ у середньому на 12 %. Рекуперація теплової енергії від збагачення біогазу та її використання для опалення (варіант 5) практично не змінює ПСВПГ, якщо ця теплова енергія заміщує теплову енергію від котельні, що працює на аграрній біомасі й тому має низький рівень викидів ПГ.

**Таблиця 2. Розрахунок викидів ПГ при виробництві біометану за варіантом 1, г CO<sub>2</sub>-екв./МДж**  
**Table 2. Calculation of GHG emissions from biomethane production under Option 1, g CO<sub>2</sub>-eq/MJ**

Показники	Солома пшениці	Солома жита	Солома ріпаку	Стебла кукурудзи	Солома сої	Фуз олійний	Вологий гній	Силос кукурудзи
Викиди ПГ при видобутку та вирощуванні [ $e_{ec,n} + e_{td,n} + e_{l,n} - e_{sca,n}$ ]	3,9	3,9	3,9	4,1	3,7	4,1	0,0	18,1
Кредити для гною	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-109,1	0,0
Викиди ПГ при виробництві ( $e_p$ ):					66,5			
— від споживання електроенергії (виробництво біогазу)					8,7			
— від споживання теплової енергії (виробництво біогазу)					11,5			
— дифузні викиди метану з біореактора (виробництво біогазу)					5,1			
— викиди метану з відкритих місць зберігання дигестату (виробництво біогазу)					25,6			
— від споживання електроенергії (виробництво біометану)					6,4			
— від споживання теплової енергії (виробництво біометану)					0,0			
— викиди метану на станції збагачення (виробництво біометану)					9,2			
Викиди ПГ при транспортуванні та розподіленні кінцевого продукту ( $e_{td,product}$ )					5,1			
Викиди ПГ від кінцевого використання ( $e_u$ ),					0,4			
Сумарні викиди ПГ (E) для усього кінцевого продукту (біометан)	75,8	75,8	75,8	76,0	75,7	76,0	-37,2	90,0

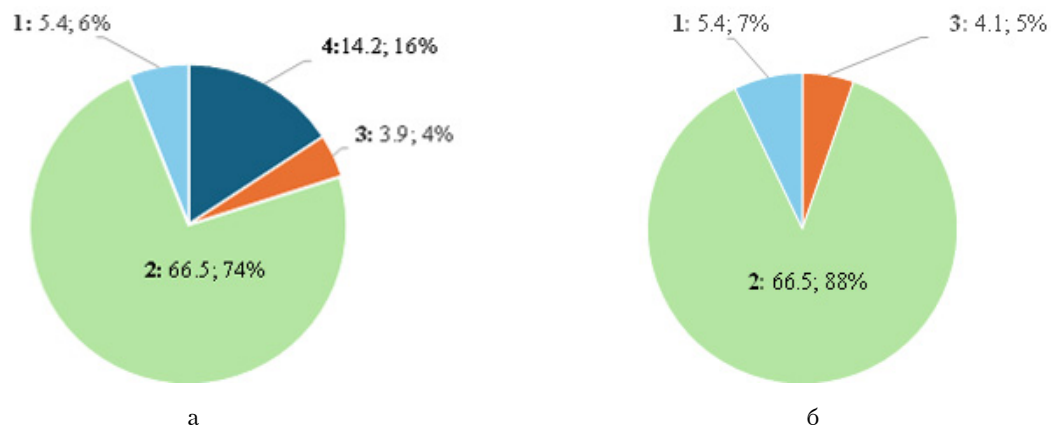


Рис. 2. Розподіл сумарних викидів ПГ для біометану (г CO<sub>2</sub>-екв./МДж; %), для силосу кукурудзи (а) та стебел кукурудзи (б): 1 — розподіл готового продукту та його кінцеве використання; 2 — виробництво; 3 — заготівля та транспортування; 4 — вирощування.

Figure 2. Distribution of total GHG emissions for biomethane (g CO<sub>2</sub>-eq/MJ; %), for corn silage (a) and corn stalks (b): 1 — distribution of the finished product and its end use; 2 — production; 3 — harvesting and transportation; 4 — cultivation.

**Таблиця 3. Результати розрахунку викидів ПГ при виробництві біометану за виробничими варіантами та видами сировини****Table 3. Main results of calculating GHG emissions from biomethane production by production options and types of raw materials**

Показники	Варіант розрахунку									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Необхідне виробництво біогазу, млн $\text{nm}^3$ /рік	11,130	11,073	11,244	11,073	11,073	12,599	14,985	14,985	14,985	16,012
Обсяги переробки за видами сировини, т СР/рік:										
солома пшениці, жита, ріпаку, стебла кукурудзи, солома сої	21,178	21,069	21,395	21,069	21,069	21,074	21,079	21,079	21,079	21,080
фуз (відхід виробництва олії)	1,395	1,388	1,410	1,388	1,388	1,388	1,389	1,389	1,389	1,389
вологий гній	2,143	2,132	2,165	2,132	2,132	2,132	2,133	2,133	2,133	2,133
силос кукурудзи	–	–	–	–	–	2,539	6,512	6,512	6,512	8,221
Споживана середня електрична потужність, кВт:										
з електричної мережі від КГУ (біогаз)	895	913	743	913	913	943	–	–	–	–
Споживана середня тепла потужність, кВт:	–	–	–	–	–	–	982	982	982	1257
від котельні	941	936	1660	936	729	824	–	–	–	–
утилізація вторинної енергії від збагачення біогазу	–	–	–	–	207	207	207	207	207	207
утилізація теплової енергії КГУ	–	–	–	–	–	–	914	914	914	974
Сумарні викиди ПГ (Е) для біометану за видами сировини, г $\text{CO}_2$ -екв./МДж:										
солома пшениці, жита, ріпаку	75,82	69,89	71,26	58,58	58,58	63,52	60,37	26,42	22,91	–13,23
стебла кукурудзи	76,02	70,09	71,46	58,78	58,78	63,74	60,64	26,68	23,17	–12,95
солома сої	75,65	69,73	71,10	58,42	58,42	63,34	60,15	26,20	22,69	–13,46
фуз (відхід виробництва олії)	76,02	70,09	71,46	58,79	58,78	63,75	60,64	26,68	23,18	–12,95
вологий гній	–37,16	–41,84	–39,79	–53,14	–53,14	–63,75	–91,30	–122,78	–126,29	–172,11
силос кукурудзи	90,05	84,16	85,56	72,86	72,86	77,26	73,28	39,41	35,90	–0,57
Потенціал скорочення викидів ПГ для біометану за видами сировини, %:										
солома пшениці, жита, ріпаку	19,3	25,7	24,2	37,7	37,7	32,4	35,8	71,9	75,6	114,1
стебла кукурудзи	19,1	25,4	24,0	37,5	37,5	32,2	35,5	71,6	75,3	113,8
солома сої	19,5	25,8	24,4	37,8	37,8	32,6	36,0	72,1	75,9	114,3
фуз (відхід виробництва олії)	19,1	25,4	24,0	37,5	37,5	32,2	35,5	71,6	75,3	113,8
вологий гній	139,5	144,5	142,3	156,5	156,5	167,8	197,1	230,6	234,3	283,1
силос кукурудзи	4,2	10,5	9,0	22,5	22,5	17,8	22,0	58,1	61,8	100,6
середньозважене значення	23,2	29,4	27,9	41,5	41,5	34,5	36,1	72,1	75,9	113,8

Перехід на опалення котлом на біогазі (варіант 6) порівняно з агробіомасою (варіанти 4 та 5) призведе до небажаного скорочення ПСВПГ на 7 % через те, що для цього доводиться виробляти додатковий біогаз, а викиди ПГ при його виробництві розподіляються на ту ж саму кількість біометану. Перехід на КГУ, що працює на біогазі (варіант 7), для забезпечення виробничих потреб у тепловій та електричній енергії, електричну потужність якої обрано для повного забезпечення потреб в електроенергії, дає можливість повністю забезпечити також теплові потреби, особливо якщо при цьому використовувати також теплову енергію від установки збагачення біогазу. Втім, порівняно з використанням біогазу лише для теплової енергії (варіант 6), це покращує ПСВПГ лише на 1,6 %, оскільки суттєво зростає необхідна кількість біогазу та сировини для нього, а також слід враховувати викиди метану від КГУ. Суттєве (на 36 %) підвищення ПСВПГ можливе завдяки усуненню викидів метану з відкритих місць зберігання дигестату (варіант 8 порівняно з варіантом 7). Окислення метану з відхідних газів установки збагачення біогазу дає можливість підвищити ПСВПГ ще на 3,7% (варіант 9 порівняно з варіантом 8). Найбільше підвищення ПСВПГ можливе, якщо використати вуглекислий газ, що відділяється від біогазу при його збагаченні до біометану, та замінити ним споживання вуглекислого газу, отриманого при спалюванні вихідних палив (складова  $e_{\text{сст}}$  у формулі (2)). Якщо таке заміщення можна довести, то ПСВПГ можна підвищити ще на 37,9%. У варіанті 10, що відображає такий сценарій, враховано відповідні витрати енергоресурсів на доочищення відхідних газів зі станції збагачення біогазу, зрідження вуглекислого газу, що міститься у них, та перевезення готового продукту на відстань 300 км. Такого ж ефекту для ПСВПГ можна досягти, використавши технології захоронення вуглецю (складова  $e_{\text{есс}}$  у формулі (2)).

На рис. 3 показано підвищення або зниження ПСВПГ завдяки кожному з описаних заходів, порівняно з попереднім варіантом.

Іншими способами підвищення ПСВПГ при виробництві біометану, не розглянутими у цій статті, можуть бути такі:

- збільшення частки гною в сировинній суміші, але з урахуванням можливого збільшення викидів ПГ з відкритих місць зберігання дигестату;
- забезпечення найбільш повного розпаду біо-

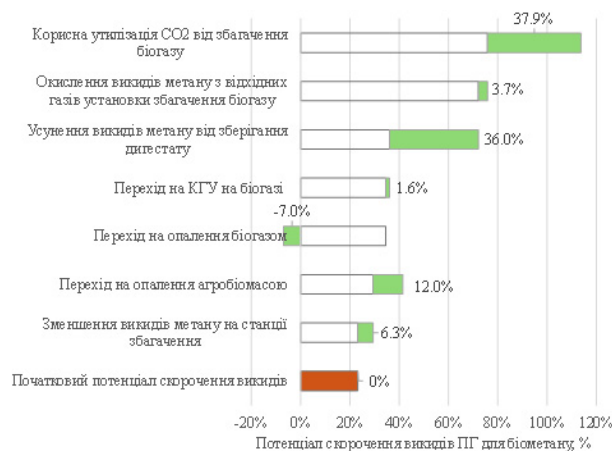


Рис. 3. Зміна ПСВПГ для різних заходів при виробництві біометану.

Figure 3. Change in greenhouse gas emission reduction potential for different measures in biomethane production.

доступної органіки у межах герметичних біореакторів, що гарантує мінімізацію виділення залишкового метану при подальшому відкритому зберіганні дигестату;

— поглиблена переробка дигестату, що гарантує його стабілізацію та уникнення викидів ПГ;

— впровадження комплексу заходів щодо уникнення або мінімізації витоків метану від станції виробництва біогазу та відповідної системи моніторингу для підтвердження ефективності таких заходів;

— застосування бонусу  $e_b$  (за відновлення деградованих земель) у розмірі 29 г CO<sub>2</sub>-екв./МДж за наявності відповідних доказів;

— застосування бонусу  $e_{\text{sca}}$  (за покращене управління сільським господарством) за наявності відповідних доказів. Максимально можливе загальне значення або річна вимога для  $e_{\text{sca}}$  становить 25 г CO<sub>2</sub>-екв./МДж біопалива на рік протягом усього періоду застосування практики  $e_{\text{sca}}$ . Якщо біочар використовується як органічний покращувач ґрунту окремо або в поєднанні з іншими прийнятними методами  $e_{\text{sca}}$ , максимальне значення для річної заявки підвищується до 45 г CO<sub>2</sub>-екв./МДж біопалива.

## Висновки

Що стосується виробничих заходів підвищення ПСВПГ, можна виділити найбільш ефективні заходи, такі як усунення викидів метану від місць відкритого зберігання дигестату та за-

міщення вуглекислого газу, виробленого спалюванням викопних палив, вуглекислим газом, відділеним від біогазу в процесі збагачення. У розглянутій виробничій моделі для усіх видів сировини, окрім гною, вкрай важко або взагалі неможливо досягти бажаного значення ПСВПГ для біометану 65 % без впровадження хоча б одного із цих заходів.

Заходами підвищення ПСВПГ середньої ефективності є перехід на опалення БГУ біомасою замість викопних палив та зменшення викидів метану при збагаченні біогазу за рахунок вибору відповідної технології та обладнання. Найменш ефективним заходом є окислення метану у відхідних газах установки збагачення біогазу. Перехід на КГУ для забезпечення енергетичних потреб є ефективним при заміщенні застосування викопних палив для опалення БГУ, а при заміщенні аграрної біомаси цей захід не є ефективним, також він обмежено ефективний при заміщенні котельні, що працювала на біогазі.

Звичайно, ця градація не враховує вартість застосування кожного із заходів, що може впливати на готовність власників їх впроваджувати. Найбільш ефективні заходи потребують додаткових капітальних витрат, хоча у випадку зрідження CO<sub>2</sub> це може мати також додатковий економічний ефект завдяки його продажу як продукції. Використання існуючих КГУ у випадку перепрофілювання для виробництва біометану БГУ, що працювали для виробництва електричної енергії, може виявитися цілком обґрунтованим рішенням.

### Умовні позначення

СА	— хімічна абсорбція
MS	— мембранне розділення
PSA	— адсорбція зі зміною тиску
АБ	— аграрна біомаса
БГ	— біогаз
БГУ	— біогазова установка
ЕЕ	— електрична енергія
ЕМ	— електрична мережа
ЄС	— Європейський Союз
КГУ	— когенераційна установка
ПГ	— парникові гази
ПрГ	— природний газ
ПСВПГ	— потенціал скорочення викидів парникових газів
СР	— сухі речовини
ТЕ	— теплова енергія

### Список літератури

1. Гелетука Г.Г., Железна Т.А., Драгнев С.В., Кучерук П.П. Перспективи виробництва передових біопалив в Україні. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2023. Т. 76, № 3. С. 71–82. DOI: 10/33070/etars.3.2023.06.
2. Гелетука Г.Г., Железна Т.А., Драгнев С.В. Можливості скорочення і заміщення споживання природного газу в централізованому теплопостачанні України. *Теплофізика та теплоенергетика*. 2022. Т. 44, № 2. С. 64–69. — <https://ihe.nas.gov.ua/index.php/journal/article/view/492>
3. Directive (EU) 2018/2001 of the European Parliament and of the Council of 11 December 2018 on the promotion of the use of energy from renewable sources (recast). — <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:02018L2001-20240716>.
4. EU energy policy. Voluntary schemes. — [https://energy.ec.europa.eu/topics/renewable-energy/bioenergy/voluntary-schemes\\_en](https://energy.ec.europa.eu/topics/renewable-energy/bioenergy/voluntary-schemes_en)
5. Клименко В.М., Супрун Т.Т. Перспективи впровадження технологій біологічного метанування в Україні. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2024. Т. 79, № 2. С. 88–95. DOI: 10.33070/etars.2.2024.06.
6. Цимбал А.О., Иванов Ю.В., Жук Г.В., Онопа Л.Р. Перспективні технології та наявний досвід вилучення діоксиду вуглецю з технологічних та викидних газів. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2022. Т. 71, № 4. С. 72–88. DOI: 10.33070/etars.4.2022.07.
7. Гелетука Г.Г., Железна Т.А., Драгнев С.В., Баштовий А. Потенціал та перспективи енергетичного використання агробіомаси в Україні. *Теплофізика та теплоенергетика*. 2020. Т. 42, № 1. С. 42–51. DOI: 10.31472/ttpe.1.2020.5.
8. Гелетука Г.Г., Железна Т.А., Драгнев С.В. Аналіз перспектив та питань сталості виробництва рідких моторних біопалив в ЄС та в Україні. *Теплофізика та теплоенергетика*. 2023. Т. 45, № 1. С. 46–54. DOI: 10.31472/ttpe.1.2023.6.
9. Гелетука Г.Г., Железна Т.А., Кучерук П.П., Драгнев С.В. Аналіз перспективних напрямків використання енергетичного потенціалу біомаси України. *Теплофізика та теплоенергетика*. 2023. Т. 45, № 2. С. 77–86. DOI: 10.31472/ttpe.2.2023.9.
10. ISCC EU 205 Greenhouse Gas Emissions. Version 4.1. — [https://www.iscc-system.org/wp-content/uploads/2024/01/ISCC\\_EU\\_205\\_Greenhouse-Gas-Emissions\\_v4.1\\_January2024.pdf](https://www.iscc-system.org/wp-content/uploads/2024/01/ISCC_EU_205_Greenhouse-Gas-Emissions_v4.1_January2024.pdf)
11. Semra Bakkaloglu, Dave Lowry, Rebecca E. Fisher, James L. France, Dominik Brunner, Huilin Chen, & Euan G. Nisbet. Quantification of methane emissions from UK biogas plants. *Waste Management*. 2021. Vol. 124. P. 82–93. DOI: 10.1016/j.wasman.2021.01.011.
12. Крамар В.Г. Технології збагачення біогазу та їх характеристики. *Теплофізика та теплоенергетика*. 2023. Т. 45, № 1. С. 64–74. — <https://ihe.nas.gov.ua/index.php/journal/article/view/525>
13. Ardolino F., Cardamone G.F., Parrillo F., Arena

U. Biogas-to-biomethane upgrading: A comparative review and assessment in a life cycle perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021. Vol. 139. Article 110588. DOI: 10.1016/j.rser.2020.110588.

14. Torben Kvist, Nabin Aryal. Methane loss from commercially operating biogas upgrading plants. *Waste Management*. 2019. Vol. 87. P. 295–300. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.02.023.

15. Liebetau Jan, Reinelt T., Clemens Jo., Hafermann C., Friehe J., Weiland P. Analysis of greenhouse gas emissions from 10 biogas plants within the agricultural sector. *Water science and technology: A journal of the International Association on Water Pollution Research*. 2013. Vol. 67. P. 1370–1379. DOI: 10.2166/wst.2013.005.

16. Wechselberger V., Reinelt T., Yngvesson Jo., Scharfy D., Scheutz Ch., Huber-Humer M., Hrad M. Methane losses from different biogas plant technologies. *Waste Management*. 2023. Vol. 157. P. 110–120. DOI:

10.1016/j.wasman.2022.12.012.

17. Lehtoranta S., Tampio E., Rasi S., Laakso J., Vikki K., Luostarinen S. The implications of management practices on life cycle greenhouse gas emissions in biogas production. *Journal of Environmental Management*. 2024. Vol. 366. Article 121884. DOI: 10.1016/j.jenvman.2024.121884.

18. Agostini A., Marelli L., Edwards R., Giuntoli J. (2017). Solid and gaseous bioenergy pathways. Input values and GHG emissions. Calculated according to the methodology set in COM (2016). *European Commission: Joint Research Centre. Publications Office*. Vol. 767. – <https://data.europa.eu/doi/10.2790/27486>

19. Commission Implementing Regulation (EU) 2022/996 of 14 June 2022 on rules to verify sustainability and greenhouse gas emissions saving criteria and low indirect land-use change-risk criteria. – [https://eur-lex.europa.eu/eli/reg\\_impl/2022/996/oj/eng](https://eur-lex.europa.eu/eli/reg_impl/2022/996/oj/eng)

Надійшла до редакції 28.01.2025

**Kramar V.G.**, *Candidate of Technical Sciences, ORCID: 0000-0002-8750-6885*  
**The Institute of Engineering Thermophysics of the National Academy of Sciences of Ukraine**

*2a, Marii Kapnist Str., 03057 Kyiv, Ukraine, e-mail: kramar@secbiomass.com*

## Research of biomethane production conditions to ensure its sustainability in accordance with the EU renewable energy directive

**Abstract.** In February 2025, the first pipeline supply of biomethane from Ukraine to the EU took place, marking a significant milestone in the country's energy integration with the European Union. This export not only strengthens Ukraine's position in the EU energy market but also fosters the development of a sustainable economy. In this context, ensuring the production of sustainable biomethane is crucial. Biomethane can be recognized as sustainable based on the results of an audit assessing compliance with sustainability criteria and Voluntary Certification Systems recognized by the European Commission. However, the conditions required to meet these criteria for biomethane production remain insufficiently explored in Ukrainian scientific literature. It is also essential to identify which feedstocks meet sustainability requirements and determine the necessary production conditions and technical measures to minimize greenhouse gas (GHG) emissions during biomethane production. The article primarily focuses on assessing the impact of various production factors on greenhouse gas emissions during biomethane production via anaerobic digestion. These factors should be considered early in the development of the technical concept, as the chosen technical solutions will not only influence emissions but also determine the required raw material quantities and capital investment in the project. The study analyzes ten biomethane production scenarios with varying assumptions regarding biogas upgrading systems, sources of heat and electricity, digestate storage methods (open vs. closed lagoons), heat recovery from biogas upgrading, methane oxidation in exhaust gases, and the beneficial substitution of carbon dioxide from

fossil fuel combustion with CO<sub>2</sub> separated during biogas upgrading. The impact of individual technical measures on the potential for reducing GHG emissions as a sustainability criterion for biomethane was assessed. Additionally, the paper highlights other measures that could further enhance GHG reduction potential in biomethane production, providing a foundation for future research. *Bibl. 19, Tab. 3, Fig. 3.*

**Keywords:** biomethane, waste, sustainability criteria, greenhouse gas emission reduction.

## References

- Geletukha G.G., Zheliezna T.A., Dragnev S.V., Kucheruk P.P. (2023). Prospects for the production of advanced biofuels in Ukraine. *Energy Technologies and Resource Saving*. 76 (3). pp. 71–82. DOI: 10/33070/etars.3.2023.06. (Ukr.)
- Geletukha G.G., Zheliezna T.A., Drahnev S.V. (2022). Possibilities of reducing and replacing natural gas consumption in centralized heating supply of Ukraine. *Teplofizyka ta teploenerhetyka*. 44 (2). pp. 64–69. — <https://ihe.nas.gov.ua/index.php/journal/article/view/492> (Ukr.)
- Directive (EU) 2018/2001 of the European Parliament and of the Council of 11 December 2018 on the promotion of the use of energy from renewable sources (recast). — <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:02018L2001-20240716>.
- EU energy policy. Voluntary schemes. — [https://energy.ec.europa.eu/topics/renewable-energy/bioenergy/voluntary-schemes\\_en](https://energy.ec.europa.eu/topics/renewable-energy/bioenergy/voluntary-schemes_en)
- Klymenko V.M., Suprun T.T. (2024). Prospects for the implementation of biological methanation technologies in Ukraine. *Energy Technologies and Resource Saving*. 79 (2). pp. 88–95. DOI: 10.33070/etars.2.2024.06. (Ukr.)
- Tsybmal A.O., Ivanov Yu.V., Zhuk G.V., Onopa L.R. (2022). Promising technologies and existing experience in carbon dioxide removal from process and exhaust gases. *Energy Technologies and Resource Saving*. 71 (4). pp. 72–88. DOI: 10.33070/etars.4.2022.07. (Ukr.)
- Geletukha G.G., Zheliezna T.A., Dragnev S.V., Bashtovyi A. (2020). Potential and prospects for energy use of agrobiomass in Ukraine. *Teplofizyka ta teploenerhetyka*. 42 (1). pp. 42–51. DOI: 10.31472/ttpe.1.2020.5. (Ukr.)
- Geletukha G.G., Zhelezna T.A., Dragnev S.V. (2023). Analysis of prospects and issues of sustainability of production of liquid motor biofuels in the EU and Ukraine. *Teplofizyka ta teploenerhetyka*. 45 (1). pp. 46–54. DOI: 10.31472/ttpe.1.2023.6. (Ukr.)
- Geletukha G.G., Zheliezna T.A., Kucheruk P.P., Drahnev S.V. (2023). Analysis of promising directions of using the energy potential of biomass in Ukraine. *Teplofizyka ta teploenerhetyka*. 45 (2). pp. 77–86. DOI: 10.31472/ttpe.2.2023.9. (Ukr.)
- ISCC EU 205 Greenhouse Gas Emissions. Version 4.1. — [https://www.iscc-system.org/wp-content/uploads/2024/01/ISCC\\_EU\\_205\\_Greenhouse-Gas-Emissions\\_v4.1\\_January2024.pdf](https://www.iscc-system.org/wp-content/uploads/2024/01/ISCC_EU_205_Greenhouse-Gas-Emissions_v4.1_January2024.pdf)
- Semra Bakkaloglu, Dave Lowry, Rebecca E. Fisher, James L. France, Dominik Brunner, Huilin Chen, Euan G. Nisbet. (2021). Quantification of methane emissions from UK biogas plants. *Waste Management*. Vol. 124. pp. 82–93. DOI: 10.1016/j.wasman.2021.01.011.
- Kramar V.G. (2023). Biogas upgrading technologies and their characteristics. *Teplofizyka ta teploenerhetyka*. 45 (1). pp. 64–74. — <https://ihe.nas.gov.ua/index.php/journal/article/view/525> (Ukr.)
- Ardolino F., Cardamone G.F., Parrillo F., Arena U. (2021). Biogas-to-biomethane upgrading: A comparative review and assessment in a life cycle perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 139. Article 110588. DOI: 10.1016/j.rser.2020.110588.
- Torben Kvist, Nabin Aryal. (2019). Methane loss from commercially operating biogas upgrading plants. *Waste Management*. Vol. 87. pp. 295–300. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.02.023.
- Liebetrau Jan, Reinelt T., Clemens Jo., Hafermann C., Friehe J., Weiland P. (2013). Analysis of greenhouse gas emissions from 10 biogas plants within the agricultural sector. *Water science and technology: A journal of the International Association on Water Pollution Research*. Vol. 67. pp. 1370–1379. DOI: 10.2166/wst.2013.005.
- Wechselberger V., Reinelt T., Yngvesson Jo., Scharfy D., Scheutz Ch., Huber-Humer M., Hrad M. (2023). Methane losses from different biogas plant technologies. *Waste Management*. 2023. Vol. 157. pp. 110–120. DOI: 10.1016/j.wasman.2022.12.012.
- Lehtoranta S., Tampio E., Rasi S., Laakso J., Vikki K., Luostarinen S. (2024). The implications of management practices on life cycle greenhouse gas emissions in biogas production. *Journal of Environmental Management*. Vol. 366. Article 121884. DOI: 10.1016/j.jenvman.2024.121884.
- Agostini A., Marelli L., Edwards R., Giuntoli J. Solid and gaseous bioenergy pathways. Input values and GHG emissions. Calculated according to the methodology set in COM (2016). *European Commission: Joint Research Centre. Publications Office*. 2017. Vol. 767. — <https://data.europa.eu/doi/10.2790/27486>
- Commission Implementing Regulation (EU) 2022/996 of 14 June 2022 on rules to verify sustainability and greenhouse gas emissions saving criteria and low indirect land-use change-risk criteria. — [https://eur-lex.europa.eu/eli/reg\\_impl/2022/996/oj/eng](https://eur-lex.europa.eu/eli/reg_impl/2022/996/oj/eng)

# Нанотехнології для енергетики

УДК 553.6.611+549.08  
DOI: 10.33070/etars.3.2025.13

**Морару В.Н.**, канд. хім. наук, ORCID: 0000-0002-8174-8031

*Інститут газу Національної академії наук України*

*вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: vasily.moraru@gmail.com*

## Органофільні бентоніти України. 2. Структура та гідрофільно-органогідрофільна природа поверхні

**Анотація.** За допомогою методів адсорбції з розчинів та рентгенографічного аналізу вивчено структурні зміни монтморилонітів різних українських родовищ після їхнього модифікування катіонними ПАР (солями четвертинних амонієвих основ) у залежності від їх будови, довжини ланцюга, ступеня й умов модифікування. По зміні базальних міжплощинних відстаней  $d_{001}$  у кристалах монтморилоніту зроблено висновки про структуру органомонтморилонітових похідних та орієнтацію адсорбованих катіонів відносно кремнекисневої поверхні. Отримано залежності  $d_{001}$  органомонтморилоніту Пижівського та Непоротовського родовищ від ступеня модифікування октадецил-бензил-диметиламонієм та гексадецил-триметиламонієм хлоридами, на підставі яких зроблено висновок про те, що при низькому заповненні поверхні органічні катіони розташовані плоско на поверхні. При більш високому заповненні спостерігається їхня переорієнтація під деяким кутом  $\leq 55^\circ$  аналогічно тому, як в органічних кристалах. Передбачається, що різниця у величинах міжплощинних відстаней органокомплексів з однаковим органічним катіоном для монтморилонітів різних українських родовищ пояснюється різної величиною заряду шару та неоднаковим характером розподілу заряду в структурних шарах вивчених шаруватих силікатів, які пов'язані з різним геологічним походженням. По адсорбції парів води та бензолу на модифікованих монтморилонітах встановлено мозаїчний гідрофільно-гідрофобний характер їхньої поверхні й обговорюється його зв'язок зі структурою органопохідних та хімічною природою ПАР, що застосовувалися. Отримано інтегральну картину зміни ліофільних властивостей монтморилоніту під впливом модифікування катіонними ПАР. *Bibl. 47, Fig. 15, Tab. 9.*

**Ключові слова:** бентоніти, монтморилоніт, катіонні ПАР, міжшарова адсорбція, дифрактометричні дані, розташування та орієнтація органічних катіонів, гідрофільно-гідрофобні властивості поверхні.

## Вступ

Модифікування поверхні дисперсних мінералів шляхом адсорбції поверхнево-активних речовин (ПАР) з розчинів є ефективним методом регулювання властивостей нанорозмірних агрегативних систем та одержання найважливіших для промисловості органофільних матеріалів. Це стимулювало розвиток досліджень у даній області та публікацію численних робіт, присвячених адсорбції ПАР з розчинів [1–6]. Проте обговоренню питань зміни структури та гідрофільно-гідрофобних властивостей модифікованих дисперсних мінералів та кількісній інтерпретації експериментальних даних приділялося недостатньо уваги. Важливим аспектом, як і раніше, залишається орієнтація органічних катіонів ПАР на внутрішній поверхні шаруватих силікатів, зокрема органоментморилонітів (ОМ), яка визначає величину міжшарового розширення та когезійного зв'язку між шарами ОМ, а отже, здатність до його набухання та структуроутворення в органічних середовищах.

Як відомо [7–14], найважливіші властивості глинистих мінералів (адсорбційні, електроповерхневі, реологічні, іонообмінні, каталітичні та ін.) визначаються особливостями їхньої кристалічної будови, величиною та природою їхньої поверхні. Тому дані про структуру та природу поверхні особливо важливі для прогнозування властивостей органофільних мінералів, одержання яких пов'язане з модифікуванням поверхні та зміною їх пористої структури. Модифікування ПАР, змінюючи енергетичну неоднорідність поверхні частинок, найчастіше супроводжується також зміною структури твердого тіла, його поверхневого заряду та ліофільності, а отже, і сил контактної взаємодії між частинками. Це, у свою чергу, позначається на міцності утворених коагуляційних структур та на агрегативній стійкості дисперсних систем у цілому.

Питання зміни структури та ліофільних властивостей дисперсних мінералів у результаті їхнього модифікування катіонними ПАР (КПАР) розглянуто в ряді наших робіт [6, 10–14] та в роботах інших авторів [7, 8, 15–23]. Однак, літературні дані по цьому питанню часто суперечливі через безліч факторів, що впливають одночасно. Стосовно до бентонітових глин нових українських родовищ такі дослідження взагалі не виконувалися.

Багаторічні дослідження показали, що як один

з найбільш ефективних способів модифікування глинистих мінералів зарекомендував себе іонний обмін, що полягає в заміні неорганічних катіонів мінералу великими органічними іонами (наприклад, катіонами алкіламонію). Відмінною рисою такого способу модифікування силікатів з рухливою шаруватою структурою (монтморилоніт (ММ), вермикуліт, гекторит та ін.) є впровадження у міжпакетний простір мінералу значних кількостей ПАР, що призводить до розсування елементарних шарів на відстань, яка залежить від розмірів молекул (іонів) та їх орієнтації відносно базальної площини шарів. Найбільш об'єктивну інформацію про зміну структури мінералів після адсорбційного модифікування їхньої поверхні можна одержати за допомогою рентгенографічного методу, шляхом аналізу зміни міжплощинних відстаней у їх кристалах.

У багатьох роботах [14–23] було встановлено, що розташування органічних катіонів у міжшаровому просторі силікатів, зокрема монтморилоніту, може бути найрізноманітнішим: плоскопаралельним, під кутом або нормально до поверхні шару. Величина базальної міжплощинної відстані ( $d_{001}$ ) при цьому залежить як від числа адсорбованих шарів молекул (іонів) у випадку їхньої плоскопаралельної орієнтації, так і від довжини вуглецевого ланцюга іонів у випадку їх нормального чи похилого розташування [15–23]. Більш ретельні дослідження [7, 15, 17] показали, що адсорбція органічних сполук на шаруватих силікатах супроводжується лише збільшенням міжшарової відстані уздовж осі «с», без істотної зміни інших параметрів кристалічної структури в напрямку осей «а» й «b». Отже, мова йде про внутрішньо кристалічне розширення структури мінералу, тобто про зміну будови міжшарового комплексу органоглин в результаті модифікування, що залежить від орієнтації адсорбованих органічних молекул (іонів) на базальній поверхні алюмосилікатних пакетів.

Аналіз робіт, присвячених вивченню характеру розташування органічних іонів у міжшаровому просторі шаруватих силікатів [14–23], дав можливість зробити висновок про те, що їхня орієнтація на внутрішній базальній поверхні залежить від багатьох факторів, визначальними з яких є розмір та конфігурація органічних катіонів, ступінь заповнення поверхні адсорбованими іонами ( $\Theta$ ), величина заряду шару мінералу та умови його модифікування (концентрація ПАР, співвідношення твердої та рідкої фаз, промиван-

ня та сушіння органофільного мінералу). Одночасним впливом перерахованих факторів на орієнтацію адсорбованих органічних іонів та молекул, очевидно, пояснюється суперечливість експериментальних даних та висновків різних дослідників у питанні про будову органопохідних глин та його впливу на фізико-хімічні властивості мінералів. Подальші роботи зарубіжних дослідників у цій галузі значно розвинули та уточнили їх уявлення про механізм модифікування, про структуру та властивості органобентонітових комплексів за рахунок розширення кола бентонітів, ПАР-модифікаторів, областей застосування ОМ та використання більш сучасних методів дослідження [24–34]. Наприклад, у роботі [32] за допомогою інфрачервоної спектроскопії (ІЧС), термогравіметричного (ТГА) та рентгенівськодіфракційного аналізу (РДА) вивчався вплив концентрації КПАР (бромідів тетрадецилтриметиламонію (ТТАБ), цетилтриметиламонію (ЦТАБ) та стеарилтриметиламонію (СТАБ)) на міжшарову  $d_{001}$ -відстань та на розташування алкільних ланцюгів, як у сухих, так і в зразках ОМ, змочених в N-метилпірролідоні.

Було встановлено, що базальна  $d_{001}$ -відстань в ОМ спочатку збільшується зі зростанням концентрації ПАР, а потім трохи зменшується до постійного значення. При цьому було запропоновано два види нового розташування алкільних ланцюгів. Полярні головки ПАР перевертаються зі збільшенням адсорбції ЦТАБ від 0,23 до 0,45 катіонообмінної ємності (КОЕ). Розташування біслоя парафінового типу має більший кут нахилу при 1,93 КОЕ, ніж повідомлялося раніше, що призводить до максимальної відстані  $d_{001} = 5,81$  нм. Для набряклого ЦТАБ-ММ у N-метилпірролідоні  $d_{001}$ -відстань спочатку збільшувалася, а потім залишалася постійною зі збільшенням кількості доданого ЦТАБ. Однак, на наш погляд, тут необхідні додаткові дослідження з відмиванням ОМ сумішшю етанол-вода, щоб довести, що такі високі значення  $d_{001}$  у сухому зразку дійсно відповідають міжшаровим органокомплексам, а не міцелярним утворенням ПАР на зовнішній поверхні ОМ.

У літературі є також дані [27] про те, що конфігурація КПАР (бромідів октадецилтриметиламонію (ОДТМА), диметилдіоктадециламонію (ДМДОА) та триоктадецилметиламонію (ТОМА)), інтеркалованих у Вайомінгському ММ, зазвичай змінюється від плоскоступаралельного моношару при низьких  $\Theta$  до парафінового одношарового та

двошарового типу розташування при  $\Theta \geq 1$  КОЕ, а в зразках з дуже високим вмістом ПАР ( $\Theta \geq 2$  КОЕ) кут нахилу молекул ПАР може досягати близько  $90^\circ$ , тобто молекули ПАР розташовані вертикально у міжшаровому просторі ММ [27]. Цікаво відзначити, що і у разі інтеркаляції поліфторованих ПАР в глинисті мінерали  $d_{001}$ -відстань збільшувалася з підвищенням концентрації ПАР, а алкільні ланцюги приймали розташування біслоя парафінового типу з постійним кутом нахилу ( $35^\circ$ ), коли концентрація ПАР перевищувала КОЕ мінералу [33].

Нарешті, результати рентгеноструктурного аналізу ОМ в бурових розчинах на нафтовій основі [34] показали, що ПАР-модифікатори з великим розміром та низькими значеннями гідрофільно-ліпофільного балансу (ГЛБ) приводять до більшого базальної відстані та до легшого відлущування частинок ОМ в нафту, що значно покращують реологічні властивості бурових розчинів.

### Мета дослідження

Метою даного повідомлення є вивчення структурних змін монтморилонітів нових українських родовищ у процесі їхнього модифікування КПАР з різною довжиною ланцюга та конфігурацією радикалів, а також впливу природи ПАР-модифікаторів на ліофільність поверхні ОМ. Одержання експериментальних залежностей величини міжплощинної відстані уздовж осі «с» кристалів монтморилоніту ( $d_{001}$ ) від ступеня модифікування та довжини ланцюга органічного іона, а також ізотерм адсорбції води та бензолу на модифікованих зразках дасть можливість установити взаємозв'язок, з однієї сторони, між будовою органокомплексів та природою ПАР, з іншої – між будовою та гідрофільно-органогідрофільною природою поверхні модифікованих мінералів.

### Об'єкти та методи дослідження

Об'єктами дослідження були бентоніти Непоротовського, Томашпільського та Варварівського родовищ України. Їх хімічний та мінералогічний склад наведено у [35]. Для порівняння структурних змін та властивостей ОМ (та як стандарт) були досліджені дисперсії Черкаського та Пижевського  $\text{Na}^+$ -ММ. Методика підготовки природних бентонітів до дослідження описана раніше [36]. Після очищення та переведення у Na-форму зразки Na-ММ зберігалися у вигляді 2 %-х вод-

них суспензій, щоб уникнути утворення грудок. Зразки попередньо аналізували на дисперсність (лазерним кореляційним спектрометром ZetaSizer NANO-ZS (Malvern Instrument, UK), базальну міжшарову відстань (рентгенівським дифракційним (XRD) аналізом), питому поверхню  $S_{уд}$  та ємність катіонного обміну  $E_k$  (методом адсорбції КПАР) [8]. За величинами  $E_k$  та  $S_{уд}$  розраховували щільність поверхневого заряду ( $\sigma$ ), Кл/м<sup>2</sup>:

$$\sigma = \eta_0 / S_{уд},$$

де  $\eta_0 = (z F E_k)$  — питомий заряд частинок на одиницю маси, Кл/г;  $z$  — валентність іонів;  $F$  — число Фарадея.

Фізико-хімічні характеристики об'єктів дослідження наведені у табл. 1.

Характеристики КПАР, що використовувалися, наведені у табл. 2. Видно, що КПАР представлені в основному солями четвертинних алкіламонієвих основ, що містять вуглецеві радикали різної довжини, природи та конфігурації. Оскільки промислового випуску КПАР в Україні немає,

**Таблиця 1. Основні фізико-хімічні характеристики об'єктів дослідження**

**Table 1. Basic physicochemical characteristics of the research objects**

Монтморилоніт (родовище)	Середній ефективний діаметр частинок, мкм	Базальна міжшаровина відстань, $d_{001}$ Na <sup>+</sup> -форм, нм (при P/Ps = 0,4–0,7)*	Питома поверхня $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г		Ємність обміну $E_k$ по адсорбції КПАР (середня), мг-екв/100 г	Густина поверхневого заряду $\sigma$ , Кл/м <sup>2</sup>
			по адсорбції парів води	по адсорбції барвника МБ		
Непоротовський	0,05–2,0	1,29–1,36	430	600–660	95–120 (105)	0,155
Томашпільський	0,05–1,0	1,29–1,35	335	550–600	90–100 (95)	0,150
Варварівський	0,05–2,0	1,28–1,38	310	530–550	70–80 (75)	0,132
Черкаський	0,05–2,0	1,28–1,32	320	520–585	71–85 (78)	0,129
Пижевський	0,05–2,0	1,29–1,38	428	730–755	95–105 (100)	0,128

\* P/Ps — відносний тиск парів води.

**Таблиця 2. Фізико-хімічні характеристики досліджуваних катіонних ПАР**

**Table 2. Physicochemical characteristics of studied cationic surfactants**

Найменування ПАР (умовна позначка)	Хімічна формула	Середня молекулярна маса	ККМ*, моль/дм <sup>3</sup>	Ефективна молекулярна площа** $\omega$ , нм <sup>2</sup>
(Октадецил)бензилдиметиламонію хлорид (ОБДМ), ХЧ	$[C_{18}H_{37}N(CH_3)_2CH_2C_6H_5]^+Cl^-$	423,5	$2,3 \cdot 10^{-4}$	1,65
(Алкіл)диметилбензиламонію хлорид (Dodigen-226)***, Ч	$R[N(CH_3)_2(CH_2C_6H_5)]^+Cl^-$ , де R = C <sub>12-18</sub> H <sub>25-37</sub> (C <sub>12</sub> – 58 %, C <sub>14</sub> – 24 %, C <sub>16</sub> – 11 %, C <sub>18</sub> – 7 %)	367,5	$3,4 \cdot 10^{-3}$	1,45
(Гексадецил)триметиламонію хлорид (Dodigen-1383), ЧДА	$[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]^+Cl^-$	319,5	$9,0 \cdot 10^{-4}$	1,30
(Стеарил)диметилбензиламонію хлорид (Dodigen-1828), Ч	$[C_{18}H_{37}N(CH_3)_2CH_2C_6H_5]^+Cl^-$	423,5	$2,3 \cdot 10^{-4}$	~ 1,70
Трихлорбутен-2ил-гексадециламонію хлорид, ЧДА	$[C_{16}H_{33}N(CH_2-CH=CC1-CH_3)_3]^+Cl^-$	543,0	$1,0 \cdot 10^{-3}$	1,56

\* ККМ — критична концентрація міцелотворення. \*\* У повідомленні 1 [36] (табл. 2, остання колонка) допущено друкарську помилку у значеннях  $\omega$  (нм<sup>2</sup>), які необхідно помножити на 10<sup>-1</sup>. \*\*\* Dodigen-226 — катіонна поверхнево-активна речовина, комерційний продукт, отриманий від Hoechst (Франкфурт, Німеччина). За даними виробника, Dodigen-226 являє собою диметилалкілбензиламоній хлорид і має чотири гомологи з довжиною ланцюга C<sub>12</sub> (58 %), C<sub>14</sub> (24 %), C<sub>16</sub> (11 %), C<sub>18</sub> (7 %). Вміст поверхнево-активної речовини в комерційному продукті становить 30–100 %.

то для досліджень використовувалися препарати концернів «Hoechst» та «BASF» (ФРН), а також синтезовані солі, що у деяких випадках додатково очищали перекристалізацією із сумішею органічних розчинників.

Адсорбцію КПАР на монтморилонітах вивчали при співвідношенні твердої та рідкої фаз  $T : P = 1 : 40$  та  $1 : 500$  та визначали по зміні поверхневого натягу, а також методом двофазного титрування Єптона [37, 38].

Величину адсорбції обчислювали по формулі:

$$a = (C_0 - C_p) V / m,$$

де  $C_0$ ,  $C_p$  — вихідна та рівноважна концентрації ПАР;  $V$  — об'єм системи;  $m$  — маса адсорбенту.

При цьому електричну провідність дисперсій визначали за допомогою моста перемінного струму Р-5021 («Точелектроприлад», Київ) у термостатованій комірці з платиновими електродами площею  $1 \text{ см}^2$  та постійною комірки  $0,3 \text{ см}^{-1}$ , величину рН дисперсій — за допомогою іоніміру ЕВ-74.

Кількісне обґрунтування процесу модифікування на прикладі Непоротовського монтморилоніту та Додігена-1383 ( $C_{16}$ ) наведено на рис. 1 та 2. Подібні залежності дають можливість розрахувати необхідні концентрації та кількість модифікатора в розрахунку на 100 г ММ для забезпечення того чи іншого ступеня модифікування при даному співвідношенні  $T : Ж$ . Перегин на кривій електропровідності  $\chi$  (рис. 1) вказує на наближення насичення ємності обміну ММ органічними катіонами.

Дослідження структури вихідних та модифікованих монтморилонітів здійснені рентгенографічним методом на рентгеновському дифрактометрі ДРОН-УМ1 з двома щілинами Соллера з фільтрованим  $\text{CoK}\alpha$ -випромінюванням при швидкості зйомки  $1^\circ/\text{хв}$ . Базальну міжшарову відстань ( $d_{001}$ ) розраховували за рівнянням Брегга:

$$2 d \cdot \sin \theta = n \lambda,$$

де  $d$  — міжшарова відстань ( $d_{001}$ , нм);  $\theta$  — рентгеновський кут падіння;  $\lambda$  — довжина хвилі  $\text{CoK}\alpha_1$ -випромінювання (0,179 нм);  $n$  — порядок відбиття.

Питому поверхню ( $S_{уд}$ ) об'єктів оцінювали по адсорбції парів води [8], а також по адсорбції барвника метиленового блакитного (МБ) та катіонних ПАР з розчинів та розраховували по

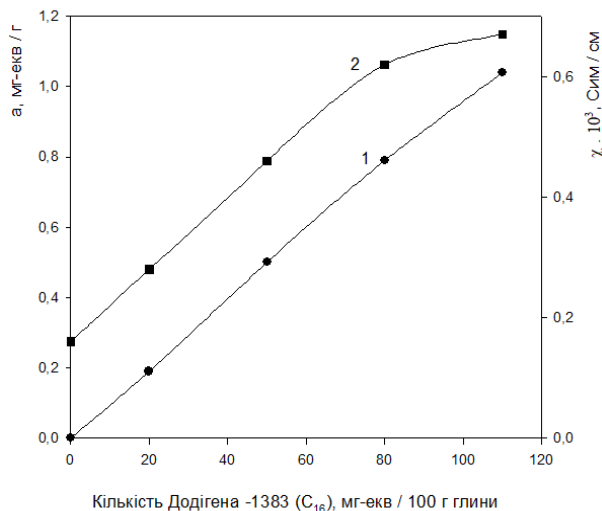


Рис. 1. Залежність адсорбції Додігена-1383 (1) на Непоротовському Na-ММ та питомої електропровідності (2) дисперсій від вихідної кількості ПАР у розчині, віднесеної до 100 г твердої фази.

Figure 1. Dependence of the adsorption of Dodigen-1383 (1) on Neporotovsky Na-montmorillonite and the specific electrical conductivity (2) of dispersions on the initial amount of surfactant in the solution, related to 100 g of the solid phase ( $T = 293 \text{ K}$ , ratios of solid and liquid phases  $S : L = 1 : 500$ ).

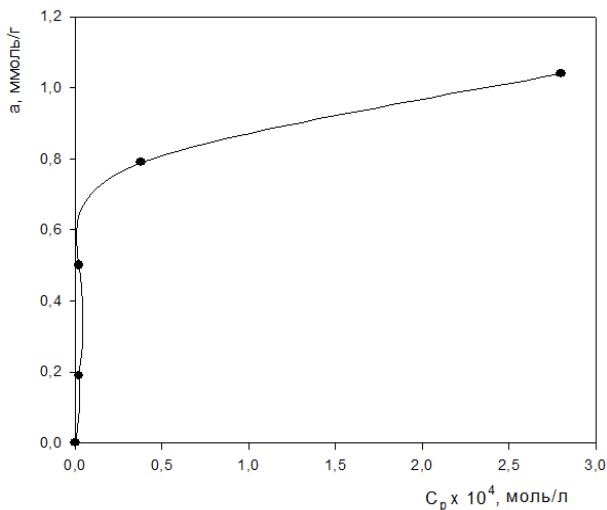


Рис. 2. Ізотерна адсорбції Додігена-1383 на Непоротовському Na-ММ ( $C_p$ , моль/л, — рівноважна концентрація ПАР).

Figure 2. Adsorption isotherm Dodigen-1383 on Neporotovsky Na-montmorillonite at  $T = 293 \text{ K}$  and  $S : L = 1 : 40$ .

формулі:

$$S_{уд} = a_m N \omega,$$

де  $a_m$  — ємність моношару, ммоль/г;  $N$  — число Авогадро, моль<sup>-1</sup>;  $\omega$  — молекулярна «посадкова» площа адсорбату при плоско паралельній орієнтації на поверхні у щільному моношару: для води  $\omega = 0,108$  нм<sup>2</sup>, а для МБ  $\omega = 1,35$  нм<sup>2</sup> [8].

Про вплив модифікування на ліофільні властивості органопохідних монтморилонітів судили за величинами адсорбції парів води та бензолу, а також теплоти змочування водою модифікованих ММ. Адсорбція парів досліджена за допомогою вакуумної адсорбційної установки с кварцовими пружинними вагами Мак-Бена Бакра [8], а визначення інтегральної теплоти змочування водою вихідних та органофільних монтморилонітів виконували за допомогою адіабатичного калориметру, конструкція якого та методика експерименту детально описані у роботах [8, 9].

**Структура та гідрофільно-  
органофільна природа  
поверхні монтморилонітів  
українських родовищ,  
модифікованих алкіламонієвими  
катионними ПАР**

**Аналіз дифрактограм  
вихідних та модифікованих  
монтморилонітів різних родовищ**

На рис. 3–8 наведено область малих 2 $\theta$ -кутів дифрактограм вихідних (Na<sup>+</sup>-форм) та органозаміщених монтморилонітів різних українських родовищ, а у табл. 3 підсумовані відповідні значення базальних міжплощинних відстаней ( $d_{001}$ ) та відносні інтенсивності рефлексів (I, мм).

Як видно з рис. 3, для вихідних повітряно-

сухих Na<sup>+</sup>-форм мінералів характерні відображення з  $d_{001} = 1,32$ – $1,38$  нм, що вказує на наявність у міжплощинному просторі монтморилонітів 1-, 2-молекулярних шарів води навколо обмінних катіонів Na<sup>+</sup>.

Підвищені значення  $d_{001} = 1,32$ – $1,38$  нм у порівнянні зі звичайними для Na<sup>+</sup>-форми пов'язані із безладними чергуваннями гідратованих одношарових (1,26 нм) та двошарових пакетів (1,52 нм) ММ, що призводить до усереднення  $d_{001}$ . Слабкий рефлекс із  $d_{001} = 1,007$  нм на рентгенограмі Варварівського монтморилоніту зв'язаний з невеликими домішками каолініту. Більш широкі, менш інтенсивні та несиметричні дифракційні максимуми у випадку Черкаського та Варварівського монтморилонітів свідчать про більшу недосконалість структури та відсутність порядку у взаємному розташуванні шарів у порівнянні з Непоротовським та Томашпільським аналогами. Ймовірно, це зв'язано з геологічними умовами походження цих мінералів.

У результаті взаємодії монтморилонітів з водними розчинами КПАР (алкіламонієвих солей), де обмінні іони Na<sup>+</sup> заміщуються великими органічними катионами, спостерігається різка зміна дифракційної картини (рис. 4–8).

Як видно з рис. 4–8, адсорбція Додігена-1383 на усіх монтморилонітах в кількості 110 мг-екв/100 г глини супроводжується сильним зміщенням базального рефлексу  $d_{001}$  у бік менших брегівських 2 $\theta$ -кутів від 1,35 до 1,96–2,40 нм. Одночасно з цим зменшується інтенсивність чи зникає рефлекс із  $d_{001} = 1,35$  нм, що відповідає вихідному Na-ММ. Поява базальних рефлексів із  $d_{001} = 1,96$ – $2,40$  нм однозначно свідчить про проникнення великих органічних катіонів у міжшаровий простір монтморилонітів та утворення органокомплексів з різним розташуванням вуглецевих ланцюгів щодо базальної (ab)-площини кристалів.

**Таблиця 3. Базальні міжшарові відстані  $d_{001}$  монтморилонітів різних українських родовищ, модифікованих Додігеном-1383 з довжиною ланцюга C<sub>16</sub> (110 мг-екв/100 г)**

**Table 3. Basal interlayer distances  $d_{001}$  of montmorillonites from different Ukrainian deposits modified by Dodigen-1383 with chain length C<sub>16</sub> (110 mg-eq/100 g)**

Органомонтморилоніт	( $d_{001}$ ) від Na-ММ, нм/I відн.од., мм	( $d_{001}$ ) <sub>2</sub> , нм	I відн. од., мм	( $d_{001}$ ) <sub>3</sub> , нм	I відн. од., мм
Непоротовський + Додіген-1383	1,36/зникає	2,12	123	–	–
Томашпільський + Додіген-1383	1,35/зникає	2,42	118	–	–
Варварівський + Додіген-1383	1,38/5	1,97	100	3,80	37
Черкаський + Додіген-1383	1,32/3	1,96	60	3,54	40

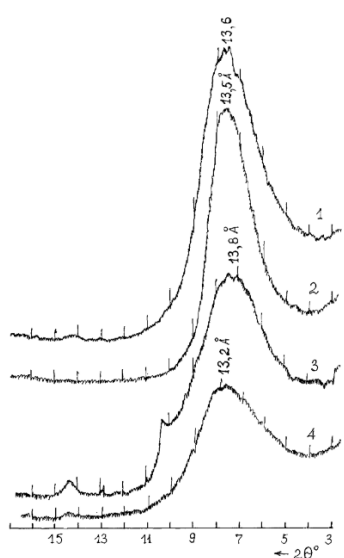


Рис. 3. Область малих  $2\theta$ -кутів дифрактограм вихідних Na-ММ українських родовищ: 1 – Непоротовський; 2 – Томашпільський; 3 – Варварівський; 4 – Черкаський.

Figure 3. Region of small  $2\theta$ -angles of diffractograms of initial Na-montmorillonites of various new Ukrainian deposits: 1 – Neporotovsky; 2 – Tomashpilsky; 3 – Varvarivsky; 4 – Cherkasy.

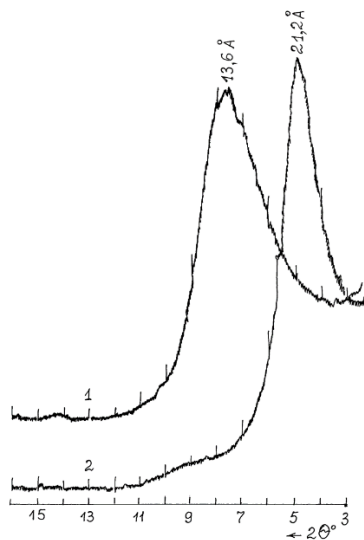


Рис. 4. Малокутова  $2\theta$ -область дифрактограм вихідного (1) та модифікованого Непоротовського монтморилоніту (2) в кількості 110 мг-екв Додігена-1383 на 100 г глини.

Figure 4. Small  $2\theta$ -angle region of diffractograms of the original (1) and modified Neporotovsky montmorillonite (2) in the amount of 110 mg-eq of Dodigen-1383 per 100 g of clay.

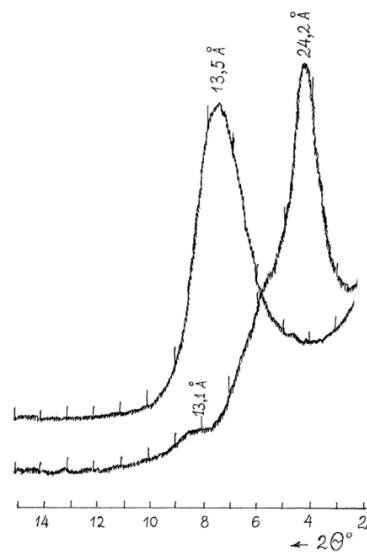


Рис. 5. Малокутова  $2\theta$ -область дифрактограм вихідного (1) та модифікованого (2) Томашпільського монтморилоніту 110 мг-екв Додігена-1383 на 100 г глини.

Figure 5. Small  $2\theta$ -angle area of the diffractograms of the original (1) and modified (2) Tomashpilsky montmorillonite with 110 mg-eq of Dodigen-1383 per 100 g of clay.

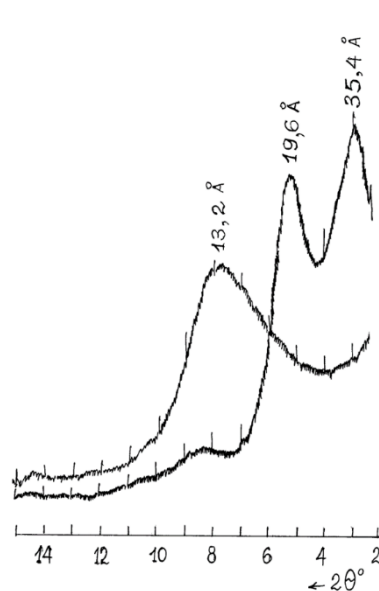


Рис.6. Малокутова  $2\theta$ -область дифрактограм вихідного (1) та модифікованого (2) Черкаського монтморилоніту 110 мг-екв Додігена-1383 на 100 г глини.

Figure 6. The small  $2\theta$ -angle region of the diffractograms of the original (1) and modified Cherkasy montmorillonite (2) with 110 mg-eq of Dodigen-1383 per 100 g of clay.

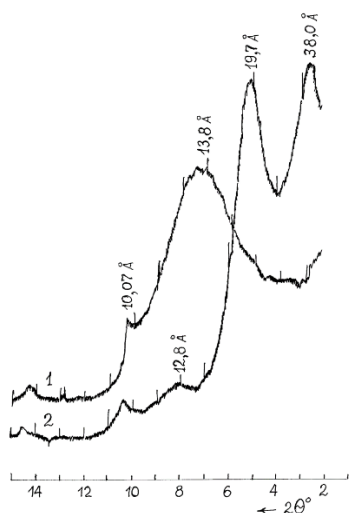


Рис. 7. Малокутова  $2\theta$ -область дифрактограм вихідного (1) та модифікованого (2) Варварівського монтморилоніту 110 мг-екв Додігена-1383 на 100 г глини.

Figure 7. The small  $2\theta$ -angle region of the diffractograms of the original (1) and modified Varvarivsky montmorillonite (2) with 110 mg-eq of Dodigen-1383 per 100 g of clay.

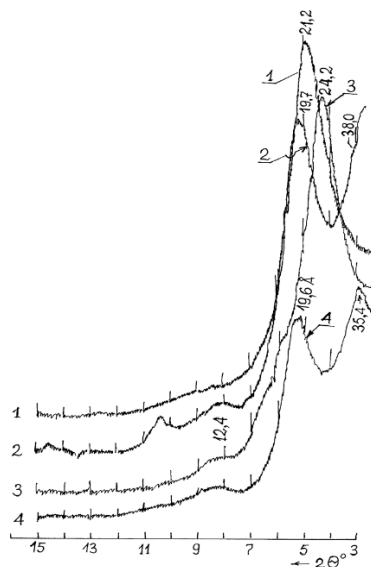


Рис. 8. Область малих  $2\theta$ -кутів дифрактограм монтморилонітів різних українських родовищ, модифікованих 110 мг-екв Додігена-1383: 1 – Непоротівський; 2 – Варварівський; 3 – Томашпільський; 4 – Черкаський.

Figure 8. Small  $2\theta$ -angle diffraction pattern region of montmorillonites from various Ukrainian deposits modified with 110 mg-eq of Dodigen-1383: 1 – Neporotivsky; 2 – Varvarivsky; 3 – Tomashpilsky; 4 – Cherkasy.

Цікаво відзначити, що у той час, як Непоротівський та Томашпільський монтморилоніти утворюють по одному органокомплексу з  $d_{001} = 2,1\text{--}2,4$  нм, у випадку Черкаського та Варварівського монтморилонітів за інших рівних умов виникають 2 типи органокомплексів з міжплощинними відстанями  $(d_{001})_1 = 1,97$  нм та  $(d_{001})_2 = 3,5\text{--}3,8$  нм. Можливо, це вказує на перешарування та нерівномірність у розподілі шарових зарядів у даних монтморилонітів чи на кристалізацію частини органічної солі на зовнішній поверхні частинок даних монтморилонітів.

### Вплив ступеня модифікування на структуру органопохідних монтморилонітів

Вплив даного фактору на характер зміни  $d_{001}$  дослідимо на прикладі найбільш досконалого за структурою Пижівського монтморилоніту, модифікованого хімічно чистим октадецил-бензилдиметиламмонієм хлоридом (ОБДМ) (рис. 9), та Непоротівського монтморилоніту, модифікованого найбільш чистим Додігеном-1383 з 16 атомами вуглецю в алкільному радикалі (рис. 10 та 11).

Як впливає з рис. 9, зі збільшенням адсорбції ОБДМ базальна міжшарова відстань у монтморилоніті змінюється стрибкоподібно, причому висота кожної сходинки приблизно дорівнює товщині одного шару органічних катіонів (0,62–

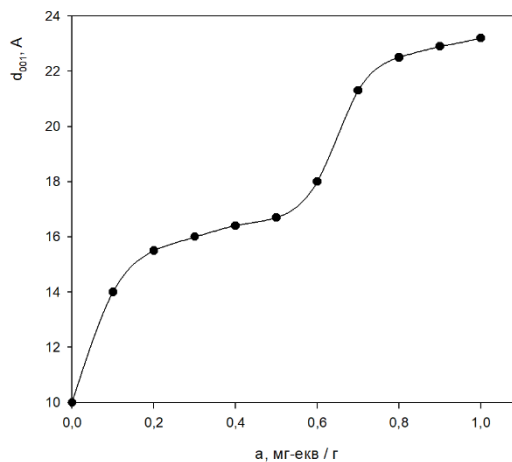


Рис. 9. Залежність базальної міжплощинної відстані  $d_{001}$  Пижівського монтморилоніту від величини адсорбції ОБДМ.

Figure 9. Dependence of the basal interplanar distance  $d_{001}$  of Pyzhevskyi montmorillonite on the amount of adsorption of OBDM.

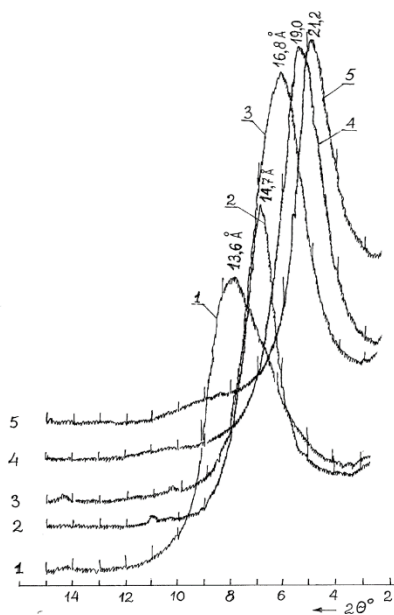


Рис. 10. Базальні рефлекси  $d_{001}$  на дифрактограмах Непоротовського органомонтморилоніту з різним ступенем модифікування Додігеном-1383, мг-екв / 100 г глини: 1 – Na-форма; 2 – 20; 3 – 50; 4 – 80; 5 – 110.

Figure 10. Basal reflexes  $d_{001}$  on diffractograms of Neporotovsky organomontmorillonite with different degrees of modification by Dodigen-1383, mg-eq / 100 g of clay: 1 – Na-form; 2 – 20; 3 – 50; 4 – 80; and 5 – 110.

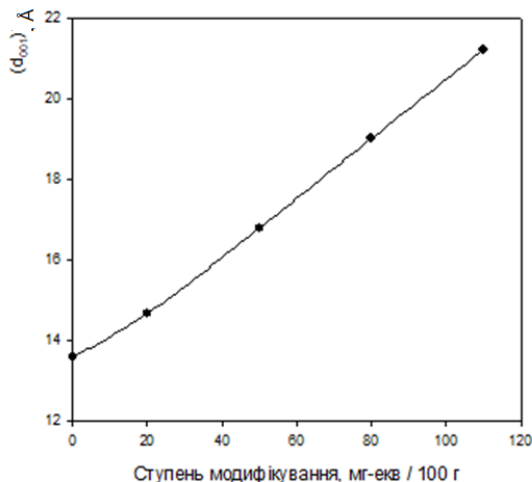


Рис. 11. Залежність міжплосинної відстані  $d_{001}$  Непоротовського Na-ММ від ступеня модифікування Додігеном-1383 ( $C_{16}$ ).

Figure 11. Dependence of the interplanar distance  $d_{001}$  of Neporotovsky Na-montmorillonite on the degree of modification by Dodigen-1383 ( $C_{16}$ ).

0,65 нм). На графіку спостерігаються дві сходинки, що відповідають проникненню двох моношарів органічних катіонів ОБДМ у міжшаровий простір монтморилоніту, які розташовані паралельно силікатним шарам.

Маючи середню величину питомої поверхні монтморилоніту ( $S_{уд} \approx 600 \text{ м}^2/\text{г}$ ) та «посадкової» площадки молекули ОБДМ ( $\omega = 1,65 \text{ нм}^2$ ), розраховуємо величину адсорбції ( $a_{\infty}$ ), що відповідає повному заповненню поверхні моношаром модифікатора:

$$a_{\infty} = 600 / (6,023 \times 165) = 0,60 \text{ ммоль/г.}$$

Отримане значення адсорбції дуже добре погоджується з експериментальною величиною адсорбції, що відповідає переходу від одношарової структури проникнення до двошарової з плоскою орієнтацією органічних катіонів. Таким чином, органокомплекс із двошаровим розширенням утворюється в монтморилоніті задовго до насичення ємності обміну мінералу, котра складає  $E \approx 90\text{--}95 \text{ мг-екв/100 г глини}$ ). Це пояснюється тим, що «посадкова» площадка органічного катіона вдвічі перевершує площу, що приходить на одну іонообмінну позицію в мінералі ( $\omega = 0,80 \text{ нм}^2$ ).

На відміну від Пижівського монтморилоніту дифракційна картина взаємодії Непоротовського монтморилоніту з Додігеном-1383 (рис. 10, табл. 4) ілюструє неухильний зсув рефлексу та збільшення базальної міжшарової відстані  $d_{001}$  з підвищенням ступеня модифікування органічними катіонами. При цьому залежність  $d_{001}$  від величини адсорбції Додігена-1383 має лінійний вид (рис. 11). Визначивши довжину органічних катіонів ( $L = 2,32 \text{ нм}$ ) та величину міжшарового роз-

Таблиця 4. Базальні відстані  $d_{001}$  Непоротовського Na-ММ з різним ступенем модифікування Додігеном-1383 ( $C_{16}$ )

Table 4. Basal  $d_{001}$  distances of Neporotovsky Na-montmorillonite with different degrees of modification by Dodigen-1383 ( $C_{16}$ )

$C_{16}$ , мг-екв / 100 г	$(d_{001})_1$ , нм	I відн. од., мм	$(d_{001})_2$ , нм	I відн. од., мм
0 (Na <sup>+</sup> -форма)	1,358	110	–	–
20	–	–	1,47	132
50	–	–	1,68	135
80	–	–	1,90	152
110	–	–	2,12	123

ширення ( $\Delta d = d_{001} - 0,94 = 1,18$  нм), легко розрахувати кут нахилу довгої осі катіонів до силікатної поверхні ( $\alpha$ ):

$$\sin \alpha = \Delta d / L = 1,18 / 2,32 = 0,51,$$

звідки  $\alpha = 31^\circ$ , при цьому  $d_{001} = 2,12$  нм, а  $0,94$  нм — товщина структурного пакета монтморилоніту.

Отже, у даному випадку перехід від одношарової структури органокомплексу до двошарової відбувається поступово у широкому інтервалі адсорбції катіонів, що, ймовірно, викликано нерівномірністю чи особливим розподілом заряду в шарах Непоротовського монтморилоніту. Таким чином, при низьких ступенях заповнення поверхні органічні катіони розташовуються плоско на внутрішній поверхні монтморилоніту, тоді як з ростом  $\Theta$  відбувається переорієнтація адсорбованих катіонів з тенденцією розташування їх під деяким кутом, подібно тому, як в органічних кристалах [39]. Очевидно, що великі органічні катіони, що займають площу  $\omega = 1.65$  нм<sup>2</sup>/іон, тобто площу в 2,3 рази більше, ніж площа, що приходить на один заряд у монтморилоніті, спочатку нейтралізують лише частину зарядів, перекриваючи своїми гідрофобними ланцюгами іншу частину зарядів. Наступна іонообмінна адсорбція катіонів призводить до виштовхування та вирівнювання ланцюгів, у результаті чого вони приймають похилу орієнтацію стосовно силікатних шарів. При цьому аліфатичні ланцюжки катіонів прагнуть розташовуватися на поверхні не відокремлено, а групуючись в молекулярні кристали. Очевидно, що відображення з  $d_{001} = 3,5$ – $3,8$  нм, що спостерігаються на дифрактограмах Черкаського та Варварівського монтморилонітів, відповідають таким проміжним комплексам, в яких аліфатичні ланцюги можуть розташовуватися у вигляді похилого моношару- або біслоя парафінового типу.

### **Вплив довжини ланцюга адсорбованого органічного катіона на міжплощинні відстані в органоментморилоніті**

Рис. 12, 13 та табл. 5 дають уявлення про вплив довжини ланцюга органічного катіона на структуру міжшарового комплексу Непоротовського монтморилоніту з Додігенами  $C_{12-14}$ ,  $C_{16}$  та  $C_{18}$  при постійному ступені модифікування  $100$  мг-екв./ $100$  г глини. Як видно з рис. 12, зі

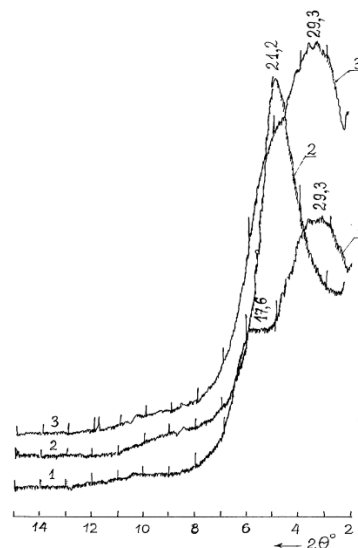


Рис. 12. Дифрактограми Непоротовського монтморилоніту, модифікованого Додігенами з різною довжиною вуглеводного ланцюжка: 1 — Dodigen-226 ( $C_{12}$ – $C_{14}$ ); 2 — Dodigen-1383 ( $C_{16}$ ); 3 — Dodigen-1828 ( $C_{18}$ ). Ступень модифікування —  $100$  мг-екв./ $100$  г глини.

Figure 12. Diffractograms of Neporotovsky montmorillonite modified by Dodigens with different lengths of the hydrocarbon chain: 1 — Dodigen-226 ( $C_{12}$ – $C_{14}$ ); 2 — Dodigen-1383 ( $C_{16}$ ); 3-Dodigen-1828 ( $C_{18}$ ). The degree of modification is  $100$  mg-eq/ $100$  g of clay.

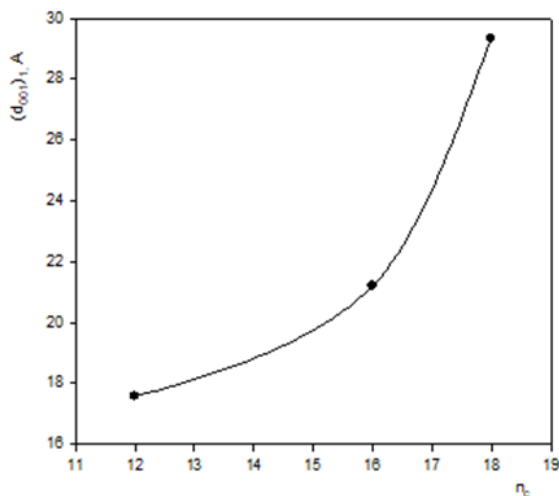


Рис. 13. Залежність міжплощинної відстані  $d_{001}$  Непоротовського органоментморилоніту від довжини ланцюга різних ПАР серії Dodigen при ступені модифікування  $100$  мг-екв./ $100$  г глини.

Figure 13. Dependence of the interplanar distance  $d_{001}$  of Neporotovsky organomontmorillonite on the chain length of cationic surfactants of the Dodigen series at a modification degree of  $100$  mg-eq/ $100$  g of clay.

**Таблиця 5. Базальні міжшарові відстані  $d_{001}$  Непоротовського Na-ММ, модифікованого КПАР серії Dodigen з різною довжиною ланцюга ( $C_{12-14}$ ,  $C_{16}$  та  $C_{18}$ )****Table 5. Basal interlayer distances  $d_{001}$  of Neporotovsky Na-montmorillonite modified by cationic surfactants of the Dodigen series with different chain lengths ( $C_{12-14}$ ,  $C_{16}$ , and  $C_{18}$ )**

Довжина ланцюга КПАР	$(d_{001})_1$ , нм	I, відн. од., мм	$(d_{001})_2$ , нм	I відн. од., мм	$(d_{001})_3$ , нм	I відн. од., мм
Na-форма	1,29–1,36	110	-	-	-	-
$C_{12-146}$ – Dodigen-226	-	-	1,767	39	2,931	48
$C_{16}$ – Dodigen-1383	-	-	2,120	123	-	-
$C_{18}$ – Dodigen-1828	-	-	2,052	68	2,931	74

збільшенням довжини вуглецевого ланцюга органічних катіонів-модифікаторів спостерігається зсув дифракційного максимуму від базальних площин монтморилоніту в малокутову  $2\theta$ -область, тобто до більш високих міжплощинних відстаней. Необхідно відзначити, що модифікатор Додіген-226 ( $C_{12-14}$ ), насправді, є технічним продуктом, що містить поряд з алкілними ланцюгами  $C_{12}$  бензил-радикал, а також значну кількість фракції  $C_{14}$ - $C_{18}$ ; тому на рентгенограмі модифікованого їм монтморилоніту одночасно присутні два відображення: від органокомплексів з 12 та 18 атомами вуглецю в ланцюжку органічного катіона із  $d_{001} = 1,76$  та  $2,93$  нм відповідно.

Залежність міжплощинної відстані  $d_{001}$  органо-монтморилоніту від довжини ланцюга органічного катіона (див. рис. 13) має експонентний вид. Тому що розмір «посадкової» площадки молекули Додігена  $C_{12}$  ( $\omega_{12} \approx 0,90$  нм<sup>2</sup>) лише трохи більше площі, що приходить на один заряд у монтморилоніті ( $0,80$  нм<sup>2</sup>), то Додіген  $C_{12}$  утворює з монтморилонітом одношаровий органокомплекс із  $d_{001} = 1,76$  нм, у якому органічні катіони лежать майже плоско на поверхні (кут нахилу  $\alpha = 27^\circ$ ). При більшій довжині ланцюга ( $C_{16}$ ) адсорбовані органічні катіони усе більше ущільнюються та виштовхують один одного, приймаючи більш високий кут нахилу ( $31^\circ$ ). При довжині ланцюжка  $C_{18}$  (Додіген-1828) та розмірі «посадкової» площадки катіона  $\omega = 1,65$  нм<sup>2</sup> адсорбовані в міжшаровому просторі монтморилоніту катіони  $C_{18}$  приймають найбільш енергетично вигідну орієнтацію під кутом  $55^\circ$ , як в органічних кристалах [39]. Загалом результати наших досліджень узгоджуються з літературними даними [25–27, 32, 34] незважаючи на те, що вони отримані на монтморилонітах різних родовищ.

Таким чином, структура органокомплексів монтморилоніту з алкіламонієвими катіонами

складної конфігурації помітно відрізняється від такої ж структури з катіонами лінійної форми [2, 3, 16, 18, 19, 21] та залежить не зовсім однозначно від довжини головного ланцюга молекули, будучи одночасно функцією співвідношення «посадкової» площадки катіона до питомої площі заряду в силікати, а також від ступеня заповнення поверхні  $\Theta$ .

### **Вплив умов приготування органопохідних монтморилоніту на будову їх міжшарової області**

Експериментальні дані багатьох досліджень, присвячених будові органокомплексів шаруватих силікатів, нерідко розходяться між собою. На цю розбіжність вказав і автор [19], який установив, що на кінцеву структуру міжшарових органокомплексів значний вплив робить методика одержання органопохідних глин (зокрема, умови промивання та висушування).

Тут ми хотіли б підкреслити важливість врахування ще одного фактора, а саме: умов здійснення іонообмінної реакції. Методики одержання органоамішених силікатів, що запропоновані в ряді робіт [17, 21], зовсім неприйнятні для одержання органопохідних силікатів з відтворюваними властивостями, тому що в них не враховуються колоїдно-хімічні особливості об'єктів як глинистих мінералів, так і ПАР. У нашій роботі [40] було показано, що на величину адсорбції модифікатора та структуру органокомплекса сильно впливає співвідношення твердої та рідкої фаз при виконанні модифікування монтморилоніту. Для одержання якісного органофільного матеріалу з відтвореними властивостями процес необхідно вести при співвідношенні Т : Р у межах від 1 : 200 до 1 : 500.

З даних табл. 6 випливає, що структура орга-

нозаміщеного монтморилоніту дуже істотно залежить від вихідної концентрації розчину модифікатора. Наприклад, якщо за інших рівних умов адсорбція модифікатора (Dodigen-1383) виконується з розведених розчинів, то виникає одношарова структура проникнення з  $d_{001} = 1,40\text{--}1,45$  нм, яка переходить у двошарову при збільшенні співвідношення  $P : T \geq 100 : 1$ , причому, судячи з відсутні рефлексу  $1,29$  нм, який належить  $\text{Na}^+$ -ММ, іонний обмін тоді протікає повністю.

Якщо модифікування здійснюється з досить концентрованих (міцелярних) розчинів ( $0,03\text{--}0,3$  моль/дм<sup>3</sup>), то обов'язково відбувається адсорбція міцел, що супроводжується виникненням відразу ж двошарової структури проникнення з  $d_{001} = 1,9\text{--}2,0$  нм, причому з'являється додатковий рефлекс  $3,0\text{--}4,0$  нм від кристалів органічної солі у вигляді двошарових структур парафінового типу, що випали з розчину на зовнішній поверхні монтморилонітових частинок. Останнє підтверджується тим, що після ретельного відмивання зразків сумішшю вода : етанол =  $1 : 1$  цей рефлекс зникає. Неefективність такого модифікування обумовлена ще тим, що через присутність міцел та прояви стеричних ефектів реакція іонного обміну не протікає до кінця, отриманий органofільний продукт завжди містить не зміщену фазу  $\text{Na}^+$ -ММ з  $d_{001} = 1,28\text{--}1,35$  нм та

**Таблиця 6. Вплив вихідної концентрації ( $C_0$ ) розчину Dodigen-1383 ( $C_{16}$ ) на величини міжплощинних відстаней Непоротовського монтморилоніту при його модифікуванні ( $T : P = 1 : 40$ )**

**Table 6. The influence of the initial concentration ( $C_0$ ) of the Dodigen-1383 ( $C_{16}$ ) solution on the values of interplanar distances of Neporotovsky montmorillonite during its modification ( $S : L = 1 : 40$ )**

$C_0$ , моль/дм <sup>3</sup>	Рефлекс від Na-форми	Рефлекси від органоконплексів	
	$(d_{001})_1$ , нм/І, мм	$(d_{001})_2$ , нм І, мм	$(d_{001})_3$ , нм/І, мм
0,0	1,29 / 120	–	–
0,004	–	1,40/88	–
0,008	–	1,45/190	–
0,032	1,29/5	1,90/65	3,27/30
0,064	1,28/10	1,92/60	3,53/70
0,128	1,29/10	1,94/55	4,09/73
0,320	1,29/10	2,01/32	4,42/75

нейтральні молекули модифікатора, які легко видаляються при промиванні кінцевого продукту.

### **Вплив модифікування КПАР на гідрофільність монтморилонітів різних українських родовищ**

Як відомо [6, 7, 10–15], заміна неорганічних обмінних катіонів на органічні, зокрема, на довогланцюгові алкіламонієві іони  $[\text{R}_1\text{-N-R}_2\text{R}_3\text{R}_4]^+$ , є дуже ефективним методом регулювання не тільки структури, але й гідрофільності/органofільності мінералів, їх адсорбційних та селективних властивостей, структуроутворюючої здатності органічних середовищ. Розміри, конфігурація та хімічна природа адсорбованих органічних іонів, а також їхня орієнтація в міжшаровому просторі визначають у кінцевому рахунку міжшарову відстань  $d_{001}$ , ступінь набрякання та доступність поверхні шаруватих силікатів для сорбції речовин різної полярності, а також їхню здатність до гелеутворення. У залежності від розміру, заряду та щільності упакування адсорбованих КПАР можна в широких межах регулювати розмір пор, геометрію й електричну топографію поверхні частинок, а отже й адсорбційне-селективні властивості мінералів [6, 10–13, 15].

На рис. 14, а, б наведені ізотерми адсорбції парів води на вихідних та органозаміщених монтморилонітах з різними ступенем модифікування та довжиною ланцюга катіона-модифікатора, а у табл. 7 та 8 узагальнені відповідні структурно-адсорбційні та гідрофільні характеристики.

Як видно з наведених даних, зі збільшенням ступеня модифікування та довжини ланцюга органічного катіона спостерігається більш ніж 5-кратне зменшення адсорбції води як в області мономолекулярного заповнення ( $A_m$ ), так і при повному насиченні ( $A_S$ ). Аналогічним чином змінюється величина питомої поверхні за адсорбцією води ( $S_{уд}$ ) та кількість зв'язаної води ( $A_S$ ). Усе це свідчить про зменшення гідрофільності поверхні модифікованих монтморилонітів, що може бути пояснено блокуванням активних центрів адсорбції води – кисневих атомів поверхні силікату – вуглецевими ланцюгами органічних катіонів.

Одночасно з цим модифікування обумовлює зміну форми ізотерм адсорбції води та її перехід від опуклих (II тип по Брунауєру) до увігнутих (III тип), що вказує на зменшення енергії взаємодії адсорбат – адсорбент.

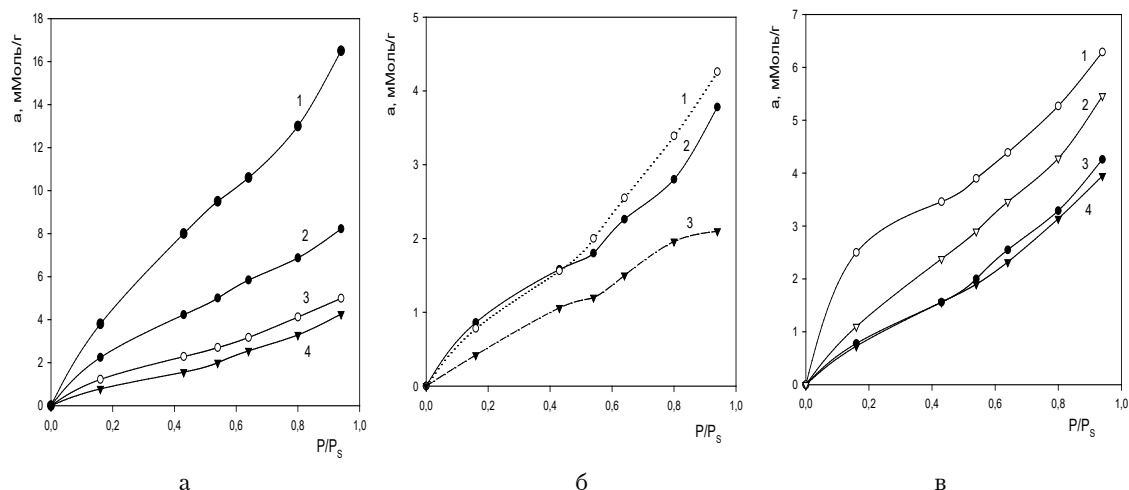


Рис. 14. Ізотерми адсорбції парів води при 21 °С: а) на Непоротовському монтморилоніті з різним ступенем модифікування Додігеном-1383 (C<sub>16</sub>): 1 – 0,0 (Na-форма); 2 – 20; 3 – 50; 4 – 110 мг-екв/100 г глини; б) модифікованому Додігенами з різною довжиною ланцюга: 1 – C<sub>12-14</sub>; 2 – C<sub>16</sub>; 3 – C<sub>18</sub>; в) на органофільних монтморилонітах різних українських родовищ: 1 – Черкаський; 2 – Томашпільський; 3 – Непоротовський; 4 – Варварівський, модифікованих Додігеном-1383 – 110 мг-екв/100 г глини.

Figure 14. Water vapor adsorption isotherms at 21 °C: a) on Neporotovsky montmorillonite with different degrees of modification by Dodigen-1383 (C<sub>16</sub>): 1 – 0.0 (Na-form); 2 – 20; 3 – 50; 4 – 110 mg-eq/100 g of clay; b) modified by Dodigens with different chain lengths: 1 – C<sub>12-14</sub>; 2 – C<sub>16</sub>; 3 – C<sub>18</sub>; c) on organophilic montmorillonites from various Ukrainian deposits: 1 – Cherkasky; 2 – Tomashpil; 3 – Neporotovsky; 4 – Varvariv, modified by Dodigen-1383 – 110 mg-eq/100 g of clay.

**Таблиця 7. Адсорбційні та гідрофільні характеристики Непоротовського монтморилоніту, модифікованого Додігенами, визначені по адсорбції води**

**Table 7. Adsorption and hydrophilic characteristics of Neporotovsky montmorillonite modified with Dodigens, determined by water adsorption**

Адсорбційні та гідрофільні характеристики по воді	Ступінь модифікування Додігеном – C <sub>16</sub> , мг-екв/100 г			Довжина ланцюга Додігенів (адсорбція ≈ 110 мг-екв/100 г)		
	20	50	110	C <sub>12-14</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>
a <sub>m</sub> , ммоль/г	3,07	1,58	1,09	1,16	1,09	0,99
S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	199,6	102,8	71,2	75,3	71,2	64,4
A <sub>S</sub> , ммоль/г (при P/P <sub>S</sub> = 0,94)	8,22	4,99	3,78	4,26	3,78	2,10

Примітка. a<sub>m</sub> – ємність моношару; S – питома поверхня; A<sub>S</sub> – гранична адсорбція; P/P<sub>S</sub> – відносний тиск парів води.

**Таблиця 8. Адсорбційні та гідрофільні характеристики органопохідних монтморилонітів різних родовищ України з Додігеном-1383 (C<sub>16</sub>)**

**Table 8. Adsorption and hydrophilic characteristics of organo-derivative montmorillonites from various deposits in Ukraine with Dodigen-1383**

Адсорбційні та гідрофільні характеристики	C <sub>16</sub> зі ступенем модифікування 110 мг-екв/100 г			
	Непоротовський	Варварівський	Томашпільський	Черкаський
a <sub>m</sub> , ммоль/г	1,09	1,19	1,69	2,56
S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	71,2	77,4	110,2	166,7
A <sub>S</sub> , ммоль/г (при P/P <sub>S</sub> = 0,94)	3,78	3,95	5,46	6,29

Така поведінка характерна для переважно гідрофобних поверхонь та підтверджується зменшенням теплоти змочування модифікованих монтморилонітів [6, 10–13]. Однак, той факт, що в усіх випадках адсорбція молекул води не падає до нуля, вказує на мозаїчний гідрофільно-гідрофобний характер поверхні ОМ.

На рис. 14, в зіставленні ізотерми адсорбції парів води на модифікованих монтморилонітах різних українських родовищ. Порівняння ізотерм показує, що за інших рівних умов оптимальна гідрофобізація поверхні Додігеном-1383 спостерігається у випадку Непоротовського та Варварівського монтморилонітів. Це є підставою для прояву максимальних органофільних властивостей саме в цих двох випадках.

За величиною адсорбції води модифіковані монтморилоніти розташовуються в наступній послідовності: Непоротовський  $\leq$  Варварівський  $<$  Томашпільський  $<$  Черкаський. Цей ряд узгоджується з характером орієнтації й упакуння органічних катіонів на поверхні, а також з послідовністю зміни питомої поверхні по воді та величини поверхневого заряду адсорбенту. Як показали результати наших попередніх досліджень [41], наявність моношару однаково орієнтованих диполів адсорбційне пов'язаної води на поверхні ОМ критично необхідна для максимального структуроутворення ОМ в органічних середовищах: повна дегідратація ОМ тягне за собою втрату його здатності до структуроутворення. Як з'ясувалося нами пізніше [42], загадкова роль уніполярно-адсорбованої води у структуроутворенні органогелів ОМ пояснюється виникненням гігантських дипольних моментів та додатковим індукуванням у вуглеводневих гелях ОМ двох типів зв'язків між частинками: диполь-дипольних та водневих.

### Вплив модифікування КПАР на ліофільність монтморилонітів

Адсорбція ПАР на мінералах, змінюючи природу їх поверх-

ні, щільність та знак поверхневого заряду, істотно впливає на інтенсивність міжфазної взаємодії з дисперсійними середовищами різної полярності та навіть на сили контактних зв'язків між частинками дисперсної фази. Це проявляється насамперед у відповідній зміні ліофільних та електроповерхневих характеристик (теплоти змочування, вибіркості при адсорбції парів води, бензолу та інших органічних рідин, величини заряду та  $\zeta$ -потенціалу) модифікованих поверхонь, а отже, у різких коагуляційно-пептизаційних ефектах, що призводять різні ПАР на водні та органічні дисперсії мінералів.

Наочну картину зміни ліофільних властивостей під впливом модифікування КПАР отримано нами на прикладі Пижевського монтморилоніту (Україна). Така поведінка є типовою для усіх монтморилонітів, незалежно від родовища. Як видно з рис. 15, зі збільшенням ступеня модифікування поверхні та/або довжини вуглеводневого ланцюга іона ПАР теплота змочування водою та адсорбція парів води на монтморилоніті різко зменшуються, тоді як адсорбція парів бензолу, що характеризує органофільність поверхні, зростає більш ніж на порядок. При досягнен-

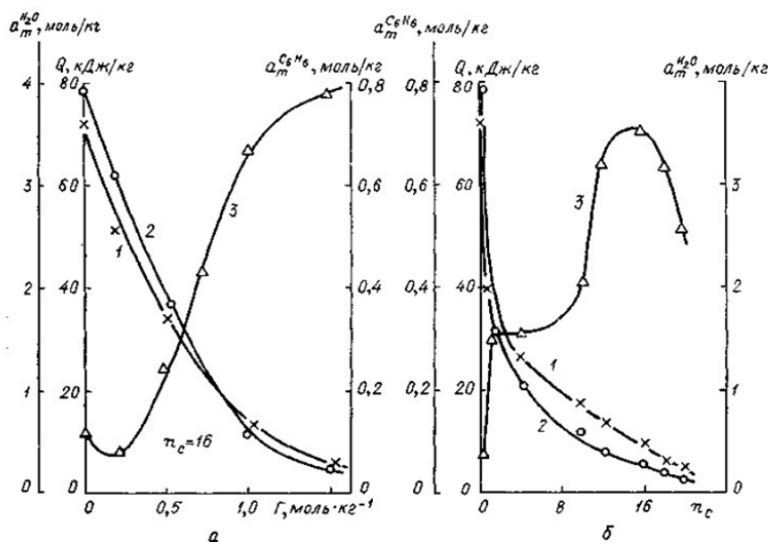


Рис. 15. Залежності інтегральної теплоти змочування водою (1), ємності моношару при адсорбції парів води (2) та бензолу (3) на Пижевському органомонтморилоніті від ступеня модифікування (а) та довжини ланцюга (б) органічних катіонів  $[C_nH_{2n+1}N(-CH_2-CH=CCl-CH_3)_3]^+$ , де  $n = 1, 4, 10, 12, 16, 18$ .

Figure 15. Dependences of the integral heat of wetting with water (1), the capacity of the monolayer during adsorption of water vapor (2) and benzene (3) on Pyzhevsky organomontmorillonite on the degree of modification (a) and the chain length (b) of organic cations  $[C_nH_{2n+1}N(-CH_2-CH=CCl-CH_3)_3]^+$ , where  $n = 1, 4, 10, 12, 16, 18$ .

ні ступеня модифікування 1,5 моль/кг або числа атомів вуглецю (nC) в аліфатичному ланцюжку катіону ПАР, що дорівнює 16–18, спостерігається майже повна гідрофобізація та інверсія властивостей поверхні ММ.

Причини різкого зниження гідрофільності та посилення органофільності мінералів цілком зрозумілі, виходячи з раніше розглянутого механізму адсорбції ПАР (див. [36]). Вони пов'язані з блокуванням кисневої поверхні ММ вуглеводневими (ВВ) ланцюжками органічних катіонів. Як випливає з рис. 15(б), ОМ, модифіковані довголанцюговими КПАР (трихлорбутен-2ил-гексадециламонію- та трихлорбутен-2ил-октадециламонію хлоридами), характеризуються найбільшою спорідненістю до органічних середовищ та максимальним міжшаровим розширенням ( $d_{001} = 1,92\text{--}2,50$  нм). Завдяки цьому, а також завдяки яскраво вираженим електроповерхневим властивостям, вони легко набухають та диспергуються у вуглеводнях та оліях, внаслідок чого виявляють винятково високу структуроутворюючу та загущувальну здатність [12, 43–45]. Висока спорідненість поверхні ОМ до органічних середовищ підтверджується не тільки збільшенням адсорбції парів вуглеводнів, але й адсорбцією органічних рідин (спиртів, кетонів, амідів, нітрилів [11, 46], ароматичних вуглеводнів та їх похідних [47]), а також поліпшенням змочування, диспергування та виділення теплоти сольватації [6, 45, 47]. Таким чином, залежно від природи радикалів, розміру та конфігурації адсорбованих катіонів ПАР, їх орієнтації та щільності упаковки в адсорбційному шарі можна в широких межах регулювати міжшарову відстань, хімічну природу та мозаїчність поверхні, а отже, і органофільні властивості ОМ.

### Висновки

Іонообмінна взаємодія монтморилонітів різних українських родовищ з катіонними ПАР (солями алкіламонію) супроводжується утворенням міжшарових органокомплексів, які дають на рентгенограмах інтенсивні базальні рефлекси з міжплосинними відстанями в межах 1,67–3,80 нм.

Встановлено, що величина міжшарового розширення  $\Delta d$  та орієнтація органічних катіонів у міжшаровому просторі монтморилоніту залежать від розміру та конфігурації катіона, ступеня заповнення поверхні адсорбованими катіонами (величини адсорбції) та умов проведення іонообмінної реакції. У залежності від величини адсорбції та довжини ланцюга органічного катіона утворю-

ються одношарові та двошарові структури проникнення з плоскою чи похилою орієнтацією вуглеводневих ланцюгів.

Показано, що залежність  $d_{001}$  від ступеня модифікування для різних монтморилонітів може мати сходинкоподібний чи лінійний вид. Як правило, при низьких ступенях заповнення поверхні (Θ) органічні катіони укладаються плоско щодо силікатних шарів, тоді як з ростом Θ спостерігається їхня переорієнтація під деяким кутом  $\leq 55^\circ$  подібно тому, як в органічних кристалах.

Передбачається, що різниця у величинах міжплосинних відстаней органокомплексів з однаковим органічним катіоном для монтморилонітів різного геологічного походження пов'язана з величиною заряду шару та неоднаковим характером розподілу заряду в структурних шарах вивчених шаруватих силікатів.

Показано, що умови модифікування монтморилоніту та, зокрема, вихідна концентрація розчину модифікатора багато в чому визначає структуру кінцевого продукту модифікування. Для одержання органоаміщеного монтморилоніту з відтвореними властивостями модифікування необхідно вести з розведених доміцелярних розчинів.

Модифікування монтморилонітів катіонними ПАР супроводжується різким зменшенням гідрофільності їх поверхні, яка залежить від ступеня модифікування та довжини ланцюга органічного катіона. Оптимальна гідрофобізація поверхні досягається у випадку монтморилонітів Непоротовського та Варварівського родовищ, що є підставою для прояву максимальних органофільних властивостей. Однак той факт, що в усіх випадках адсорбція молекул води не падає до нуля, вказує на мозаїчний гідрофільно-гідрофобний характер поверхні ОМ.

На підставі залежностей інтегральної теплоти змочування водою, адсорбції парів води та бензолу на модельному Піжевському органоментморилоніті від ступеня модифікування та довжини ланцюга органічних катіонів отримано інтегральну картину зміни ліофільних властивостей під впливом модифікування катіонними ПАР. Максимальна органофільність поверхні спостерігається при досягненні ступеня модифікування 1,5 моль/кг та числа атомів вуглецю в аліфатичному ланцюжку іона ПАР nC – 16–18.

### Список літератури

1. Slabaugh W.H. Cation exchange properties of bentonite. *J. Phys. Chem.* 1954. Vol. 58, № 2. P. 162–165.

2. Cowan C.T., White D. The mechanism of exchange reaction occurring between sodium montmorillonite and various n-primary aliphatic amine salts. *Trans. Faraday Soc.* 1958. Vol. 54, № 5. P. 691–697.
3. Greenland D.J., Quirk J.P., Adsorption of 1-n-alkylpyridinium bromide on montmorillonite. *Clays and Clay Minerals: Proc. 9th Nat. Conf.* New York : Pergamon Press, 1962. P. 484–489.
4. Theng B.K.G. The Chemistry of Clay-Organic Reactions. Bristol, England: A Halsted Press Book, 1974. 344 p.
5. Fuerstenau D.W. The adsorption of surfactants at solid-water interfaces. *The Chemistry of Biosurfaces.* New York : Marcel Dekker, 1971. Vol. 1. P. 143–170.
6. Морару В.Н., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция ПАВ и ее влияние на коллоидно-химические свойства дисперсных минералов. *Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем.* 1988. Вып. 19. С. 30–48.
7. Куковский Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. Киев: Наукова думка, 1966. 132 с.
8. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 352 с.
9. Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев: Изд-во АН УССР, 1961. 292 с.
10. Морару В.Н. Исследование строения и поверхностных свойств органоглин : Автореф. дисс. ... канд. хим. наук Киев: ИКХХВ АН УССР, 1970. 25 с.
11. Овчаренко Ф.Д., Морару В.Н., Даржалиева М.М., Вдовенко Н.В., Обретенов Ц. Влияние строения органических катионов на структурно-сорбционные свойства органопродуктов слоистых силикатов. *Коллоид. журн.* 1976. Т. 38, № 1. С. 59–68.
12. Овчаренко Ф.Д., Вдовенко Н.В., Морару В.Н. Влияние природы поверхностно-активных веществ на коллоидно-химические свойства дисперсных минералов. В кн.: *Физико-химические основы применения ПАВ.* Ташкент: Фан, 1977. С. 69–93.
13. Овчаренко Ф.Д., Вдовенко Н.В., Морару В.Н. Влияние ПАВ катионного типа на лиофильность природных сорбентов. *Труды VII Международного конгресса по поверхностно-активным веществам.* Москва, 1978. Т. 3. С. 857–873.
14. Морару В.Н., Шаркина Э.В. Рентгенографическое исследование органоглин. *Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем.* 1971. Вып. 2. С. 23–25.
15. Dekany I., Szanto F., Nagy L. Selective Adsorption of Liquid Mixtures on Organophilic Clay Minerals. *Progress in Colloid and Polymer Sci.* 1978. Vol. 65, № 1. P. 125–132.
16. Грим Р.Е. Минералогия глин. Москва : Изд-во иностр. лит., 1959. 452 с.
17. Weiss A. Organik Derivate der Glemmerartigen Schichtsilikate. *Angew. Chem.* 1963. Vol. 75, № 2. P. 113–122.
18. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов / Под ред. Г. Брауна. Москва : Мир, 1965. 510 с.
19. Walker G.F. Interaction of n-alkylammonium ions with mica-type layer lattices. *Clay Minerals.* 1967. Vol. 7, № 2. P. 129–135.
20. Radoslovich E.W. Complexes of n-alkylammonium montmorillonites. *Acta Cryst.* 1969. Vol. 13, № 10. P. 919–926.
21. Шаркина Э.В. Строение и свойства органоминеральных соединений. Киев: Наукова думка, 1976. 90 с.
22. Pal K.B., Ghoshal D.N. Adsorption of Cetylpyridinium chloride and Cetyltrimethylammonium bromide on Bentonite. *Indian. J. Chem.* 1977. Vol. 15A. P. 680–683.
23. Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В., Жукова А.И. Исследование строения модифицирующих слоев катион-активных веществ на поверхности слоистых силикатов. *Коллоид. журн.* 1980. Т. 42, № 6. С. 1128–1135.
24. Makoto Ogawa, Kazuyuki Kuroda. Preparation of Inorganic-Organic Nanocomposites through Intercalation of Organoammonium Ions into Layered Silicates. *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* 1997. Vol. 70, № 11. P. 2593–2618. DOI: 10.1246/bcsj.70.2593.
25. Abdesselam Tahani, Mohamed Karroua, Henri Van Damme, Pierre Levitz, Faiza Bergaya. Adsorption of a Cationic Surfactant on Na-Montmorillonite: Inspection of Adsorption Layer by X-Ray and Fluorescence Spectroscopies. *Journal of Colloid and Interface Science.* 1999. Vol. 216, № 2. P. 242–249. DOI: 10.1006/jcis.1999.6318.
26. Xi Y.F., Frost R.L., He H.P., Klopogge T., Bostrom T. Modification of Wyoming montmorillonite surfaces using a cationic surfactant. *Langmuir.* 2005. Vol. 21. P. 8675–8680.
27. Yunfei Xi, Ray L. Frost, Hongping He. Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides. *Journal of Colloid and Interface Science.* 2007. Vol. 305. P. 150–158.
28. Tiwari R.R., Khilar K.C., Natarajan U. Synthesis and characterization of novel organo-montmorillonites. *Applied Clay Science.* 2008. Vol. 38. P. 203–208.
29. Lucilene Paiva, Ana Morales, Francisco Rolando Valenzuela-Díaz. Organoclays: Properties, Preparation and Applications. *Applied Clay Science.* 2008. Vol. 42, № 1–2. P. 8–24. DOI: 10.1016/j.clay.2008.02.006.
30. Zhu J.X., Qing Y.H., Wang T., Zhu R.L., Wei J.M., Tao Q., Yuan P., He H.P. Preparation and characterization of zwitterionic surfactant-modified montmorillonites. *J. Colloid Interface Sci.* 2011. Vol. 360. P. 386–392.
31. Juggnu Bhatt, Rajesh S. Somani, Haresh M. Mody, Hari C. Bajaj. Rheological study of organoclays prepared from Indian bentonite: Effect of dispersing methods. *Applied Clay Science.* 2013. Vol. 83–84. P. 106–

114. DOI: 10.1016/j.clay.2013.08.012.

32. Zhengwen Hu, Gaohong He, Yuanfa Liu, Chunxu Dong, Xuemei Wu, Wei Zhao. Effects of surfactant concentration on alkyl chain arrangements in dry and swollen organic montmorillonite. *Applied Clay Science*. 2013. Vol. 75–76. P. 134–140. DOI: 10.1016/j.clay.2013.03.004.

33. Yui T., Yoshida H., Tachibana H., Tryk D.A., Inoue H. Intercalation of polyfluorinated surfactants into clay minerals and the characterization of the hybrid compounds. *Langmuir*. 2002. Vol. 18. P. 891–896.

34. Guanzheng Zhuang, Haixu Zhang, Hao Wu, Zepeng Zhang, Libing Liao. Influence of the surfactants' nature on the structure and rheology of organo-montmorillonite in oil-based drilling fluids. *Applied Clay Science*. 2017. Vol. 135. P. 244–252.

35. Ульберг З.Р., Косоруков П.А., Надел Л.Г., Лебовка Н.И. Минерально-сырьевой потенциал бентонитовых глин Украины. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2009. № 3. С. 33–40.

36. Морару В.Н. Органофільні бентоніти України. 1. Наукові засади виготовлення. Механізм органофілізації поверхні. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2024. № 3. С. 195–212. DOI: 10.33070/etars.3.2024.13.

37. Epton S.R. A Rapid Method of Analysis for certain Surface-Active Agents. *Nature (London)*. 1947. Vol. 160 (4075). P. 795–796.

38. Few A.V., Ottewill R.H. A spectrophotometric method for the determination of cationic detergents. *Journal of Colloid Science*. 1956. Vol. 11, № 1. P. 34–38. DOI: 10.1016/0095-8522(56)90016-2.

39. Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия. Москва : Изд-во АН СССР, 1955. 353 с.

40. Морару В.Н., Маркова С.А., Овчаренко Ф.Д.

Адсорбция катионных ПАВ на монтмориллоните из водных растворов. *Укр. хим. журн.* 1981. Т. 47, № 10. С. 1058–1064.

41. Морару В.Н., Овчаренко Ф.Д., Маркова С.А. Изучение роли воды в структурообразовании углеводородных дисперсий органофильного монтмориллонита. *Коллоид. журнал*. 1980. Т. 42, № 1. С. 54–58.

42. Морару В.Н., Овчаренко Ф.Д., Седых Н.В. Исследование диэлектрической релаксации воды в углеводородных гелях органофильного монтмориллонита. *Коллоид. журнал*. 1984. Т. 46, № 1. С. 50–56.

43. Овчаренко Ф.Д., Морару В.Н. Лиофильность и структурообразование минеральных дисперсий (Обзор). *Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем*. 1984. Вып. 16. С. 3–13.

44. Ищук Ю.Л., Уманская О.И., Морару В.Н., Вдовенко Н.В., Янив А.А., Бальга М.И. Влияние природы поверхности органопроизводных глинистых минералов на их структурообразование в смазочных жидкостях. *Коллоидный журнал*. 1979. Т. 41, № 3. С. 428–434.

45. Moraru V.N. Structure formation of alkylammonium montmorillonites in organic media. *Applied Clay Science*. 2001. Vol. 19, № 1. P. 11–26. DOI: 10.1016/S0169-1317(01)00053-9.

46. Маркова С.А., Морару В.Н., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция из бинарных углеводородных растворов на органофильном монтмориллоните. *Укр. хим. журн.* 1983. Т. 49, № 8. С. 817–822.

47. Морару В.Н., Маркова С.А., Овчаренко Ф.Д. Изучение устойчивости и структурообразования органофильного монтмориллонита в ароматических углеводородах и их производных. *Коллоид. журн.* 1982. Т. 44, № 3. С. 484–491.

Надійшла до редакції 05.04.2025

**Moraru V.N.**, Candidate of Chemical Sciences, ORCID: 0000-0002-8174-8031

**The Gas Institute of National Academy of Sciences of Ukraine**

39, Dehtyariivska Str., 03113 Kyiv, Ukraine, e-mail: [vasily.moraru@gmail.com](mailto:vasily.moraru@gmail.com)

## Organophilic bentonites of Ukraine. Part II. Structure and hydrophilic-organophilic nature of the surface

**Abstract.** Using the methods of adsorption from solutions and X-ray analysis, structural changes in montmorillonites from various Ukrainian deposits after their modification with cationic surfactants (salts of quaternary ammonium bases) were studied depending on their structure, chain length, degree and conditions of modification. Based on the change in basal interplanar distances  $d_{001}$  in montmorillonite crystals, conclusions were drawn about the structure of organo-montmorillonite derivatives and the orientation of adsorbed cations relative to the silicon-

oxygen surface. The dependences of  $d_{001}$  of organomontmorillonite from the Pyzhivsk and Neporotovsk deposits on the degree of modification with octadecyl-benzyl-dimethylammonium and hexadecyl-trimethylammonium chlorides were obtained, on the basis of which it was concluded that at low surface filling, organic cations are located flat on the surface. At higher filling, their reorientation is observed at a certain angle  $\leq 55^\circ$ , similarly to that in organic crystals. It is assumed that the difference in the values of the interplanar distances of organo-complexes with the same organic cation for montmorillonites from different Ukrainian deposits is explained by the different magnitude of the layer charge and the unequal nature of the charge distribution in the structural layers of the studied layered silicates, which are associated with different geological origins. By adsorption of water vapor and benzene on modified montmorillonites, the mosaic hydrophilic-hydrophobic nature of their surface was estimated and its connection with the structure of organo-derivatives and the chemical nature of the surfactants used was discussed. An integral picture of the change in the lyophilic properties of montmorillonite under the influence of modification by cationic surfactants was obtained. *Bibl.47, Fig. 15, Tab. 9.*

**Keywords:** bentonites, montmorillonite, cationic surfactants, interlayer adsorption, diffractometric data, arrangement and orientation of organic cations, surface hydrophilic-hydrophobic properties.

### References

1. Slabaugh W.H. Cation exchange properties of bentonite. *J. Phys. Chem.* 1954. 58 (2). pp. 162–165.
2. Cowan C.T., White D. The mechanism of exchange reaction occurring between sodium montmorillonite and various n-primary aliphatic amine salts. *Trans. Faraday Soc.* 1958. 54 (5). pp. 691–697.
3. Greenland D.J., Quirk J.P., Adsorption of l-n-alkylpyridinium bromide on montmorillonite. *Clays and Clay Minerals: Proc. 9th Nat. Conf.* New York : Pergamon Press, 1962. pp. 484–489.
4. Theng B.K.G. The Chemistry of Clay-Organic Reactions. Bristol, England: A Halsted Press Book, 1974. 344 p.
5. Fuerstenau D.W. The adsorption of surfactants at solid-water interfaces. *The Chemistry of Biosurfaces.* New York: Marcel Dekker, 1971. Vol. 1. pp. 143–170.
6. Moraru V.N., Ovcharenko F.D. Adsorbents PAV and their influence on colloidal-chemical properties of dispersed mineral. *Fiziko-khimicheskaya mekhanika i liofil'nost' dispersny'kh sistem.* 1988. Iss. 19. pp. 30–48. (Rus.)
7. Kukovskij E.G. Osobennosti stroeniya i fiziko-khimicheskie svoystva glinisty'kh mineralov. Kiev: Naukova dumka, 1966. 132 p. (Rus.)
8. Tarasevich Yu.I., Ovcharenko F.D. Adsorbents PAV on clay mineral. Kiev: Naukova dumka, 1975. 352 p. (Rus.)
9. Ovcharenko F.D. Gidrofil'nost' glin i glinisty'kh mineralov. Kiev: Izdatelstvo AN USSR, 1961. 292 p. (Rus.)
10. Moraru V.N. Issledovanie stroeniya i poverkhnostny'kh svoystv organoglin : Avtoref. diss.... kand. khim. nauk. Kiev: IKKhKhV AN USSR. 1970. 25 p. (Rus.)
11. Ovcharenko F.D., Moraru V.N., Darzhaliyeva M.M., Vdovenko N.V., Obretenov Cz. Vliyanie stroeniya organicheskikh kationov na strukturno-sorbentionny'e svoystva organoproizvodny'kh sloisty'kh silikatov. *Kolloid. zhurn.* 1976. 38 (1). pp. 59–68. (Rus.)
12. Ovcharenko F.D., Vdovenko N.V., Moraru V.N. Vliyanie prirody' poverkhnostno-aktivny'kh veshchestv na kolloidno-khimicheskie svoystva dispersny'kh mineralov. In: *Fiziko-khimicheskie osnovy' primeneniya PAV.* Tashkent: Fan, 1977. pp. 69–93. (Rus.)
13. Ovcharenko F.D., Vdovenko N.V., Moraru V.N. Vliyanie PAV kationnogo tipa na liofil'nost' prirodny'kh sorbentov. *Trudy VII Mezhdunarodnogo kongressa po poverkhnostno-aktivny'm veshchestvam.* Moscow. 1978. Vol. 3. pp. 857–873. (Rus.)
14. Moraru V.N., Sharkina E.V. Rentgenograficheskoe issledovanie organoglin. *Fiziko-khimicheskaya mekhanika i liofil'nost' dispersny'kh sistem.* 1971. Iss. 2. pp. 23–25. (Rus.)
15. Dekany I., Szanto F., Nagy L. Selective Adsorption of Liquid Mixtures on Organophilic Clay Minerals // *Progress in Colloid and Polymer Sci.* 1978. 65 (1). pp. 125–132.
16. Grim R.E. Mineralogiya glin. Moscow: Izdatelstvo inostrannoy literatury, 1959. 452 p. (Rus.)
17. Weiss A. Organik Derivate der glemmerartigen Schichtsilikate. *Angew. Chem.* 1963. 75 (2). pp. 113–122.
18. Rentgenovskie metody izucheniya i struktura glinisty'kh mineralov / G. Braun (ed.). Moscow: Mir, 1965. 510 p. (Rus.)
19. Walker G.F. Interaction of n-alkylammonium ions with mica-type layer lattices. *Clay Minerals.* 1967. 7 (2). pp. 129–135.
20. Radoslovich E.W. Complexes of n-alkylammonium montmorillonites. *Acta Cryst.* 1969. 13 (10). pp. 919–926.
21. Sharkina E.V. Stroenie i svoystva organomineralny'kh soedinenij. Kiev: Naukova dumka, 1976. 90 p. (Rus.)
22. Pal K.B., Ghoshal D.N. Adsorption of Cetylpyridinium chloride and Cetyltrimethylammonium bromide

- on Bentonite. *Indian. J. Chem.* 1977. Vol. 15A. pp. 680–683.
23. Tarasevich Yu.I., Bondarenko S.V., Zhukova A.I. Issledovanie stroeniya modifiziruyushhikh sloev kation-aktivnykh veshhestv na poverkhnosti sloistykh silikatov. *Kolloid. zhurn.* 1980. 42 (6). pp. 1128–1135. (Rus.)
24. Makoto Ogawa, Kazuyuki Kuroda. Preparation of Inorganic-Organic Nanocomposites through Intercalation of Organoammonium Ions into Layered Silicates. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1997. 70 (11). pp. 2593–2618. DOI: 10.1246/bcsj.70.2593.
25. Abdesselam Tahani, Mohamed Karroua, Henri Van Damme, Pierre Levitz, Faiza Bergaya. Adsorption of a Cationic Surfactant on Na-Montmorillonite: Inspection of Adsorption Layer by X-Ray and Fluorescence Spectroscopies. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1999. 216 (2). pp. 242–249. DOI: 10.1006/jcis.1999.6318.
26. Xi Y.F., Frost R.L., He H.P., Klopogge T., Bostrom T. Modification of Wyoming montmorillonite surfaces using a cationic surfactant. *Langmuir*. 2005. Vol. 21. pp. 8675–8680.
27. Yunfei Xi, Ray L. Frost, Hongping He. Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007. Vol. 305. pp. 150–158.
28. Tiwari R.R., Khilar K.C., Natarajan U. Synthesis and characterization of novel organo-montmorillonites. *Applied Clay Science*. 2008. Vol. 38. pp. 203–208.
29. Lucilene Paiva, Ana Morales, Francisco Rolando Valenzuela-Díaz. Organoclays: Properties, Preparation and Applications. *Applied Clay Science*. 2008. 42 (1–2). pp. 8–24. DOI: 10.1016/j.clay.2008.02.006.
30. Zhu J.X., Qing Y.H., Wang T., Zhu R.L., Wei J.M., Tao Q., Yuan P., He H.P. Preparation and characterization of zwitterionic surfactant-modified montmorillonites. *J. Colloid Interface Sci.* 2011. Vol. 360. pp. 386–392.
31. Juggnu Bhatt, Rajesh S. Somani, Haresh M. Mody, Hari C. Bajaj. Rheological study of organoclays prepared from Indian bentonite: Effect of dispersing methods. *Applied Clay Science*. 2013. Vol. 83–84. pp. 106–114. DOI: 10.1016/j.clay.2013.08.012.
32. Zhengwen Hu, Gaohong He, Yuanfa Liu, Chunxu Dong, Xuemei Wu, Wei Zhao. Effects of surfactant concentration on alkyl chain arrangements in dry and swollen organic montmorillonite. *Applied Clay Science*. 2013. Vol. 75–76. pp. 134–140. DOI: 10.1016/j.clay.2013.03.004.
33. Yui, T., Yoshida, H., Tachibana, H., Tryk, D.A., Inoue, H., Intercalation of polyfluorinated surfactants into clay minerals and the characterization of the hybrid compounds. *Langmuir*. 2002. Vol. 18. pp. 891–896.
34. Guanzheng Zhuang, Haixu Zhang, Hao Wu, Zepeng Zhang, Libing Liao. Influence of the surfactants' nature on the structure and rheology of organo-montmorillonite in oil-based drilling fluids. *Applied Clay Science*. 2017. Vol. 135. pp. 244–252.
35. Ul'berg Z.R., Kosorukov P.A., Nadel L.G., Lebovka N.I. Mineral'no-sy'r'evoy potentsial bentonitovykh glin Ukrainy'. *Energy Technologies and Resource Saving*. 2009. No. 3. pp. 33–40. (Rus.)
36. Moraru V.N. Organofi'l'ni bentoni'ti Ukraini. 1. Naukovi' zasadi vigotovlennya. Mekhani'zm organofi'li'zaczi'yi poverkhni'. *Energy Technologies and Resource Saving*. 2024. No. 3. pp. 195–212. DOI: 10.33070/etars.3.2024.13. (Ukr.)
37. Epton S.R. A Rapid Method of Analysis for certain Surface-Active Agents. *Nature (London)*. 1947. 160 (4075). pp. 795–796.
38. Few A.V., Ottewill R.H. A spectrophotometric method for the determination of cationic detergents. *Journal of Colloid Science*. 1956. 11 (1). pp. 34–38. DOI: 10.1016/0095-8522(56)90016-2.
39. Kitajgorodskij A.I., Organicheskaya kristallokhimiya. Moscow: Izdatelstvo AN SSSR, 1955. 353 p. (Rus.)
40. Moraru V.N., Markova S.A., Ovcharenko F.D. Adsorbciya kationnykh PAV na montmorillonite iz vodnykh rastvorov. *Ukr. khim. zhurn.* 1981. 47 (10). pp. 1058–1064. (Rus.)
41. Moraru V.N., Ovcharenko F.D., Markova S.A. Izuchenie roli vody' v strukturoobrazovanii uglevododnykh dispersij organofil'nogo montmorillonita. *Kolloid. zhurnal*. 1980. 42 (1). pp. 54–58. (Rus.)
42. Moraru V.N., Ovcharenko F.D., Sedykh N.V. Issledovanie die'lektricheskoy relaksaczi' vody' v uglevododnykh gelyakh organofil'nogo montmorillonita. *Kolloid. zhurnal*. 1984. 46 (1). pp. 50–56. (Rus.)
43. Ovcharenko F.D., Moraru V.N. Liofil'nost' i strukturoobrazovanie mineral'nykh dispersij (Obzor). *Fiziko-khimicheskaya mekhanika i liofil'nost' dispersnykh sistem*. 1984. Iss. 16. pp. 3–13. (Rus.)
44. Ishhuk Yu.L., Umanskaya O.I., Moraru V.N., Vdovenko N.V., Yaniv A.A., Baly'ta M.I. Vliyanie prirody' poverkhnosti organoproizvodnykh glinistykh mineralov na ikh strukturoobrazovanie v smazochnykh zhidkostyakh. *Kolloid. Zhurnal*. 1979. 41 (3). pp. 428–434. (Rus.)
45. Moraru V.N., Structure formation of alkylammonium montmorillonites in organic media. *Applied Clay Science*. 2001. 19 (1). P. 11–26. DOI: 10.1016/S0169-1317(01)00053-9.
46. Markova S.A., Moraru V.H., Ovcharenko F.D. Adsorbciya iz binarnykh uglevododnykh rastvorov na organofil'nom montmorillonite. *Ukr. khim. zhurn.* 1983. 49 (8). pp. 817–822. (Rus.)
47. Moraru V.N., Markova S.A., Ovcharenko F.D. Izuchenie ustojchivosti i strukturoobrazovaniya organofil'nogo montmorillonita v aromatcheskikh uglevododakh i ikh proizvodnykh. *Kolloid. zhurn.* 1982. 44 (3). pp. 484–491. (Rus.)