

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА УКРАЇНИ З НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЙ
ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БЕЗПЕКИ ЖИТТЄДІЯЛЬНОСТІ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЛИСИЙ НАЗАР РОМАНОВИЧ

УДК 574

**ДИСЕРТАЦІЯ
УДОСКОНАЛЕННЯ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНОГО УСТАТКУВАННЯ
ДЕСТРУКЦІЇ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН З УТИЛІЗАЦІЄЮ ВУГЛЕЦЮ
ТА ЙОГО ГАЗИФІКАЦІЄЮ**

101 – Екологія
10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень.

Використання ідей, результатів і текстів інших авторів

мають посилання на відповідне джерело

Н. Р. Лисий

(підпис)

Науковий керівник: **Попович Василь Васильович**, доктор технічних наук,
професор

Львів 2026

АНОТАЦІЯ

Лисий Н. Р. Удосконалення екологічно безпечного устаткування деструкції органічних речовин з утилізацією вуглецю та його газифікацією. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 101 – Екологія. – Львівський державний університет безпеки життєдіяльності Державної служби України з надзвичайних ситуацій, Львів, 2026.

Дисертаційна робота присвячена вивченню особливостям деструкції органічних речовин з утилізацією вуглецю та його газифікацією в спеціалізованому універсальному малогабаритному піролізному комплексі із врахуванням вимог екологічної безпеки.

Проблема екологічної безпеки об'єктів утворення органічних відходів є однією з найгостріших у сучасному світі і зокрема в Україні. Зростання обсягів видобутку корисних копалин, індустріалізація, урбанізація та збільшення транспортного парку призводять до накопичення значних мас органічних відходів, які становлять серйозну загрозу для довкілля та здоров'я населення. Відходи органічного походження формують складні техногенні екосистеми, в яких поєднані органічні та неорганічні забруднювачі, які чинять довготривалий техногенний вплив на довкілля.

Піроліз і газифікація органічних відходів є перспективними методами сталого управління органічними відходами з потенційними екологічними та економічними перевагами. Однак, необхідні подальші дослідження для вирішення технічних та економічних проблем, пов'язаних з їхнім впровадженням. Традиційні методи виробництва водню на основі викопного палива, попри їх технологічну зрілість та економічну доступність, супроводжуються значними викидами CO₂, тоді як виробництво «зеленого» водню методом електролізу потребує значних обсягів відновлюваної енергії та розвитку енергетичної інфраструктури. У зв'язку з цим перспективним

напрямом є виробництво водню шляхом газифікації органічних і вуглецевмісних відходів, що дозволяє одночасно утилізувати відходи, отримувати енергетично цінний синтез-газ та зменшувати екологічне навантаження. Поєднання технології газифікації з системами уловлювання та утилізації CO₂ створює передумови для розвитку ресурсоефективної та низьковуглецевої водневої енергетики.

Додатковою екологічною перевагою піролізу та газифікації органічних відходів є зниження міграційної здатності токсичних елементів у довкіллі. У процесі термохімічної переробки важкі метали та інші мінеральні компоненти переважно концентруються у твердому залишку, переходячи у менш рухомі форми. Водночас фосфоровмісні сполуки, зокрема фосфати, можуть акумулюватися у золі або біовугіллі, що створює передумови для їх подальшого вилучення чи використання як цінного біогенного елемента та зменшує ризик надходження фосфатів у водні екосистеми, де їх надлишок може спричинити евтрофікацію.

Процес конверсії вуглецю описується значною кількістю реакцій, що значно ускладнює його розрахунок та аналіз. Тому, предметом досліджень були головні ендотермічні реакції, які описують процеси утворення паливних газів, водню H₂ та CO та динамічну рівновагу між газовими продуктами, а також екзотермічні реакції, які можуть забезпечити енергетичні потреби виробництва. Теоретичні дослідження проводили в найбільш поширеному, з практичної точки зору, температурному діапазоні – +500-+1100 °С, та не високих тисків 1-10 бар.

Експериментальні дослідження процесу піролізу проводили на напівпромисловій установці – Малий Піролізний Комплекс. Комплекс складається з двох технологічних ліній та має продуктивність 0,2 м³/год за органічними відходами. Функціонування комплексу базується на процесі низькотемпературного піролізу вуглецевмісних відходів. Піроліз являє собою термічний розклад органічних речовин за відсутності доступу повітря при температурі +450–+800 °С, у результаті чого утворюються тверді (вуглець), рідкі та газоподібні продукти. Синтез так званого «водяного газу» відбувається

внаслідок реакції вуглецю з перегрітим водяним паром при температурі близько +850 °С. За ідеальних умов газова суміш містить приблизно 50 % (об.) водню (H₂) та 50 % (об.) оксиду вуглецю (CO). Піроліз та синтез газів здійснюються в герметичних ретортах, які встановлюються в піч та нагріваються топковими газами, що циркулюють через секції печі. На етапі запуску топкові газу утворюються внаслідок спалювання твердого або рідкого палива, а під час сталого режиму – внаслідок згоряння газової суміші, що виділяється з реторт, а також «водяного газу», отриманого в процесі. При досягненні температури +160–+170 °С у реторті на позиції №1 розпочинається процес піролізу. Після завершення циклу реторта від'єднується від трубопроводів, герметизується та переміщується у вузол охолодження. Після охолодження цикл повторюється. Комплекс працює у безперервному циклічному режимі, що забезпечує стабільність технологічного процесу та рівномірність отримання піролізних продуктів.

Аналіз зразків твердих продуктів піролізу на загальний вміст вуглецю, водню, азоту, сірки та кисню проводився за допомогою елементного аналізатора FlashSmart CHNS/O (ThermoFisher Scientific). Прилад працює за принципом аналізу хроматографічно розділених продуктів повного окислення при +950 °С з подачею кисню для визначення CHNS і при +1050 °С без кисню для визначення кисню.

Для визначення елементного складу досліджуваних зразків застосовували метод енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу (EDXRF) із використанням рентгенофлуоресцентного спектрометра ElvaX Light SDD. Метод ґрунтується на реєстрації характеристичного рентгенівського випромінювання, що виникає під час опромінення зразка первинним рентгенівським струменем.

Дистиляція рідкої фази на вузькі фракції проводять за методикою для дистиляції бензинових фракцій. Для дистиляції рідкої фази збирають установку, що складається з перегінної колби об'ємом 500 мл, дефлегматора, холодильника, алонжа, приймача для відбору фракцій і термометра до +360°С.

Зразки аналізували за допомогою газового хроматографа Agilent 8890 у поєднанні з мас-спектроскопічним детектором (MSD) Agilent 5977. Перед введенням зразки готували шляхом розведення 1:100 у метанолі. Пробу об'ємом 0,5 мкл вводили за допомогою автосемплера у split/splitless інжектор (split ratio 50:1) при температурі +250°C.

Для розроблення наукових засад комплексного перероблення органічних відходів проведені теоретичні дослідження процесу піролізу вугілля, зокрема – термодинамічні розрахунки головних хімічних реакцій, які відбуваються в процесі конверсії вуглецю. Зростання температури позитивно впливає на ендотермічні процеси одержання водневого газу. Збільшення температури позитивно впливає одразу на два чинники: збільшується об'єм газів отриманих з 1 кг вуглецю (зростає ступінь перетворення C), крім того зростає вміст горючих газів H₂ та CO.

Екзотермічний процес неповного згорання вуглецю в усьому досліджуваному температурному діапазоні проходить повністю (ступінь перетворення 100%), а тому об'єм і склад газу залишається стабільним.

Загалом підвищення тиску негативно впливає на рівноважні показники процесу конверсії вуглецю, що добре узгоджується з принципом Ле Шательє . Вплив тиску на величину константи рівноваги визначається другим рівнянням Вант–Гоффа. У реальних виробничих процесах до уваги беруть також технологічні та економічні чинники, зокрема, підвищеного тиску дає можливість зменшити об'єм реакційної апаратури.

Підвищення температури позитивно впливає на енергетичні показники ендотермічних процесів конверсії вуглецю разом з тим погіршує енергетичні показники екзотермічного процесу $2C + O_2 \leftrightarrow 2CO$. Це пояснюється тим, що надходження теплоти, яке є сумою теплоти спалювання газу конверсії та теплового екзотермічного ефекту реакції мають практично сталі значення, а витрата теплоти на нагрів повітря і вугілля із зростанням температури відчутно зростає.

За температур понад $+860\text{ }^{\circ}\text{C}$ негативний ефект від підвищення тиску значною мірою компенсується температурним чинником, що забезпечує достатній ступінь зміщення рівноваги в напрямку утворення монооксиду вуглецю та водню. У високотемпературній області відмінності між енергетичними показниками процесів за різних значень тиску стають менш суттєвими.

Через вплив низки чинників, таких як розмір та пористість вуглецю, точний теоретичний розрахунок швидкості газифікації вугілля є складним. З цієї причини проведено експериментальні дослідження.

Піроліз здійснювався у герметичних ретортах у циклічному режимі низькотемпературного піролізу за температур $+380\text{--}+860\text{ }^{\circ}\text{C}$ та надлишкового тиску близько 2 атм. Такі умови суттєво впливають на кінетику термічного розкладу, швидкість виділення летких компонентів, тривалість перебування продуктів у реакційній зоні та співвідношення між газовою, рідкою і твердою фракціями. Підвищений тиск може змінювати механізм вторинних реакцій крекінгу та конденсації, що не було достатньо висвітлено у наведених літературних джерелах.

Початкові результати елементного аналізу не повністю відповідали прогнозованим закономірностям. Це пояснюється тим, що для термічного оброблення використовували різні фрагменти шин, частина яких містила металевий корд. Наявність корду істотно впливала на концентрацію Fe, зольність, відносний вміст Si, Zn, S тощо. Тому для коректної інтерпретації результатів було виконано прокалювання зразків при температурі $+550\text{ }^{\circ}\text{C}$ у тигельній печі протягом 48 годин та перерахунок складу на безкордову гумову складову.

Отримані результати демонструють складний нелінійний характер перерозподілу компонентів, зокрема сірки. У цьому температурному інтервалі $+380\text{--}+530\text{ }^{\circ}\text{C}$ спостерігається: концентрування сірки у твердій фазі. Підвищення концентрації S до 0,78 % при $+450\text{ }^{\circ}\text{C}$ пояснюється переважним видаленням органічної маси та накопиченням неорганічної сірки. При $+650\text{ }^{\circ}\text{C}$ зафіксовано

максимальний вміст сірки – 0,894 %. Це може бути пов'язано з утворенням ZnS, термічною стабілізацією ароматичних тіофенових структур, зростанням концентрації мінеральної частини через втрату летких компонентів. При +860°C спостерігається різке зниження вмісту сірки до 0,399 %, що узгоджується з літературними даними щодо десульфуризації вугілля, переходу сірки у сірководень та леткі органічні сполуки.

Коливання концентрації Si пояснюються неоднорідністю вихідної сировини та різним вмістом силікатних наповнювачів, а також перерозподілом мінеральної частини після видалення органічної складової.

Zn є одним із ключових елементів шин через використання ZnO у вулканізації. Максимум концентрації Zn при +450 °C свідчить про концентрування мінеральної частини після інтенсивного виходу летких речовин. Подальше зниження концентрації Zn при 860 °C може бути пов'язане з частковим випаровуванням Zn-вмісних сполук. Підвищення Fe при +650 °C до 0,142 % пов'язане з залишковим впливом металевого корду та концентруванням мінеральної частини. Після прокалювання зразків при +550 °C у повітрі було встановлено, що зольність залежить як від температури піролізу, так і від наявності металевого корду. Найвищу масу золи спостерігали у зразків +380-+530 °C, що пояснюється достатньо високим вмістом неорганічних домішок, присутністю металевого корду, неповною карбонізацією органічної частини. Для зразків +650–+860 °C відбувається часткова графітизація та ущільнення карбонової матриці. Такі характеристики роблять отриманий продукт перспективним для використання у якості адсорбенту, вторинного карбону, електродних матеріалів та використання у якості паливного компонента.

У ході дослідження було відібрано три проби рідких продуктів піролізу в температурних діапазонах +250–+350 °C, +350–+450 °C та +450–+550 °C. Для визначення фракційного складу кожну пробу піддавали атмосферній дистиляції при тиску 738 мм рт. ст.

Результати фракційного аналізу засвідчили суттєвий вплив температури процесу на вихід окремих фракцій. Максимальний вихід легкої фракції

спостерігався у температурному інтервалі +350–+450 °С і становив 32,86 %. Для інтервалів +250–+350 °С та +450–+550 °С цей показник складав відповідно 25,17 % та 24,85 %. Водночас зі збільшенням температури процесу піролізу суттєво зростає вихід важкого залишку – від 33,26 % до 66,60 %, що свідчить про посилення вторинних реакцій ароматизації, дегідрування та поліконденсації вуглеводневих структур.

Найбільш цінною з точки зору компонентного складу виявилась фракція FR1.2, отримана при температурі +350–+450 °С. У ній концентрація D-лімонену досягала 16,4 %, а p-цимену — 14,9 %. Високий вміст D-лімонену є особливо важливим, оскільки ця сполука належить до цінних продуктів термодеструкції натурального каучуку та широко використовується у виробництві розчинників, смол, косметичних композицій, пластифікаторів і диспергаторів пігментів.

При підвищенні температури процесу до +450–+550 °С вміст D-лімонену у фракції FR1.3 знижувався до 6,3 %. Це пояснюється перебігом вторинних реакцій термічної деструкції та ароматизації, у результаті яких терпенові сполуки перетворюються на моно- та поліциклічні ароматичні вуглеводні.

Отримані результати свідчать про складний механізм термохімічних перетворень полімерної матриці шин, який включає реакції деполімеризації, дегідрування, циклізації, ароматизації та поліконденсації. У середньотемпературному діапазоні домінують процеси деполімеризації каучуків з утворенням низькомолекулярних ароматичних та терпенових сполук, тоді як при високих температурах переважають вторинні реакції утворення поліциклічних ароматичних структур.

Практичне значення проведеного дослідження полягає у встановленні оптимальних температурних умов для селективного отримання цінних продуктів піролізу. Так, температурний діапазон +350–+450 °С є найбільш доцільним для вилучення D-лімонену та ВТХ-фракції сокупності трьох основних ароматичних вуглеводнів (бензен, толуен, ксилен), тоді як вищі температури сприяють утворенню важких ароматизованих продуктів, які можуть використовуватись як

компоненти котельних палив, сировина для гідрокрекінгу або модифікатори бітумів

Ключові слова: екологічна безпека, тверді побутові відходи, забруднення повітря, забруднення, відходи паливно-енергетичного сектору, фосфати, фізико-хімічні процеси, температура, тиск, важкі метали, гранулометричний склад, органічні відходи, управління побутовими відходами, міграція, комп'ютерне моделювання.

Список публікацій здобувача

Наукові праці в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Popovych V., Voloshchyshyn A., **Lysyi N.**, Petlovanyi M., Shuplat T. Natural phytomelioration processes on rock dumps of abandoned coal mines (Ukraine) // *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*. 2024. Vol. 39, No. 5. P. 63–73. DOI: <https://doi.org/10.17794/rgn.2024.5.4> (Scopus, Q3).

Особистий внесок – аналіз літературних та наукових джерел, формулювання мети, опрацювання висновків.

2. **Lysyi N.**, Helesh A., Popovych V., Saik P., Dmytruk O. Thermodynamic research of coal mining waste gasification processes. *Mining of Mineral Deposits*. 2025. Vol. 19, No. 3. P. 132–143. DOI: <https://doi.org/10.33271/mining19.03.132> (Scopus, Q1).

Особистий внесок – формулювання мети і завдання досліджень, опрацювання результатів досліджень.

3. Саїк П. Б., Лисий Н. Р., Дмитрук О. О., Лозинський В. Г. Термохімічна утилізація відходів вуглевидобутку: виклики та технологічні можливості. *Науковий журнал Метінвест Політехніки. Серія: Технічні науки*. 2026. № 6. С. 211–221. DOI: <https://doi.org/10.32782/3041-2080/2026-6-26>

Особистий внесок – формулювання мети і завдання досліджень, опрацювання результатів досліджень, формулювання висновків.

4. Саїк П. Б., Дмитрук О. О., **Лисий Н. Р.** До питання утилізації вуглецевмісних відходів гірничого виробництва. Збірник наукових праць Національного гірничого університету. 2025. № 82. С. 296–308. DOI: <https://doi.org/10.33271/crpnmu/82.296>

Особистий внесок – формулювання мети і завдання досліджень, опрацювання результатів досліджень.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

5. **Лисий Н. Р.**, Гелеш А. Б., Попович В. В. Газифікації вуглевмісних відходів. Екологічна безпека в умовах війни : збірник тез доповідей V Міжнародної науково-практичної конференції, м. Львів, 21 листопада 2024 р. Львів : ЛДУБЖД, 2024. С. 60–62. URL: <https://indico.ldubgd.edu.ua/event/54/>

Особистий внесок – формулювання завдання досліджень, опрацювання результатів досліджень.

6. **Лисий Н.**, Попович В. Вимоги екологічної безпеки установок деструкції відходів. Проблеми та перспективи розвитку системи безпеки життєдіяльності : збірник наукових праць Міжнародної науково-практичної конференції молодих вчених, курсантів та студентів. Львів : ЛДУ БЖД, 2024. С. 836–839. URL: <https://sci.ldubgd.edu.ua/jspui/handle/123456789/15009>

Особистий внесок – формулювання мети досліджень, опрацювання результатів досліджень.

7. **Лисий Н. Р.**, Гелеш А. Б., Попович В. В. Економічно ефективна технологія утилізації залізничних шпал. Economics, finance, accounting and law in the context of globalization : conference proceedings of the International scientific-practical conference, Aarhus, Denmark, September 10, 2024. Aarhus : Scholarly Publisher ICSSH, 2024. P. 29–30. URL: <https://sci.ldubgd.edu.ua/jspui/handle/123456789/15007>

Особистий внесок – аналіз літературних джерел, опрацювання результатів досліджень.

8. **Лисий Н. Р.**, Гелеш А. Б., Попович В. В. Термодинамічні дослідження процесів газифікації відходів видобутку вугілля. Українська школа гірничої інженерії : матеріали XVII Міжнародної науково-практичної конференції, м. Східниця, Україна, 30 вересня – 5 жовтня 2024 р. 2024. С. 49–50. DOI: <https://doi.org/10.33271/usme17.049>

Особистий внесок – аналіз літературних джерел, опрацювання результатів та висновків досліджень.

9. **Lysyy N. R.**, Helesh A. B., Popovych V. V. Gasification of coal-containing waste. Actual problems of natural sciences development amidst the evolution of artificial intelligence : conference proceedings of the International scientific conference. Riga, Latvia : Baltija Publishing, 2025. P. 30–34. DOI: <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-521-1-7>

Особистий внесок – аналіз літературних джерел, опрацювання результатів та висновків досліджень.

10. Дмитрук О. В., Саїк П. Б., **Лисий Н. Р.** Вуглецевмісні відходи: їх роль у вирішенні паливно-енергетичних проблем. Наукова весна — 2025 : матеріали XV Міжнародної науково-технічної конференції аспірантів та молодих вчених, м. Дніпро, 26–28 березня 2025 р. Дніпро : НТУ «Дніпровська політехніка», 2025. С.328–330.

https://ecology.nmu.org.ua/ua/Studies/Scientific_Spring_2025.pdf?utm_source=chatgpt.com

Особистий внесок – аналіз літературних джерел, опрацювання результатів та висновків досліджень.

11. **Lysyy N.**, Helesh A., Popovych V. Pressure Influence on the Carbon Gasification Process. **Chemical Technology and Engineering** : proceedings of the 5th International Scientific Conference, Lviv, Ukraine, June 23–26, 2025. Lviv, 2025. P. 118–122. doi.org/10.23939/cte2025

Особистий внесок – аналіз літературних джерел, опрацювання результатів та висновків досліджень

12. Саїк П. Б., Гелеш А. Б., **Лисий Н. Р.** Газифікація відходів вуглевидобутку як основа технології вилучення рідкісних і рідкісноземельних елементів. Комплексний видобуток мінеральної сировини при впровадженні інноваційних технологій переробки відходів у контексті сталого розвитку та ESG-стратегії : тези доповідей XVIII Міжнародної науково-практичної конференції Української школи гірничої інженерії, 29 вересня – 04 жовтня 2025 року, м. Східниця. 2025. С. 31–32. URL: <https://msu.org.ua/theses25-12-31-32.html>

Особистий внесок – аналіз літературних джерел, опрацювання результатів та висновків досліджень.

13. **Лисий Н.**, Попович В. Відпрацьовані шини як чинник енергетичної стійкості у воєнних реаліях. Проблеми та перспективи розвитку безпеки життєдіяльності в умовах війни : збірник наукових праць XXI Міжнародної науково-практичної конференції молодих вчених, курсантів та студентів, м. Львів, 26–27 березня 2026 р. Львів : ЛДУБЖД, 2026. С. 816–820. URL: <https://sci.ldubgd.edu.ua/jspui/handle/123456789/17822>

Особистий внесок – опрацювання мети, результатів та висновків.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

14. **Лисий Н. Р.** Спосіб утилізації вуглецевмісних відходів піролізним методом : пат. 154863 Україна, МПК С10В 53/00, В09В 3/35. № u202302252 ; заявл. 11.05.2023 ; опубл. 20.12.2023, Бюл. № 51. 4 с.

15. Гелеш А., **Лисий Н.**, Попович В. Дослідження впливу тиску на процес одержання синтез-газу конверсією вуглецю водяною парою. Хімічна технологія та інженерія – 2025 : монографія / за ред. В. М. Атаманюка та ін. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2025. С. 65–70. URL:

<https://cte.org.ua/uk/5-ta-mizhnarodna-naukova-konferentsiia-khimichna-tekhnohiiia-ta-inzheneriia-2025/monohrafiia>

Особистий внесок – аналіз літературних та наукових джерел, формулювання мети, опрацювання висновків

ABSTRACT

Lysyi N. R. Improvement to environmentally safe equipment for the destruction of organic substances with carbon utilization and gasification. – Qualifying scientific work as a manuscript.

Dissertation submitted for the degree of Doctor of Philosophy in the specialty 101 – Ecology. – Lviv State University of Life Safety, Lviv, 2026.

This dissertation is devoted to the study of the peculiarities of organic substance destruction involving carbon utilization and gasification in a specialized, versatile, small-sized pyrolysis unit, taking into account environmental safety requirements.

The issue of environmental safety at sites generating organic waste is one of the most pressing in the modern world, and particularly in Ukraine. Increased mining of minerals, industrialization, urbanization and the expansion of the transport fleet are leading to the accumulation of significant quantities of organic waste, which pose a serious threat to the environment and public health. Waste of organic origin forms complex technogenic ecosystems in which organic and inorganic pollutants exerting a long-term technogenic impact on the environment are combined.

Organic waste pyrolysis and gasification are promising methods for sustainable organic waste management with potential environmental and economic benefits. However, further research is needed to address the technical and economic problems associated with their implementation. Traditional methods of hydrogen production based on fossil fuels, despite their technological maturity and economic availability, are accompanied by significant CO₂ emissions, while the production of “green” hydrogen using electrolysis requires substantial amounts of renewable energy and the development of energy infrastructure. In this regard, a promising direction is the

production of hydrogen through the gasification of organic and carbon-containing waste, which allows simultaneous utilization of waste, obtaining energy-valuable synthesis gas, while reducing the environmental burden. Combining gasification technology with CO₂ capture and utilization systems paves the way for the development of a resource-efficient and low-carbon hydrogen energy sector.

The carbon conversion process involves a large number of reactions, which makes it considerably more difficult to calculate and analyze. Therefore, the subject of research was the main endothermic reactions that describe the processes of fuel gas, hydrogen H₂ and CO formation, and the dynamic equilibrium between gas products, as well as exothermic reactions that provide the energy needs of production. Theoretical studies were conducted within the most common, from a practical point of view, temperature range – +500–+1100°C, and at relatively low pressures of 1–10 bar.

Experimental studies of the pyrolysis process were conducted on a semi-industrial plant – Small Pyrolysis Plant. The plant comprises two technological lines and has a capacity of 0.2 m³/h for organic waste. The plant operates on the basis of a low-temperature pyrolysis process for carbon-containing waste. Pyrolysis is the thermal decomposition of organic substances in the absence of air access at a temperature of +450–+800°C, resulting in the formation of solid (carbon), liquid and gaseous products. The synthesis of the so-called “water gas” occurs as a result of the carbon – superheated steam reaction at a temperature of approximately +850°C. Under ideal conditions, the gas mixture contains approximately 50% (vol.) hydrogen (H₂) and 50% (vol.) carbon monoxide (CO). Pyrolysis and gas synthesis take place in sealed retorts, which are installed in the furnace and heated by flue gases circulating through the furnace sections. At the start-up stage, flue gases are formed as a result of solid or liquid fuel combustion, and during the steady-state operation mode – as a result of the combustion of gas mixture released from the retorts, as well as the “water gas” obtained in the process. When the temperature +160–+170°C is reached in the retort at position No.1, the pyrolysis process begins. Once the cycle is complete, the retort is disconnected from the pipelines, sealed and moved to the cooling unit. Once cooled, the cycle is repeated. The complex operates in a continuous cyclic mode, ensuring the

stability of the technological process and the uniformity of obtaining pyrolysis products.

Analysis of solid pyrolysis product samples for total carbon, hydrogen, nitrogen, sulphur and oxygen content was performed using a FlashSmart CHNS/O (ThermoFisher Scientific) elemental analyzer. The device operates on the principle analyzing chromatographically separated products of complete oxidation at +950°C with oxygen supply to determine CHNS, and at +1050°C without oxygen to determine oxygen.

To determine the elemental composition of the examined samples, the method of energy-dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) analysis was employed, using an ElvaX Light SDD X-ray fluorescence spectrometer. The method is based on the registration of characteristic X-ray radiation occurring during irradiation of the sample with a primary X-ray jet.

Distillation of the liquid phase into narrow fractions is carried out according to the method for distillation of gasoline fractions. To distil the liquid phase, a unit consisting of a 500 ml distillation flask, a dephlegmator, a refrigerator, an allonge, a fraction sampling receiver and a thermometer up to +360°C is assembled.

Samples were analyzed using an Agilent 8890 gas chromatograph coupled with an Agilent 5977 mass spectroscopic detector (MSD). Prior to injection, the samples were prepared by diluting them 1:100 in methanol. A 0.5 µl sample was injected using an autosampler into a split/splitless injector (split ratio 50:1) at a temperature of +250°C.

To develop the scientific basis for the complex processing of organic waste, theoretical studies of the coal pyrolysis process were conducted, in particular, thermodynamic calculations of the main chemical reactions that occur during the carbon conversion process. The increase in temperature has a positive effect on the endothermic processes of hydrogen gas production. An increase in temperature has a positive impact on two factors at once: the volume of gases obtained from 1 kg of carbon increases (the degree of C conversion increases), in addition, the content of combustible gases H₂ and CO increases.

The exothermic process of incomplete carbon combustion in the entire temperature range studied occurs completely (100% conversion degree), and, therefore, the volume and composition of the gas remain stable.

In general, an increase in pressure has a negative effect on the equilibrium parameters of the carbon conversion process, which is well consistent with Le Chatelier's principle. The influence of pressure on the equilibrium constant value is determined by the second Van't Hoff equation. In actual production processes, technological and economic factors are also taken into account; in particular, increased pressure makes it possible to reduce the reaction equipment volume.

An increase in temperature has a positive effect on the energy indicators of endothermic carbon conversion processes, but at the same time worsens the energy indicators of the exothermic reaction $2C + O_2 \leftrightarrow 2CO$. This is explained by the fact that the heat input, which is the sum of the heat of the conversion gas combustion and the thermal exothermic effect of the reaction, has a practically constant value, while the heat consumption for heating air and coal increases significantly with increasing temperature.

At temperatures above +860 °C, the negative effect of increasing pressure is largely compensated for by the temperature factor, which provides a sufficient degree of equilibrium shift in the direction of carbon monoxide and hydrogen formation. In the high-temperature range, the differences between the energy indicators of the processes at different pressure values become less significant.

Due to the influence of a number of factors, such as the size and porosity of carbon, it is difficult to perform an accurate theoretical calculation of the coal gasification rate. For this reason, experimental studies have been conducted.

Pyrolysis was conducted in sealed retorts under cyclic low-temperature pyrolysis conditions at a temperature of +380–+860°C and an excess pressure of about 2 atm. Such conditions have a significant impact on the kinetics of thermal decomposition, the rate of release of volatile components, the residence time of products in the reaction zone, and the ratio between the gas, liquid and solid fractions. Increased pressure may

alter the mechanism of secondary cracking and condensation reactions, which is not sufficiently covered in the literature cited.

Initial elemental analysis results did not fully correspond to the predicted patterns. This is explained by the fact that various tire fragments were used for heat treatment, and some of them contained metal cord. The presence of cord had a significant impact on the concentration of Fe, ash content, and the relative content of Si, Zn, S, etc. Therefore, for a correct interpretation of the results, the samples were calcined at a temperature of +550°C in a crucible furnace for 48 hours, and the composition was recalculated for the cordless rubber component.

The results obtained demonstrate the complex non-linear nature of the redistribution of components, particularly sulphur. In this temperature range of +380–+530°C, sulphur concentration in the solid phase is observed. The increase in the S concentration to 0.78% at +450°C is explained by the predominant removal of organic mass and the accumulation of inorganic sulphur. At +650°C, there is a maximum sulfur content of 0.894%. This may be due to the formation of ZnS, thermal stabilization of aromatic thiophene structures, and an increase in the concentration of mineral fraction resulting from the loss of volatile components. At +860°C, there is a sharp decrease in sulphur content to 0.399%, which is consistent with literature data on coal desulphurization, the sulphur conversion into hydrogen sulphide and volatile organic compounds.

Fluctuations in Si concentration are explained by the heterogeneity of the initial raw material and the different content of silicate fillers, as well as by the redistribution of the mineral fraction after removal of the organic component.

Zn is one of the key elements in tires due to the use of ZnO in the vulcanization process. The maximum concentration of Zn at +450°C indicates the concentration of the mineral fraction after intense release of volatile substances. The subsequent decrease in Zn concentration at 860°C may be due to partial evaporation of Zn-containing compounds. The increase in Fe at +650°C to 0.142% is due to the residual influence of metal cord and the mineral fraction concentration. After calcining the samples at +550°C in air, it was found that the ash content depends on both the

pyrolysis temperature and the presence of a metal cord. The highest ash mass was observed in samples at +380- +530°C, which is explained by a sufficiently high content of inorganic impurities, the presence of metal cord, and incomplete carbonization of the organic fraction. For samples at +650–+860°C, partial graphitization and carbon matrix compaction occur. These characteristics make the resulting product promising for use as an adsorbent, secondary carbon, electrode materials and as a fuel component.

During the research, three samples of liquid pyrolysis products were taken in the temperature ranges +250–+350°C, +350–+450°C and +450–+550°C. To determine the fractional composition, each sample was exposed to atmospheric distillation at a pressure of 738 mm Hg.

The results of fractional analysis proved the significant influence of the process temperature on the yield of individual fractions. The maximum yield of the light fraction was observed in the temperature range of +350–+450°C and was 32.86%. For +250–+350°C and +450–+550°C intervals, this figure was 25.17% and 24.85%, respectively. At the same time, as the pyrolysis process temperature increased, the yield of heavy residue increased significantly – from 33.26% to 66.60%, indicating an intensification of secondary reactions such as aromatization, dehydrogenation and polycondensation of hydrocarbon structures.

The FR1.2 fraction, obtained at a temperature of +350–+450°C, proved to be the most valuable in terms of its component composition. In it, the concentration of D-limonene reached 16.4%, and that of p-cymene – 14.9%. The high D-limonene content is particularly important, as this compound is one of the valuable thermal destruction products of natural rubber and is widely used in the manufacture of solvents, resins, cosmetic formulations, plasticizers and pigment dispersants.

When the process temperature increases to +450–+550°C, the D-limonene content in the FR1.3 fraction decreases to 6.3%. This is explained by the course of secondary thermal destruction and aromatization reactions, as a result of which terpene compounds are converted into mono- and polycyclic aromatic hydrocarbons.

The results obtained indicate a complex mechanism of thermochemical transformations in the polymer matrix of tires, involving depolymerization,

dehydrogenation, cyclization, aromatization and polycondensation reactions. In the medium-temperature range, rubber depolymerization processes with the formation of low-molecular-weight aromatic and terpene compounds dominate, while at high temperatures, secondary reactions with the formation of polycyclic aromatic structures predominate.

The practical significance of the conducted research lies in determining the optimal temperature conditions for selective production of valuable pyrolysis products. Thus, the temperature range of +350–+450°C is the most appropriate for extracting the D-limonene and BTX-fraction of a combination of three main aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, xylene), while higher temperatures promote the formation of heavy aromatic products, which can be used as components of boiler fuels, raw materials for hydrocracking or bitumen modifiers.

Keywords: environmental safety, municipal solid waste, air pollution, pollution, fuel and energy sector waste, phosphates, physicochemical processes, temperature, pressure, heavy metals, particle size distribution, organic waste, municipal waste management, migration, computer modelling.

List of the applicant's publications

Scientific works in which the main scientific results of the dissertation were published:

1. Popovych V., Voloshchyshyn A., **Lysyi N.**, Petlovanyi M., Shuplat T. Natural phytomelioration processes on rock dumps of abandoned coal mines (Ukraine) // *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*. 2024. Vol. 39, No. 5. P. 63–73. DOI: <https://doi.org/10.17794/rgn.2024.5.4> (**Scopus, Q3**).

Personal contribution: analysis of literature and scientific sources, formulation of the research objective, processing of conclusions.

2. **Lysyi N.**, Helesh A., Popovych V., Saik P., Dmytruk O. Thermodynamic research of coal mining waste gasification processes // *Mining of Mineral Deposits*.

2025. Vol. 19, No. 3. P. 132–143. DOI: <https://doi.org/10.33271/mining19.03.132> (Scopus, Q1).

Personal contribution: formulation of the research objective and tasks, processing of research results.

3. Saik P. B., Lysyi N. R., Dmytruk O. O., Lozynskyi V. H. Thermochemical utilization of coal mining waste: challenges and technological opportunities // *Metinvest Polytechnic Scientific Journal. Series: Technical Sciences*. 2026. No. 6. P. 211-221. DOI: <https://doi.org/10.32782/3041-2080/2026-6-26>

Personal contribution: formulation of the research objective and tasks, processing of research results, formulation of conclusions.

4. Saik P. B., Dmytruk O. O., Lysyi N.R. On the issue of utilization of carbon-containing waste from mining production. Collection of scientific papers of the National Mining University. 2025. № 82. P. 296–308. DOI <https://doi.org/10.33271/crpnmu/82.296>

Personal contribution: formulation of the research objective and tasks, processing of research results, formulation of conclusions.

Scientific works certifying the approbation of the dissertation materials:

5. Lysyi N. R., Helesh A. B., Popovych V. V. Gasification of carbon-containing waste. // *Environmental Safety in Wartime Conditions: collection of abstracts of the V International Scientific and Practical Conference, Lviv, 21 November 2024*. Lviv : Lviv State University of Life Safety, 2024. P. 60–62. URL: <https://indico.ldubgd.edu.ua/event/54/>

Personal contribution: formulation of the research tasks, processing of research results..

6. Lysyi N., Popovych V. Environmental safety requirements for waste destruction units // *Problems and Prospects for the Development of the Life Safety System: collection of scientific papers of the International Scientific and Practical Conference of Young Scientists, Cadets and Students*. Lviv: Lviv State University of

Life Safety, 2024. P. 836–839. URL:
<https://sci.ldubgd.edu.ua/jspui/handle/123456789/15009>

Personal contribution: formulation of the research objective, processing of research results..

7. **Lysyi N. R.**, Helesh A. B., Popovych V. V. Economically efficient technology for railway sleeper utilization // *Economics, finance, accounting and law in the context of globalization : conference proceedings of the International scientific-practical conference (Aarhus, Denmark, September 10, 2024)*. Aarhus: Scholarly Publisher ICSSH, 2024. P. 29–30. URL:
<https://sci.ldubgd.edu.ua/jspui/handle/123456789/15007>

Personal contribution: analysis of literature sources, processing of research results.

8. **Lysyi N. R.**, Helesh A. B., Popovych V. V. Thermodynamic studies of coal mining waste gasification processes // *Ukrainian School of Mining Engineering: proceedings of the XVII International Scientific and Practical Conference (Skhidnytsia, Ukraine, September 30 – October 5, 2024)*. 2024. P. 49-50. DOI: 10.33271/usme17.049. DOI: <https://doi.org/10.33271/usme17.049>

Personal contribution: analysis of literature sources, processing of research results and conclusions.

9. **Lysyy, N. R.**, Helesh, A. B., & Popovych, V. V. (2024). Gasification of coal-containing waste. *In Materials of the International Scientific Conference “Actual Problems of Natural Sciences Development Amidst the Evolution of Artificial Intelligence”* (pp. 30-34). Riga, Latvia: Baltija Publishing.
<https://doi.org/10.30525/978-9934-26-521-1-7>

Personal contribution: analysis of literature sources, processing of research results and conclusions.

10. Dmytruk O. V., Saik P. B., **Lysyi N.R.** Carbon-containing waste: its role in solving fuel and energy problems. Scientific Spring — 2025 : proceedings of the XV International Scientific and Technical Conference of Postgraduate Students and Young Scientists, Dnipro, March 26–28, 2025. Dnipro : NTU "Dnipro Polytechnic",

2025.

P.328–330.

https://ecology.nmu.org.ua/ua/Studies/Scientific_Spring_2025.pdf?utm_source=chatgpt.com

Personal contribution: analysis of literature sources, processing of research results and conclusions.

11. **Lysy N.**, Helesh A., Popovych V. Pressure Influence on the Carbon Gasification Process. **Chemical Technology and Engineering** : proceedings of the 5th International Scientific Conference, Lviv, Ukraine, June 23–26, 2025. Lviv, 2025. P. 118–122. doi.org/10.23939/cte2025

Personal contribution: analysis of literature sources, processing of research results and conclusions.

12. Saik P. B., Helesh A. B., **Lysyi N. R.** Gasification of coal mining waste as a basis for the technology of rare and rare earth element extraction. Integrated extraction of mineral raw materials with the implementation of innovative waste processing technologies in the context of sustainable development and ESG strategy : abstracts of reports of the XVIII International Scientific and Practical Conference of the Ukrainian School of Mining Engineering, September 29 – October 04, 2025, Skhidnytsia. 2025. P. 31–32. <https://msu.org.ua/theses25-12-31-32.html>

Personal contribution: analysis of literature sources, processing of research results and conclusions.

13. **Lysyi N.**, Popovych V. Waste tires as a factor of energy resilience under wartime realities // *Problems and Prospects for the Development of Life Safety under Wartime Conditions: collection of scientific papers of the XXI International Scientific and Practical Conference of Young Scientists, Cadets and Students*, March 26–27, 2026. Lviv: Lviv State University of Life Safety, 2026. P. 816–820. <https://sci.ldubgd.edu.ua/jspui/handle/123456789/17822>

Personal contribution: processing of the research objective, results and conclusions.

Scientific works additionally reflecting the scientific results of the dissertation:

14. **Lysyi N. R.** Method for utilization of carbon-containing waste by the pyrolysis method: Patent 154863 Ukraine, IPC C10B 53/00, B09B 3/35. No. u202302252; filed May 11, 2023; published December 20, 2023, Bulletin No. 51. 4 p.

15. Gelesh A., **Lysyy N.**, Popovych V. Research on the influence of pressure on the process of syngas production by carbon steam conversion. Chemical Technology and Engineering – 2025: monograph / edited by V. M. Atamanyuk et al. Lviv: Publishing House of Lviv Polytechnic, 2025. pp. 65–70. URL: <https://cte.org.ua/uk/5-ta-mizhnarodna-naukova-konferentsiia-khimichna-tekhnohiiia-ta-inzheneriia-2025/monohrafiia>

Personal contribution: formulation of the research objective and tasks, processing of research results, formulation of conclusions.

ЗМІСТ

Анотація	2
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ.....	26
ВСТУП.....	27
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ ДЖЕРЕЛ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ОРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ	34
1.1. Екологічна безпека об'єктів утворення органічних відходів, перспективи їх залучення у виробничу сферу.....	34
1.1.1. Екологічна безпека об'єктів вугільної промисловості.....	35
1.1.2. Екологічна безпека об'єктів імпрегнування дерев'яних виробів	37
1.1.3. Екологічна безпека об'єктів промисловості гумово-технічних виробів.....	41
1.2. Екологічно безпечні методи утилізації органічних відходів.....	45
1.2.1. Екологічно безпечні методи утилізації відходів вуглевидобутку.....	45
1.2.2. Екологічно безпечні методи утилізації імпрегнованих дерев'яних виробів.....	50
1.2.3. Екологічно безпечні методи утилізації відходів гумово-технічної промисловості.....	54
1.3. Перспективи залучення органічних відходів у водневу енергетику.....	61
1.4. Критичне порівняння економічної доцільності піролізного перероблення відходів вуглевидобутку, імпрегнованої деревини та гумово- технічних виробів.....	63
Висновки до Розділу 1.....	66
РОЗДІЛ 2. ПРЕДМЕТ, ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИ, МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ	69
2.1. Предмет та об'єкт дослідження	69
2.2. Методи та методики досліджень.....	70
2.2.1. Методики теоретичних досліджень та розрахунків	70
2.2.2. Методики проведення експериментів.....	76
2.2.3. Методики здійснення аналізів.....	80

	25
Висновки до Розділу 2.....	85
РОЗДІЛ 3. ЕКОЛОГО-ЕКОНОМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕСУ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГЛЕЦЮ	87
3.1. Залежність термодинамічних показників від температури газифікації вуглецю.....	87
3.2. Вплив температури на рівноважний склад і об'єми газів конверсії вуглецю.....	95
3.3. Вплив тиску на рівноважний склад і об'єми газів конверсії.....	98
3.4. Вплив температури на енергетичні показники процесів конверсії вуглецю.....	102
3.5. Вплив тиску на енергетичні показники процесів конверсії вуглецю.....	105
3.6. Зведені кількісні та якісні енергетичні показники процесів конверсії вуглецю.....	107
Висновки до Розділу 3.....	110
РОЗДІЛ 4. ДЕСТРУКЦІЯ ОРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ З УТИЛІЗАЦІЄЮ ВУГЛЕЦЮ ТА ЙОГО ГАЗИФІКАЦІЄЮ НА РОЗРОБЛЕНІЙ УСТАНОВЦІ	111
4.1. Вплив температури піролізу шин на вихід і склад продуктів	111
4.2. Вплив температури на склад твердої фази піролізу шин.....	114
4.3. Вплив температури на склад рідкої фази піролізу шин.....	119
Висновки до Розділу 4.....	123
ВИСНОВКИ.....	125
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	128
ДОДАТКИ.....	146

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

Атм.	– позасистемна одиниця вимірювання тиску, становить: 1 атм. = 1,013 бар.
БСК	– біохімічне споживання кисню
ГДК	– граничнодопустима концентрація
ЕБ	– екологічна безпека
ЄС	– Європейський Союз
МПК	– малий піролізний комплекс
ПАР	– поверхнево активні речовини

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. В Україні проблема поводження з відпрацьованими автомобільними шинами залишається однією з актуальних екологічних та ресурсних проблем. За оцінками фахівців, щороку з експлуатації виводиться понад 190 тис. т шин, проте на перероблення надходить лише близько 10–15% їх загального обсягу (Перкун, 2019). Основна маса таких відходів накопичується на полігонах, стихійних звалищах або утилізується з порушенням екологічних вимог, що створює ризики забруднення атмосферного повітря, ґрунтів і водних об'єктів токсичними речовинами, зокрема поліциклічними ароматичними вуглеводнями та іншими канцерогенними сполуками. Низький рівень утилізації шин обумовлений недостатнім розвитком інфраструктури їх збору та глибокої переробки, відсутністю ефективних механізмів розширеної відповідальності виробника, недосконалістю системи контролю за обігом відходів шин і недостатньою екологічною свідомістю населення.

Відкрите спалювання відпрацьованих шин супроводжується утворенням значної кількості токсичних газоподібних і твердих продуктів горіння, які становлять серйозну загрозу для довкілля та здоров'я населення. За результатами досліджень (Downard et al., 2015), під час неконтрольованого горіння шин питомі викиди діоксиду сірки (SO_2) можуть досягати $7,1 \text{ г} \cdot \text{кг}^{-1}$ палива, дрібнодисперсних частинок $\text{PM}_{2.5}$ – $5,3 \text{ г} \cdot \text{кг}^{-1}$, елементарного вуглецю – $2,37 \text{ г} \cdot \text{кг}^{-1}$, а сумарний вміст 19 пріоритетних поліциклічних ароматичних вуглеводнів становить близько $56 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$.

Особливу небезпеку становлять поліциклічні ароматичні вуглеводні, зокрема бенз(а)пірен, який належить до канцерогенів I групи за класифікацією Міжнародного агентства з вивчення раку. Дослідження Wang (2006) та співавторів показало, що в продуктах горіння шин ідентифіковано щонайменше

165 різних поліциклічних ароматичних сполук, включаючи високомолекулярні ПАВ із вираженими канцерогенними та мутагенними властивостями.

Окрім цього, за даними оглядового дослідження (Zhang et al., 2017), відкрите спалювання відходів, у тому числі гумовмісних матеріалів, є одним із найбільших антропогенних джерел поліхлорованих дибензо-п-діоксинів і дибензофуранів (діоксинів), які характеризуються високою токсичністю, біоаккумулятивними властивостями та здатністю спричиняти канцерогенні, мутагенні й тератогенні ефекти.

Таким чином, утилізація відпрацьованих шин, через неконтрольоване спалювання призводить до надходження в атмосферне повітря оксидів азоту та сірки, дрібнодисперсних частинок, поліциклічних ароматичних вуглеводнів, діоксинів та інших токсикантів, які негативно впливають на екосистеми й становлять довгострокову загрозу для здоров'я людини.

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Дисертація виконана в контексті пріоритетних напрямів державної політики України у сфері сталого розвитку, охорони довкілля, раціонального використання природних ресурсів, які визначені Законом України "Про Основні засади (стратегію) державної екологічної політики України на період до 2030 року", а саме – забезпечення екологічної безпеки і підтримання екологічної рівноваги на території України, підвищення рівня екологічної безпеки в зоні відчуження. А також відповідає очікуваним результатам виконання програми моніторингу довкілля, яка затверджена Розпорядженням Кабінету Міністрів України «Про схвалення Концепції Державної цільової екологічної програми моніторингу довкілля» – поліпшенню державного управління у сфері охорони навколишнього природного середовища та забезпеченню раціонального використання природних ресурсів. Наукова новизна дисертації відповідає Глобальній цілі сталого розвитку ООН – «Ціль 12. Відповідальне споживання та виробництво», що передбачає до 2030 року суттєво скоротити утворення відходів шляхом запобігання, скорочення, переробки та повторного використання.

Дисертаційна робота виконувалася в рамках науково-дослідної роботи Львівського державного університету безпеки життєдіяльності ДСНС України «Чинники формування регіональної техногенної небезпеки внаслідок пожеж у природних екосистемах та функціонування техногенних ландшафтів» (державний реєстраційний номер 0125U003838), де автор є відповідальним виконавцем.

Мета і завдання дослідження. Мета роботи – встановити особливості процесу деструкції органічних речовин (гумово-технічних виробів) на експериментально-промисловому комплексі з переробки відходів із врахуванням екологічних нормативів.

У відповідності до поставленої мети передбачалося розв'язати наступні завдання:

- провести аналіз наукової та довідкової літератури щодо актуальності утилізації відходів в сучасних умовах;
- провести аналіз теоретичних передумов створення комплексу деструкції органічних речовин з метою утилізації відходів та отримання енергетичного ресурсу;
- обґрунтувати технічні характеристики експериментально-промислового комплексу з переробки відходів;
- визначити сучасні методики проведення експериментальних досліджень деструкції відходів на експериментально-промисловому комплексі;
- визначити теоретичні передумови еколого-економічного процесу газифікації вуглецю;
- визначити фізичні параметри деструкції відходів на експериментально-промисловому комплексі;
- визначити температурні режими деструкції відходів на експериментально-промисловому комплексі;
- за допомогою хроматографічного аналізу визначити хімічний склад продуктів піролізу (твердих та рідких залишків) гумово-технічних виробів на

експериментально-промислового комплексу з переробки відходів та зробити висновок про екологічність процесу.

Об'єкт дослідження – процеси екологічно безпечної утилізації органічних відходів та рекуперації їхнього енергетичного потенціалу як інструменту декарбонізації енергетичного сектору, скорочення викидів парникових газів і зменшення антропогенного навантаження на довкілля.

Предмет дослідження – технологічні процеси піролізу органічних відходів і газифікації вуглецевмісної сировини; якісні, кількісні, енергетичні та екологічні характеристики газоподібних, рідких і твердих продуктів термохімічної конверсії; фізико-хімічні закономірності та математичні залежності, що описують процеси перетворення вуглецю, рекуперації енергії, скорочення вуглецевого сліду та забезпечення екологічної безпеки технологій утилізації відходів в умовах переходу до низьковуглецевої економіки.

Методи дослідження. Під час проведення досліджень застосовано такі методи: загальнонаукові (спостереження); моніторингу (встановлення умов протікання технологічних процесів); хімічні (хроматографічний, рентгенофлуоресцентний аналізи); фізичні (дистиляція); термометричні контактні та безконтактні (вимірювання температури термічного розкладу, та середовища); математико-статистичні (моделювання температурних режимів, фізико-хімічних процесів, піролізу).

Програмне забезпечення – *MS Excel, MS Visio, Paint, Statistica 8.*

Наукова новизна отриманих результатів. У результаті вивчення особливостей процесу деструкції органічних речовин (гумово-технічних виробів) на експериментально-промислового комплексу з переробки відходів отримано такі наукові результати:

вперше:

- встановлено, що зі зростанням температури піролізу активізуються вторинні реакції дегідрування, циклізації та ароматизації, унаслідок чого збільшується частка важких поліциклічних ароматичних структур і

карбонізованого залишку, що дозволяє цілеспрямовано регулювати склад продуктів піролізу залежно від напрямку їх подальшого застосування;

- встановлено, що у діапазоні температур +350—+450 °С досягається максимальний вихід легкої фракції (32,86 %) та спостерігається найбільший вміст цінних низькомолекулярних компонентів, зокрема D-лімонену (16,4 %), p-цимену та ВТХ-фракції;

- встановлено, що рідкі продукти піролізу можуть бути використані для одержання компонентів моторних палив, пластифікаторів, формальдегідних смол, модифікаторів бітумів та інших продуктів органічного синтезу;

- встановлено, що комплексне використання газової, рідкої та твердої фракцій дозволяє реалізувати практично безвідходну технологічну схему перероблення відпрацьованих шин;

удосконалено:

- промислове обладнання для переробки відходів (переважно вуглецевмісних);

- методологічні підходи щодо оцінки фізико-хімічних властивостей карбонізованих залишків внаслідок деструкції відходів;

набули подальшого розвитку:

- методика дослідження процесів деструкції гумово-технічних виробів завдяки експериментально-промислому комплексу з переробки відходів;

- еколого-економічні підходи щодо характеристики процесу газифікації вуглецю.

Практичне значення одержаних результатів. Результати досліджень впроваджені в навчальний процес Львівського державного університету безпеки життєдіяльності ДСНС України під час викладання таких курсів: «Екологічна безпека», «Біотехнології в охороні довкілля», «Техноекологія» (додаток В).

Результати дисертаційного дослідження використовуються на підприємстві ТОВ «Гофер Україна», яке отримало відповідні дозвільні документи на здійснення операцій з оброблення відходів №15499\26 (Міністерство економіки, довкілля та сільського господарства України) (додаток Г).

Особистий внесок здобувача. Дисертаційна робота є завершеною науковою працею та є самостійним дослідженням здобувача, що має наукове та практичне значення. Дисертаційна робота є результатом наукових досліджень дисертанта. Автором розроблено програму та завдання досліджень, проведено низку експериментів та лабораторних досліджень. Усі наукові ідеї, положення, результати теоретичних досліджень, висновки дисертації розроблені, сформульовані та отримані особисто автором у період з 2022 до 2026 років.

Апробація матеріалів дисертації. Основні положення і результати дисертаційної роботи та окремі результати досліджень доповідались на круглих столах та конференціях різних рівнів: V Міжнародний науково-практичній конференції «Екологічна безпека в умовах війни» (м. Львів, 2024 р.); Міжнародній науково-практичній конференції молодих вчених, курсантів та студентів «Проблеми та перспективи розвитку системи безпеки життєдіяльності» (м. Львів, 2024 р.); International scientific-practical conference (Aarhus, Denmark, 2024 р.); XVII Міжнародній науково-практичній конференції - Українська школа гірничої інженерії (сmt Східниця, 2024 р.); International scientific conference “Actual Problems of Natural Sciences Development Amidst the Evolution of Artificial Intelligence” (Riga, 2024 р.); «Наукова весна» 2025: матеріали XV Міжнародної науково-технічної конференції аспірантів та молодих вчених, Національний технічний університет «Дніпровська політехніка» (м. Дніпро 2025р.); 5 Міжнародна науковій конференції «Хімічна технологія та інженерія» Національний університет «Львівська політехніка» (м. Львів, 2025р.); Міжнародній науково-практичній конференції молодих вчених, курсантів та студентів «Проблеми та перспективи розвитку безпеки життєдіяльності в умовах війни» (м. Львів, 2026 р.).

Публікації. За результатами досліджень, представлених у дисертаційній роботі, опубліковано 15 наукових праць, з яких: 4 – наукові праці в яких опубліковані основні наукові результати дисертації (2 з них опубліковані в наукометричних журналах бази даних Scopus, кuartилі Q1, Q3); 9 – наукові

праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації; 2 – наукова праця, яка додатково відображає наукові результати дисертації (патент на корисну модель).

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Список використаних джерел включає 148 найменування, з них 135 – латиницею. Загальний обсяг роботи складає 180 сторінок, з яких 118 сторінки основного тексту з 10 таблицями та 31 рисунками.

РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ ДЖЕРЕЛ ЕКОЛОГІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ОРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ

1.1 Екологічна безпека об'єктів утворення органічних відходів, перспективи їх залучення у виробничу сферу

Проблема екологічної безпеки об'єктів утворення органічних відходів є однією з найгостріших у сучасному світі і зокрема в Україні. Зростання обсягів видобутку корисних копалин, індустріалізація, урбанізація та збільшення транспортного парку призводять до накопичення значних мас органічних відходів, які становлять серйозну загрозу для довкілля та здоров'я населення.

Зазвичай ці відходи формують складні техногенні екосистеми в яких поєднані органічні та неорганічні забруднювачі які чинять довготривалий вплив на довкілля.

На сьогодні головними екологічними викликами, які створюють органічні відходи є:

- тривалість ризиків: органічні забруднювачі (поліциклічні ароматичні вуглеводні, феноли, пластифікатори, антиоксиданти тощо) у відвалах можуть розкладатися десятиліттями, з постійним забрудненням екосистем;
- комбінована токсична дія (зазвичай з ефектом синергізму): поєднання органіки з важкими металами, кислотністю/лужністю, тепловим впливом тощо;
- відсутність уніфікованих технологій, які б комплексно вирішували питання утилізації, знешкодження чи повернення органічних відходів у сферу виробництва.

Враховуючи об'єми відходів та їхній негативний вплив на довкілля, особливу увагу в наукових дослідженнях останніх років приділяють трьом категоріям крупнотонажних відходів: вуглевидобутку [1, 2], гумовотехнічним (відпрацьовані шини) [3] та імпрегнованої деревини, зокрема шпал [4].

1.1.1. Екологічна безпека об'єктів вугільної промисловості

Гірничодобувна промисловість, стимулюючи економічний розвиток країни, водночас є причиною значних екологічних проблем. Одним з головних наслідків видобування корисних копалин є накопичення шахтних відвалів, також відомих як хвостосховища або терикони. Ці відвали спричиняють забруднення ґрунту, води та повітря, а також деградацію ландшафту.

Тому, для досягнення сталого розвитку, який поєднує економічне зростання з охороною довкілля та соціальною справедливістю, необхідно впроваджувати інноваційні підходи до процесів видобування та утилізації шахтних відвалів [5, 6].

На кліматичній конференції ООН у Глазго восени 2021 року (COP26) світові лідери домовилися про досягнення вуглецевої нейтральності до 2060 року, поступово відмовляючись від вугільної енергетики та переходячи на альтернативні джерела енергії. У рамках цієї угоди Україна взяла на себе зобов'язання закрити всі державні вугільні електростанції до 2035 року, скоротити викиди метану на 30% до 2030 року та припинити вирубку лісів [7]. Разом з тим, згідно даних Міжнародного енергетичного агентства, за існуючих темпів споживання розвіданих рентабельних запасів нафти вистачить на 30-40 років, газу – до середини сторіччя, вугілля – на 300-400 років, а ядерного палива – до 120 років на теплових нейтронах і до 1000 років на швидких. Тобто, в найближчій перспективі головними джерелами енергії залишаються вуглеводні [8].

Ще донедавна кам'яне вугілля становило більше 80% від усіх викопних джерел енергії. На сьогодні вугілля все ще є основним джерелом виробництва електроенергії у світі, однак його частка в енергетичному балансі поступово зменшується: нинішній показник (35%) є найнижчим з часу створення Міжнародного енергетичного агентства у 1974 році. У 2024 році глобальний попит на вугілля зріс на 1,2%, головним чином через зростання споживання в Азії. Китай та Індія, найбільші споживачі вугілля, забезпечили основне

зростання, зумовлене підвищеним попитом на електроенергію. Розвинені економіки, зокрема США та ЄС, продовжують скорочувати використання вугілля [9]. Водночас, унаслідок зростання чисельності населення та прагнення до підвищення якості життя глобальний попит на енергію суттєво зріс. Незважаючи на обмеженість ресурсів і шкідливий вплив на довкілля, викопні джерела енергії, зокрема нафта (31,7%), вугілля (28,1%) та природний газ (21,6%), досі залишаються основними у структурі світового енергопостачання, забезпечуючи понад 81% від загального обсягу первинної енергії [10].

Критична потреба в стійких та чистіших альтернативних джерелах енергії висунула водень на перший план. Використання H_2 як джерела енергії має ряд переваг: в результаті енергетичних перетворень утворюються нетоксичні продукти (вода), водень можна виробляти з побутових і промислових відходів, він має високі теплотехнічні характеристики. Тому термохімічне перетворення стає ключовим методом промислового виробництва H_2 .

Україна має найбільші запаси вугілля в Європі (140,8 млрд тон). Цього вистачить на 250-300 років видобутку в перспективі, за умови використання інноваційних технологій видобування та комплексного перероблення, вугілля може стати сировиною для виготовлення високотехнологічних матеріалів. Треба зазначити, що видобуток вугілля у Донецькому, найбільшому басейні України (97,6% всіх запасів вугілля), триває вже більше 300 років. У результаті утворилась терикони: у Луганській та Донецькій областях їх понад 1130, загальним об'ємом 1 млрд m^3 і площею 5500 га. Подібні відвали є також у Західному Донбасі та у Львівсько-Волинському басейні, відтак масштаб їхнього техногенного впливу є колосальними [8, 11, 139].

Приблизний відсотковий склад вугільних відвалів (териконів) може варіюватися залежно від конкретного родовища та технології видобутку вугілля. Однак можна навести такі середні значення вмісту головних компонентів:

- 1) порода – 70-80% (піщаник, сланець, вапняк та інші неорганічні матеріали);
- 2) залишкове вугілля – 10-20% (у деяких випадках вміст сягає 30%);

3) сполуки Сірки, зазвичай пірити – 1-5%;

4) забруднені води, зокрема кислотний шахтний дренаж, утворений в результаті окислення сульфідних мінералів, що призводить до утворення кислих вод, які можуть переносити важкі метали в річки, озера та підземні води – 5-10%;

5) органічні та інші домішки– 1-3% [12, 13].

Міграція важких металів з промислових або гірничих відвалів у довкілля – це складний фізико-хімічний процес, під час якого токсичні елементи (свинець, кадмій, ртуть, миш'як, мідь) вимиваються з порід і поширюються у ґрунти, підземні води та атмосферу, крім цього, ці відходи містять доволі значну кількість рідкоземельних, та можуть слугувати сировиною для їхнього промислового видобутку [14-17].

Вугільні відвали легко самозаймаються, що призводить до тривалого горіння. У середині териконів температура може досягати 1200°C, спричиняючи викиди парникових газів та небезпечних речовин (оксидів Сірки, Азоту, Вуглецю, сірководню, аміаку, вуглеводнів тощо) [11]. Водна ерозія вимиває токсичні речовини, забруднюючи ґрунт і ґрунтові води. Вітрова ерозія розносить пил на сотні кілометрів, забруднюючи повітря. Таким чином, терикони призводять до деградації природних ландшафтів вугледобувних регіонів, загрожують здоров'ю людей і становлять ризик техногенної катастрофи [18, 139].

На сьогодні ці екологічні проблеми повною мірою не вирішені, тому дослідження, спрямовані на розроблення нових та інтенсифікацію існуючих методів рекультивації вугільних териконів та утилізації з них цінних компонентів є надзвичайно актуальними.

1.1.2. Екологічна безпека об'єктів імпрегнування дерев'яних виробів

Сучасний стан деревообробної та транспортної галузей характеризується значними обсягами утворення специфічних відходів. Особливу екологічну небезпеку становить імпрегнована деревина, що пройшла хімічну обробку для

підвищення біо- та вогнестійкості. До цієї групи належать, зокрема, дерев'яні залізничні шпали, просочені антисептиками на основі кам'яновугільного мастила, креозоту та інших ароматичних вуглеводнів. У процесі експлуатації шпали додатково накопичують мастила, смоли та інші токсичні речовини, що підвищує їх небезпеку для довкілля. За класифікацією небезпечних відходів такі шпали належать до III класу небезпеки, що потребує спеціальних умов поводження та утилізації [19-21].

Дерев'яні шпали продовжують використовуватися в усьому світі в будівництві колій і сьогодні використовуються як колійні, стрілочні, тунельні та мостові шпали на державних промислових і докових залізницях, на приватних і відгалужених лініях, у русі легких залізниць (швидкісні транзитні та підземні залізниці), а також гірські, вузькоколійні та туристичні залізниці. Частка дерев'яних шпал в європейських і неєвропейських країнах різна.

Українська залізниця займає 6-е місце в Європі і 12-е місце у світі по сукупній довжині шляхів – експлуатаційна протяжність головних ділянок складає 22,3 тис. км. На сьогодні близько 75% залізничного полотна складається з дерев'яних шпал, просочених креозотом для відвертання гниття. Таке широке застосування дерев'яних шпал обумовлене низкою їх переваг. Дерев'яні шпали при вазі близько 80 кг значно легші за залізобетонні шпали, вага яких складає 270 кг. Це дозволяє проводити укладання і ремонтні роботи бригадою робітників без залучення спеціальних вантажопідіймальних механізмів і інструментів [1].

Дерев'яні шпали мають необхідну жорсткість і пружність для адекватного сприйняття і рівномірного розподілу навантажень від колісних пар рухомого складу на рейки. Крім того, можна без проблем збільшити ширину колії в кривих малого радіусу (така процедура потрібна у ряді випадків для відвертання можливого сходу вагонів).

Шпали з дерева є хорошим діелектриком, на відміну від залізобетонних шпал, які добре проводять електричний струм за рахунок металевої арматури, яка використовується при їх виготовленні. Завдяки своїм властивостям щодо вібрації та шуму, дерев'яні шпали без будь-яких побоювань можуть

використовуватися на швидкості руху <160 км/год, навіть у державних залізницях і на міжміських перевезеннях. Завдяки своїм експлуатаційним властивостям дерев'яні шпали знаходять використання в промислових, докових і маневрових зонах. Для будь-яких можливих особливих потреб їх можна легко обробляти, стругати, а для нестандартних колій свердлити, а за необхідності також фрезерувати.

Дерев'яна шпала менш чутлива до поломок і дуже міцна завдяки своїй еластичності. Експериментальні дослідження, проведені на машині для випробування матеріалів, показали, що міцність на стиск дерев'яних залізничних шпал в середній частині шпали вища, ніж у попередньо напружених бетонних шпал. Якщо в поодиноких випадках шпала повністю руйнується, заміна однієї шпали проста і легка. У гірських залізницях дерев'яна шпала має свої особливо корисні переваги через різкі вигини та радіуси. Просте використання, невеликий простір і необхідний баласт, індивідуальні колії та нахили. У зоні підземних залізниць завдяки своїй малій вазі дерев'яні шпали можна легко транспортувати, розміщувати в шахтах або тунелях, а також легко переміщати з механізмами та без них. Завдяки своїм властивостям вони забезпечують спокійну, маловібраційну та шумоізоляційну їзду по трасах [22, 23].

Дерев'яні шпали набагато стійкіші до температурних коливань і краще поглинають вібрацію. Дерев'яні шпали також дешевші, ніж бетонні, а це економічний аспект, який зазвичай є важливим при прийнятті рішення про те, який матеріал буде використовуватися для будівництва.

Просочення дерев'яної залізничної шпали має важливе значення при її виробництві. Непросочена шпала (наприклад, з бука) має термін служби приблизно 3 роки, тоді як просочена – 30 років. Нормативні терміни служби дерев'яних шпал, просочених антисептиками, складають 14...25 років, але залежно від умов середовища і у зв'язку з інтенсифікацією вантажопотоків і збільшенням навантажень і швидкостей, термін експлуатації може зменшуватись до 8...10 років і вимагати регулярної заміни зношених шпал. Так, наприклад, на залізницях Північної Америки з 700 млн. дерев'яних шпал щорічно проводять

заміну 14 млн. шпал [19, 22]. Крім того, доцільно залучити у сферу виробництва дерев'яні електричні стовпи, які мають аналогічне імпрегнування (просочення). За оцінками, 250 000 дерев'яних опор, оброблених консервантами, щороку виводяться з експлуатації в Канаді [24].

Щоб захистити дерев'яні залізничні шпали від погодних умов та шкідників, їх зазвичай просочують креозотом – продуктом вуглехімії. Дерев'яні шпали просочують поверхневими методами або, більш технологічним – методом просочення [25]. Другий метод (з використанням високого тиску) широко використовується дотепер. Коли структура деревини повністю просочувалась, тиск знижується до атмосферного. Цей метод забезпечує хороше насичення всього об'єму деревини при низькій витраті просочувальної олії [26]. Просочення дерев'яної залізничної шпали має важливе значення при її виробництві.

Складність оцінки кількості креозотової олії у відходах залізничних шпал полягає у відсутності точного стандарту, що описує кількість олії, поглинутої деревиною під час процесу просочення. Кількість поглиненої олії залежить від породи деревини та конкретного застосування шпал, і коливалася в межах від 45 кг на м³ деревини до 150 кг/м³. За час експлуатації, за приблизними підрахунками з однієї шпали виділяється приблизно 208 мг/м² за добу [22]. Тобто за максимального вмісту креозоту в одній шпалі 15 кг, протягом терміну служби 30 років з неї виділяється приблизно 5 кг креозоту. Тому його вміст, дещо зменшується у поверхневих шарах.

Креозотова олива – це суміш кам'яновугільної або деревної смоли, продукт процесу дистиляції в діапазоні 200-400°C. Температури спалаху та самозаймання становлять: >66 та +335 °C відповідно [27]. Складається креозот з близько 100 різноманітних хімічних сполук, це переважно ПАВ (поліциклічні ароматичні вуглеводні), такі як нафталін, антрацен, фенантрен, пірен і хризен. Багато поліциклічних ароматичних вуглеводнів є сильними хімічними канцерогенами. Вміст кислотних компонентів в креозоті від 4 до 16% (переважно феноли), а лужних – 3,5-4,5% (піридин, хінолон) тощо. Тобто, кількість хімічних сполук є дуже великою, а їхній склад – не постійний. Було встановлено шість основних

ПАВ: аценафтілен, дибензофуран, флуорен, антрацен, пірен і флуорантен, яких у креозоті найбільше і вміст яких добре корелюється з загальним вмістом креозоту в шпалах, тому вони є достатньо репрезентативною вибіркою для оцінки вмісту креозоту в шпалах [22].

Щороку внаслідок модернізації та ремонту залізничної інфраструктури утворюються сотні тонн відпрацьованих шпал, які необхідно вилучати з експлуатації. Проблема ускладнюється тим, що полігони промислових відходів часто переповнені, а зберігання шпал на них є технічно складним і економічно не вигідним через великий об'єм та токсичність матеріалу. У результаті підрозділи залізничної галузі нерідко змушені накопичувати шпали у місцях, не призначених для цього, що створює додаткові ризики забруднення ґрунтів і підземних вод.

Протягом останніх двадцяти п'яти років у країнах Європейського Союзу спостерігається суттєве посилення вимог екологічного законодавства, спрямованих на обмеження використання дерев'яних шпал, просочених креозотом. Зокрема, у Нідерландах застосування таких шпал вже заборонене з міркувань екологічної безпеки. Це обумовлює необхідність пошуку нових, екологічно прийнятних технологій їхнього знешкодження та утилізації. Відтак, у найближчій перспективі проблема поводження з відходами деревини, обробленої токсичними антисептиками, залишатиметься актуальною як у науковому, так і в практичному вимірі [19].

1.1.3. Екологічна безпека об'єктів промисловості гумово-технічних виробів

Відходи гумових виробництв, особливо зношені автомобільні шини, становлять одну з найбільш проблемних фракцій твердих відходів. За сучасними оцінками, щороку у світі утворюється понад 3 млрд відпрацьованих шин, і ця кількість зростає через інтенсивну автомобілізацію та збільшення вантажних перевезень на понад 4%, а глобальні накопичення вже сягають кількох мільярдів

одиниць [28-36]. Складність переробки гумових виробів зумовлена їх багатокомпонентною структурою та стійкістю до біологічного розкладання. Це формує довготривалу екологічну проблему глобального масштабу [37]. Згідно з міжнародними дослідженнями, відходи шин є однією з найбільш складних категорій для утилізації через їхню біологічну, хімічну стійкість та повільний розклад. Ця здатність до високої стійкості є однією з основних причин, чому гуму важко повторно використовувати або переробляти [38].

У багатьох країнах світу значна частина шин зберігається на відкритих майданчиках або полігонах, що призводить до: ризику самозаймання та тривалих пожеж; викидів токсичних газів; забруднення ґрунтових вод продуктами розкладу; утворення мікрогумових частинок, які потрапляють у водойми та харчові ланцюги.

Окрім фізичного накопичення, значну загрозу становлять мікрочастинки зносу шин. За оцінками Європейського агентства з довкілля, зношування шин є одним із найбільших джерел мікропластику у довкіллі – до 30% від загального обсягу [39, 40].

В Україні щороку утворюється близько 180–200 тис. тон відпрацьованих шин, але лише 10–15% потрапляє на перероблення [41]. Решта накопичується на стихійних звалищах або спалюється у невідповідних умовах, що спричиняє значні викиди токсичних речовин. Основні проблеми: недостатня кількість підприємств із глибокої переробки; відсутність ефективної системи розширеної відповідальності виробника; слабкий контроль за обігом шин; низький рівень екологічної культури населення.

Автомобільні шини складаються з натурального та синтетичного каучуку, технічного вуглецю, металевого корду, пластифікаторів і стабілізаторів. Фосфати та фосфорні сполуки не є основними компонентами самої гумової суміші (вулканізату) автомобільних коліс. Однак вони опосередковано застосовуються у виробництві шин та гумових виробів. Спеціальні добавки: Для покращення певних характеристик гуми (наприклад, зчеплення з мокрою дорогою чи міцності) розробляються та тестуються фосфатні пігменти (замість

сажі) та металофосфатні естери. Фосфати також можуть входити до складу інгібіторів деградації гуми. Зчеплення гуми з металом: Оскільки автомобільне колесо зазвичай складається з гуми та металевого кордуну (чи дисків), на етапі виробництва металеві елементи обов'язково піддають фосфатуванню. Це створює міцний шар для надійного з'єднання металу з гумою. У процесі експлуатації вони поступово руйнуються, утворюючи мікрочастинки, які є одним із основних джерел мікропластику в довкіллі [37]. Дослідження свідчать, що частинки, які утворюються в результаті зносу шин містять складний «хімічний коктейль» з поліциклічних ароматичних вуглеводнів, важких металів (понад 120 хімічних компонентів, включно з канцерогенами). Мікрочастинки шин разом із дощовими стоками потрапляють до річок та морських екосистем, де негативно впливають на існування гідробіонтів [42].

Під час відкритого горіння шин утворюються оксиди азоту, сірки, бензапірен, діоксини та інші небезпечні сполуки. Такі викиди мають канцерогенний і мутагенний потенціал [38, 43].

Тривале зберігання шин на полігонах сприяє міграції важких металів та органічних забруднювачів у ґрунтовий профіль. Накопичення шин на полігонах або стихійних звалищах створює додаткові ризики: можливість займання, виділення токсичних газів при горінні та тривале забруднення ґрунтів і підземних вод [40].

Сучасні підходи до утилізації та перероблення включають:

- механічне подрібнення (гумова крихта);
- піроліз (рідка піролізна фракція, газ, технічний вуглець) [44, 45];
- використання у дорожньому будівництві (модифікований асфальт) [46];
- співспалювання у цементних печах.

В Україні питання утилізації зношених шин є надзвичайно актуальним. Частина відпрацьованих шин переробляється шляхом механічного подрібнення або використовується як вторинна сировина в будівництві та енергетиці [47]. Однак рівень повної утилізації залишається недостатнім, а несанкціоноване накопичення створює локальні екологічні загрози [43].

Комплексний підхід, що поєднує інноваційні технології та екологічну політику, є необхідною умовою мінімізації негативного впливу гумових відходів на довкілля. У світовій практиці активно впроваджуються підходи циркулярної економіки, які передбачають мінімізацію відходів і повторне використання матеріалів. У країнах ЄС діє система розширеної відповідальності виробника (EPR), яка зобов'язує виробників забезпечувати збір та перероблення шин. У Японії та Південній Кореї активно застосовуються високотемпературні технології перероблення, а у США – програми стимулювання використання гумової крихти у дорожньому будівництві [48].

Тому для вирішення проблеми накопичення шин в Україні необхідно:

- розширення відповідальності виробників гумово-технічних виробів;
- впроваджувати цифровий облік руху шин;
- інтегрувати принципи циркулярної економіки у галузі управління гумовими відходами [49].
- запровадити екологічний моніторинг впливу мікрочастинок шин.
- стимулювати підприємства, які запроваджують технології вторинного використання гумово технічної продукції;
- залучення інвестицій в інноваційні технології комплексної утилізації гумовотехнічних виробів, зокрема методи піролізу та газифікації [39, 45].

Проблема накопичення відходів гумових виробництв, зокрема автомобільних шин, є глобальною. Основними ризиками є забруднення повітря, води та ґрунтів, а також утворення мікропластику. Проблема накопичення відпрацьованих шин потребує комплексного підходу, що поєднує технологічні, економічні та нормативні рішення. Україна має значний потенціал для розвитку сучасних технологій перероблення шин, однак для цього необхідні системні реформи, інвестиції у переробні підприємства та посилення екологічного контролю та відповідальності суспільства.

1.2. Екологічно безпечні методи утилізації органічних відходів

1.2.1. Екологічно безпечні методи утилізації відходів вуглевидобутку

У процесі видобування вугілля утворюється значна кількість відходів, які накопичуються у відвалах шахт. Ефективна утилізація цих звалищ має вирішальне значення для сталого розвитку та збереження навколишнього середовища. Були досліджені та впроваджені різні методи перепрофілювання відвалів вугільних шахт, головними завданнями яких було зменшення впливу на навколишнє середовище та отримання економічної вигоди. Основні методи переробки включають: механічні, біологічні та фізико-хімічні технології.

Геотехнічне використання (засипка та рекультивація земель). Зворотне засипання передбачає використання матеріалу розкривних порід вугільної шахти для заповнення підземних шахтних пустот, рекультивації земель і створення техногенних ландшафтів. Цей метод стабілізує ґрунт, запобігає просіданню та відновлює землю, зменшує вплив гірничих робіт на довкілля [50-54].

Логічним продовженням попереднього методу є способи відновлення навколишнього середовища та екосистеми. Проєкти лісовідновлення та екологічного відновлення використовують відвали вугільних шахт для створення середовища проживання дикої природи та відновлення екосистем. Цей підхід запобігає втраті біорізноманіття та підвищує стійкість природних ландшафтів. Сюди ж можна віднести використання ґрунту у сільському господарстві. Перероблені відходи вугільних шахт можна використовувати як доповнення до ґрунту для покращення його якості та родючості [55].

Знаходять своє застосування відходи вуглезбагачення і як конструкційні матеріали у будівництві. Відходи вугільних шахт можуть бути перероблені в будівельні матеріали, такі як цегла, черепиця та наповнювачі для будівництва доріг. Це не тільки зберігає природні ресурси, але й зменшує обсяги відходів [56, 57]

Вищеописані методи локалізують відходи та зменшують їхній вплив на навколишнє середовище. Однак ці методи не дозволяють повністю знешкодити токсичні компоненти та вилучити корисні компоненти з відходів.

Перспективним методом знешкодження відвалів вуглевидобутку є біологічна ремедіація: використання бактерій, грибів [58, 59], або рослин (фітомайнінг і фіторемедіація). Фітомайнінг передбачає вирощування рослин-гіперакумуляторів, які поглинають важкі метали з ґрунту. Ці рослини потім можуть бути зібрані і перероблені для вилучення металів [60]. Фіторемедіація – зосереджена на використанні рослин для стабілізації або видалення забруднювачів з довкілля для нейтралізації та видалення шкідливих речовин із відходів [61]. Ці методи є економічно ефективними і екологічно чистими, оскільки вони використовують природні процеси для вилучення і стабілізації забруднювачів. Вони також мають додаткову перевагу у вигляді відновлення рослинності на територіях шахтних відвалів, що сприяє відновленню ландшафту. Основним обмеженням є відносно низька концентрація металів, які можуть бути вилучені, що робить процес придатним лише для певних типів забруднювачів і конкретних економічних умов. Також ці методи не підходять для швидкої ремедіації відвалів.

Враховуючи те, що у відходах вуглевидобутку вміст вугілля досягає 30% вони можуть слугувати нетрадиційним джерелом енергії. Технологічно доцільним способом їх утилізації є піроліз та газифікація вугілля [62-65]. Загалом під піролізом розуміють високотемпературний термоліз органічних речовин (деревини, нафтопродуктів, вугілля, торфу тощо) за відсутності кисню або киснево-дефіцитній атмосфері. У більш вузькому розумінні піроліз (низькотемпературний піроліз) – це термічне розкладання вуглецевмісних речовин без доступу повітря за температур 350–700 °С з утворенням цільового продукту – суміші вуглецю і золи (напівкоксу), а також супутніх рідких і газоподібних продуктів. Одержаний в процесі піролізу напівкокс може бути товарним продуктом, але доцільніше використати його як сировину для

високотемпературної (800-1600°C) газифікації з отриманням синтез-газу [66, 67].

Головні переваги перетворення відходів вуглевидобутку у енергію:

1) знешкодження токсичних речовин. Цей метод може використовуватись для розкладу небезпечних органічних сполук, які містяться у відвалах, таких як поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ);

2) виробництво активного вугілля. Тверді залишки після піролізу та часткової газифікації можуть бути додатково оброблені з одержанням активного вугілля, яке використовується як адсорбент;

3) перетворення напівкоксу у синтетичний газ (генераторний, «водяний» тощо), головними складниками якого є монооксид вуглецю (CO) та водень (H₂), який може використовуватись як сировина для хімічних синтезів, а також як ефективне паливо для виробництва електроенергії, зменшуючи викиди парникових газів в довкілля.

Газифікація вугілля визнана основною технологією чистого використання вугілля, яка має значні переваги у виробництві багатого на водень синтез-газу та скорочення викидів CO₂ [63, 65, 68].

Властивості вихідної сировини, зокрема марка вугілля, значною мірою визначають термодинаміку та кінетику процесу піролізу. Тому важливим є розуміння того, як різні типи вугілля поведуться під час термохімічної переробки, щоб оптимізувати умови процесу та підвищити вихід цінних продуктів. За даними експериментального дослідження [69], бітумінозне і антрацит починають розклад при вищих температурах (350–500 °C), а буре вугілля – вже при 250–300 °C. Дослідження [70] показали, що в процесі нагрівання до 600 °C відбувається зміна структури вугілля. В роботі [71] бітумінозне вугілля та буре вугілля досліджувати в температурному інтервалі 600...1100°C. Вміст графітоподібного мікрочастинчатого вуглецю (ступінь впорядкованості) спочатку зменшувався від 600 °C до 900 °C, а потім збільшувався зі збільшенням температури 1100 °C. Встановлено, що питома структура вугілля також змінюється: з підвищенням температури (600–1100 °C)

середній розмір пор збільшується, а вміст функціональних груп (C=O, COOH) зменшується. За результатами [72], при піролізі за 1000 °C вихід газової фази (H₂, CO, CH₄, CO₂) від бурого і бітумінозного вугілля значно вищий, ніж від антрациту; пористість і площа пор найбільші у бурого вугілля, що сприяє його газифікації. Отже з проведеного аналізу можна зробити висновки, що: буре вугілля – найкраще для отримання летких хімічних продуктів, бітумінозне – для смол та середньо-температурного коксу, антрацит – для твердого енергоносія та преміального коксу. Крім того, для досягнення високого виходу і бажаного складу кінцевих матеріалів технологічно доцільні режими піролізу доцільно підбирати дослідним шляхом залежно від типу вугілля.

Однак застосування піролізних технологій для утилізації відходів вугільної промисловості стикається з низкою проблем. Неоднорідна природа відходів може призвести до непостійного виходу, змінного кількісного та якісного складу продуктів перероблення. Крім того, наявність у відходах забруднюючих речовин, таких як важкі метали, може ускладнити процес піролізу і призвести до утворення небезпечних побічних продуктів.

Використання двостадійних схем підвищує ефективність і екологічність цих процесів, робить їх технологічно доцільними та економічно привабливими варіантам утилізації промислових вуглецевмісних відходів. На першій стадії проходить низькотемпературний піроліз (+550-+600°C) з відділенням летких газових продуктів та твердого вуглецевмісного продукту. Газову суміш подають на спалювання для забезпечення температурного режиму, а тверду фазу – на газифікацію [66, 67, 73, 74]. Така організація процесу дає змогу в процесі піролізу виділити основну кількість шкідливих легколетючих домішок, окиснити та утилізувати їх. На другу стадію надходить вуглецевмісний продукт, який в першому наближенні можна розглядати як суміш вуглецю і золи. Вміст вуглецю в твердій фазі визначається складом вихідної сировини та технологічними умовами проведення піролізу.

Вибір газифікуючого агента (повітря, кисню чи водяної пари) має значний вплив на ефективність процесу газифікації. Використання повітря знижує

теплотворну здатність отриманого синтез-газу через високий вміст азоту (близько 79 %), який, не беручи участі в реакціях, лише розбавляє газову суміш. Натомість газифікація водяною парою зазвичай демонструє кращі результати порівняно з киснем, оскільки останній окислює горючі компоненти (H_2 , CO), зменшуючи їх концентрацію й теплоту згоряння газу. У свою чергу, пара стимулює утворення цих горючих газів, що позитивно впливає як на якісний склад синтез-газу, так і на його енергетичну цінність [73, 74].

Економічна доцільність впровадження великотоннажних піролізних технологій для управління відходами вугільної промисловості все ще вивчається. Поточні дослідження зосереджені на підвищенні ефективності та масштабованості процесу. Зокрема, нема чітких температурних параметрів ведення процесу, які в вищеописаних дослідженнях суттєво різняться від 600 до 1600 °C.

Отже, піроліз і газифікація вугілля є перспективним методом сталого управління відходами вуглевидобутку з потенційними екологічними та економічними перевагами. Однак необхідні подальші дослідження для вирішення технічних та економічних проблем, пов'язаних з його впровадженням.

Вищеописані технології зосереджені на видобутку цінних мінералів із відвалів, зменшенні відходів і пом'якшенні впливу на навколишнє середовище. Всі вони мають свої переваги і недоліки. Поєднання цих технологій дасть змогу вилучити залишкове вугілля, рідкоземельні елементи та інші цінні мінерали з відвалів, перетворюючи відходи на ресурс.

На наш погляд, перспективна технологія утилізації шахтних відходів повинна передбачати комплексний підхід: на першій стадії – низькотемпературний піроліз, на другій – конверсією вугілля у синтез газ з максимальним вмістом CO та H_2 , на третій – вилучення цінних металів з залишку процесів піролізу та газифікації вугілля [75, 76] з подальшим використанням очищеної і стабілізованої породи в будівництві. Крім того, обов'язково необхідно передбачити ефективне очищення газових викидів піролізу і газифікації вугілля [77, 78], а також утилізації кислих дренажних стоків [79, 80]. Комплексний підхід

до утилізації шахтних відходів добре узгоджується з принципами циркулярної економіки, де відходи мінімізуються, а ресурси повторно використовуються та переробляються. Відповідно економічна привабливість переробки хвостів вуглевидобутку підвищується завдяки подвійним перевагам: відновленню природних ресурсів і екологічному менеджменту. Зменшуються витрати, пов'язані з поводженням з відходами та створюються додаткові джерела доходів.

1.2.2. Екологічно безпечні методи утилізації імпрегнованих дерев'яних виробів

У світі і Україні проблема накопичення відхідних дерев'яних шпал має системний характер. Через обмеженість спеціалізованих полігонів та високу вартість утилізації відпрацьовані шпали часто зберігаються на відкритих майданчиках, уздовж залізничних колій або на територіях підприємств, що призводить до забруднення ґрунтів, води, повітря та створює ризики для здоров'я населення.

Головними методами знешкодження і утилізації імпрегнованих дерев'яних відходів є: захоронення (інкапсуляція) та стабілізація на полігонах; біологічна ремедіація; механічна переробка (подрібнення, брикетування, гранулювання); хімічне вилучення (екстракція, окиснення та нейтралізація) шкідливих речовин (креозоту); термічні методи знешкодження [20].

Захоронення шпал здійснюють на спеціалізованих полігонах для небезпечних відходів із попередньою стабілізацією (солідифікація, інкапсуляція) для зменшення міграції токсикантів. Головними перевагами цього методу є відносна простота реалізації, можливість ізоляції небезпечних відходів. Недоліками такого підходу є значні витрати на будівництво та експлуатацію полігонів, обмеженість площ, перевантаження полігонів, довгострокові екологічні ризики в результаті забруднення ґрунтів, підземних та поверхневих вод, необхідність моніторингу та рекультивациі полігонів.

Біологічна ремедіація та очищення забруднених ділянок мікроорганізмами, грибами, рослинами для деградації ПАВ, фенолів та інших токсикантів у ґрунті

після зберігання шпал (фіторемедіація, біоремедіація). До переваг цього методу слід віднести: відновлення забруднених земель, зниження ризиків для довкілля та населення. Але процес довготривалий, має обмежену ефективність для висококонцентрованих забруднень, особливо для речовин ксенобіотиків. Цей метод економічно доцільний для великих територій та ефективний у поєднанні з іншими методами.

Загальним недоліком захоронення і біологічної ремедіації є часткове вирішення питання знешкодження відходів з втратою цінних ресурсів, що суперечить принципам циркуляційної економіки [81].

Механічна переробка передбачає подрібнення дерев'яних відходів на тріску, тирсу, подальше брикетування або гранулювання для використання як паливо чи вторинну сировину. Головною перевагою методу є простота та доступність технології. Водночас цей метод має обмежене використання, зокрема для шпал оброблених креозотом через їхню високу токсичність. Ці відходи не можуть використовуватися для виробництва меблів, будівельних матеріалів тощо.

До хімічних методів можна віднести екстракцію розчинниками, яка полягає у вилученні креозоту з деревини органічними розчинниками (наприклад, хлороформ, тетрагідрофуран) з подальшою утилізацією екстракту та очищеної деревини. Іншим різновидом цього методу є окиснення (наприклад, пероксидом водню, озоном) або лужна обробка (NaOH, KOH) сприяють руйнуванню фенолів, ПАВ та інших компонентів креозоту до менш токсичних сполук. Головні переваги: зниження токсичності деревини та можливість подальшого використання очищеної деревини. Водночас, хімічні методи мають високу вартість, що зумовлене дороговизною реагентів та потребують достатньо складного апаратного оформлення процесу та контролю параметрів процесу, утворення небезпечних відходів – екстракту креозоту та стічних вод, які потребують знешкодження. Основними екологічними ризиками є забруднення води, повітря, ґрунту розчинниками та екстрактами [82].

Загалом механічні і хімічні методи мають обмежену економічну доцільність для великих обсягів шпал, застосовується переважно для їхньої підготовки до подальшого термічного перероблення.

На сьогодні найперспективнішими методами перероблення шпал є термічні методи, спалювання, піроліз, газифікація, які дають можливість використати органічні відходи як цінний матеріальний та енергетичний ресурс [22, 83]. Пряме спалювання полягає у згорянні деревини з доступом кисню у спеціальних печах. У випадку шпал, просочених креозотом, спалювання має відбуватися у високотемпературних установках із системами очищення димових газів. До переваг методу слід віднести: доволі високу енергетичну ефективність (теплота згорання сухої деревини — 14...18 МДж/кг), можливість утилізації значних обсягів відходів; виробництво теплової та електричної енергії. Головні недоліки: викиди токсичних речовин та необхідність складних систем газоочищення; високі капітальні та експлуатаційні витрати. В процесі спалюванні шпал оброблених креозотом у звичайних котлах у повітря потрапляють значні обсяги канцерогенних ПАВ, фенолів, бензапірену, що становить загрозу для довкілля та здоров'я людини. Тому спалювання дозволяється лише у спеціалізованих або цементних печах при температурах +1200 - +1800°C, де відбувається повна деструкція органіки.

Піроліз (термоліз) - це термічний розклад органічної речовини без доступу кисню при температурах 400–800°C. Продуктами є: піролізний газ (синтез-газ), рідкі фракції (рідка піролізна фракція) та твердий залишок (біочар, деревне вугілля). На відміну від простого спалювання герметичність процесу мінімізує викиди токсикантів, в результаті піролізу отримують цінні продукти (біовугілля, піролізні олії, синтез-газ тощо), висока енергетична ефективність твердого залишку піролізу (теплота згорання біочару – 20–25 МДж/кг). За умови правильної організації процесу викиди мінімальні, продукти піролізу можуть бути використані як паливо або сировина для хімічної промисловості. Біочар може застосовуватися як сорбент або добриво, але потребує контролю на вміст

токсикантів. За наявності ринку збуту продуктів піролізу економічна доцільність методу висока.

Для можливості широкого промислового впровадження цього методу необхідно вирішити такі головні проблеми: відсутність спеціалізованих установок піролізу, досвіду промислового впровадження та кваліфікованого персоналу, а також висока вартість обладнання.

Газифікація – це термохімічний процес перетворення деревини у синтез-газ (CO , H_2 , CH_4) при обмеженому доступі кисню (температура $800\text{--}1400^\circ\text{C}$). Синтез-газ використовується для виробництва тепла, електроенергії або як сировина для хімічної промисловості. Переваги методу: висока енергетична ефективність, зниження обсягів відходів, можливість когенерації (тепло + електроенергія). Недоліки: високі вимоги до підготовки сировини (подрібнення, сушіння); необхідність складних систем очищення газу від смол, ПАВ, фенолів тощо; висока вартість обладнання.

Метод є економічно привабливим, особливо для великих обсягів відходів та при наявності ринку збуту енергії.

Сучасні технології утилізації деревини, обробленої захисними засобами, зокрема залізничних шпал, перебувають на етапі активного розвитку та впровадження. Вибір оптимального рішення залежить від конкретних умов, обсягів відходів, наявності інфраструктури, фінансування та нормативних вимог. Пріоритет має надаватися технологіям, що забезпечують максимальне знешкодження токсикантів, мінімізацію впливу на довкілля та здоров'я людини, економічну ефективність і сталість у довгостроковій перспективі.

Механічна переробка та захоронення можуть застосовуватися лише після попередньої стабілізації та знешкодження токсикантів. Використання тріски, брикетів, золи можливе лише для технічних цілей, заборонено для сільського господарства, будівництва, побуту.

Хімічна деструкція та екстракція креозоту – перспективні, але потребують подальших досліджень та оптимізації витрат. Біологічна ремедіація доцільна для очищення забруднених ділянок після складування шпал.

Враховуючи вищезазначене для шпал, просочених креозотом, на сьогодні, практично єдиний, промисловий метод перероблення шпал, який є технологічно можливий, економічно та екологічно доцільний це термічне знешкодження, зокрема – піролізний розклад. Для перероблення шпал доцільно використовувати двостадійну схему утилізації, яка підвищує ефективність і екологічність технології [84]. На першій стадії, за температури від 200 до 400°C (низькотемпературний піроліз), відбувається видалення органічних просочень із залізничних шпал. Найбільш інтенсивне випаровування відбувається в діапазоні від 200 до 250°C, при цьому видаляється більша частина просочення. Утворені в результаті низькотемпературного піролізу супутні продукти (піролізний газ, смола) запропоновано спалювати. За високих температур згорання (>850 °C) всі концентровані органічні сполуки повністю окиснюються до CO₂ та H₂O. Процес низькотемпературного піролізу є екзотермічним, а утворені піролізні гази є достатньо калорійним паливом. Тобто, перша стадія процесу проходить в автотермічному режимі, а надлишок піролізних газів можна використати на другій стадії технології – газифікації вугілля. Отримане в результаті низькотемпературного піролізу вугілля має кращі параметри як паливо порівняно з одержаним з чистої деревини. Це пов'язано з підвищеною концентрацією елементарного вуглецю. На другій стадії відбувається перетворення деревного вугілля у синтетичний газ (генераторний, «водяний» тощо), який містить CO та H₂ і може використовуватись як сировина для хімічних синтезів, а також як ефективне паливо для виробництва електроенергії, зменшуючи викиди парникових газів в довкілля. Процес газифікації вугілля – ендотермічний, потребує значних витрат енергії.

1.2.3. Екологічно безпечні методи утилізації відходів гумово-технічної промисловості

Зростання обсягів утворення відпрацьованих шин потребує вибору технологій, що поєднують екологічну безпеку, економічну доцільність і

ресурсну ефективність. У світовій практиці найчастіше використовують механічне [85-90], девулканізація [93-95] та енергетичне перероблення (спалювання, газифікація, піроліз [95- 100]).

Механічне подрібнення дає змогу отримувати гумову крихту різної фракції, яка використовується у дорожньому будівництві та виробництві покриттів, спортивних майданчиків, будівельних матеріалів тощо [85-90].

До переваг методу слід віднести: відносно низька вартість обладнання та простота технології; екологічна безпечність оскільки відсутні високотемпературні процеси, відповідно нижчі ризики утворення токсичних газів; можливість використання продукту у будівництві. Додавання гумової крихти до асфальтобетонних сумішей підвищує зносостійкість, тріщиностійкість та знижує шумове навантаження.

Водночас, механічне перероблення змінює лише форму відходів, не вирішуючи проблему їх хімічної деградації. І як наслідок, можна виділити такі недоліки: відсутність повного використання енергетичного потенціалу шин; обмежений ринок збуту гумової крихти, значна залежність від будівельного сектору; потенційне вивільнення мікрогумових частинок у процесі експлуатації; накопичення залишкових фракцій, невирішене питання текстильних та металевих фракцій [91-92]. Тому цей метод є ефективним як елемент комплексної системи, є важливим, але частковим рішенням, яке не забезпечує повної утилізації гумово-технічних виробів.

Девулканізація дозволяє частково відновити структуру каучуку шляхом руйнування сірчаних зв'язків у гумі та повторно її використовувати [93-95]. Цей метод сприяє створенню замкнутого матеріального циклу у виробництві шин, тобто поверненню цінних складових автомобільних шин у виробничий цикл; зменшення споживання первинного каучуку. Попри перспективність, метод поки що має обмежене промислове застосування (неповне відновлення механічних властивостей, енергоємність процесу, складність масштабування тощо).

Сучасна автомобільна шина – це складна багатокомпонентна система, що містить до 25 різних компонентів і для їх виробництва використовують понад 12 гумових сумішей. Основу складають натуральний та синтетичний каучук, які разом становлять 40–50% маси шини. Наповнювачі (сажі, кремнію діоксид, крейда) – близько 30%, армуючі матеріали (сталь, поліестер, віскоза, нейлон) – 10–15%, пластифікатори (олії, смоли) до 6%, вулканізатори (сірка, оксид цинку) до 6%, інші реагенти до 2%. З точки зору енергетичного потенціалу, важливими є високий вміст вуглецю (79,5–84,2%), водню (6,6–8,0%), сірки (1,3–2,5%), а також присутність цинку, кремнію, заліза, кальцію, алюмінію, магнію, свинцю, кадмію та інших елементів, що впливають на екологічні характеристики продуктів термічної деструкції [95-99].

Відпрацьовані шини мають високу теплотворну здатність (табл.1.1), яка становить 30–35 МДж/кг, що є співставним із кам'яним вугіллям і лише трохи нижчим за дизельне паливо. Завдяки цьому шини розглядаються як цінна вуглеводнева сировина для отримання енергії [45, 99-100].

Таблиця 1.1 – Порівняння питомої теплоти згорання шин і традиційних палив

Вид палива	Питома теплота згорання (МДж/кг)
Відпрацьовані шини	30–35
Вугілля	24–29
Дизельне паливо	42–45
Природний газ	30–35 (у перерахунку на м ³)
Дрова (сухі)	12–16

Крім того, використання шин як палива дозволяє економити дефіцитні енергоресурси (вугілля, нафта, газ), а також зменшувати залежність від імпорту пального у кризових умовах. Заміщення дизельного палива піролізним маслом з шин дозволяє скоротити викиди CO₂ на 2,7–3,2 кг на кожен кілограм заміщеного дизеля, заміна первинного технічного вуглецю регенерований – на 1,8–2,2 т CO₂,

а за рахунок високої питомої теплоти згорання (30-35МДж/кг) забезпечити енергетичну самодостатність перероблення [100].

Основні технології термохімічної утилізації шин включають піроліз (350–700°C), газифікацію (800–1400°C) та спалювання у високотемпературних печах (наприклад, цементні печі) [96-103].

Використання шин як альтернативного палива, зокрема цементній промисловості, поширене через їх високу теплотворну здатність. Це дає змогу зменшити обсяг відходів, отримати значну кількість енергії.

Не дивлячись на простоту, метод екологічно не досконалий не відповідає принципам циркулярної економіки: утворення шкідливих канцерогенних продуктів згорання (діоксинів, оксидів азоту та сірки, важких металів тощо); безповоротна втрата матеріального ресурсу; значний вуглецевий слід. Тому спалювання можна розглядати як перехідне рішення, орієнтоване переважно на енергетичну утилізацію.

Високотемпературне спалювання шин здійснюється у цементних печах, котлах, електростанціях. При спалюванні шин за високих температур у цементних печах досягається повне згорання органічної частини, а зола та метали утилізуються у складі клінкеру, що мінімізує екологічні ризики [96, 97].

Ще донедавна двома основними підходами до утилізації відпрацьованих шин були захоронення та спалювання. Однак з 1999 року захоронення цього виду відходів заборонено в ЄС [101, 102]. Крім того, спалювання не було доведено як прийнятний метод обробки відпрацьованих шин через викиди токсичних газів (летких органічних сполук – ЛОС, СО, СО₂, діоксинів, діоксиноподібних сполук) та твердих частинок [103]. У цьому відношенні піроліз вважається одним із оптимальних підходів до зменшення, якщо не вирішення, проблеми з відпрацьованими шинами, оскільки цей метод утилізації дозволяє отримувати цінні продукти з відпрацьованих шин [104, 105].

Піроліз – це термічне розкладання шин без доступу кисню. Цей метод є ресурсоефективним оскільки, на відміну від механічного подрібнення, повертає не лише матеріал, а й енергетичну складову, комплексно використовує всі

компоненти шин. Піроліз – це термохімічний процес розкладання органічних компонентів шин у безкисневому середовищі при температурах 350–700°C. Основними продуктами є рідка піролізна фракція (40–50% маси), піролізний газ (10–15%), відновлений технічний вуглець (30–40%) та металевий корд (10–15%). Рідка піролізна фракція містить 45–50% ароматичних вуглеводнів, 20–30% аліфатичних, 10–20% циклоalkanів, а також сірковмісні та азотовмісні сполуки. Її теплотворна здатність – 41–45 МДж/кг. Піролізний газ складається з H_2 , CH_4 , CO , C_2H_4 , C_3H_8 тощо, має теплотворну здатність 30–40 МДж/м³ і може повністю забезпечувати енергетичні потреби самого процесу піролізу. Відновлений технічний вуглець містить 80–90% вуглецю, 5–15% золи (переважно ZnO , SiO_2 , CaO , SO_3), має питому поверхню 30–120 м²/г. Для підвищення якості регенованого вугілля застосовують кислотне або лужне очищення, активацію, грануляцію тощо [96].

Альтернативою піролізу є газифікація шин. Це процес часткового окиснення органічної маси при температурах 800–1400°C з утворенням синтез-газу (H_2 , CO , CH_4 , CO_2) для енергогенерації або хімічного синтезу. Залежно від типу газифікатора (повітряний, паровий, плазмовий) та окиснювача, склад синтез-газу може змінюватися.

Двостадійна схема де на першій стадії проходить піроліз з отриманням газоподібних і рідких вуглеводнів та твердого вуглецевого залишку, а на другій – парова чи паро-повітряна газифікація вуглецю з отриманням синтез-газу є перспективною енергетично вигідною та екологічно досконалішою технологією [97, 98]. Парова та пароплазмова газифікація вуглецю дозволяє отримати синтез-газ із вмістом H_2 до 50–60% і теплотворною здатністю 10–20 МДж/м³.

До головних переваг слід віднести: отримання газоподібного палива; можливість інтеграції в існуючі енергосистеми. Недоліки: складність очищення газів, високі капітальні витрати, менша гнучкість у порівнянні з піролізом.

Кожна з цих технологій має свої переваги і недоліки (табл.1.2). За умови дотримання технологічного режиму та наявності систем очищення газів, піролізні установки зменшують екологічне навантаження на довкілля. У

закритих реакторах мінімізуються утворення токсичних викидів (діоксинів і фуранів), значно менший вуглецевий слід порівняно з традиційним спалюванням.

Таблиця 1.2 – Порівняння термохімічних технологій утилізації шин

Критерій	Піроліз	Газифікація	Спалювання
Продукти	Рідка піролізна фракція; піролізний газ; регенерований вуглець	Синтез-газ (H ₂ , CO)	Теплова енергія; зола в клінкері
Температура	350–700°C	800–1400°C	>1450°C
Мобільність	Висока (контейнери)	Середня	Низька
Екологічна досконалість	Потребує очищення продуктів піролізу та (або) продуктів їхнього згорання	Високі температури мінімізують утворення токсинів	Безпечна при правильній експлуатації
Енергетична незалежність	Висока, процес автотермічний	Середня, потребує підведення зовнішньої енергії	Висока, шини джерело енергії
Призначення	Паливо, матеріали	Електроенергія, хімічний синтез	Теплова енергія для високотемпературних промислових процесів

За умови дотримання технологічного режиму та наявності систем очищення газів, піролізні установки зменшують екологічне навантаження на довкілля. У закритих реакторах мінімізуються утворення токсичних викидів (діоксинів і фуранів), значно менший вуглецевий слід порівняно з традиційним спалюванням. Крім того, в результаті піролізного перетворення зменшується обсяг відходів, що

підлягають захороненню та усувається причина утворення мікрогумових частинок, оскільки шина повністю перетворюється на інші продукти [106-108].

Піроліз добре інтегрується у модель циркуляційної економіки, оскільки повертає ресурси у виробничий цикл, створює нові ринки продуктів (рідка піролізна фракція, вуглець, піролізний газ), та може бути поєднаний із системами розширеної відповідальності виробника [109].

Технологія піролізного перероблення шин є гнучкою, дає можливість модульного масштабування установок (від малих модулів до промислових комплексів), створює економічні стимули для розвитку переробної інфраструктури.

В умовах сучасних воєнних конфліктів питання енергетичної стійкості та незалежності набуває особливої актуальності. Відпрацьовані шини (ВШ) – один із найбільш поширених видів відходів, що накопичуються у великих обсягах як у цивільному, так і у військовому секторі. Їх утилізація традиційно розглядається як екологічна проблема, проте останніми роками зростає інтерес до використання ВШ як альтернативного джерела енергії, особливо у кризових та воєнних умовах, коли логістика постачання традиційних палив ускладнена або перервана. Енергетична безпека у воєнний час є критичною проблемою, що вимагає пошуку локальних і доступних джерел енергії.

Військові дії супроводжуються значним зростанням споживання енергоресурсів, а також накопиченням відходів, зокрема шин від автомобільної, бронетанкової та іншої колісної техніки. Водночас, забезпечення енергетичних потреб військових підрозділів часто ускладнюється через руйнування інфраструктури, блокування шляхів постачання та високі ризики для конвоїв з паливом. У таких умовах використання місцевих ресурсів, зокрема відпрацьованих шин, для отримання енергії може стати важливим фактором енергетичної стійкості та автономності військових частин [111].

Значною перевагою піролізних технологій є можливість реалізації процесів у польових умовах з використанням мобільних контейнерних установок, що особливо актуально у воєнний час.

1.3. Перспективи залучення органічних відходів у водневу енергетику

Екологічно доцільними вирішенням питання утилізації органічних відходів є залучення їх у виробництво у якості відновлюваного ресурсу. Це знижує викиди парникових газів, скорочує залежність від викопного палива та створює економічну цінність відходів [112].

З огляду на зростаючий попит на екологічно чисту енергію, найперспективнішим альтернативним паливом є водень. На сьогодні існує кілька промислових технологій його виробництва, які відрізняються джерелами сировини, енергоспоживанням, екологічністю та вартістю виробництва [113]. Ці технології можна класифікувати за типом використовуваної сировини (вуглеводні, вода, біомаса), методом перетворення (термохімічний, електрохімічний, фотоелектрохімічний) та рівнем впливу на навколишнє середовище – від традиційних методів з високим рівнем викидів CO₂ до інноваційних безвуглецевих підходів, що відповідають принципам сталого розвитку [114, 115].

Сьогодні понад 95 % світового водню виробляється з використанням викопного палива, включаючи природний газ, вугілля та нафтопродукти [116]. Найпоширенішим методом є парове реформування метану, яке забезпечує близько 75 % загального виробництва, при цьому близько 20% водню виробляється шляхом газифікації вугілля, що є особливо актуальним для країн з великими запасами вугілля (Китай, Індія, Південна Африка). Така значна залежність від викопного палива пояснюється, перш за все, низькою собівартістю виробництва та високим рівнем технологічних і технічних рішень традиційних методів виробництва водню. Водночас це створює серйозні екологічні проблеми, оскільки виробництво водню щорічно спричиняє викиди понад 900 млн. тонн CO₂, що становить близько 2% глобальних викидів парникових газів. Одним з найбільш екологічно чистих видів водню є зелений водень, який виробляється шляхом електролізу води з використанням

електроенергії з відновлюваних джерел, таких як сонячна, вітрова або гідроенергія. Однак виробництво зеленого водню характеризується обмеженнями, пов'язаними з енергоємністю процесу, який вимагає значної кількості відновлюваної електроенергії (понад 50 кВт·год на 1 кг H₂).

За різними оцінками, для задоволення світового попиту на зелений водень до 2050 року буде потрібно в 3,7 раза більше електроенергії, ніж зараз виробляється всіма відновлюваними джерелами енергії [117]. Цей попит на електроенергію створює значне навантаження на енергетичну інфраструктуру, що вимагає масштабного розширення потужностей сонячної, вітрової та гідроенергетики [118, 119]. Крім того, масове впровадження електролізерів передбачає збільшення попиту на рідкісноземельні метали, розвиток систем зберігання енергії, а також врахування ризиків землекористування та екологічних ризиків, пов'язаних з масштабним освоєнням територій для ВДЕ [120, 121].

У цьому контексті існує нагальна потреба у розробці та впровадженні альтернативних технологій виробництва водню, які можуть забезпечити нижче енергоспоживання, вищу ефективність та менший вплив на навколишнє середовище. Зокрема, одним із таких перспективних напрямків вважається технологія виробництва водню з вуглецевих відходів шляхом газифікації – термохімічного процесу перетворення вуглецю на горючий газ у присутності контрольованої кількості окиснювачів (повітря, кисень, водяна пара). У порівнянні з традиційним спалюванням, газифікація є більш гнучким і контрольованим процесом, що відкриває можливості для максимального виробництва водню шляхом оптимізації температурного режиму (700–900 °C) [122], зменшення шкідливих викидів за допомогою замкнутого циклу утилізації та зберігання CO₂ (технологія CCUS) [123] та використання низькоякісного палива (буре вугілля, антрацит, вугільний шлам). Крім того, поєднання технології газифікації з акцентом на виробництво водню з технологіями утилізації вуглекислого газу сприяє зменшенню викидів парникових газів, що підтверджує статус технології газифікації як «чистої вугільної технології».

1.4. Критичне порівняння економічної доцільності піролізного перероблення відходів вуглевидобутку, імпрегнованої деревини та гумово-технічних виробів

Піроліз органічних відходів, як було зазначено вище, є одним із найбільш перспективних напрямів екологічно безпечної утилізації вуглецевмісної сировини. Однак економічна ефективність процесу значною мірою визначається фізико-хімічними властивостями відходів, енергетичними затратами на проведення процесу, виходом товарних продуктів та потребами у додатковому очищенні газових викидів і твердих залишків. У цьому контексті особливий інтерес становить критичне порівняння відходів вуглевидобутку, імпрегнованої деревини та відпрацьованих шин як потенційної сировини для піролізу.

Порівняння фізико-хімічних характеристик різних типів відходів свідчить про суттєву різницю їхнього енергетичного потенціалу. Відходи вуглевидобутку характеризуються найнижчою теплотворною здатністю – зазвичай у межах 5–15 МДж/кг залежно від вмісту залишкового вугілля та мінеральної частини [13]. Незважаючи на наявність залишкового вуглецю (10–30 %), значна частина маси припадає на мінеральну складову, яка не бере участі у формуванні енергетично цінних продуктів. Це призводить до підвищення питомих енерговитрат на нагрівання та зменшення виходу піролізного газу й рідких фракцій [62]. Крім того, необхідність подальшого поводження із золошлаковими залишками та очищення газів від сполук сірки й важких металів додатково збільшує експлуатаційні витрати.

Для порівняння, теплота згоряння деревини становить у середньому 14–18 МДж/кг, однак у випадку креозотовмісних шпал цей показник може зростати до 18–22 МДж/кг завдяки наявності органічних просочувальних речовин [22]. Імпрегнована деревина займає проміжне положення між вуглевидобувними відходами та шинами. Деревна основа характеризується відносно високою реакційною здатністю, а наявність креозоту підвищує вихід рідких органічних

продуктів під час піролізу. Внаслідок цього процес може бути частково автотермічним, особливо за використання двостадійних схем із рециркуляцією піролізного газу. Однак економічна ефективність перероблення імпрегнованої деревини значною мірою обмежується необхідністю очищення продуктів від фенолів, ПАВ та інших токсичних компонентів креозоту [21]. Додатковою проблемою є неоднорідність ступеня просочення шпал, що ускладнює стабілізацію технологічного режиму.

Найвищими енергетичними показниками характеризуються відпрацьовані автомобільні шини, теплота згоряння яких становить 30–38 МДж/кг, що є співставним із нафтовими паливами [44, 45]. У процесі термодеструкції шин утворюється значна кількість піролізної олії, синтез-газу та технічного вуглецю, які можуть бути товарною продукцією. Саме тому піроліз шин є одним із найбільш економічно привабливих варіантів термохімічного перероблення відходів. Водночас економічна доцільність перероблення шин суттєво залежить від стабільності ринку піролізної олії та витрат на очищення продуктів від сірковмісних і поліциклічних ароматичних сполук [33]. Крім цього, висока концентрація технічного вуглецю та металевого корду потребує додаткових стадій сепарації й очищення.

Таким чином, порівняльний аналіз показує, що найбільш економічно вигідним є піроліз шин, оскільки вони забезпечують максимальний вихід енергетично цінних продуктів при мінімальних витратах зовнішньої енергії. Натомість піроліз відходів вуглеводобутку у чистому вигляді часто є економічно малорентабельним через високу зольність і низький вихід летких речовин. Імпрегнована деревина займає проміжне положення, однак потребує складнішої системи газоочищення.

Важливим аспектом є також екологічний ефект утилізації зазначених відходів. Самостійне зберігання шахтних відвалів супроводжується самозайманням, утворенням кислотного шахтного дренажу та викидами оксидів сірки, азоту й поліциклічних ароматичних вуглеводнів. Відпрацьовані шини є джерелом мікропластику та токсичних продуктів горіння, а імпрегнована

деревина містить креозот, феноли та канцерогенні ПАВ. Тривале накопичення цих відходів на полігонах створює значні ризики забруднення ґрунтів, підземних вод і атмосферного повітря.

У зв'язку з цим перспективним напрямом є спільний піроліз різних типів відходів. Поєднання менш енергоємної сировини (шахтних відвалів) із більш енергоємною (шини або креозотовмісна деревина) дає змогу підвищити тепловий баланс процесу та зменшити потребу у зовнішньому підведенні енергії. Так, додавання 20–40 % гумових відходів до шахтних відвалів здатне компенсувати дефіцит теплової енергії процесу та забезпечити стабільний температурний режим без значних витрат додаткового палива. Аналогічно, додавання імпрегнованої деревини сприяє підвищенню виходу рідких фракцій і стабілізації температурного режиму реактора.

Крім енергетичного ефекту, сумісний піроліз може забезпечувати і синергетичну екологічну дію. Значна мінеральна складова відходів вуглевидобутку здатна частково виконувати функцію природного сорбенту для зв'язування сполук сірки та важких металів, що потенційно знижує токсичність газових викидів при піролізі шин і креозотовмісної деревини. Водночас спільний піроліз дозволяє перевести значну частину токсичних компонентів у контрольовані потоки газу, рідких продуктів та твердого залишку, придатного для подальшого очищення або використання.

З економічної точки зору комбінований піроліз має декілька переваг:

- зменшення питомих енерговитрат процесу;
- стабілізація теплового режиму реактора;– збільшення виходу товарних продуктів;
- можливість комплексної утилізації різномірних відходів;
- скорочення витрат на захоронення та екологічний моніторинг полігонів;
- зменшення ризиків самозаймання териконів і шинних звалищ;– скорочення викидів мікропластику та токсичних органічних сполук;
- отримання вторинних енергетичних ресурсів (синтез-газу, піролізної олії, технічного вуглецю).

Однак реалізація таких технологій потребує ретельного підбору співвідношення компонентів суміші та оптимізації температурних режимів. Надмірна частка шин може призводити до утворення надлишку смолистих продуктів і закоксування обладнання, тоді як висока частка шахтних відвалів – до погіршення теплового балансу процесу. Тому економічно доцільним є використання змішаних композицій із переважанням енергоємної органічної складової та поступовою оптимізацією режимів піролізу експериментальним шляхом.

Отже, критичний аналіз показує, що найбільш перспективним напрямом є не окреме перероблення кожного типу відходів, а створення комплексних технологій спільного піролізу, які дозволяють поєднати енергетичні переваги гумових і креозотовмісних відходів із можливістю екологічної ремедіації відвалів вуглевидобутку. Такий підхід відповідає принципам циркулярної економіки та створює передумови для підвищення економічної ефективності екологічно безпечних технологій утилізації промислових відходів.

Висновки до Розділу 1

1. Проблема забруднення довкілля органічними відходами в Україні є надзвичайно гострою через величезні обсяги відвалів вуглевидобутку, гумовотехнічних виробів та імпрегнованої деревини, що створюють складні техногенні екосистеми з довготривалим негативним впливом на довкілля.

2. Понад 1130 териконів в Україні є джерелами самозаймання, кислотного дренажу та викидів парникових газів. Попри глобальний тренд на вуглецеву нейтральність, вуглеводні залишатимуться значущими в енергетиці, що вимагає розробки методів їх безпечної утилізації та переробки на високотехнологічні матеріали.

3. Залізничні шпали, що становлять 75% колій України, просочені канцерогенним креозотом і належать до III класу небезпеки. Відсутність спеціалізованих потужностей для їх знешкодження веде до забруднення ґрунтів і підземних вод у місцях стихійного зберігання.

4. В Україні переробляється лише 10–15% зношених шин, які є значним джерелом мікропластику та токсичних викидів при горінні. Традиційні методи (механічне подрібнення, засипка) лише локалізують проблему.

5. Відпрацьовані шини є цінним джерелом енергії та вторинної сировини, що може суттєво підвищити енергетичну стійкість у воєнних та кризових умовах. Висока теплотворна здатність шин, можливість отримання піролізного масла, газу, відновленого технічного вуглецю та металевого корду робить їх привабливими для використання як альтернативного палива та матеріалу.

6. Сучасні технології утилізації шин – піроліз, газифікація, високотемпературне спалювання – дозволяють ефективно перетворювати відходи на енергетичні та матеріальні ресурси з мінімальним впливом на довкілля за умови впровадження систем очищення та контролю.

7. Порівняльний аналіз демонструє, що жоден із методів не є універсальним, проте піроліз має стратегічні переваги: забезпечує комплексне використання ресурсного потенціалу; мінімізує екологічні ризики; відповідає принципам циркулярної економіки; має потенціал масштабування на національному рівні.

8. Особливо актуальними є піролізні установки у воєнному і кризовому контексті зумовлені такими перевагами: мобільність, мобільні/контейнерні піролізні установки дозволяють розгорнути виробництво палива у польових умовах, на військових базах або у віддалених громадах; зменшення логістичних ризиків постачання пального; підвищення автономності тилових і польових підрозділів, можливість швидкого відновлення енергопостачання після руйнувань інфраструктури. Таким чином, піролізний метод доцільно розглядатися як пріоритетний напрям розвитку системи управління відпрацьованими органічними відходами.

9. Піроліз і газифікація органічних відходів є перспективними методами сталого управління органічними відходами з потенційними екологічними та економічними перевагами. Однак необхідні подальші дослідження для вирішення технічних та економічних проблем, пов'язаних з їхнім впровадженням.

10. Традиційні методи виробництва водню на основі викопного палива, попри їх технологічну зрілість та економічну доступність, супроводжуються значними викидами CO_2 , тоді як виробництво «зеленого» водню методом електролізу потребує значних обсягів відновлюваної енергії та розвитку енергетичної інфраструктури. У зв'язку з цим перспективним напрямом є виробництво водню шляхом газифікації органічних і вуглецевмісних відходів, що дозволяє одночасно утилізувати відходи, отримувати енергетично цінний синтез-газ та зменшувати екологічне навантаження. Поєднання технології газифікації з системами уловлювання та утилізації CO_2 створює передумови для розвитку ресурсоефективної та низьковуглецевої водневої енергетики.

РОЗДІЛ 2. ПРЕДМЕТ, ОБ'ЄКТИ, МЕТОДИ, МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Предмет та об'єкт дослідження

Дослідження процесів термохімічної утилізації відходів проводили на експериментально-промисловому комплексі з переробки відходів. Принцип роботи комплексу ґрунтується на поєднанні процесів низькотемпературного піролізу вуглецевмісних відходів із подальшою газифікацією утвореного твердого залишку. Відходи завантажуються в реторту об'ємом 0,2 м³. У верхній частині реторти передбачені патрубки для відведення парової фази та виводу газової суміші. Герметизація реторт здійснювалася за допомогою фланців із паранітовими прокладками, що забезпечувало стабільність технологічного режиму. У фланцях реторт розміщено три трубки: глуха трубка використовувалася як захисний чохол для термопари; трубка, що доходить майже до дна реторти, призначалася для подачі водяної пари; третя трубка слугувала для відведення газової суміші. Реторти встановлювали в печі та прогрівали топковими газами, які рухалися по секціях печі та відводилися через димохід. Топкові гази на етапі запуску модуля утворюються внаслідок спалювання палива в топках печі, тоді як у робочому режимі модуля топковими газами є продукти згоряння газової суміші, що виділяється з реторт у процесі піролізу.

Процес газифікації відходів реалізується поетапно та починається із завантаження підготовлених відходів у реторту. Після завантаження реторту переміщують у відповідну секцію печі, де здійснюється її встановлення та герметизація. Далі проводиться її з'єднання із трубопроводами подачі пари та відведення газу з наступним поданням повітря, що є необхідним для формування реакційного середовища. На наступному етапі проводиться подання води в паровий контур, де вона перетворюється на водяну пару, після чого відбувається подання пари безпосередньо в реторту. Саме на цій стадії інтенсифікуються основні реакції між вуглецем, водяною парою та киснем, що призводить до

утворення генераторного газу, основними компонентами якого є CO, H₂, CO₂ та CH₄. Після завершення газифікації здійснюється від'єднання реторти від трубопроводів подання пари та газу, а сама реторта переміщується на охолодження. Далі вона знову переміщується в технологічному циклі або, за необхідності, переводиться на позицію іншої реторти, що забезпечує безперервність роботи комплексу [142, 143, 148].

Об'єкт дослідження – процеси екологічно безпечної утилізації органічних відходів та рекуперації їхнього енергетичного потенціалу як інструменту декарбонізації енергетичного сектору, скорочення викидів парникових газів і зменшення антропогенного навантаження на довкілля.

Предмет дослідження – технологічні процеси піролізу органічних відходів і газифікації вуглецевмісної сировини; якісні, кількісні, енергетичні та екологічні характеристики газоподібних, рідких і твердих продуктів термохімічної конверсії; фізико-хімічні закономірності та математичні залежності, що описують процеси перетворення вуглецю, рекуперації енергії, скорочення вуглецевого сліду та забезпечення екологічної безпеки технологій утилізації відходів в умовах переходу до низьковуглецевої економіки.

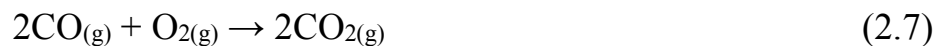
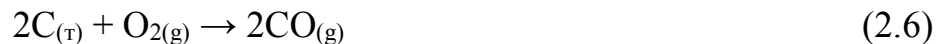
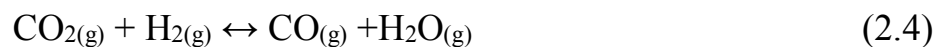
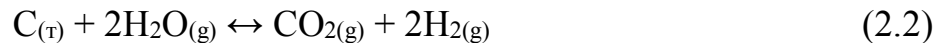
2.2. Методи та методики досліджень

2.2.1. Методики теоретичних досліджень та розрахунків

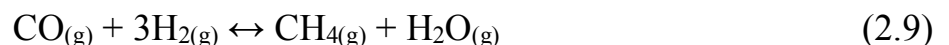
Як було показано вище, процес газифікації вуглевмісних відходів складний і залежить від багатьох чинників, які важко піддаються математичному моделюванню. Тому термодинамічні розрахунки проводили для ідеального випадку, вважаючи, що високотемпературній паровій газифікації піддається чистий вуглець.

Процес конверсії вуглецю описується значною кількістю реакцій, що значно ускладнює його розрахунок та аналіз. Тому предметом досліджень були головні ендотермічні реакції, які описують процеси утворення паливних газів, водню H₂

та CO (2.1-2.3) та динамічну рівновагу між газовими продуктами (2.4), а також екзотермічні реакції, які можуть забезпечити енергетичні потреби виробництва (2.5-2.8). Теоретичні дослідження проводили в найбільш поширеному, з практичної точки зору, температурному діапазоні – +500-+1100 °С, та не високих тисків 1...10 бар.



Утворенням вуглеводнів, зокрема метану можна знехтувати оскільки умови високотемпературної парової газифікації сприяють їхньому розкладу. Реакції утворення метану є екзотермічними $\Delta H < 0$ і йдуть із зменшенням об'єму газової фази, тому за високих температур і низьких тисків рівновага зміщена вліво, тобто йде процес розкладу CH_4 .



Ймовірний напрямок перебігу процесів оцінювали за допомогою зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу (ΔG , енергія Гіббса) системи. Самочинний перебіг процесу можливий лише в напрямку, при якому за умови сталості температури і тиску ($T = \text{const}$, $P = \text{const}$) зменшується енергія Гіббса ($\Delta G < 0$).

Частина цих процесів є рівноважними, а тому важливою кількісною характеристикою для них є константа рівноваги. Константа рівноваги це

відношення добутку концентрацій продуктів реакції до добутку концентрацій вихідних речовин. При цьому концентрації всіх учасників реакції записують в показниках степеней, що відповідають стехіометричним коефіцієнтам в рівнянні хімічного процесу.

Для умовної реакції, яка проходить в газовій фазі



значення константи рівноваги можна записати через парціальні тиски:

$$K_p = \frac{p_D^d \cdot p_C^c}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad (2.12)$$

де p_A, p_B, p_D, p_C , – парціальний тиск відповідного газового учасника реакції;
 a, b, c, d – стехіометричним коефіцієнтам в рівнянні реакції.

Константа рівноваги дуже важлива величина для характеристики хімічної рівноваги, вона:

а) зв'язує між парціальні тиски всіх учасників реакції так, що зміна хоча б одного приводить до зміни всіх інших, при цьому величина K_p залишається незмінною;

б) константа рівноваги залежить лише від природи реагуючих речовин;

в) є функцією температури .

Важливим є те, що змінюючи концентрацію, чи парціальні тиски газів можна зсувати напрям перебігу реакції в ту чи іншу сторону. Для досліджуваної системи C-H₂O-O₂-CO-CO₂ константа рівноваги є функція лише температури.

Знання величини константи рівноваги є дуже важливим, так як дозволяє розрахувати концентрації реагуючих речовин в стані рівноваги (рівноважні концентрації), вихід продукту та ступінь перетворення вихідних речовин (рівняння 2.10). Розрахунок K_p здійснюється на основі законів хімічної

термодинаміки. Так, за постійного тиску K_p можна знайти на основі такої залежності:

$$\Delta G = -RT \ln K_p, \quad (2.13)$$

де ΔG – зміна енергія Гіббса; R – універсальна газова стала.

Глибину проходження реакцій, в дослідженні виражено через ступінь перетворення (X_A) – це частка вихідного реагенту, який вступив у хімічну реакцію. Він визначається відношенням кількості (маси) реагенту (кг, кмоль тощо), що вступив у реакцію, до його початкової кількості (маси) (m_{A0})

$$X_A = (m_{A0} - m_A) / m_{A0}, \quad (2.14)$$

де m_A – кількість (маса) реагенту, який у хімічну реакцію не вступив.

Для оборотних реакцій використовують такий показник, як рівноважний ступінь перетворення (X_A^*), який дорівнює відношенню кількості (маси) реагенту, що перетворився до досягнення стану рівноваги, до початкової кількості цього реагенту:

$$X_A^* = (m_{A0} - m_A^*) / m_{A0}, \quad (2.15)$$

де m_A^* – маса реагенту, який не прореагував, в стані рівноваги.

Алгоритм розрахунку. Для розрахунку теплоємностей реагуючих речовин (C_p) в досліджуваному температурному інтервалі використовували рівняння Кірхгофа у такому вигляді:

$$C_p = a + bT + c'/T^2, \quad (2.16)$$

де T – температура, К; a , b , c' – коефіцієнти

Значення коефіцієнтів а, в та с` брали з довідникової літератури [124] та подано в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1. – Значення термодинамічних величин

Сполука	$\Delta H_{298,}$	$\Delta S_{298,}$	Коефіцієнти у рівнянні Кірхгофа		
	кДж/моль	Дж/(моль·К)	а	в·10 ³	с`·10 ⁻⁵
O ₂	0	205,04	31,46	3,39	-3,77
H ₂	0	130,52	27,28	3,26	0,5
CO	-110,53	197,55	28,41	4,1	-0,46
CO ₂	-393,51	213,66	44,14	9,04	-8,54
H ₂ O	-241,81	188,72	30	10,71	0,33
C	0	5,74	17,15	4,27	-8,79

Значення ентальпії (ΔH_T) і ентропії (ΔS_T) для кожної речовини за певної температури розраховували за рівняннями

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (2.17)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p dT}{T} \quad (2.18)$$

Значення теплових ефектів (ΔH) та зміни ентропій для реакцій 2.1-2.8, в досліджуваному температурному інтервалі, розраховували для кожної температура за наслідком з закону Гесса

$$\Delta H = \sum H_{кін} - \sum H_{поч} \quad (2.19)$$

$$\Delta S = \sum S_{кін} - \sum S_{поч}, \quad (2.20)$$

де $\sum H_{кін.}$, $\sum H_{поч.}$, $\sum S_{кін.}$, $\sum S_{поч}$ – відповідно сума ентальпій та ентропій початкових і кінцевих речовин, які вступають в хімічну взаємодію.

Значення енергії Гіббса кожної реакції в досліджуваному температурному інтервалі розраховували за рівнянням

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (2.21)$$

а константу рівноваги за формулою,

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G_T}{RT}}, \quad (2.22)$$

яку одержали з рівняння 2.13.

За певної температури константа рівноваги для кожної реакції є величиною сталою. Тому, маючи значення K_p , можна розрахувати кількість реагуючих речовин у момент рівноваги, а звідси – рівноважний ступінь перетворення (рівняння 2.15), який є максимальним для цих умов. Для розрахунку ступеня перетворення (X^* , %) скористались формулою 2.12. У поданому вигляді з чотирма невідомими рівняння закону діючих мас розв'язати неможливо. Однак, відповідно до закону Дальтона, для ідеальних газів справджується співвідношення

$$p_i = N_i P = \frac{n_i}{\sum n_i} P, \quad (2.23)$$

де N_i – молярна частка i -го компонента; n_i – кількість речовини i -компонента, моль; $\sum n_i$ – сумарна кількість речовини для всіх учасників реакції, моль; P – загальний тиск у системі.

Підставляючи (21) в (10), одержали

$$K_p = \frac{N_R^r N_S^s}{N_A^a N_B^b} P^{\Delta v} = K_N P^{\Delta v}, \quad (2.24)$$

де K_N – константа рівноваги, якщо концентрація реагуючих речовин виражена в мольних, а у випадку газів – в об'ємних частках;

Δv - сума стехіометричних коефіцієнтів у рівнянні реакції 9.

$$\Delta v = r + s - a - b. \quad (2.25)$$

Для розв'язку рівняння (2.24) молярні частки компонентів реакційної суміші подавали через одну невідому величину користуючись стехіометричним рівнянням реакції (11), тобто виразили молярну частку кожного компонента у стані рівноваги через молярну частку будь-якого довільно вибраного компонента

реакції. Це дало змогу встановити функціональну залежність між ступенем перетворення і константою рівноваги.

Теплові розрахунки проводили з метою встановлення енергетичної ефективності проведення процесів конверсії вуглецю. Для цього порівнювали теплоту, яку необхідно витратити для проведення процесу ($Q_{\text{витр.}}$) і теплоту, яку одержують в результаті згорання отриманих газів конверсії ($Q_{\text{згор.}}$). Втрати теплоти в довкілля не враховували.

Витрати теплоти розраховували за формулою

$$Q_{\text{витр.}} = Q_{\text{реак.}} + Q_{\text{інерт.}} \pm Q_{\text{реак.}}, \quad (31)$$

де $Q_{\text{реак.}}$, $Q_{\text{інерт.}}$, $Q_{\text{реак.}}$ – витрата теплоти на нагрівання реагентів, інертних речовин та теплота реакції відповідно.

Теплоту згорання газів конверсії розраховували як адитивну величину за формулою:

$$Q_{\text{згор.}} = Q_{\text{H}_2} + Q_{\text{CO}}, \quad (32)$$

де Q_{H_2} , Q_{CO} – нижча теплота згорання водню та оксиду вуглецю відповідно. Теплоту згорання отриманого газу визначали за нижчою теплотою згорання, яка для компонентів синтез газу, кДж/нм³: H₂ –10790; та CO – 12640. Всі розрахунку приведено до 1 кг вуглецю.

Аналіз і оброблення отриманих експериментальних результатів виконували із застосуванням стандартних програм Microsoft Office 365. Для виведення математичних залежностей використовували метод найменших квадратів з апроксимацією значень функціями, які найточніше описують ці залежності. Рівняння та значення величин вірогідностей апроксимацій (R^2) подані на рисунках і в таблицях.

2.2.2. Методики проведення експериментів

Експериментальні дослідження процесу піролізу проводили на напівпромисловій установці Малий Піролізний Комплекс. Комплекс складається

вузол збору водяного конденсату; 9 — вузол збору важких піролізних фракцій; 10 — вузол збору «водяного газу»; 11 — вузол очистки «водяного газу»; 12 — розведення трубопроводів; 13 — автооператор; 14 — вузол завантаження реторт

Естакада являє собою збірну металоконструкцію, що складається з секцій, з'єднаних болтовими з'єднаннями. Для підвищення жорсткості між вертикальними та горизонтальними елементами встановлюються кутники. До поперечних балок кріпляться монорельси, по яких переміщуються автооператори.

Піч складається з двох рядів секцій піролізу, об'єднаних загальним корпусом. Завершується піч секцією отримання водяної пари. Стіни печі викладені вогнетривкою цеглою та облицьовані сталевими листами з термостійким покриттям. Між секціями розташовані газоходи для циркуляції топкових газів. У верхній частині встановлені рами для монтажу реторт.

Реторти (рис.2.2.) виготовлені з газових труб діаметром 500 мм і товщиною стінки 8 мм.

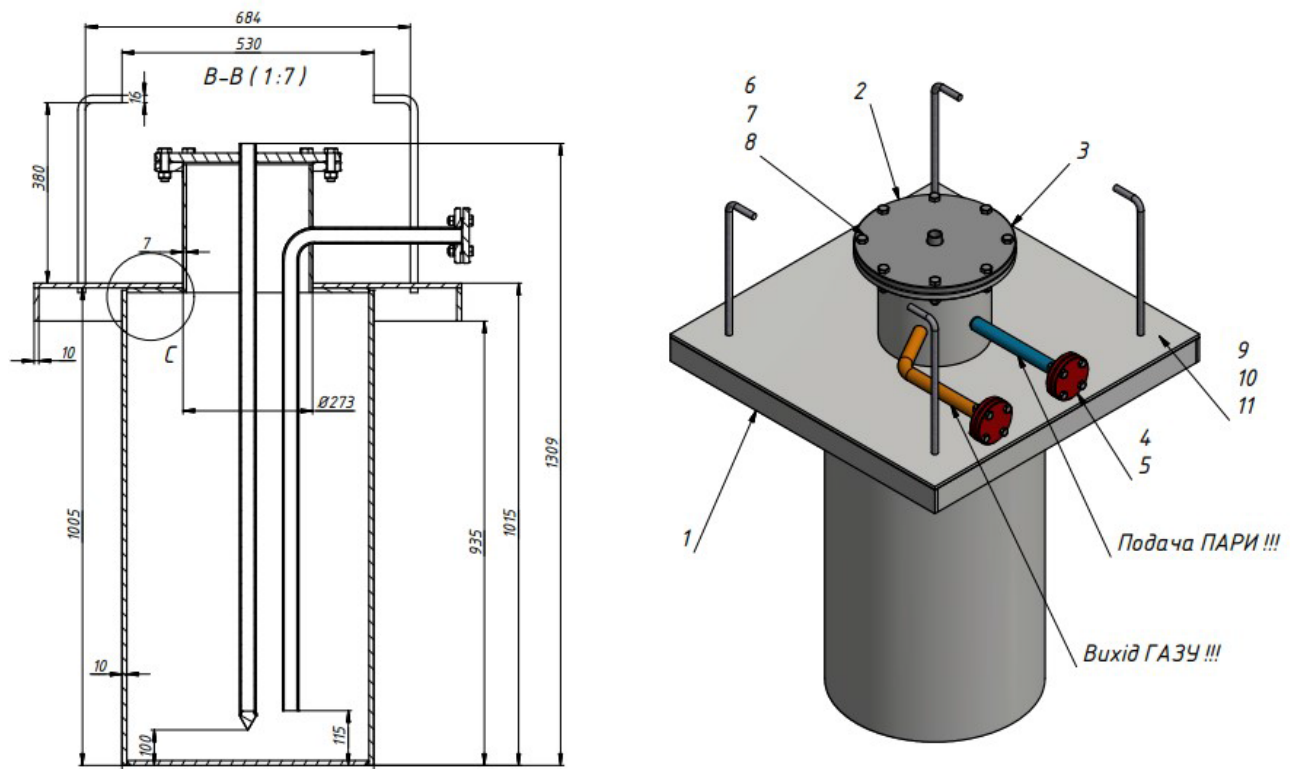


Рисунок 2.2 – Будова реторти

У верхній частині розташовані патрубки для відведення парогазової суміші. Герметизація здійснюється за допомогою паранітових прокладок та кришок, у яких змонтовані: глуха трубка — чохол для термопари; трубка для подачі водяної пари; трубка для відведення газової суміші.

Вузол охолодження являє собою металевий каркас з облицюванням, у якому передбачені вентиляційні отвори для прискорення охолодження реторт.

Вузол завантаження та вивантаження призначений для механізованого завантаження реторт сировиною та вивантаження продуктів піролізу.

У кабіні оператора розміщено пульт керування, з якого оператор здійснює контроль та регулювання технологічних процесів.

Методика проведення експериментальних досліджень:

1. Порожні реторти розміщуються на відповідних позиціях комплексу:
 - 4 реторти у секціях піролізу;
 - 2 реторти у секції отримання пари;
 - 4 реторти у вузлах охолодження;
 - 2 реторти у вузлі завантаження/вивантаження.
2. За допомогою візка з електроприводом реторти вивозяться за межі естакади та завантажуються вуглецевмісними відходами. Після цього вони герметизуються фланцями.
3. Завантажені реторти повертаються на позицію №9 та переміщуються автооператорами на позиції №1 і №2, де підключаються до піщаних затворів. У кришки встановлюються термопари.
4. У топці печі розпалюється тверде паливо, вмикається димосос. Після досягнення необхідної температури подається рідке паливо, а згодом — конденсат важких фракцій піролізу.
5. Після накопичення достатньої кількості «водяного газу» він використовується як робоче середовище для підтримання процесу.
6. Реторти у вузлі охолодження після охолодження до +30—+40 °С розкриваються, вивантажуються та знову завантажуються сировиною.

Робота комплексу. При досягненні температури +160–+170 °С у реторті на позиції №1 розпочинається процес піролізу. Після завершення циклу реторта від'єднується від трубопроводів, герметизується та переміщується у вузол охолодження. Після охолодження цикл повторюється.

Комплекс працює у безперервному циклічному режимі, що забезпечує стабільність технологічного процесу та рівномірність отримання піролізних продуктів [145].

2.2.3. Методики здійснення аналізів

Елементний аналіз твердої фази CHNS/O

Аналіз зразків твердих продуктів піролізу на загальний вміст вуглецю, водню, азоту, сірки та кисню проводився за допомогою елементного аналізатора FlashSmart CHNS/O (ThermoFisher Scientific). Прилад працює за принципом аналізу хроматографічно розділених продуктів повного окислення при +950 °С з подачею кисню для визначення CHNS і при +1050 °С без кисню для визначення кисню.

Для аналізу CHNS зразки вагою 2-4 мг вимірювали на аналітичних вагах Radwag AS 60/220 R2 (точність 0,01 мг), герметично закривали в контейнерах з олов'яної фольги та завантажували в автосамплер. Для калібрування приладу використовували метіонін (3 зразки), а для перевірки довгострокової відтворюваності – сульфонамід (1 зразок на 10 тестових зразків).

Для визначення кисню зразки вагою 1-2 мг вимірювали на тих самих вагах, герметично закривали в контейнерах із срібної фольги та завантажували в автосамплер. Для калібрування та контролю відтворюваності використовували 2,5-біс(5-трет-бутил-2-бензо-оксазол-2-іл)тіофен (ВВОТ).

Продукти горіння/піролізу потім розділяються на хроматографічних колонках довжиною 1 або 2 м (рис. 2.3) і потім виявляються детектором теплопровідності.

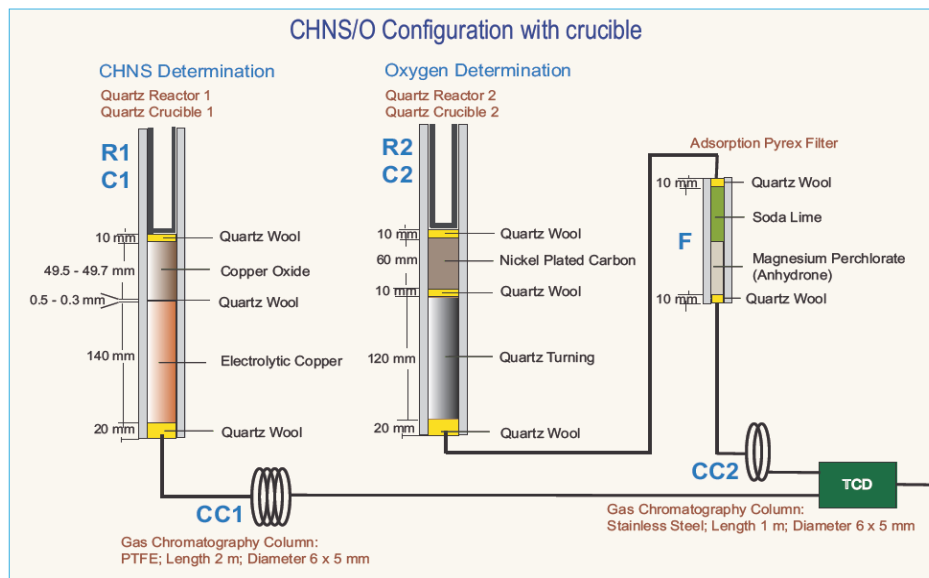


Рисунок 2.3 – Будова елементного аналізатора FlashSmart CHNS/O (ThermoFisher Scientific)

В якості носійного газу використовувався гелій високої чистоти (99,999%). Управління приладом і обробка даних здійснювалися в програмному середовищі EAGER Smart (ThermoFisher Inc., Strada Rivoltana 20090 Rodano, Мілан), версія 1.00, дата створення 8 вересня 2016 року.

Методика рентгенофлуоресцентного аналізу на спектрометрі ElvaX Light SDD

Для визначення елементного складу досліджуваних зразків застосовували метод енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу (EDXRF) із використанням рентгенофлуоресцентного спектрометра ElvaX Light SDD. Метод ґрунтується на реєстрації характеристичного рентгенівського випромінювання, що виникає під час опромінення зразка первинним рентгенівським струменем.

Під дією рентгенівського випромінювання атоми елементів переходять у збуджений стан. Під час повернення атомів у стабільний енергетичний стан відбувається випромінювання фотонів із характеристичними енергіями, індивідуальними для кожного хімічного елемента. Реєстрація енергії та

інтенсивності цих фотонів дозволяє виконувати якісний та кількісний аналіз складу зразків.

Метод рентгенофлуоресцентного аналізу характеризується високою швидкістю вимірювання, неруйнівністю, мінімальною пробопідготовкою та можливістю одночасного визначення великої кількості елементів.

Рентгенофлуоресцентний спектрометр ElvaX Light SDD, оснащено кремнієвим дрейфовим детектором (SDD-detector). Прилад забезпечує визначення елементів у діапазоні від Na до U та характеризується високою енергетичною роздільною здатністю.

Основні технічні характеристики спектрометра:

- діапазон визначуваних елементів — Na–U;
- напруга рентгенівської трубки — до 50 кВ;
- струм трубки — до 100 μ A;
- енергетична роздільна здатність — близько 140 eV;
- автоматична система зміни фільтрів;
- можливість роботи в атмосфері повітря або гелію.

Використання SDD-детектора забезпечує високу чутливість і точність визначення концентрацій елементів, особливо у низьких концентраційних діапазонах.

Підготовлені проби розміщували у вимірювальній камері спектрометра ElvaX Light SDD. Після закриття захисної камери задавали параметри вимірювання відповідно до типу досліджуваного матеріалу.

Для проведення аналізу використовували такі параметри:

- напруга рентгенівської трубки — 10–50 кВ;
- струм трубки — 5–100 μ A;
- час накопичення спектра — 30–300 с;
- атмосфера аналізу — повітря або гелій.

Після запуску вимірювання спектрометр автоматично реєстрував рентгенівський спектр досліджуваного зразка. Обробка отриманих спектрів виконувалась за допомогою штатного програмного забезпечення ElvaX Software.

Ідентифікацію елементів здійснювали за енергетичним положенням характеристичних піків у спектрі. Кількісний аналіз проводили методом фундаментальних параметрів із використанням внутрішніх алгоритмів програмного забезпечення.

Концентрації елементів визначали після автоматичної корекції матричних ефектів, фону та спектральних перекриттів. Для контролю правильності вимірювань використовували стандартні зразки відомого складу.

Отримані результати аналізу подавали у масових частках (%) або ppm залежно від концентраційного рівня визначуваних компонентів.

Для мінімізації похибок забезпечували стандартизовану пробопідготовку, використання контрольних зразків та повторюваність умов вимірювання.

Дистиляція рідкої фази на вузькі фракції

Визначення проводять за методикою для дистиляції бензинових фракцій [125]. Для дистиляції рідкої фази збирають установку, що складається з перегінної колби об'ємом 500 мл, дефлегматора, холодильника, алонжа, приймача для відбору фракцій і термометра до +360 °С (рис. 2.3).

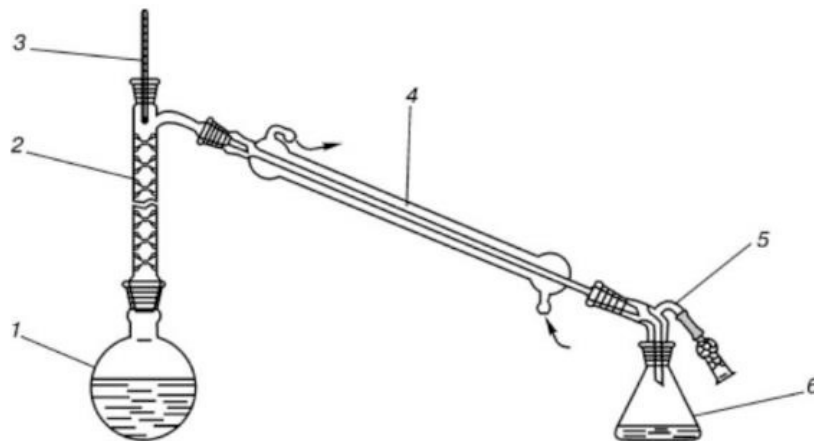


Рисунок 2.4 – Прилад для фракційної перегонки:

- 1 – перегінна колба; 2 – дефлегматор; 3 – термометр; 4 – холодильник;
5 – алонж з хлоркальцієвою трубкою; 6 – приймач 7

Після заповнення рідкою фракцією перегінну колбу (1) рівномірно нагрівають газовим пальником з регулятором. Фракції поступово випаровуються, конденсуються у холодильнику (4) і потрапляють у приймач (6). Інтенсивність нагрівання має бути такою, щоб фракції нагромаджувались із швидкістю 4–5 мл/хв. (2–3 краплі на секунду). Під час дистиляції уважно стежать за температурою і швидкістю відбору дистиляту. При досягненні відповідних температур змінюють приймачі для наступних фракцій.

Колбу для дистиляції і приймачі для фракцій – порожні і з продуктом, зважують на технічній вазі. Визначають масу кожної рідкої фракції та залишку дистиляції, розраховують їхній добуток у відсотках та матеріальний баланс дистиляції. Для загальної характеристики фракцій проводять хроматографічний аналіз.

Газова хроматографія рідких продуктів

Зразки аналізували за допомогою газового хроматографа Agilent 8890 у поєднанні з мас-спектроскопічним детектором (MSD) Agilent 5977. Перед введенням зразки готували шляхом розведення 1:100 у метанолі. Пробу об'ємом 0,5 мкл вводили за допомогою автосемплера у split/splitless інжектор (split ratio 50:1) при температурі +250°C.

Хроматографічне розділення здійснювали на капілярній колонці Agilent HP-5MS UI (30 м × 250 мкм × 0,25 мкм товщина плівки) з гелієм як газом-носієм при постійному потоці 1,2 мл/хв. Програма температури термостату починалася з 45°C з витримкою 2,25 хвилини, потім підйом зі швидкістю 10°C/хв до 260°C з кінцевою витримкою 2,375 хвилини, що забезпечило загальний час аналізу 26,125 хвилини. Температура трансферної лінії підтримувалась на рівні 250°C.

Мас-спектрометричне детектування виконували в режимі електронної іонізації (EI) при температурах іонного джерела та квадруполя 230°C та 150°C відповідно. Мас-спектрометр працював у режимі сканування в діапазоні мас m/z

45–450 із затримкою розчинника 2 хвилини. Збір та обробку даних виконували за допомогою програмного забезпечення Agilent MassHunter.

Пошук у мас-спектральній бібліотеці виконувався за базою даних NIST23. Для кожного хроматографічного піку найімовірніша ідентифікація сполуки обиралась з трьох найкращих кандидатів бібліотеки NIST на основі показника якості збігу та хімічної правдоподібності в контексті хімії піролізу шин. Перевага надавалась сполукам, характерним для деградації натурального каучуку (монотерпени), розкладання синтетичного каучуку та полімерної матриці (алкілбензоли, індени, нафталіни) і руйнування вулканізаційних добавок (бензотіазоли, хіноліни) у неоднозначних випадках.

Висновки до Розділу 2

1. Експериментальні дослідження процесу піролізу проводили на напівпромисловій установці Малий Піролізний Комплекс, який складається з двох технологічних ліній та має продуктивність 0,2 м³/год за органічними відходами.
2. Аналіз зразків твердих продуктів піролізу на загальний вміст вуглецю, водню, азоту, сірки та кисню проводився за допомогою елементного аналізатора FlashSmart CHNS/O (ThermoFisher Scientific).
3. Для визначення елементного складу досліджуваних зразків застосовували метод енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу (EDXRF) із використанням рентгенофлуоресцентного спектрометра ElvaX Light SDD.
4. Газову хроматографію рідких продуктів аналізували за допомогою газового хроматографа Agilent 8890 у поєднанні з мас-спектроскопічним детектором (MSD) Agilent 5977.
5. Визначено об'єкт і предмет дослідження, пов'язані з процесами піролізу, газифікації та утилізації вуглецевмісних органічних відходів з урахуванням вимог екологічної безпеки.

6. Обґрунтовано доцільність поєднання низькотемпературного піролізу з подальшою газифікацією твердого вуглецевого залишку як технологічної основи комплексного перероблення органічних відходів.
7. Визначено методику теоретичних досліджень конверсії вуглецю, що передбачає термодинамічний аналіз основних ендотермічних та екзотермічних реакцій у діапазоні температур +500–+1100 °С і тисків 1–10 бар.
8. Для експериментальних досліджень використано Малий піролізний комплекс напівпромислового типу, конструкція якого забезпечує проведення процесів піролізу, відведення газоподібних і рідких продуктів, охолодження реторт та повторюваність технологічного циклу.
9. Сформовано послідовність проведення експериментів, яка охоплює підготовку сировини, завантаження реторт, нагрівання, подання водяної пари, утворення продуктів піролізу й газифікації та їх подальше відведення.
10. Для оцінювання складу твердих продуктів передбачено застосування CHNS/O-аналізу та енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу, що дає змогу визначити вміст основних елементів і мінеральних компонентів.
11. Для дослідження рідких продуктів піролізу використано фракційну дистиляцію та газову хроматографію з мас-спектрометричним детектуванням, що забезпечує визначення фракційного й компонентного складу рідкої фази.
12. Застосований комплекс методів є достатнім для подальшого встановлення закономірностей термохімічної деструкції органічних відходів, оцінювання складу продуктів піролізу та визначення екологічної й енергетичної ефективності досліджуваного устаткування.

РОЗДІЛ 3. ЕКОЛОГО-ЕКОНОМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕСУ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГЛЕЦЮ

Для розроблення наукових засад комплексного перероблення органічних відходів доцільно провести теоретичні дослідження процесу піролізу вугілля, зокрема – термодинамічні розрахунки головних хімічних реакцій, які відбуваються в процесі конверсії вуглецю. Наведені в літературі дані є неповними, зазвичай проведені розрахунки для обмеженої кількості реакцій у вузькому діапазоні температур і тисків та без теоретичного обґрунтування параметрів технологічного процесу [62-65, 126- 127, 140, 141].

Тому, метою досліджень було розроблення теоретичних засад конверсії вуглецю з отриманням синтез-газу з високим вмістом водню. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- оцінити ймовірний напрямок перебігу визначальних процесів конверсії вуглецю, це дасть уявлення про термодинамічну ймовірність перебігу процесів газифікації;
- встановити значення констант рівноваги головних хімічних реакцій, що послужить підґрунтям для встановлення рівноважного газового складу системи;
- визначити вплив параметрів системи на повноту хімічних перетворень, зокрема вплив температури на рівноважний ступінь газифікації вугілля;
- встановити вплив тиску в системі на якісний склад і об'єм газів конверсії вуглецю водяною парою.

3.1. Залежність термодинамічних показників від температури газифікації вуглецю

Вплив температури на термодинамічні параметри типових ендо- та екзотермічних реакцій 2.1-2.8 та константи рівноваги подано на рис. 3.1-3.4 в таблицях 3.1, 3.2 та в додатку А

У межах досліджуваних температур для всіх ендотермічних рівноважних реакцій (рівняння 2.1-2.4) зміна значень енергії Гіббса (ΔG) та констант рівноваги (K_p) є типовою: із зростанням температури енергії Гіббса зменшується, а константа рівноваги – зростає (рис 3.1). За відносно низьких температур значення енергії Гіббса буде позитивними ($\Delta G > 0$), це означає що в системі парціальні тиски кінцевих продуктів реакції є більшими ніж можуть бути в стані рівноваги, відповідно реакції можу протікати лише у зворотному напрямку (з права на ліво).

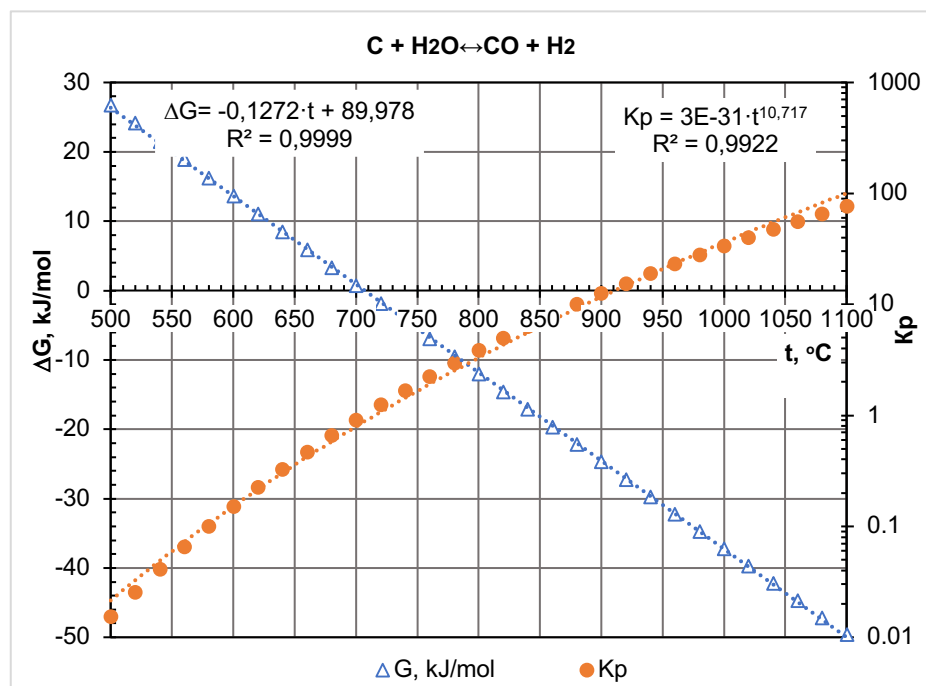


Рисунок 3.1 – Залежність термодинамічних параметрів системи $C + H_2O_{(r)} \leftrightarrow CO + H_2$ від температури

$$\text{За температури } 707 \text{ }^\circ\text{C, } \Delta G=0, \text{ а } K_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{H_2O}}=1$$

Це пояснюється тим, що тепловий ефект реакції ΔH є позитивним і на 3 порядки більшим від значення ентропії ΔS . Тобто за низьких температур ентальпійний фактор чинить визначальний вплив на процес (рівняння 2.21). Із зростанням температури збільшується вплив ентропійної складової $T\Delta S$ (рівняння 2.21) і за певного значення температури $\Delta H = T\Delta S$. Відповідно за цієї температури $\Delta G = 0$, $K_p = 1$. Тобто це «точка динамічної рівноваги», за якої

швидкість прямої і зворотної реакцій рівна. Значення рівноважних температур для реакцій 2.1-2.4 лежать в межах 658-860 °С (табл. 3.1). За вищих температур значення ΔG стає від'ємним, відповідно зростає швидкість прямої реакції і рівновага зсувається вправо.

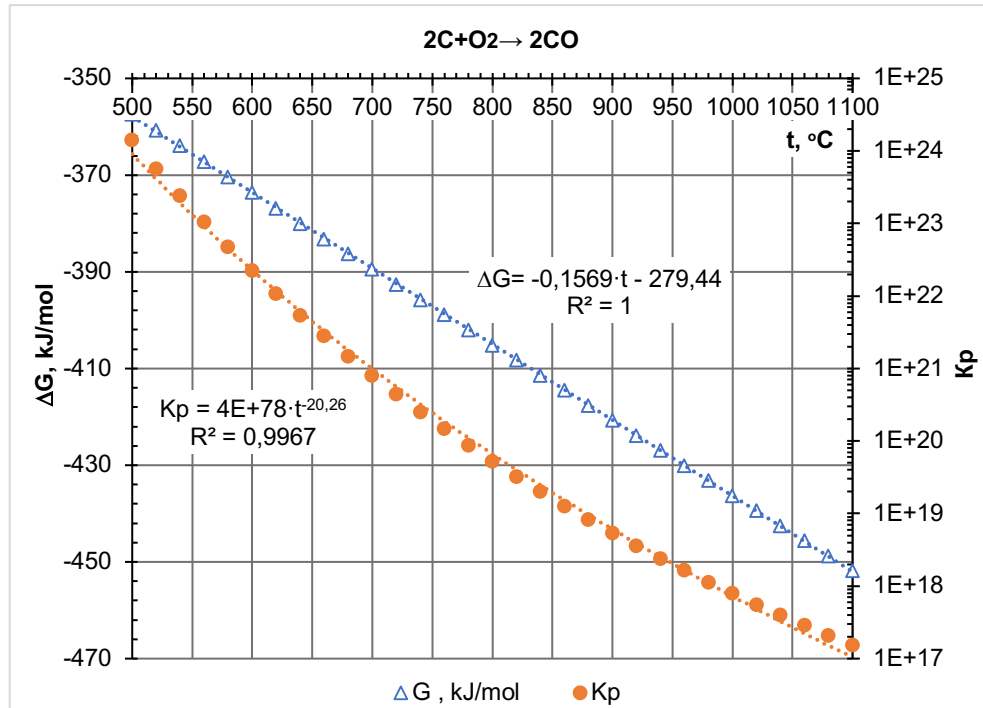


Рисунок 3.2 – Залежність термодинамічних параметрів системи $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ від температури

В усьому досліджуваному температурному інтервалі $\Delta G < 0$, $K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{O_2}} \gg 1$

Всі екзотермічні процеси (рівняння 2.5-2.8) в досліджуваному інтервалі температур відбувається за дуже низьких від'ємних значень ΔG (рис.3.2, табл.3.1), тобто практично рівновага реакції повністю зміщена вправо.

За величиною ΔG роблять висновок про напрям і глибину проходження хімічного процесу. Якщо значення $\Delta G < 0$, то на підставі рівняння 2.22 можна зробити висновок про високу ймовірність термодинамічної здійсненності процесу, оскільки значення константи рівноваги у цьому випадку буде більше 1.

Таблиця 3.1 – Зведена таблиця залежності термодинамічних параметрів системи $C-H_2O-O_2-CO-CO_2$ від температури

№ з/п	Рівняння	Показники	t, °C							
			660	700	760	800	860	900	960	1000
1	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$ $T_{рив.} = 707 \text{ }^\circ\text{C}$	ΔH , кДж/моль	132,4	132,0	131,6	131,2	130,7	130,4	129,8	129,5
		ΔS , Дж/моль	135,6	135,0	134,1	133,5	132,7	132,2	131,4	131,0
		ΔG , кДж/моль	5,9	0,7	-6,9	-12,0	-19,6	-24,7	-32,2	-37,2
2	$C + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2H_2$ $T_{рив.} = 659 \text{ }^\circ\text{C}$	ΔH , кДж/моль	97,4	97,4	97,5	97,5	97,5	97,5	97,5	97,4
		ΔS , Дж/моль	104,6	104,4	104,0	103,8	103,4	103,1	102,7	102,4
		ΔG , кДж/моль	-0,2	-4,1	-10,0	-13,8	-19,6	-23,4	-29,2	-32,9
3	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$ $T_{рив.} = 737 \text{ }^\circ\text{C}$	ΔH , кДж/моль	167,3	166,7	165,6	164,9	163,9	163,2	162,2	161,6
		ΔS , Дж/моль	166,5	165,5	164,1	163,3	162,0	161,3	160,2	159,5
		ΔG , кДж/моль	12,0	5,6	-3,9	-10,3	-19,7	-25,9	-35,3	-41,5
4	$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ $T_{рив.} = 860 \text{ }^\circ\text{C}$	ΔH , кДж/моль	35,0	34,6	34,1	33,7	33,2	32,9	32,4	32,1
		ΔS , Дж/моль	31,0	30,6	30,1	29,8	29,3	29,1	28,7	28,5
		ΔG , кДж/моль	6,1	4,9	3,0	1,8	0,0	-1,3	-3,1	-4,3
5	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	ΔH , кДж/моль	-395,1	-395,3	-395,6	-395,7	-395,9	-396,0	-396,1	-396,2
		ΔS , Дж/моль	0,0	-0,3	-0,6	-0,8	-1,0	-1,1	-1,1	-1,1
		ΔG , кДж/моль	-395,1	-395,0	-394,9	-394,9	-394,8	-394,8	-394,8	-394,8
6	$2C + O_2 \rightarrow 2CO$	ΔH , кДж/моль	-227,8	-228,7	-230,0	-230,8	-232,0	-232,8	-233,9	-234,6
		ΔS , Дж/моль	166,5	165,3	163,5	162,4	161,0	160,2	159,1	158,4
		ΔG , кДж/моль	-383,1	-389,5	-398,9	-405,1	-414,5	-420,7	-430,0	-436,3
7	$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	ΔH , кДж/моль	-562,4	-562,0	-561,2	-560,7	-559,9	-559,3	-558,4	-557,7
		ΔS , Дж/моль	-166,5	-165,8	-164,8	-164,1	-163,1	-162,4	-161,3	-160,6
		ΔG , кДж/моль	-407,1	-400,6	-391,0	-384,6	-375,1	-368,8	-359,5	-353,3
8	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	ΔH , кДж/моль	-492,5	-492,8	-493,1	-493,3	-493,5	-493,5	-493,6	-493,6
		ΔS , Дж/моль	-104,6	-104,7	-104,7	-104,6	-104,4	-104,2	-103,8	-103,5
		ΔG , кДж/моль	-394,9	-390,9	-385,0	-381,0	-375,2	-371,3	-365,6	-361,8

Додатне значення ΔG свідчить про те, що $K_p < 1$. Разом з тим слід зауважити, що ці висновки справедливі лише для стехіометричної суміші. Тобто, якщо наприклад газову суміш стехіометричного складу, яка містить по одному молю H_2O , CO , H_2 , ввести у контакт з вугіллям (рівняння 1) за температури $< 707 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3.1, табл. 3.1) то реакція за напрямком відбуватиметься вліво, тобто в бік витрачання CO і H_2 до досягнення стану рівноваги. Однак, якщо з вугіллям за цієї ж температури контактуватиме водяна пара, то реакція буде відбуватись вправо до досягнення стану рівноваги. Тому, додатне значення ΔG свідчить про те, що константа рівноваги досліджуваних реакцій менша одиниці, а не про принципову неможливість процесу. Реакцію з додатнім значенням ΔG теоретично можна провести і до кінця, постійно видаляючи із зони реакції продукти, що утворилися.

Для всіх ендотермічних реакцій (рівняння 2.1-2.4) із збільшенням температури значення K_p зростає (рис.3.3). Особливо інтенсивним є приріст константа рівноваги реакцій 2.3 та 2.1. За температури $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ їхні значення

становлять $K_{p3} = 50,32$ та $K_{p1} = 33,63$ відповідно. Зростання константи рівноваги на порядок для реакцій 2.1-2.3 відбувається в діапазоні температур 860-890°C. Тобто можна стверджувати що за температур $>860^\circ\text{C}$ вміст інертів в газовій суміші (CO_2 та H_2O) буде мінімальним, а тому процес конверсії вуглецю технологічно доцільно проводити за температур вище $+860^\circ\text{C}$.

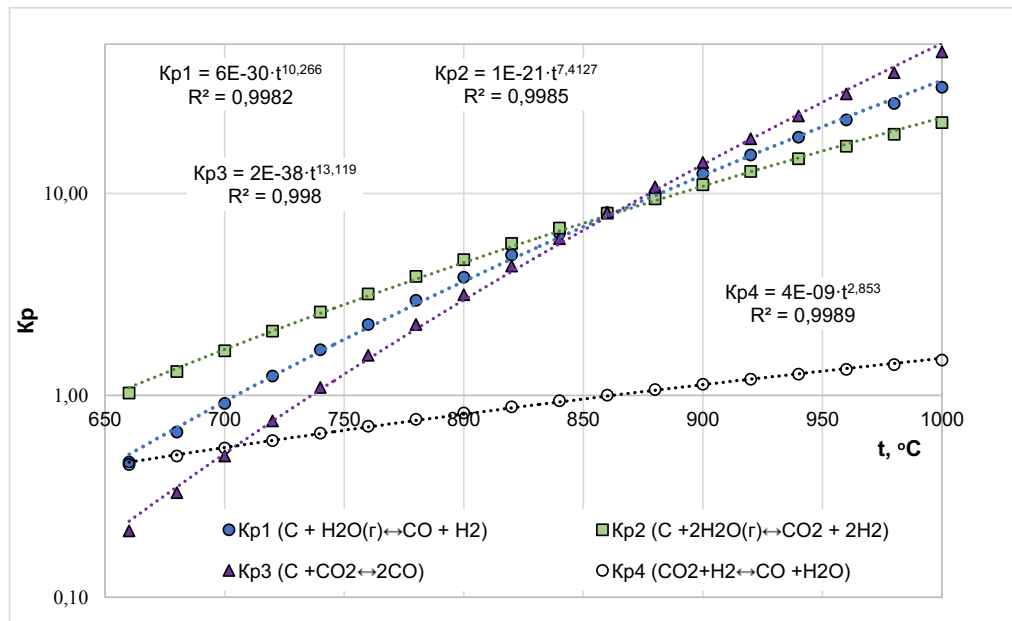


Рисунок 3.3 – Залежність констант рівноваги ендотермічних реакцій (K_p) від температури

Реакція 2.4 (рис.3.3) характеризує зміну рівноважного газового складу системи, яка утворилася в процесі конверсії вуглецю. Із збільшенням температури зростає вміст CO і на еквівалентну кількість зменшується вміст H_2 . CO має дещо кращі енергетичні характеристики, оскільки нижча теплота згорання CO та H_2 становлять 12,64 та 10,79 Мдж/м³ відповідно. Проте, за однакових умов маса водню в 14 разів менша, водень є цінною сировиною для хімічних синтезів. Крім того, процес конверсії H_2 в CO потребує додаткових енергетичних витрат, які на практиці не компенсуються вищою теплотою згорання CO через втрати теплоти у довкілля. Отже, ця реакція має визначальний вплив на склад газу, але незначний – на його енергетичні характеристики.

Тому, з практичної позиції, коли цільовим продуктом процесу газифікації вуглецю водою є водень, для зсуву рівноваги реакції 4 необхідно вести процес за якомога нижчих температур ($\leq 860^\circ\text{C}$). Цього можна досягнути за умови використання каталізатора, або виведенням CO_2 з зони реакції, зокрема в результаті його сорбції [128-130].

Для всіх екзотермічних реакцій (рівняння 2.5-2.8) із збільшенням температури значення K_p зменшується (рис.3.4). Проте, в досліджуваному інтервалі температур значення констант рівноваги дуже високі, і змінюються в межах від $3,1 \cdot 10^{14}$ до $6,2 \cdot 10^{22}$ (запис $3,1\text{E}+14$ та $6,2\text{E}+22$), тобто практично рівновага реакції повністю зміщена вправо і в усьому досліджуваному температурному діапазоні відбувається повне (100%) перетворення вихідних речовин у продукти реакції.

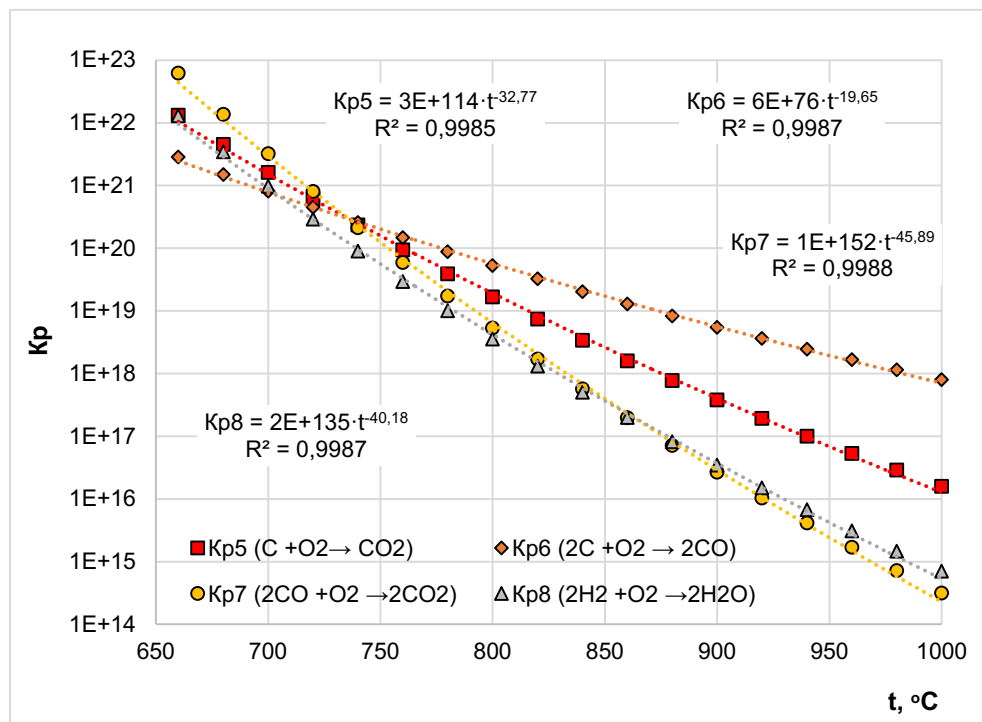


Рисунок 3.4 – Залежність констант рівноваги екзотермічних реакцій (K_p) від температури

Такі результати добре узгоджуються з теоретичними уявленнями. Залежність константи рівноваги від температури за сталого тиску визначається за рівнянням ізобари Вант–Гоффа:

$$\frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{d \ln K_p}{dT} \quad (3.26)$$

де R – газова стала.

Із рівняння (позитивних значень $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$, тому підвищення температури призводить до збільшення значення K_p , тобто позитивно впливає на ендотермічний процес. Для екзотермічних реакцій ($\Delta H < 0$) значення похідної є від'ємним, відповідно зростання температури негативно впливає на екзотермічний процес.

Для реакцій конверсії вуглецю теплові ефекти реакції практично не залежать від температури (рис. 3.5). Загальну автотермічність процесу газифікації вугілля можна забезпечити поєднанням ендотермічних (2.1-2.3) та екзотермічних (2.5, 2.6) реакцій. Для компенсації тепла ендотермічних реакцій доцільно використовувати теплоту екзотермічної реакції неповного окиснення вуглецю $2C + O_2 = 2CO$, оскільки в результаті її перебігу утворюється горючий газ – CO , на відміну від реакції повного окиснення, де продуктом є інертна речовина – CO_2 . Водночас, для компенсації ендотермічного розкладу 1 кг вуглецю за реакцією 2.1 потрібно окиснити 1,10-1,16 кг вуглецю за реакцією 2.6 і лише 0,33-0,34 кг C за реакцією 2.5. Головним недоліком такого підходу є розведення газів конверсії інертним газом – азотом, який надходить в процес з киснем повітря.

Згідно загальних уявлень та результатів теоретичних досліджень визначальною реакцією для розроблення ефективної технології газифікації вугілля є процес який описується рівнянням 2.1. Оскільки в результаті його перебігу можна теоретично отримати синтез-газ, який складається з 50% об. CO та 50% об. H_2 . Такий продукт має найкращі споживчі властивості та енергетичні характеристики. За умови відведення з системи продуктів реакції (CO та H_2) в реакторі буде надлишок вугілля і водяної пари, а тому згідно принципу Ле Шательє рівновага процесу зміститься вправо. За цих умов проходження процесу 2.2 малоймовірне, оскільки реакція є тримолекулярною, відбуваються внаслідок взаємодії між однією молекулою C та двох молекул H_2O , а реакція 2.3 можлива лише за умови наявності в системі CO_2 – продукту повного окиснення вуглецю.

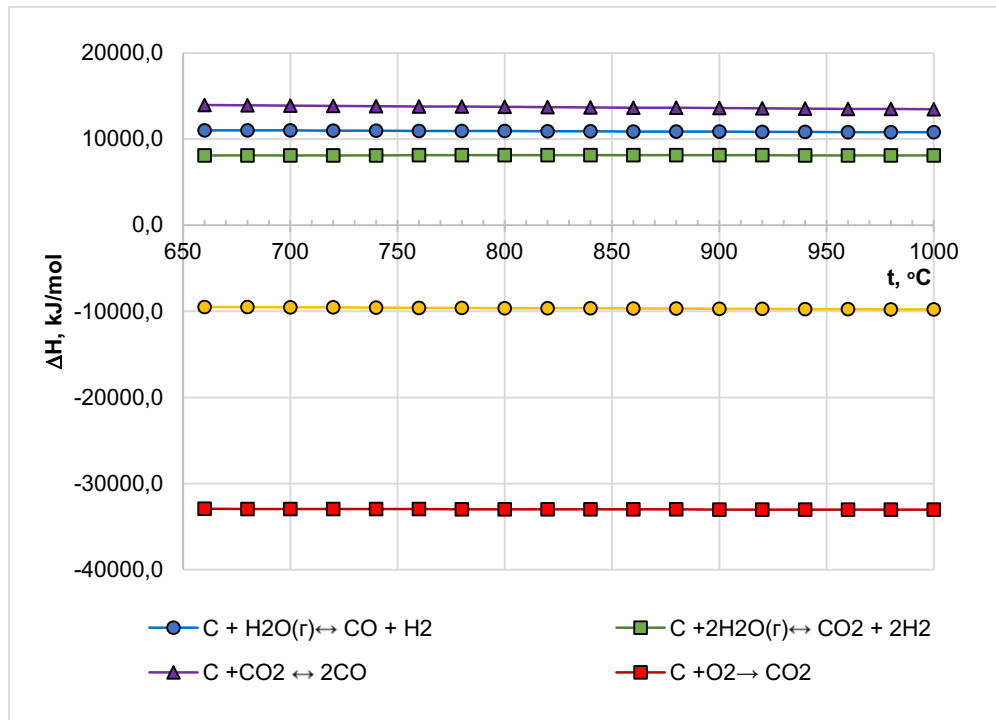


Рисунок 3.5 – Залежність теплового ефекту реакцій від температури

Для зручності практичного використання отримані в процесі теоретичних досліджень результати математично обробили методом найменших квадратів та апроксимували значення функціями, які найточніше описують ці залежності. Рівняння та значення величин вірогідностей апроксимацій (R^2) подані в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2. – Рівняння апроксимації отриманих результатів дослідження залежності ΔG та K_p від температури

№ з/п	Рівняння реакції	Рівняння регресії та коефіцієнт детермінації			
		ΔG , kJ/mol	R^2	K_p	R^2
1	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	$\Delta G_1 = -0,127 \cdot t + 89,978$	0,9999	$K_{p1} = 2,551 \cdot 10^{-31} \cdot t^{10,717}$	0,9922
2	$C + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2H_2$	$\Delta G_2 = -0,097 \cdot t + 63,606$	0,9999	$K_{p2} = 1,513 \cdot 10^{-22} \cdot t^{7,731}$	0,9932
3	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	$\Delta G_3 = -0,158 \cdot t + 116,350$	0,9999	$K_{p3} = 4,301 \cdot 10^{-40} \cdot t^{13,703}$	0,9914
4	$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$	$\Delta G_4 = -0,031 \cdot t + 26,372$	0,9999	$K_{p4} = 1,686 \cdot 10^{-09} \cdot t^{2,986}$	0,9960
5	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	$\Delta G_5 = 0,001 \cdot t - 395,786$	0,9493	$K_{p5} = 9,976 \cdot 10^{117} \cdot t^{-33,961}$	0,9969
6	$2C + O_2 \rightarrow 2CO$	$\Delta G_6 = -0,157 \cdot t - 279,435$	1,0000	$K_{p6} = 4,291 \cdot 10^{78} \cdot t^{-20,258}$	0,9967

7	$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$	$\Delta G_7 = 0,159 \cdot t - 512,136$	0,9998	$K_{p7} = 2,319 \cdot 10^{157} \cdot t^{-47,664}$	0,9980
8	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$\Delta G_8 = 0,098 \cdot t - 459,391$	0,9998	$K_{p8} = 6,594 \cdot 10^{139} \cdot t^{-41,693}$	0,9975

3.2. Вплив температури на рівноважний склад і об'єми газів конверсії вуглецю

Вплив температури на рівноважний склад і об'єми газів конверсії вуглецю подано на рис. 3.6-3.10 та в додатку Б.

Зростання температури позитивно впливає на ендотермічні процеси одержання водневого газу (рис.3.6, рис.3.7, рис. 3.8). Збільшення температури позитивно впливає одразу на два чинники: збільшується об'єм газів отриманих з 1 кг вуглецю (зростає ступінь перетворення C), крім того зростає вміст горючих газів H_2 та CO .

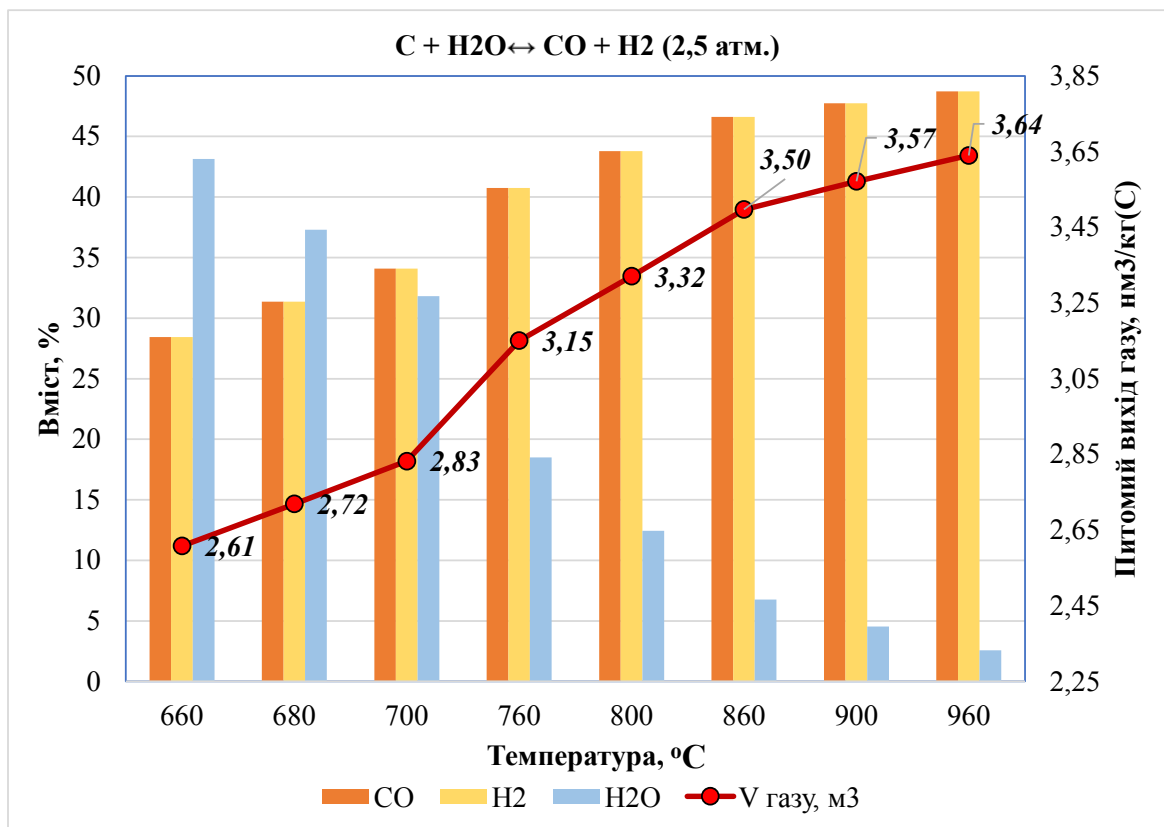


Рисунок 3.6 – Залежність рівноважного складу і об'єму газу від температури за тиску 2,5 атм для процесу $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$

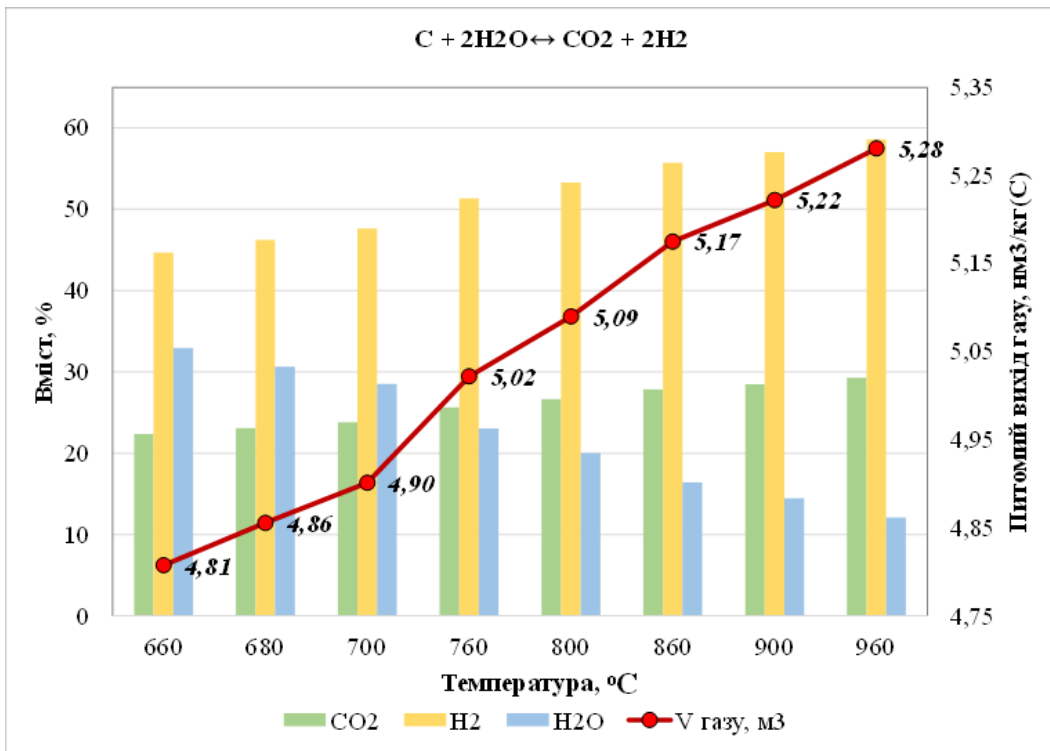


Рисунок 3.7 – Залежність рівноважного складу і об'єму газу від температури за тиску 2,5 атм для процесу $C + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2H_2$

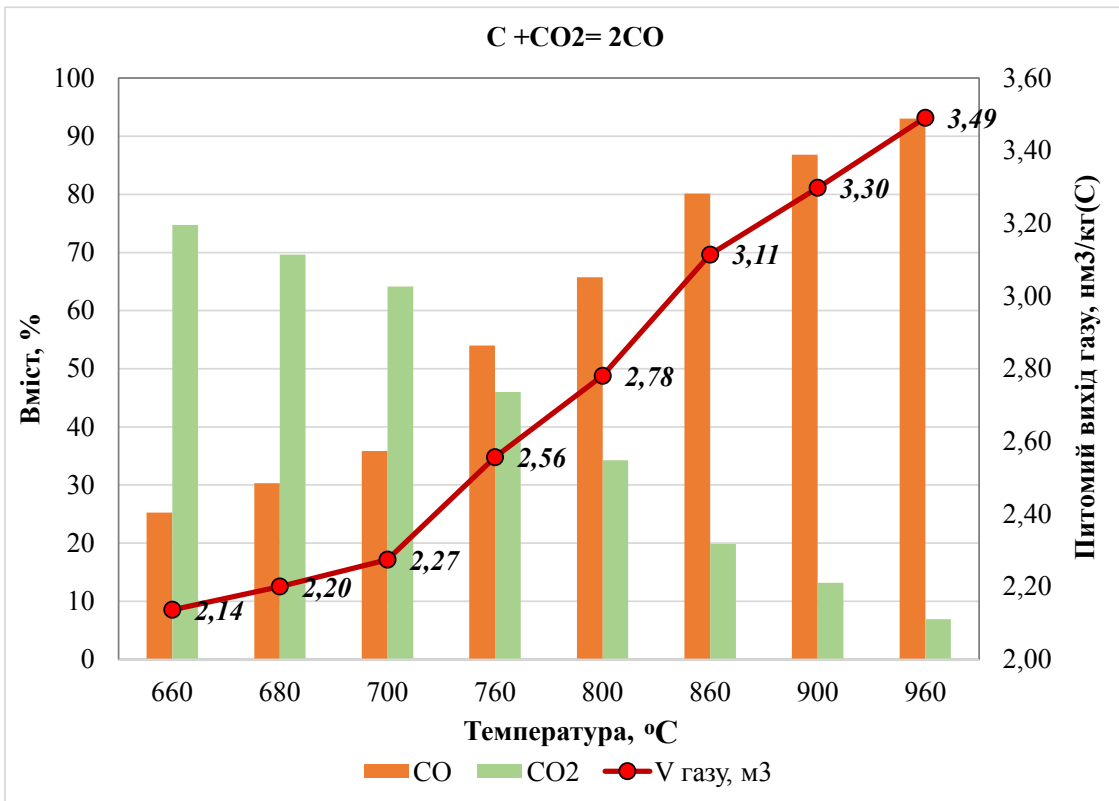


Рисунок 3.8 – Залежність рівноважного складу і об'єму газу від температури за тиску 2,5 атм для процесу $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$

Як вже було зазначено у розділі 2 реакція $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ визначає рівноважний склад конвертованих газів. В результаті при зростанні температури збільшується вміст CO і пропорційно зменшується вміст H_2 (рис.3.9). Сумарний об'єм газів залишається незмінним $3,73 \text{ м}^3/\text{кг}(\text{C})$. Відтак, суттєвого впливу на енергетичні показники цього процесу температура не буде чинити.

Екзотермічний процес неповного згорання вуглецю (рис. 3.10) в усьому досліджуваному температурному діапазоні проходить повністю (ступінь перетворення 100%), а тому об'єм і склад газу залишається стабільним.

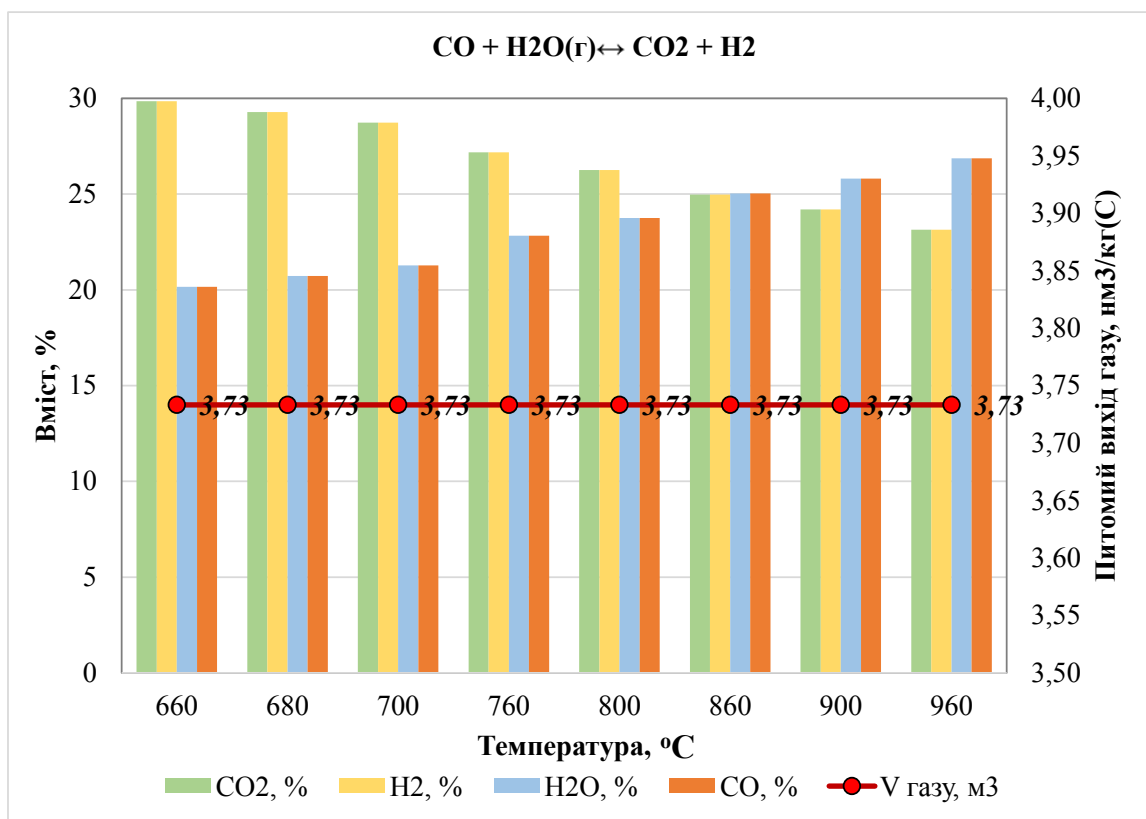


Рисунок 3.9 – Залежність рівноважного складу і об'єму газу від температури за тиску 2,5 атм для процесу $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

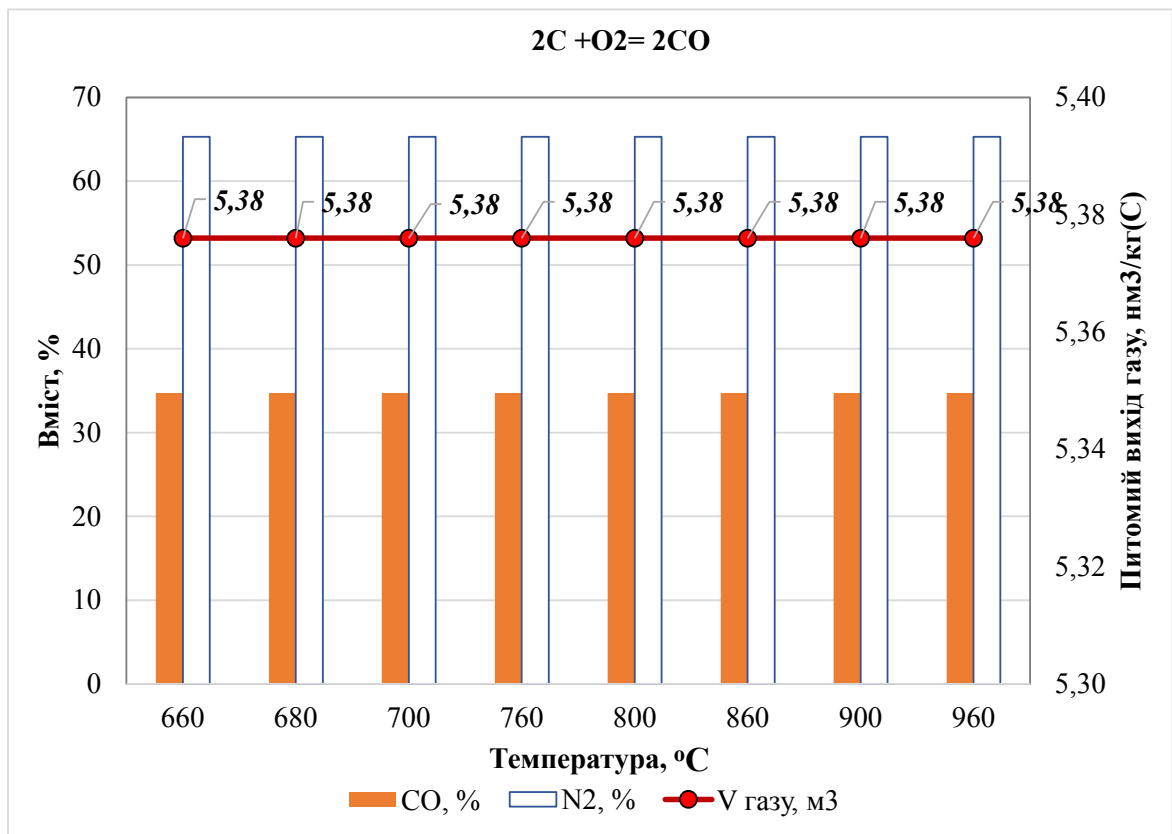


Рисунок 3.10 – Залежність рівноважного складу і об'єму газу від температури за тиску 2,5 атм для процесу $2C + O_2 \leftrightarrow 2CO$

3.3. Вплив тиску на рівноважний склад і об'єми газів конверсії

Вплив тиску на якісні та кількісні показники газу вивчали на прикладі визначальної реакції у конверсії вуглецю $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$. Відповідні результати подані на графіках (рис. 3.6, 3.11-3.13).

Загальний тиск в системі буде чинити вплив на глибину перебігу процесу, тобто на рівноважний ступінь перетворення вуглецю (X^*). Тому дослідили вплив тиску на X^* для визначальної реакції конверсії вуглецю $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$. Одержані результати подані на графіку (рис.3.14).

Загалом підвищення тиску негативно впливає на рівноважні показники процесу конверсії вуглецю, що добре узгоджується з принципом Ле Шательє. Вплив тиску на величину константи рівноваги визначається другим рівнянням Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_N}{dP} = -\frac{\Delta V}{RT^2} \quad (3.27)$$

де ΔV – зміна мольного об'єму реакційної суміші, в нашому випадку $\Delta V=1$.

Аналізуючи вищезазначене рівняння можна зробити висновки, що для реакцій, які відбуваються із збільшенням газового об'єму ($\Delta V > 0$), похідна ($d \ln K_N / dP$) є величиною від'ємною. Тобто збільшення тиску призведе до зменшення значення K_N і навпаки – для реакцій, які відбуваються із зменшенням газового об'єму ($\Delta V < 0$), похідна буде додатною, тобто константа рівноваги зростає.

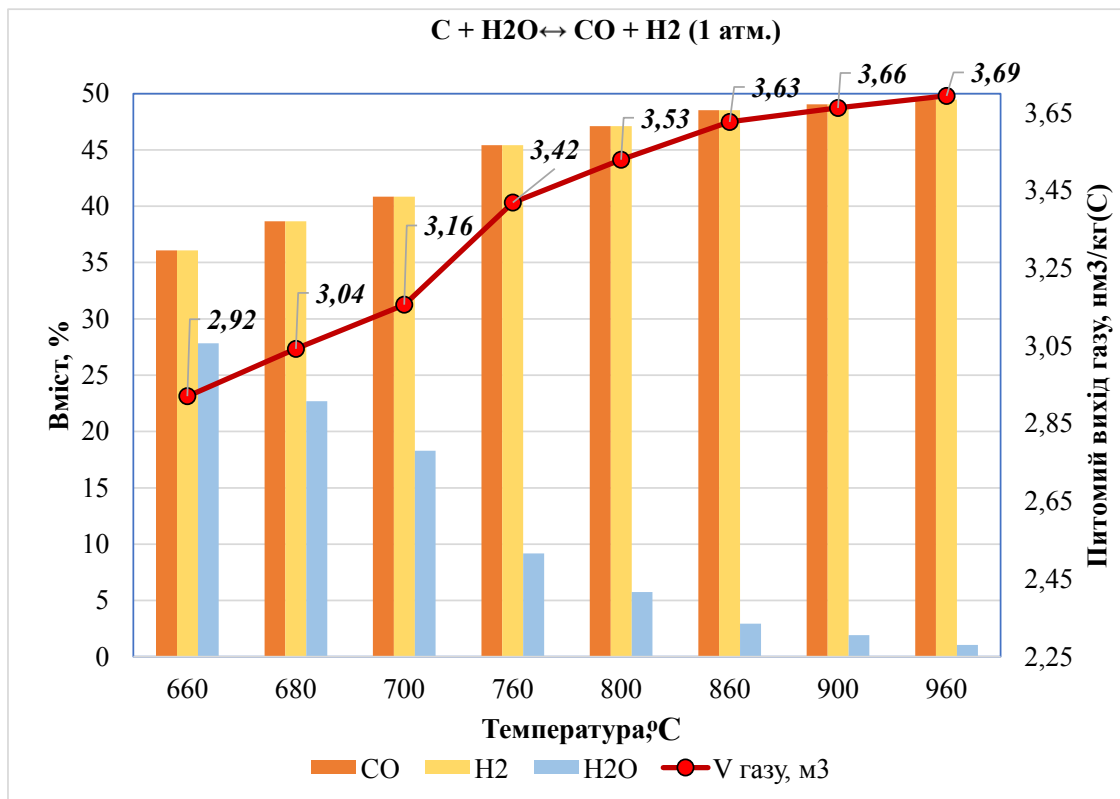


Рисунок 3.11 – Залежність рівноважного складу і об'єму газу від температури за тиску 1,0 атм для процесу $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$

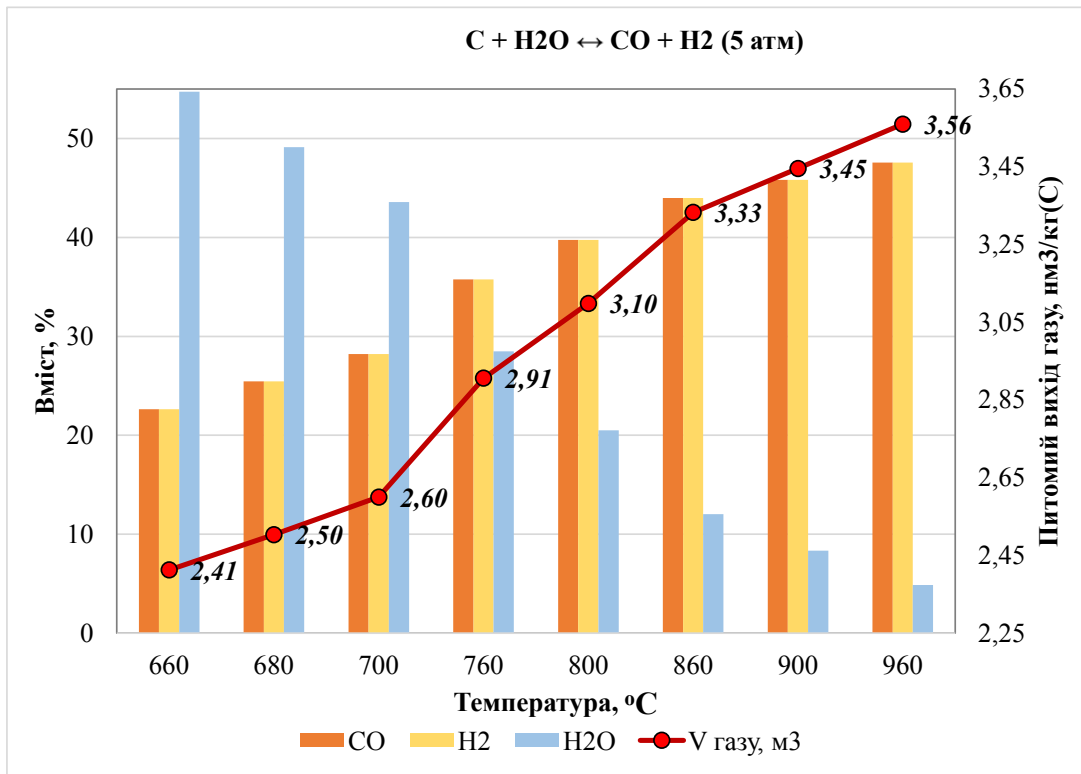


Рис. 3.12 – Залежність рівноважного складу і об'єму газу від температури за тиску 5,0 атм для процесу $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$

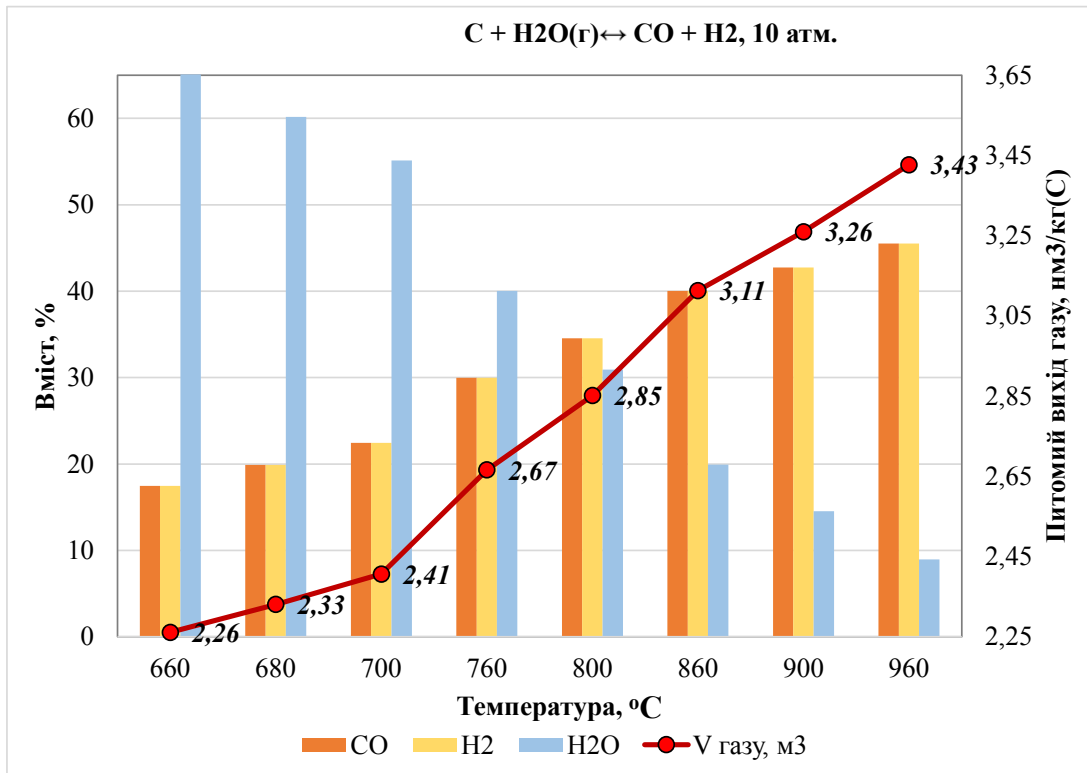


Рисунок 3.13 – Залежність рівноважного складу і об'єму газу від температури за тиску 10,0 атм для процесу $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$

Загальний тиск в системі буде чинити вплив на глибину перебігу процесу, тобто на рівноважний ступінь перетворення вуглецю (X^*). Тому дослідили вплив тиску на X^* для визначальної реакції конверсії вуглецю $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$. Одержані результати подані на графіку (рис.6).

Загалом підвищення тиску негативно впливає на рівноважні показники процесу конверсії вуглецю, що добре узгоджується з принципом Ле Шательє. Вплив тиску на величину константи рівноваги визначається другим рівнянням Вант–Гоффа:

$$\frac{d \ln K_N}{dP} = - \frac{\Delta V}{RT^2} \quad (3.27)$$

де ΔV – зміна мольного об'єму реакційної суміші, в нашому випадку $\Delta V=1$.

Аналізуючи вищезазначене рівняння можна зробити висновки, що для реакцій, які відбуваються із збільшенням газового об'єму ($\Delta V > 0$), похідна ($d \ln K_N / dP$) є величиною від'ємною. Тобто збільшення тиску призведе до зменшення значення K_N і навпаки – для реакцій, які відбуваються із зменшенням газового об'єму ($\Delta V < 0$), похідна буде додатною, тобто константа рівноваги зростає.

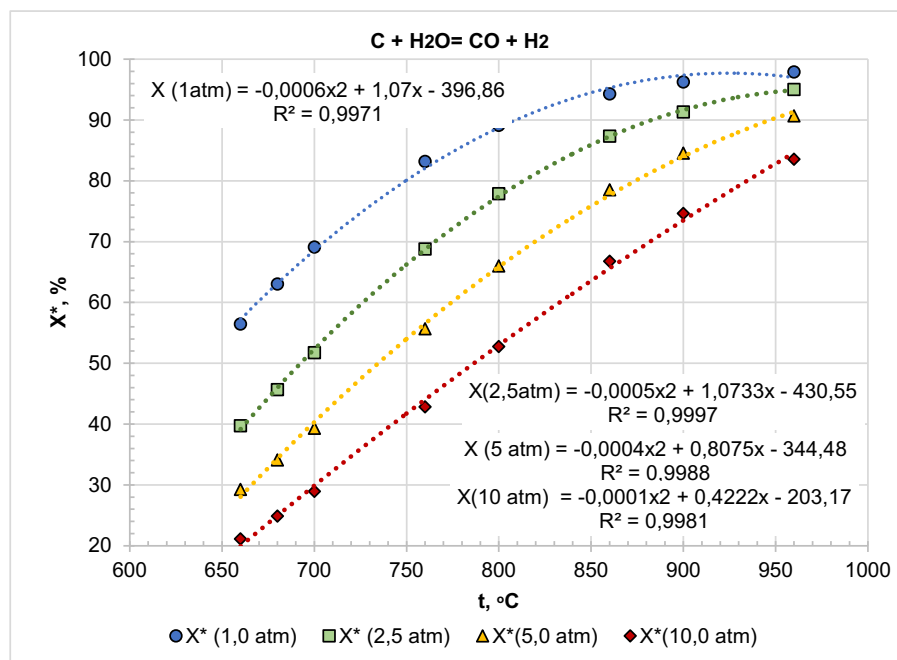


Рисунок 3.14 – Залежність рівноважного ступеня перетворення для реакції $C + H_2O_{(r)} = CO + H_2$ від загального тиску в системі

Водночас, однозначно говорити про негативний вплив підвищеного тиску не варто оскільки підґрунтям для теоретичних досліджень були термодинамічні розрахунки, які дають уявлення про принципову ймовірність перебігу процесів, але не дають часових рамок, тобто розуміння скільки часу потрібно вести процес щоб досягнути певної глибин перероблення чи стану рівноваги. Ці питання вивчає хімічна кінетика. В літературі даних для розрахунку теоретичних швидкостей реакції недостатньо, що пов'язано з складністю теоретичного розрахунку швидкостей реакцій. На реальну швидкість процесу буде чинити значний вплив багато чинників, зокрема розмір та пористість вуглецю, і це буде предметом подальших експериментальних досліджень. Крім того, в реальних виробничих процесах до уваги беруть також технологічні та економічні чинники, зокрема, підвищеного тиску дає можливість зменшити об'єм реакційної апаратури.

3.4. Вплив температури на енергетичні показники процесів конверсії вуглецю

Енергетичні показники процесів конверсії вуглецю можна розділити на кількісні і якісні. До кількісних відносимо витрату теплоти, теплоту згорання газу та корисну теплоту, яка є різницею між теплотою згорання та витратою теплоти. До якісних показників відносимо калорійність вологого і сухого газу конверсії [146, 147].

Підвищення температури позитивно впливає на енергетичні показники ендотермічних процесів конверсії вуглецю (рис.3.15-3.17) разом з тим погіршує енергетичні показники екзотермічного процесу $2C + O_2 \leftrightarrow 2CO$ (рис.3.18). Це пояснюється тим, що надходження теплоти, яке є сумою теплоти спалювання газу конверсії та теплового екзотермічного ефекту реакції мають практично сталі значення, а витрата теплоти на нагрів повітря і вугілля із зростанням температури відчутно зростає.

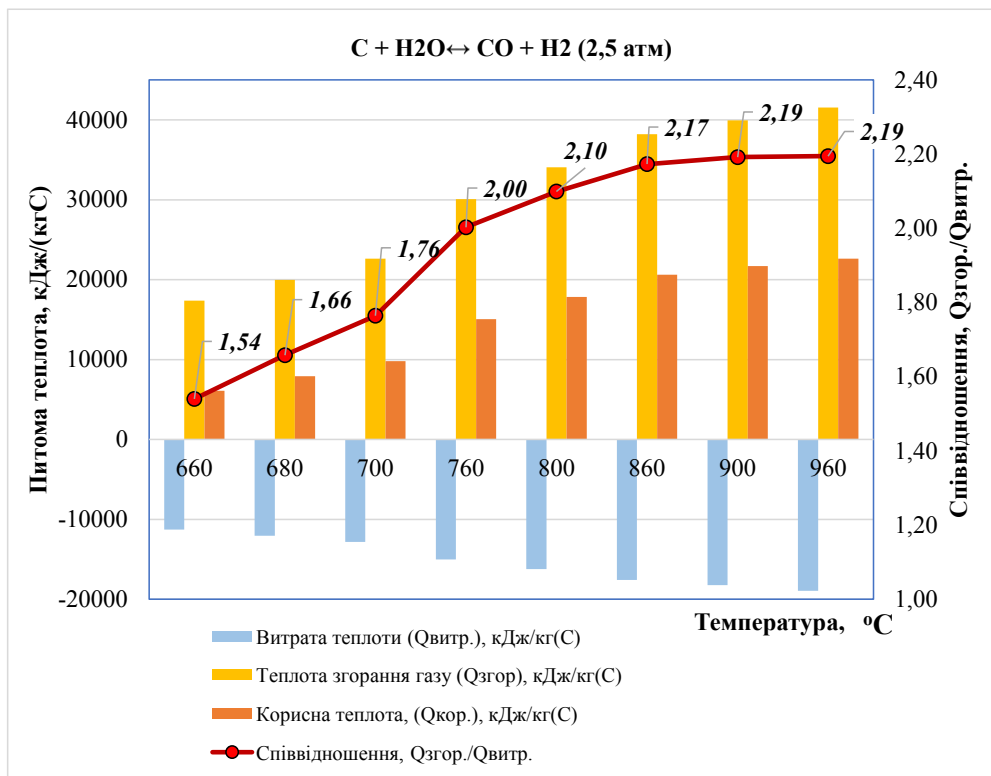


Рисунок 3.15 – Енергетичний баланс рівноважного процесу
C + H₂O ↔ CO + H₂ (2,5 атм)

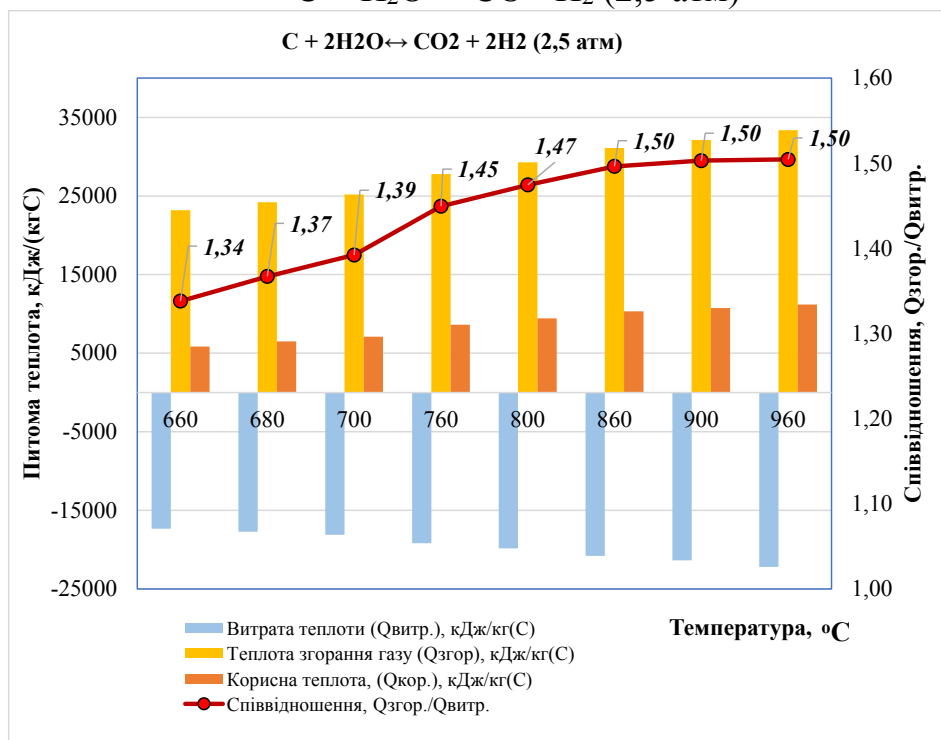


Рисунок 3.16 – Енергетичний баланс рівноважного процесу
C + 2H₂O ↔ CO₂ + 2H₂

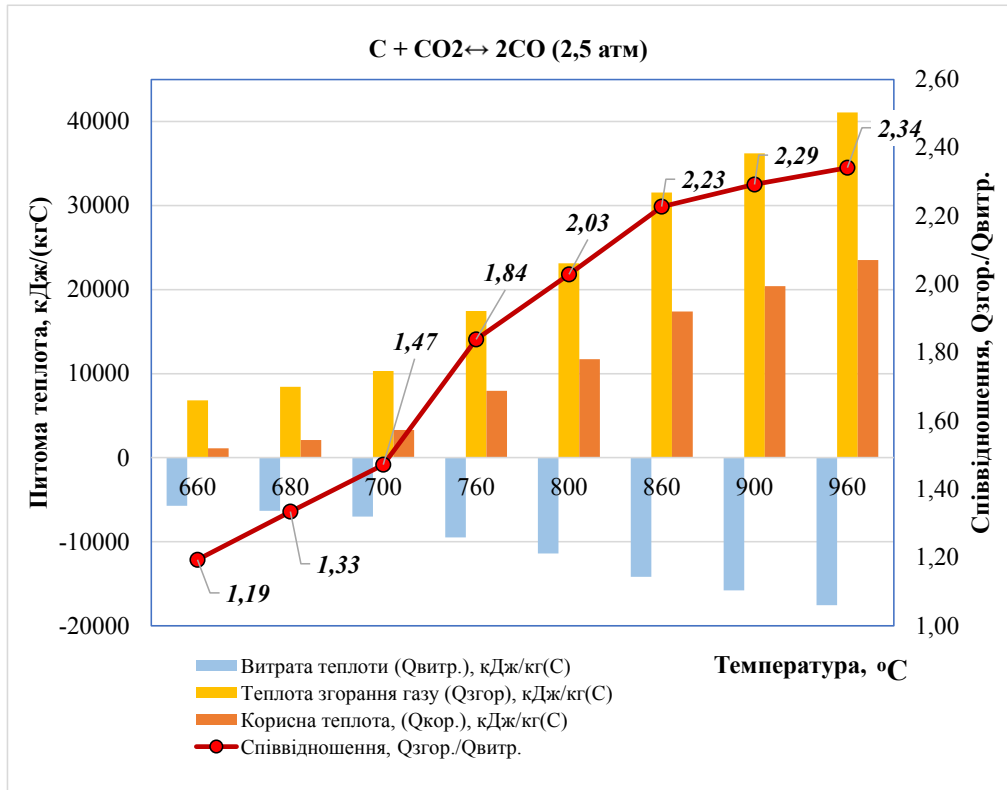


Рисунок 3.17 – Енергетичний баланс рівноважного процесу $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$

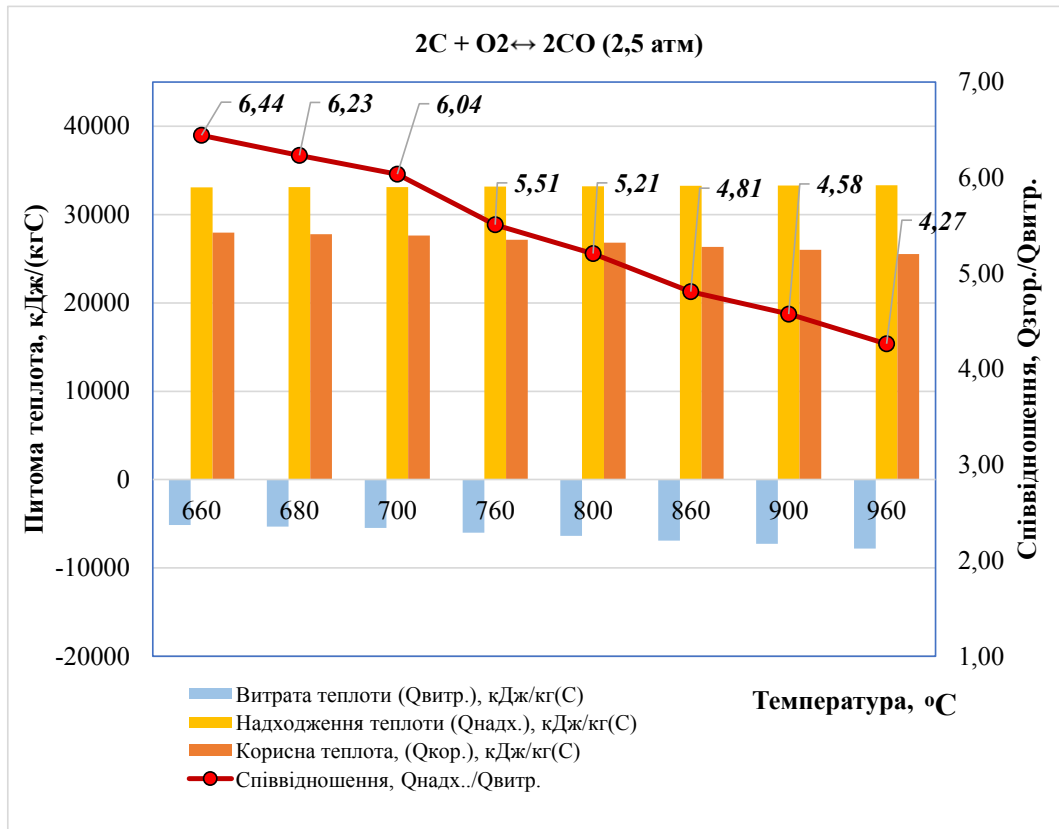


Рисунок 3.18 – Енергетичний баланс рівноважного процесу $2C + O_2 \leftrightarrow 2CO$

3.5. Вплив тиску на енергетичні показники процесів конверсії вуглецю

На рис. 3.19–3.21 наведено результати розрахунку енергетичного балансу рівноважного процесу взаємодії вуглецю з водяною парою за різних значень тиску (1,0; 5,0 та 10,0 атм.). Аналіз отриманих залежностей свідчить про суттєвий вплив тиску на енергетичні характеристики процесу газифікації вуглецю.

За атмосферного тиску (рис. 3.19) процес характеризується найсприятливішими енергетичними показниками. Із підвищенням температури спостерігається зростання енергетичної ефективності конверсії, що пов'язано зі зміщенням рівноваги ендотермічної реакції $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$ у напрямку утворення газоподібних продуктів.

Підвищення тиску до 5,0 атм (рис. 3.20) призводить до погіршення енергетичних показників процесу, що проявляється у збільшенні енергетичних витрат та зниженні ефективності перетворення вуглецю. Такий ефект обумовлений термодинамічним зміщенням рівноваги реакції у бік реагентів, оскільки внаслідок реакції відбувається збільшення кількості молів газової фази.

Найбільш виражений негативний вплив тиску спостерігається за 10,0 атм (рис. 3.21), особливо в області низьких температур.

У цьому випадку для досягнення аналогічного ступеня конверсії необхідні вищі енергетичні витрати порівняно з процесом за атмосферного тиску. Разом із тим встановлено, що зі зростанням температури вплив тиску поступово зменшується. За температур понад +860 °С негативний ефект від підвищення тиску значною мірою компенсується температурним чинником, що забезпечує достатній ступінь зміщення рівноваги в напрямку утворення монооксиду вуглецю та водню. У високотемпературній області відмінності між енергетичними показниками процесів за різних значень тиску стають менш суттєвими.

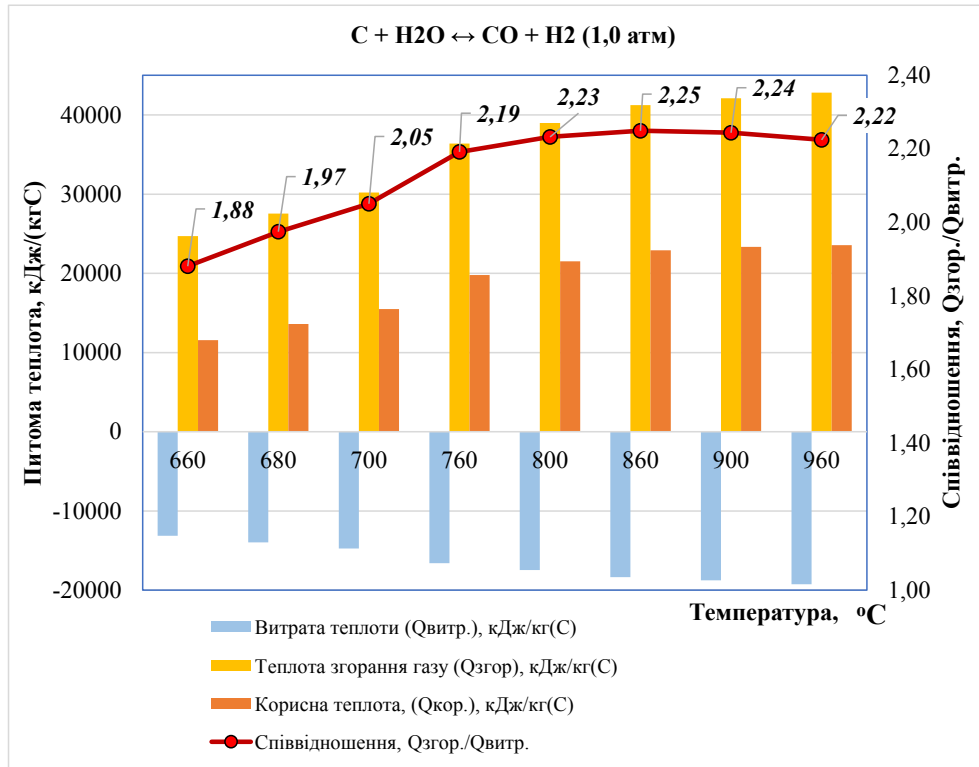


Рисунок 3.19 – Енергетичний баланс рівноважного процесу C + H₂O ↔ CO + H₂ (1,0 атм)

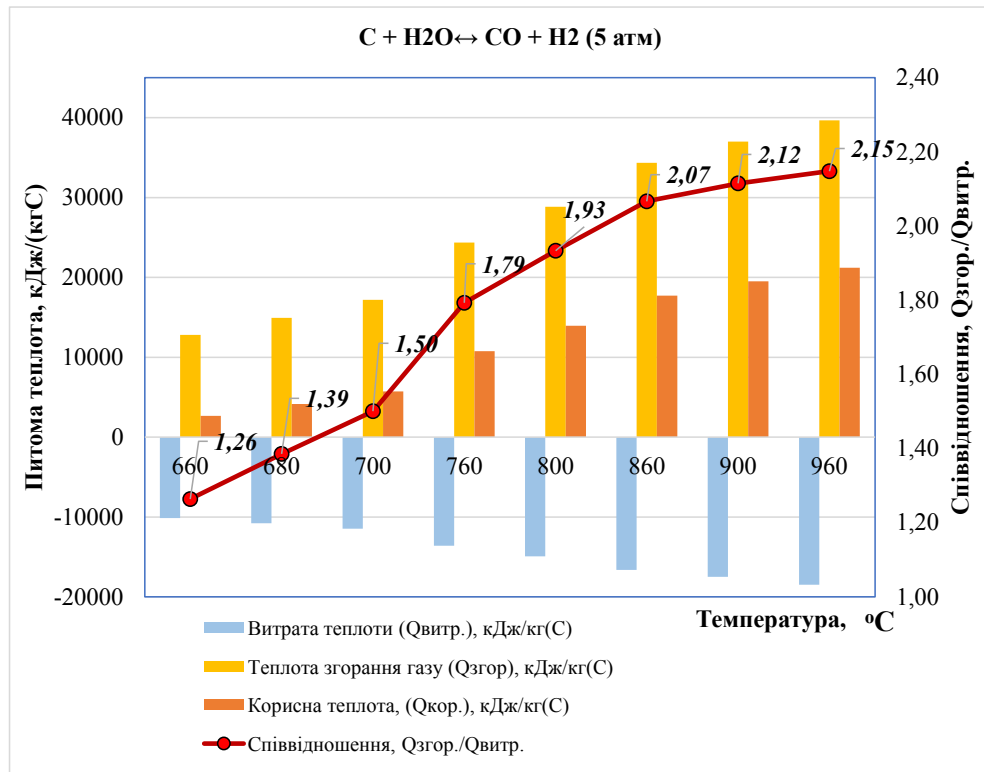


Рисунок 3.20 – Енергетичний баланс рівноважного процесу C + H₂O ↔ CO + H₂ (5,0 атм)

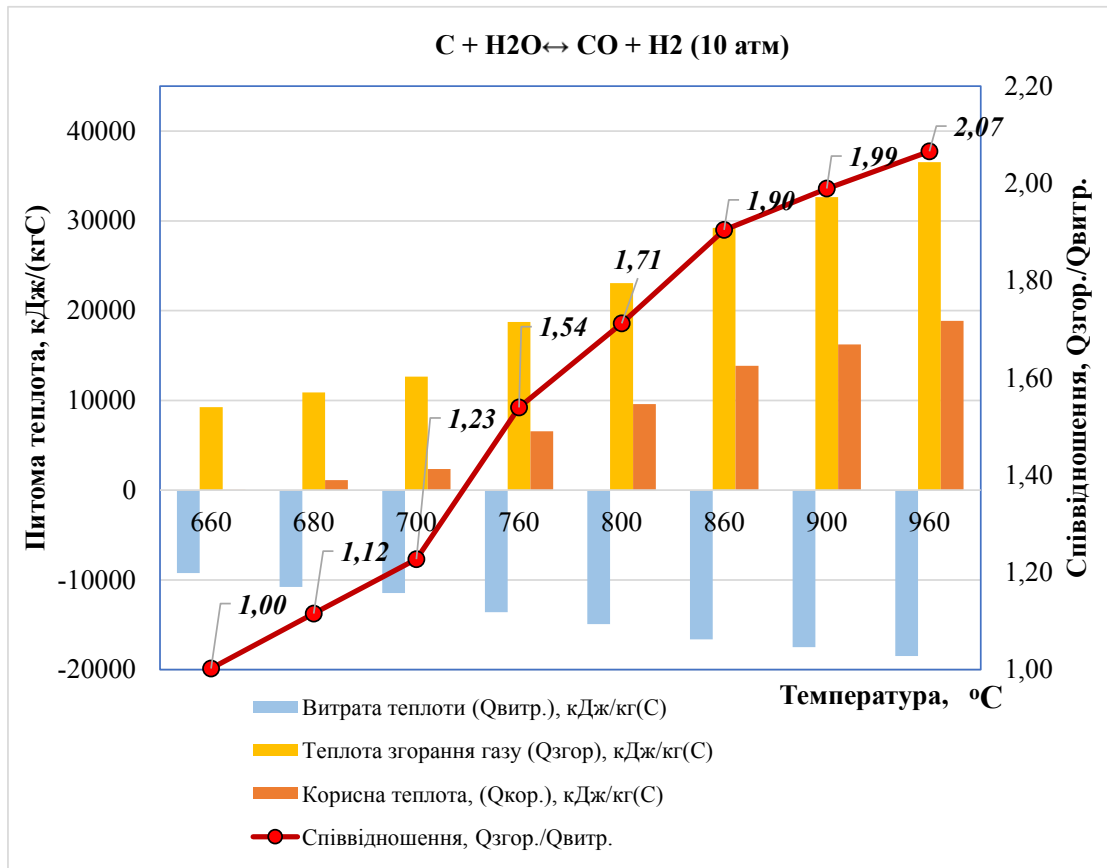


Рисунок 3.21 – Енергетичний баланс рівноважного процесу $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$ (10,0 атм)

Отримані результати свідчать, що для забезпечення максимальної енергетичної ефективності процесу парової конверсії вуглецю доцільно здійснювати процес за мінімально можливого тиску або компенсувати негативний вплив підвищеного тиску збільшенням температури реакційного середовища.

3.6. Зведені кількісні та якісні енергетичні показники процесів конверсії вуглецю

Як можна побачити з графіку (рис.3.22) найвищі значення корисного використання теплоти процесу конверсії вуглецю буде у екзотермічній реакції не повного згорання вуглецю. Водночас теплота згорання утвореного газу та його енергетичні показники для екзотермічного процесу за неповного згорання

вуглецю відчутно поступається відповідним показникам для ендотермічних процесів (рис.3.23-3.25). Тому, на наш погляд, на даному етапі досліджень доцільно поєднувати ці реакції, проводити процес конверсії в технологічно доцільному режимі.

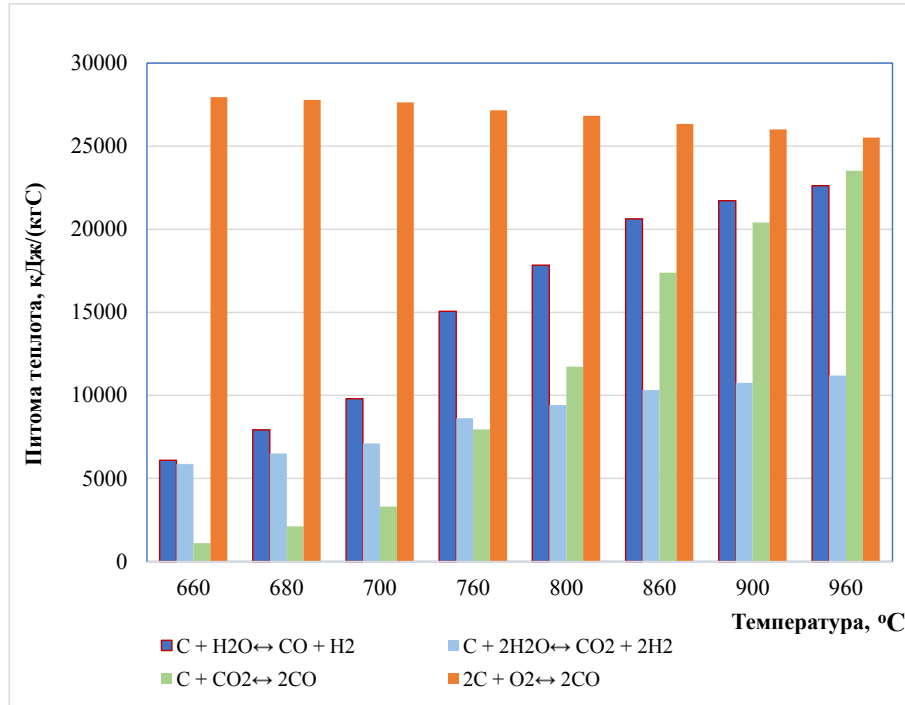


Рисунок 3.22 – Залежність корисної теплоти процесів конверсії вуглецю від температури (2,5 атм)

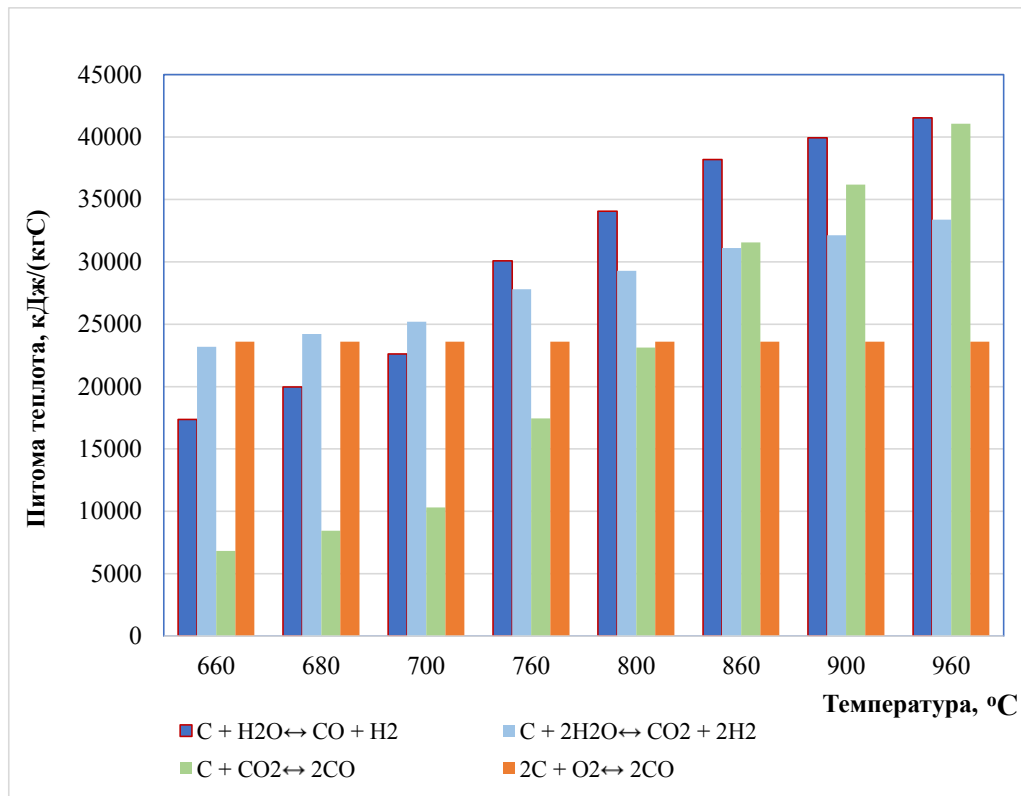


Рисунок 3.23 – Залежність теплоти згорання газів конверсії вуглецю від температури (2,5 атм)

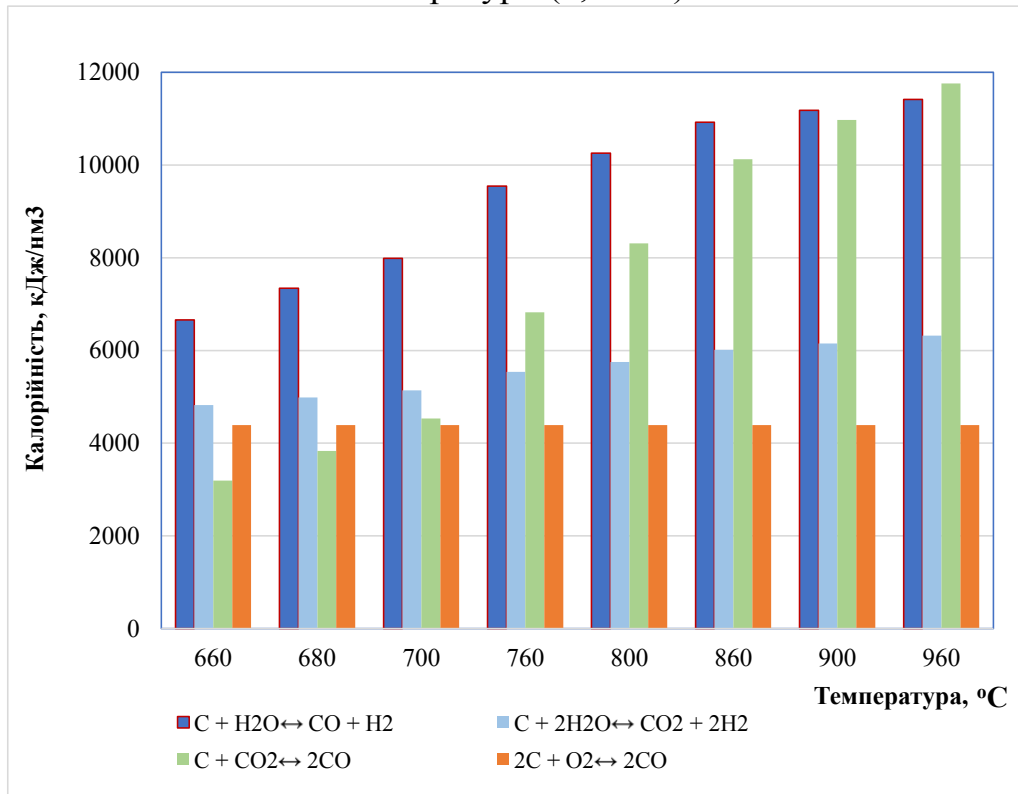


Рисунок 3.24 – Залежність калорійності газів конверсії вуглецю від температури (2,5 атм)

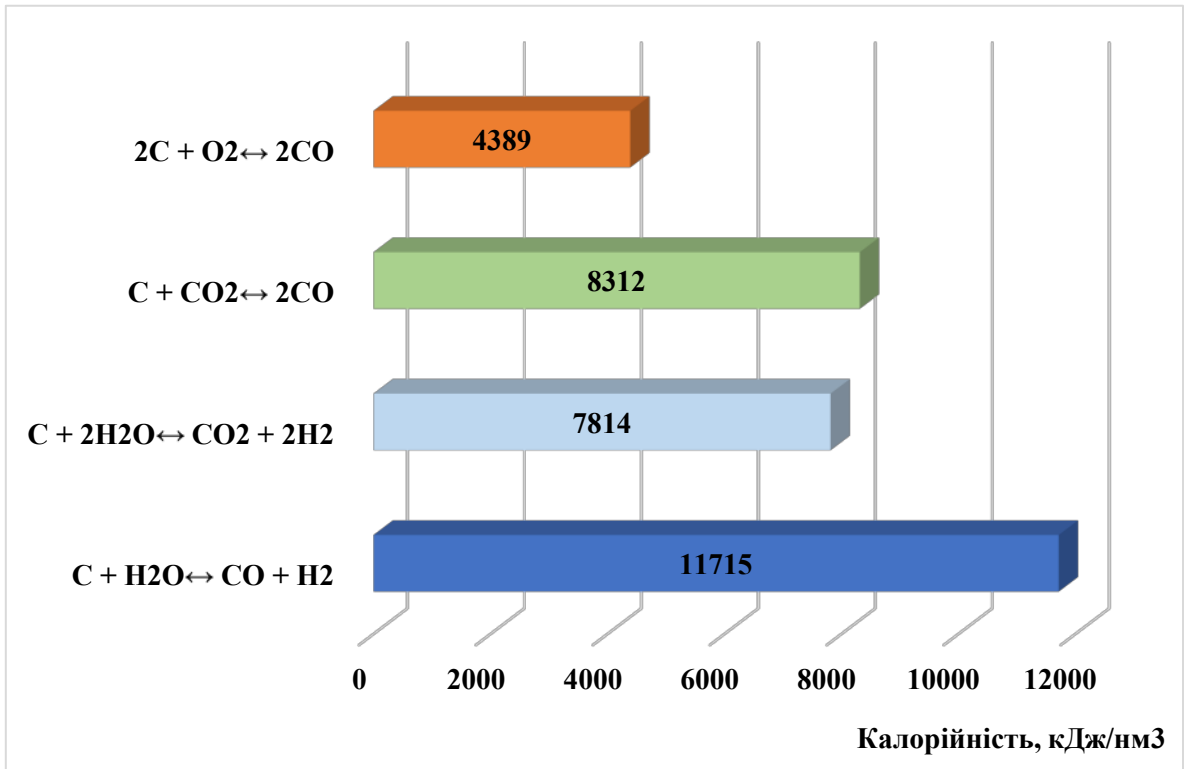


Рисунок 3.25 – Калорійність сухих газів за температури +860°C (2,5 атм)

Як можна побачити з представлених графіків найкращі якісні показники має газ конверсії вуглецю, який одержано за реакцією $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$.

Висновки до Розділу 3

1. Відвали вугільних шахт становлять значну екологічну проблему через їх потенціал забруднення ґрунту, води та повітря. Традиційні підходи до управління цими відходами часто зосереджені на їх локалізації, але принципи сталого розвитку вимагають більш інноваційних технологій, зокрема запропоновано комплексний підхід для вирішення цієї проблеми, в основі якого лежить процес газифікації залишкового вугілля відвалів, з наступним вилученням цінних металів та використанням очищеної і стабілізованої породи в будівництві.

2. На підставі термодинамічних розрахунків встановлено, що процес газифікації вугілля доцільно проводити за температур вище $+860\text{ }^{\circ}\text{C}$, а як окиснювач вугілля використовувати водяну пару. Для забезпечення автотермічності процесу втрати теплоти можна компенсувати екзотермічністю реакції $2C + O_2 \leftrightarrow 2CO$. Підвищення тиску в системі чинить негативний вплив на рівноважний ступінь конверсії вуглецю, разом з тим може бути інтенсифікуючим чинником.

3. Вплив підвищеного тиску на рівноважний ступінь конверсії вуглецю є неоднозначним: він може як знижувати його, так і інтенсифікувати швидкість проходження процесу. Через вплив низки чинників, таких як розмір та пористість вуглецю, точний теоретичний розрахунок швидкості газифікації вугілля є складним. З цієї причини необхідно провести експериментальні дослідження.

РОЗДІЛ 4. ДЕСТРУКЦІЯ ОРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ З УТИЛІЗАЦІЄЮ ВУГЛЕЦЮ ТА ЙОГО ГАЗИФІКАЦІЄЮ НА РОЗРОБЛЕНІЙ УСТАНОВЦІ

4.1. Вплив температури піролізу шин на вихід і склад продуктів

Піроліз зношених шин супроводжується складними процесами термічної деструкції каучуків, перерозподілу мінеральної частини та формування вуглецевого залишку.

Експериментальні дослідження проводили на напівпромисловому Малому Піролізному Комплексі (МПК), який працював у циклічному режимі низькотемпературного піролізу. Необхідність проведення досліджень зумовлена тим, що наявні літературні дані щодо піролізу відпрацьованих шин отримані переважно в лабораторних умовах, які суттєво відрізняються від реальних технологічних режимів експлуатації напівпромислового обладнання. Зокрема, у роботах [131-137] дослідження виконувались на лабораторних або експериментальних установках із чітко контрольованими параметрами процесу: фіксованими розмірами частинок сировини, стабільним складом шин та, як правило, за атмосферного або близького до нього тиску. У більшості випадків використовувались дрібнодисперсні зразки шин, що забезпечувало високу однорідність теплопередачі та швидке прогрівання матеріалу.

Натомість у МПК піроліз здійснювався у герметичних ретортах у циклічному режимі низькотемпературного піролізу за температур $+380$ – $+860$ °С та надлишкового тиску близько 2 атм. Такі умови суттєво впливають на кінетику термічного розкладу, швидкість виділення летких компонентів, тривалість перебування продуктів у реакційній зоні та співвідношення між газовою, рідкою і твердою фракціями. Підвищений тиск може змінювати механізм вторинних реакцій крекінгу та конденсації, що не було достатньо висвітлено у наведених літературних джерелах.

Додатковим фактором є розмір частинок сировини. У промислових умовах розмір частинок визначався характеристиками подрібнювача та становив 20–70 мм, що значно перевищує типові лабораторні значення. Збільшення розмірів частинок призводить до появи внутрішніх температурних градієнтів, нерівномірного прогрівання матеріалу та дифузійних обмежень під час виходу летких продуктів. У результаті можуть істотно змінюватися кінетичні параметри процесу, склад піролізного газу, вихід рідких продуктів та характеристики твердого залишку. Тому результати лабораторних досліджень не можуть бути безпосередньо екстрапольовані на напівпромислові умови.

Крім того, у реальних технологічних умовах склад шинної сировини був неоднорідним та залежав від типу шин, ступеня зношення, наявності текстильного і металевго корду, а також рецептури гумових сумішей різних виробників. Така варіабельність сировини також може суттєво впливати на теплотворну здатність продуктів, хімічний склад газової та рідкої фаз, а також на утворення твердого вуглецевого залишку. У лабораторних роботах зазвичай використовувались стандартизовані або попередньо підготовлені зразки, що не повною мірою відображає реальні виробничі умови.

Для забезпечення достовірності та репрезентативності результатів експериментальні дослідження на МПК проводилися щонайменше у трьох повторних дослідах для кожного режиму піролізу. Це дозволило мінімізувати вплив випадкових відхилень та отримати статистично обґрунтовані результати щодо виходу продуктів процесу.

Вміст твердої та рідкої фаз визначали методом прямого зважування сировини та отриманих продуктів до і після проведення процесу піролізу. Кількість газоподібних продуктів визначали розрахунковим методом – за різницею між масою вихідної сировини та сумарною масою отриманих твердих і рідких продуктів. Такий підхід дозволив забезпечити матеріальний баланс процесу та оцінити розподіл продуктів піролізу в умовах, наближених до промислової експлуатації.

Отже, проведення додаткових досліджень на МПК є необхідним для встановлення закономірностей перебігу процесу піролізу саме в умовах, наближених до промислової експлуатації, визначення впливу підвищеного тиску, широкого діапазону температур, великого розміру частинок та неоднорідності сировини на вихід і властивості продуктів піролізу, а також для уточнення технологічних параметрів і підвищення ефективності процесу утилізації відпрацьованих шин. Отримані в результаті досліджень подано в таблиці 4.1.

Таблиця. 4.1 – Залежність виходу продуктів піролізу від температури

Температура, +°C	Твердий залишок, %	Рідка фракція, %	Газова фракція, %
380	52–58	28–35	8–12
450	42–48	40–48	10–15
530	38–44	45–52	12–18
650	33–36	32–41	24–36
860	26–31	15–22	50–58

Отримані результати добре узгоджуються з даними літератури [131-133] і свідчать, що температура є головним чинником, який визначає співвідношення між твердою, рідкою та газовою фазами. Максимальний вихід рідкої фракції зазвичай спостерігається в діапазоні +450–+530 °C, а при подальшому підвищенні температури інтенсивно зростає газоутворення через вторинний термічний крекінг. Загалом в різних температурних діапазонах визначальними є такі процеси:

- +380–+450 °C – початок деполімеризації каучуку, інтенсивне утворення рідкої фази;
- +450–+530 °C – максимальний вихід рідкої фракції (піролізної оливи);
- +530–+650 °C – вторинний крекінг піролізної оливи, збільшення частки газової фази;

- +650– +860 °С – глибока ароматизація, дегідрування, утворення H_2 та легких газів.






За підвищеного тиску (~ 2 атм) рівновага процесу зміщується у бік вторинних реакцій конденсації та ароматизації. Це означає: збільшення часу перебування летких компонентів у реакційній зоні; посилення крекінгу рідких фракцій при високих температурах; підвищення утворення ароматичних сполук і газів; дещо більший вихід твердого залишку порівняно з атмосферним тиском.

4.2. Вплив температури на склад твердої фази піролізу шин

В процесі піролізу автомобільних шин тверда фаза формується внаслідок поєднання процесів деполімеризації, дегідрування, ароматизації та часткової графітизації органічної матриці шин [44, 45]. Отриманий твердий продукт являє собою композицію вуглецю, мінеральних домішок, металовмісних компонентів та залишкових органічних структур.

Як відомо з літературних джерел [131] і підтверджено попередніми дослідженнями (табл. 4.1), при піролізі шин основна маса органічної складової руйнується в інтервалі 350–550 °С. У цьому температурному діапазоні відбувається інтенсивний вихід летких речовин, тоді як твердий залишок переважно складається з: вуглецю, мінеральних наповнювачів та вулканізуючих реагентів, металевих включень корду, поліароматичних вуглецевих структур. За підвищення температур понад 600 °С активізуються: дегідрування, вторинна карбонізація вуглеводневих сполук і графітизація вуглецю [44], яку можна спостерігати візуально рис. 4.1.

Внаслідок вищезазначених процесів зменшується вихід твердої фази (табл.4.1), підвищується вміст елементного вуглецю; знижується частка летких компонентів. Літературні дані свідчать, що за температур +700–+900 °С тверда фаза шинного піролізу набуває властивостей вторинного технічного вуглецю з підвищеною питомою поверхнею та високою термічною стабільністю [45, 107].

20°C	 A dark, irregularly shaped sample with a rough, fibrous texture, possibly a piece of carbon or a similar material, resting on a light blue background.
380°C	 A dark, irregularly shaped sample with a rough, porous texture, possibly a piece of carbon or a similar material, resting on a light blue background.
450°C	 A dark, irregularly shaped sample with a rough, porous texture, possibly a piece of carbon or a similar material, resting on a light blue background.
530°C	 A dark, irregularly shaped sample with a rough, porous texture, possibly a piece of carbon or a similar material, resting on a light blue background.
650°C	 A dark, irregularly shaped sample with a rough, porous texture, possibly a piece of carbon or a similar material, resting on a light blue background.

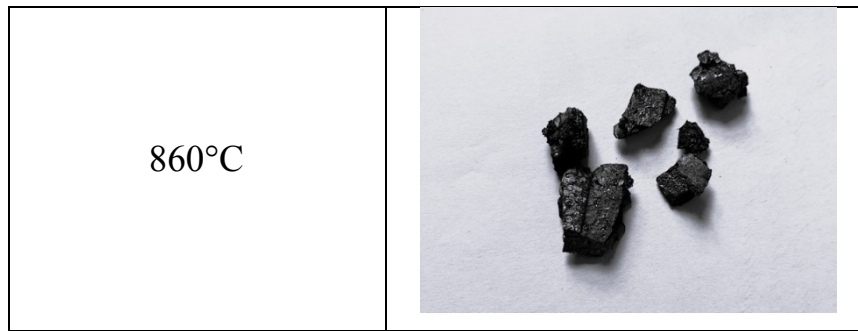


Рисунок 4.1 – Вплив температури процесу піролізу шин на зовнішній вигляду твердого залишку

Для визначення складу твердої фази застосовували енергодисперсійний рентгенофлуоресцентний аналіз (EDXRF) на спектрометрі ElvaX Light SDD.

Під час аналізу експериментальних даних встановлено, що початкові результати елементного аналізу не повністю відповідали прогнозованим закономірностям. Це пояснюється тим, що для термічного оброблення використовували різні фрагменти шин, частина яких містила металевий корд. Наявність корду істотно впливала на концентрацію Fe, зольність, відносний вміст Si, Zn, S тощо. Тому для коректної інтерпретації результатів було виконано прокалювання зразків при +550°C у тигельній печі протягом 48 годин (рис. 4.2) та перерахунок складу на безкордову гумову складову.



Рисунок 4.2 – Прокалені зразки твердого піролізного залишку

Такий підхід дозволив мінімізувати вплив металевого кордуну та отримати більш репрезентативні дані щодо трансформації мінеральної частини твердої фази. Отримані результати подано в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Елементний склад твердого залишку (золи)

Елемент	Температура піролізу зразків шин, °C					
	20 (гума)	380	450	530	650	860
	Концентрація, %					
Al	0,0842	0,0478	0,0292	0,0841	0,1025	0,7767
Si	5,0091	4,4850	1,6743	3,4334	5,3670	2,2858
P	0,0300	0,0215	0,1035	0,0579	0,0569	0,0318
S	0,3358	0,4970	0,7810	0,6383	0,8939	0,3989
K	0,0254	0,0156	0,0280	0,0253	0,0212	0,0238
Fe	0,0050	0,0076	0,0230	0,0207	0,1422	0,0201
Co	0,0004	0,0100	0,0037	0,0057	0,0027	0,0020
Ni	0,0002	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010
Cu	0,0010	0,0011	0,0009	0,0018	0,0009	0,0014
Zn	0,3665	0,3743	0,6738	0,4284	0,4693	0,3055

Отримані результати демонструють складний нелінійний характер перерозподілу компонентів, зокрема сірки. У цьому температурному інтервалі +380–+530 °C спостерігається: концентрування сірки у твердій фазі. Підвищення концентрації S до 0,78 % при +450°C пояснюється переважним видаленням органічної маси та накопиченням неорганічної сірки. При +650 °C зафіксовано максимальний вміст сірки – 0,894 %. Це може бути пов'язано з утворенням ZnS, термічною стабілізацією ароматичних тіофенових структур, зростанням концентрації мінеральної частини через втрату летких компонентів. При +860°C спостерігається різке зниження вмісту сірки до 0,399 %, що узгоджується з

літературними даними щодо десульфуризації вугілля, переходу сірки у сірководень та леткі органічні сполуки.

Коливання концентрації Si пояснюються неоднорідністю вихідної сировини та різним вмістом силікатних наповнювачів, а також перерозподілом мінеральної частини після видалення органічної складової.

Zn є одним із ключових елементів шин через використання ZnO у вулканізації. Максимум концентрації Zn при +450 °C свідчить про концентрування мінеральної частини після інтенсивного виходу летких речовин. Подальше зниження концентрації Zn при 860 °C може бути пов'язане з частковим випаровуванням Zn-вмісних сполук. Підвищення Fe при +650 °C до 0,142 % пов'язане з залишковим впливом металевго корду та концентруванням мінеральної частини. Після прокалювання зразків при +550 °C у повітрі було встановлено, що зольність залежить як від температури піролізу, так і від наявності металевго корду. Найвищу масу золи спостерігали у зразків +380-+530 °C, що пояснюється достатньо високим вмістом неорганічних домішок, присутністю металевго корду, неповною карбонізацією органічної частини. Для зразків +650–+860 °C відбувається часткова графітизація та ущільнення карбонової матриці. Такі характеристики роблять отриманий продукт перспективним для використання у якості адсорбенту, вторинного карбону, електродних матеріалів та використання у якості паливного компонента.

Отриманий за високих температур піролізу зразок вугілля було проаналізовано та визначено основні характеристики як сорбента. Результати аналізів подано у Додатку Д.

Зразок має низький вміст золи (1,9 %) та води (1,9 %), що свідчить про чистоту матеріалу. Йодне число високе (944 мг/г), а це показник значної пористості та високої адсорбційної здатності. Адсорбційна активність за метиленовим синім також підтверджує добрі сорбційні властивості. Значення рН витяжок ($\approx 9,5$) вказує на лужний характер матеріалу.

Загалом, зразок характеризується високою якістю як сорбент, придатний для застосування у водоочистці, газоочистці (особливо від кислих газів) та інших екологічних технологіях.

4.3. Вплив температури на склад рідкої фази піролізу шин

Особливу наукову та практичну цінність в процесі піролізу шин становлять рідкі продукти, які являють собою складну суміш аліфатичних, ароматичних та гетероатомних органічних сполук. Завдяки високій теплоті згоряння (41–44 МДж/кг), значному вмісту ароматичних вуглеводнів та наявності цінних хімічних компонентів такі продукти можуть розглядатись як перспективна вторинна сировина для паливної та нафтохімічної промисловості [96, 138].

З метою встановлення закономірностей формування компонентного складу рідких продуктів піролізу було проведено експериментальне дослідження рідких фракцій, отриманих у різних температурних інтервалах процесу. У ході дослідження було відібрано три проби рідких продуктів піролізу в температурних діапазонах +250–+350 °С, +350–+450 °С та +450–+550 °С. Для визначення фракційного складу кожену пробу піддавали атмосферній дистиляції при тиску 738 мм рт. ст. Отримані продукти розділяли на три частини: легку фракцію з температурою кипіння до +200 °С, середню фракцію з температурою кипіння понад +200 °С та кубовий залишок (табл. 4.3).

Таблиця 4.3 – Результати дистиляції рідких проб відібраних в різних температурних інтервалах процесу піролізу шин

Показник процесу перегонки	Температурний інтервал піролізу, °С		
	«250–350»	«350–450»	«450–550»
Початок кипіння (ПК), °С	35	37	55
Кінець перегонки (КП), °С	295	240	245
Фракція 1 (ПК –200°С), %	25,17	32,86	24,85
Фракція 2 (200–КП°С), %	39,78	15,01	6,8

Фракція 3 Залишок (>КП), %	33,26	50,22	66,60
Втрати, %	1,76	1,90	1,71

Результати фракційного аналізу засвідчили суттєвий вплив температури процесу на вихід окремих фракцій. Максимальний вихід легкої фракції спостерігався у температурному інтервалі +350–+450 °С і становив 32,86 %. Для інтервалів +250–+350 °С та +450–+550 °С цей показник складав відповідно 25,17 % та 24,85 %. Водночас зі збільшенням температури процесу піролізу суттєво зростає вихід важкого залишку – від 33,26 % до 66,60 %, що свідчить про посилення вторинних реакцій ароматизації, дегідрування та поліконденсації вуглеводневих структур.

Аналіз легкої (фракція 1) та середньої (фракція 2) компонентного складу здійснювали методом газової хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням (GC-MS) із використанням газового хроматографа Agilent 8890 та мас-спектрометричного детектора Agilent 5977 MSD. Ідентифікацію індивідуальних компонентів проводили за бібліотекою спектрів NIST23. Результати подано в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 – Розподіл основні компоненти по фракціях

Зразок	Температура дистиляції, °С	Температурний інтервал піролізу, °С	Основні компоненти
FR1.1	35-200	250-350	Cyclohexane (7.6%), Toluene (4.0%), m-Xylene (9.5%), Mesitylene (12.7%), p-Cymene (13.1%), D-Limonene (4.1%)
FR1.2	37-200	350-450	Cyclohexane (7.8%), Toluene (3.3%), m-Xylene (11.0%), Mesitylene (12.0%), p-Cymene (14.9%), D-Limonene (16.4%)
FR1.3	55-200	450-550	Cyclohexane (4.4%), p-Xylene (7.3%), 1-Ethyl-4-methylbenzene (9.6%), Tetramethylbenzene (7.9%), D-Limonene (6.3%)
FR2.1	200-295	250-350	Cyclohexane (4.3%), Methyl-naphthalene (5.5%), Trimethylindene (5.1%),

			Dimethylnaphthalene (4.8+4.7%), Trimethylnaphthalene (7.3%)
FR2.2	200-240	350-450	Cyclohexane (5.6%), p-Cymene (8.8%), D-Limonene (9.0%), Dimethylindene (5.3%), Benzothiazole (5.7%), Dimethylnaphthalene (5.6%), Quinoline (4.5%)
FR2.3	200-245	450-550	Cyclohexane (5.7%), p-Cymene (14.3%), D-Limonene (7.2%), Methylindene (7.8%), Methylnaphthalene (6.9%), Benzothiazole (3.4%)

Хроматографічний аналіз показав, що легкі фракції рідких продуктів піролізу характеризуються високим вмістом ароматичних вуглеводнів та терпенових сполук. Основними компонентами були бензен, толуол, ксилоли, мезитилен, р-цимен та D-лімонен.

У фракції FR1.1, отриманій у температурному інтервалі 250–350 °С, основними компонентами були р-цимен (13,1 %), мезитилен (12,7 %), m-ксилол (9,5 %) та циклогексан (7,6 %). Вміст D-лімонену становив 4,1 %.

Найбільш цінною з точки зору компонентного складу виявилась фракція FR1.2, отримана при температурі +350–+450 °С. У ній концентрація D-лімонену досягала 16,4 %, а р-цимену — 14,9 %. Високий вміст D-лімонену є особливо важливим, оскільки ця сполука належить до цінних продуктів термодеструкції натурального каучуку та широко використовується у виробництві розчинників, смол, косметичних композицій, пластифікаторів і диспергаторів пігментів [96].

При підвищенні температури процесу до +450–+550 °С вміст D-лімонену у фракції FR1.3 знижувався до 6,3 %. Це пояснюється перебігом вторинних реакцій термічної деструкції та ароматизації, у результаті яких терпенові сполуки перетворюються на моно- та поліциклічні ароматичні вуглеводні (табл. 4.5).

Таблиця 4.5 – Сполуки, ідентифіковані у двох або більше фракціях

Сполука	Присутні фракції	Час утримання (хв)	Кількість, %
Cyclohexane	Усі (FR1.1– FR2.3)	2.3-2.35	4.4-7.8%
p-Cymene (4-isopropyltoluene)	FR1.1, FR1.2, FR2.1, FR2.2, FR2.3.	8.13-8.15	1.5-14.9%
D-Limonene	Усі (FR1.1– FR2.3)	8.20-8.22	2.3-16.4%
Mesitylene (1,3,5-trimethylbenzene)	FR1.1, FR1.2, FR1.3	7.07-7.60	4.4-12.7%
m-Xylene / p-Xylene	FR1.1, FR1.2, FR1.3	5.37-5.38	7.3-11.0%
Toluene	FR1.1, FR1.2, FR1.3	3.62-3.63	3.3-4.0%
1-Methyl-4-(1-methylethenyl)benzene	FR1.2, FR1.3, FR2.2, FR2.3	9.20-9.21	2.1-7.0%
Benzothiazole	FR2.2, FR2.3.	11.34-11.35	3.4-5.7%
1,2,3-Trimethylindene	FR2.1, FR2.2, FR2.3	13.43-13.44	3.2-5.1%
Naphthalene, 2-methyl-	FR2.1, FR2.2, FR2.3	12.35-12.60	4.0-6.9%
Naphthalene, 2,6-dimethyl-	FR2.1, FR2.2, FR2.3	14.09-14.10	2.2-4.7%
Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-	FR2.1, FR2.2	15.38-15.88	0.9-7.3%
Cyclohexene, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-	FR1.1, FR1.2, FR1.3	7.42-7.43	1.9-4.7%
Benzene, 1-methyl-3-propyl-	FR1.1, FR1.2, FR1.3, FR2.2, FR2.3	8.58	2.0-3.1%
Quinoline (dimethyl-)	FR2.1, FR2.2	14.34	2.9-4.5%

У середніх фракціях (FR2.1–FR2.3) було виявлено значну кількість інденів, алкілзаміщених нафталінів, бензотіазолів та похідних хіноліну (табл 4.4). Формування таких сполук пов'язане з термодеструкцією синтетичних каучуків, прискорювачів вулканізації та сірковмісних компонентів гумової суміші.

Зокрема, у фракції FR2.2 вміст бензотіазолу досягав 5,7 %, який є продуктами розкладання вулканізаційних агентів. Його присутність підтверджує складний механізм термохімічних перетворень полімерної матриці шин та необхідність додаткового очищення рідких продуктів перед їх використанням як компонентів палив.

Отримані результати свідчать про складний механізм термохімічних перетворень полімерної матриці шин, який включає реакції деполімеризації, дегідрування, циклізації, ароматизації та поліконденсації. У середньотемпературному діапазоні домінують процеси деполімеризації каучуків з утворенням низькомолекулярних ароматичних та терпенових сполук, тоді як при високих температурах переважають вторинні реакції утворення поліциклічних ароматичних структур.

Практичне значення проведеного дослідження полягає у встановленні оптимальних температурних умов для селективного отримання цінних продуктів піролізу. Так, температурний діапазон +350–+450 °C є найбільш доцільним для вилучення D-лімонену та ВТХ-фракції сокупності трьох основних ароматичних вуглеводнів (бензен, толуен, ксилен), тоді як вищі температури сприяють утворенню важких ароматизованих продуктів, які можуть використовуватись як компоненти котельних палив, сировина для гідрокрекінгу або модифікатори бітумів [138].

Висновки до Розділу 4

1. Експериментальні дослідження проводили на напівпромисловому Малому Піролізному Комплексі, який працював у циклічному режимі низькотемпературного піролізу. Встановлено, що в різних температурних діапазонах визначальними є такі процеси: +380–+450 °C – початок деполімеризації каучуку, інтенсивне утворення рідкої фази; +450–+530 °C – максимальний вихід рідкої фракції (піролізної оливи); +530–+650 °C – вторинний

крекінг піролізної оливи, збільшення частки газової фази; +650–+860 °С – глибока ароматизація, дегідрування, утворення H_2 та легких газів.

2. Отримані результати демонструють складний нелінійний характер перерозподілу компонентів, зокрема сірки. У цьому температурному інтервалі +380–+530 °С спостерігається: концентрування сірки у твердій фазі. Підвищення концентрації S до 0,78 % при +450 °С пояснюється переважним видаленням органічної маси та накопиченням неорганічної сірки. При +650 °С зафіксовано максимальний вміст сірки – 0,894 %. Це може бути пов'язано з утворенням ZnS, термічною стабілізацією ароматичних тіофенових структур, зростанням концентрації мінеральної частини через втрату летких компонентів.

3. Отримані результати свідчать про складний механізм термохімічних перетворень полімерної матриці шин, який включає реакції деполімеризації, дегідрування, циклізації, ароматизації та поліконденсації. У середньотемпературному діапазоні домінують процеси деполімеризації каучуків з утворенням низькомолекулярних ароматичних та терпенових сполук, тоді як при високих температурах переважають вторинні реакції утворення поліциклічних ароматичних структур.

ВИСНОВКИ

1. Критичний аналіз економічної доцільності перероблення органічних відходів показує, що найбільш перспективним напрямом є не окреме перероблення кожного типу відходів, а створення комплексних технологій спільного піролізу, які дозволяють поєднати енергетичні переваги гумових і креозотовмісних відходів із можливістю екологічної ремедіації відвалів вуглевидобутку. Такий підхід відповідає принципам циркулярної економіки та створює передумови для підвищення економічної ефективності екологічно безпечних технологій утилізації промислових відходів.

2. У результаті проведених експериментальних досліджень та аналізу літературних джерел встановлено, що піроліз відпрацьованих автомобільних шин є ефективною та екологічно доцільною технологією термохімічної переробки полімерних відходів, яка забезпечує комплексне використання всіх компонентів шинної сировини та відповідає сучасним принципам циркуляційної економіки.

3. Доведено, що зі зростанням температури піролізу активізуються вторинні реакції дегідрування, циклізації та ароматизації, унаслідок чого збільшується частка важких поліциклічних ароматичних структур і карбонізованого залишку. Це дозволяє цілеспрямовано регулювати склад продуктів піролізу залежно від напрямку їх подальшого використання — для отримання хімічної сировини, паливних компонентів або вуглецевих матеріалів.

4. Особливу практичну цінність становлять результати дослідження твердого карбонізованого залишку. Встановлено, що за високотемпературного піролізу формується карбоновий матеріал із низьким вмістом золи (1,9 %), високим йодним числом (944 мг/г) та значною адсорбційною здатністю. Отримані характеристики свідчать про перспективність використання такого матеріалу як адсорбенту для водоочистки та газоочистки, зокрема для вилучення кислих газів та органічних забруднювачів. Це суттєво розширює екологічний

потенціал технології піролізу шин, оскільки отриманий вторинний карбон може бути використаний у природоохоронних технологіях.

5. Встановлено, що рідкі продукти піролізу шин являють собою складну багатокомпонентну систему, склад якої суттєво залежить від температурного режиму процесу. Показано, що в температурному інтервалі +350–+450 °С досягається максимальний вихід легкої фракції (32,86 %) та спостерігається найбільший вміст цінних низькомолекулярних компонентів, зокрема D-лімонену (16,4 %), p-цимену та ВТХ-фракції. Отримані результати підтверджують, що саме середньотемпературний режим піролізу є найбільш перспективним для селективного вилучення вторинної нафтохімічної сировини.

6. Хроматографічний аналіз рідких фракцій підтвердив високий вміст ароматичних вуглеводнів та терпенових сполук, що свідчить про значний потенціал використання відпрацьованих шин як альтернативної сировини для нафтохімічної промисловості. Встановлено, що рідкі продукти піролізу можуть бути використані для одержання компонентів моторних палив, пластифікаторів, формальдегідних смол, модифікаторів бітумів та інших продуктів органічного синтезу.

7. Виявлення у важких фракціях бензотіазолів та азотовмісних ароматичних сполук підтверджує складний механізм термодеструкції вулканізаційних агентів та сірковмісних компонентів шинної гуми. Разом із тим встановлено необхідність додаткового очищення рідких продуктів перед їх використанням як паливних компонентів, що є важливим екологічним аспектом подальшої практичної реалізації технології.

8. Встановлено, що комплексне використання газової, рідкої та твердої фракцій дозволяє реалізувати практично безвідходну технологічну схему перероблення відпрацьованих шин. Газова фракція може використовуватись як внутрішнє енергетичне паливо для підтримання процесу піролізу, що знижує зовнішні енергетичні витрати та вуглецевий слід виробництва. Карбонізований залишок після активації може бути використаний як технічний вуглець, сорбент

або компонент композиційних матеріалів чи паливо для парової конверсії, тоді як металевий корд повертається у металургійний цикл як вторинна сировина.

9. Науково обґрунтовано, що впровадження технологій піролізу відпрацьованих шин сприяє реалізації принципів циркуляційної економіки шляхом: зменшення обсягів накопичення небезпечних відходів; повернення вуглеводневої та металевої сировини у виробничий цикл; скорочення споживання первинних викопних ресурсів; зниження антропогенного навантаження на довкілля; мінімізації викидів парникових газів порівняно з традиційними методами утилізації.

10. Отримані результати свідчать, що піроліз відпрацьованих шин є не лише ефективною технологією поводження з небезпечними полімерними відходами, а й перспективним напрямом формування ресурсоефективних та екологічно безпечних виробництв. Практична реалізація таких технологій створює передумови для розвитку замкнених матеріальних циклів, підвищення рівня енергетичної та ресурсної незалежності, а також зниження екологічних ризиків, пов'язаних із накопиченням шинних відходів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Srivastava, V., Jha, P.K. Environmental impacts of coal mining and mitigation measures: a review. *Environ Monit Assess* 197, 545 (2025). <https://doi.org/10.1007/s10661-025-13939-1>
2. Nádudvari, Á., Kozielska, B., Abramowicz, A., Fabiańska, M., Ciesielczuk, J., Cabała, J., & Krzykowski, T. (2021). Heavy metal- and organic-matter pollution due to self-heating coal-waste dumps in the Upper Silesian Coal Basin (Poland). *Journal of hazardous materials*, 412, 125244. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125244>
3. Magagula, S.I., Lebelo, K., Motloung, T.M. *et al.* Recent advances on waste tires: bibliometric analysis, processes, and waste management approaches. *Environ Sci Pollut Res* 30, 118213–118245 (2023). <https://doi.org/10.1007/s11356-023-30758-4>
4. Yermakovych, I. (2024, June 5). Екологічні аспекти утворення відходів деревини на підприємствах. Матеріали XXIV Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна). Handbook of the XXIV International Science Conference «Ecology. Human. Society». <https://doi.org/10.20535/EHS2710-3315.2024.304924240>
5. Hudson-Edwards, K. A., & Dold, B. (2015). Mine waste characterization, management, and remediation. *Elements*, 11(5), 353-358. <https://doi.org/10.3390/min5010082>.
6. Araya N, Mamani Quiñonez O, Cisternas LA, Kraslawski A. (2021). Sustainable Development Goals in Mine Tailings Management: Targets and Indicators †. *Materials Proceedings*, 5 (1), 82. <https://doi.org/10.3390/materproc2021005082>.
7. Popovych, V., Menshykova, O., Voloshchyshyn, A., Genyk, Y., Petlovanyi M., & Ilkiv, B. (2023). Distribution of Heavy Metals in the Coal Mine Waste Dumps Based on Statistical Analysis. *Journal of Landscape Ecology*, 21(2), 101–115. <https://doi.org/10.56617/tl.4957>
8. Yavorskyi, V., Helesh, A., Yavorskyi, I. (2013). Principals for the Creation of Effective and Economically Sound Treating Processes of Industrial Emissions with

- Sulfur Oxide Low Content. *Chemistry & Chemical Technology*. 7(2), 205-211. <https://doi.org/10.23939/chcht07.02.205>
9. IEA (2024), Coal 2024, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/coal-2024>, Licence: CC BY 4.0. <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2025/coal>
10. Tahir, M. H., & Chen, D. (2024). Integrated approach for H₂-rich syngas production from wastes using carbon-based catalysts and subsequent CO₂ adsorption by carbon-based adsorbents: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 59, 679–696. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.02.045>
11. Malova, M. (2023,). Yak zrobyty nebezpechni terykony bezpechnymy? – Natsionalna asotsiatsiia dobuynoi promyslovosti Ukrainy. Natsionalna asotsiatsiia dobuynoi promyslovosti Ukrainy. <https://neiau.com.ua/yak-zrobiti-nebezpechni-terikoni-bezpechnimi/>
12. Song, L., Yu, Y., Yan, Z., Xiao, D., Sun, Y., Zhang, X., Li, X., Cheng, B., Gao, H., & Bai, D. (2022). Rapid Analysis of Composition of Coal Gangue Based on Deep Learning and Thermal Infrared Spectroscopy. *Sustainability*, 14(23), 16210. <https://doi.org/10.3390/su142316210>
13. Gao, L., Liu, Y., Xu, K., Bai, L., Guo, N., & Li, S. (2024). *A short review of the sustainable utilization of coal gangue in environmental applications*. *RSC Advances*, 14, 39285–39296. <https://doi.org/10.1039/D4RA06071G>
14. Zhang, P., Han, Z., Jia, J., Wei, C., Liu, Q., Wang, X., Zhou, J., Li, F., & Miao, S. (2017). Occurrence and distribution of gallium, scandium, and rare earth elements in coal gangue collected from Junggar Basin, China. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 39(7), 389–402. <https://doi.org/10.1080/19392699.2017.1334645>
15. Wang, J., Xu, H., Cao, Y., Su, Y., Fan, G., Fu, B., ... & Deng, J. (2024). Efficient leaching of rare earth elements from coal gangue: A mild acid process with reduced impurity extraction. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 10(4), 2601–2620. <https://doi.org/10.1007/s40831-024-00954-8>
16. Wang, J., Xu, H., Cao, Y., Kang, Y., Fan, G., Fu, B., ... & Deng, J. (2024). Mechanisms of roasting for improving rare earth element leaching from coal gangue.

<https://doi.org/10.1080/19392699.2024.2418294>

17. Kang, C., Yang, S., Qiao, J., Zhao, Y., Dong, S., Wang, Y., Duan, C., & Liu, J. (2024). Extraction of valuable critical metals from coal gangue by roasting activation–sulfuric acid leaching. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 44(11), 1810–1827. <https://doi.org/10.1080/19392699.2023.2301311>
18. Bosak, P., Popovych, V., Stepova, K., & Dudyn, R. (2020). Environmental impact and toxicological properties of mine dumps of the Lviv-Volyn coal basin. *News of the National academy of sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of Geology and Technical*, (2), 440, 48-54. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-170X.30>
19. Рейка, Т. (2025, February). Піроліз – перспективний спосіб утилізації дерев'яних шпал. *Railway Supply*. Retrieved from <https://www.railway.supply/uk/piroliz-perspektivnij-sposib-utilizaczi%D1%97-derevyanih-shpal/>
20. Понцентейло, П.Р., & Свинтух, М.Б. (2013). Еколого-економічні аспекти використання відходів деревини. *Інноваційна економіка*, (2), 136–143.
21. US Environmental Protection Agency. (2025). *Creosote*. URL: <https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/creosote>
22. Kazimierski P, Kosmela P, Piersa P, Szufa S. Pyrolysis and Torrefaction—Thermal Treatment of Creosote-Impregnated Railroad Ties as a Method of Utilization. *Materials*. 2023; 16(7):2704. <https://doi.org/10.3390/ma16072704>
23. Sokołowski, S.R. TSI-aspekty drewnianej nawierzchni kolejowej. In *Proceedings of the Nawierzchnie Szynowe. Rynek-Inwestycje- Utrzymanie*, Wisła, Poland, 22–23 March 2018.
24. Cooper, P., Ung, T., Aucoin, J.-P., Timusk, C. The potential for re-use of preservative-treated utility poles removed from service. *Waste Management and Research*, 1996, 14(3), 263–279 <https://doi.org/10.1006/wmre.1996.0026>.
25. Jaworska, A.; Milczarek, D.; Naduk, E. Impregnowanie drewnianych podkładów kolejowych z uwzględnieniem własności fizykochemicznych stosowanych środków ochrony drewna. *Problemy Kolejnictwa* **2013**, 161, 43–58

26. Kawczyn' ski, R. *Nasywanie Drewna S'rodkami Chemicznymi*; Wydawnictwa Komunikacji i Łącznos'ci: Warszawa, Poland, 1972.
27. *ICSC 0572 - KPEO3OT*. (б. д.). International Chemical Safety Cards (ICSCs). https://chemicalsafety.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=ru&p_card_id=0572&p_version=2
28. World Business Council for Sustainable Development. End-of-life tires: A global challenge. 2021. <https://www.wbcsd.org/news/toolkit-aims-to-drive-circularity-in-end-of-life-tire-management/>
29. Jahirul, M. I., Hossain, F. M., Rasul, M. G., & Chowdhury, A. A. (2021). A Review on the Thermochemical Recycling of Waste Tyres to Oil for Automobile Engine Application. *Energies*, *14*(13), 3837. <https://doi.org/10.3390/en14133837>
30. Li, G. Q., Stubblefield, M. A., Garrick, G., et al. (2004). Development of waste tire modified concrete. *Cement and Concrete Research*, *34*(12), 2283–2289. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.002> ([doi.org in Bing](#))
31. Mayer P.M., et al. *Where the rubber meets the road: Emerging environmental impacts of tire wear particles and their chemical cocktails*. *Science of The Total Environment*, 2024. [doi: 10.1016/j.scitotenv.2024.171153](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.171153)
32. Pedram, A., Bin Yusoff, N., Udony, O. E., et al. (2017). Integrated forward and reverse supply chain: A tire case study. *Waste Management*, *60*, 460–470. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.11.033> ([doi.org in Bing](#))
33. Williams, P. T., & Bottrill, R. P. (1995). Sulfur-polycyclic aromatic hydrocarbons in tyre pyrolysis oil. *Fuel*, *74*(5), 736–742. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00005-4](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)00005-4) ([doi.org in Bing](#))
34. Liu, L., Cai, G., Zhang, J., Liu, X., & Liu, K. (2020). Evaluation of engineering properties and environmental effect of recycled waste tire-sand/soil in geotechnical engineering: A compressive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *126*, 109831. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109831>
35. Bockstal, L., Berchem, T., Schmetz, Q., et al. (2019). Devulcanisation and reclaiming of tires and rubber by physical and chemical processes: A review. *Journal*

- of *Cleaner Production*, 236, 117574. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117574> ([doi.org in Bing](#))
36. Liu, L., Cai, G., Zhang, J., Liu, X., & Liu, K. (2020). Evaluation of engineering properties and environmental effect of recycled waste tire-sand/soil in geotechnical engineering: A compressive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 126, 109831. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109831>
37. Zhao S., et al. *Waste rubber – Black pollution reframed as a global issue: Ecological challenges and sustainability initiatives*. *Environmental Pollution*, 2024. DOI: [10.1016/j.envpol.2024.124291](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.124291)
38. Rácz, L., Solti, S., Gresits, I., Tölgyesi, S., Benedek, D., Valentínyi, N., & Mizsey, P. (2016). Measurement of rarely investigated trace elements As, P, Sr, Zr, Rb and Y in waste tires. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 60(2), 78–84. <https://doi.org/10.3311/PPch.8101>
39. Kole P. J., Löhr A. J., Van Belleghem F., Ragas A. Wear and tear of tyres: a stealthy source of microplastics. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2017. Vol. 14(10). DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph14101265>
40. Wik A., Dave G. Occurrence and effects of tire wear particles in the environment // *Environmental Pollution*. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.09.028>
41. Міністерство захисту довкілля та природних ресурсів України. Національна стратегія управління відходами. Київ, 2021. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/820-2017-%D1%80#Text>
42. Tian Z., et al. A ubiquitous tire rubber–derived chemical induces acute mortality in coho salmon // *Science*. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.abd6951>
43. Cahuana-Yair R. et al. *Literature Review: Rubber Waste in Tire Manufacturing*. *Journal of Physics: Conference Series*, 2025. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/3028/1/012036>
44. Williams P. T. Pyrolysis of waste tyres: a review. *Waste Management*. 2013. Vol. 33(8). P. 1714–1728. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.05.003>

45. Martínez J. D., Puy N., Murillo R. та ін. Waste tyre pyrolysis: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. Vol. 23. P. 179–213. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.038>
46. Farouk, A.I.B., Hassan, N.A., Mahmud, M.Z.H. *et al.* Effects of mixture design variables on rubber–bitumen interaction: properties of dry mixed rubberized asphalt mixture. *Mater Struct* 50, 12 (2017). <https://doi.org/10.1617/s11527-016-0932-3>
47. Zakhara I.Ya. *Analysis of the Disposal and Recycling of Used Car Tires*. *Oil and Gas Power Engineering*, 2025. [DOI:10.31471/1993-9868-2025-1\(43\)-161-170](https://doi.org/10.31471/1993-9868-2025-1(43)-161-170).
48. Conceptualizing the circular economy: an analysis of 114 definitions. *Resources, Conservation and Recycling*. 2017. Vol. 127. P. 221–232. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.09.005>
49. Klimishina M.T. State and prospects of development of tire recycling technologies and their environmental impact. *Technology audit and production reserves*, 2016. [DOI:10.15587/2312-8372.2016.86810](https://doi.org/10.15587/2312-8372.2016.86810)
50. Gupta, A.K., & Paul, B. (2015). A review on utilisation of coal mine overburden dump waste as underground mine filling material: a sustainable approach of mining. *International Journal of Mining and Mineral Engineering*, 6(2), 172. <https://doi.org/10.1504/ijmme.2015.070380>
51. Ashfaq, M., Moghal, A.A.B., & Basha, B.M. (2022). The Sustainable Utilization of Coal Gangue in Geotechnical and Geoenvironmental Applications. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 26(3), 03122003. <https://doi.org/10.1007/s41062-020-0267-3>
52. Bo, L., Yang, S., Liu, Y., Zhang, Z., Wang, Y., & Wang, Y. (2023). Coal Mine Solid Waste Backfill Process in China: Current Status and Challenges. *Sustainability*, 15(18), 13489. <https://doi.org/10.3390/su151813489>
53. Petlovanyi, M., Medianyuk, V., Sai, K., Malashkevych, D., Popovych, V. (2021). Geomechanical Substantiation Of The Parameters For Coal Auger Mining In The Protecting Pillars Of Mine Workings During Thin Seams Development. *ARP Journal of Engineering and Applied Sciences*, 16(15), 1572-1582.

54. Petlovanyi, M., Sai, K., Malashkevych, D., Popovych, V., & Khorolskyi, A. (2022). Influence of waste rock dump placement on the geomechanical state of underground mine workings. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 1156(1), 012007. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1156/1/012007>
55. Sokratidou, A, Roumpos, C, Paraskevis, N, Servou, A, & Pavloudakis, F.(2023) Extractive Waste Management in Coal Surface Mining Projects–A Circular Economy Approach. *Materials Proceedings*, 15(1), 13. <https://doi.org/10.3390/materproc2023015013>
56. Haibin, L., & Zhenling, L. (2010). Recycling utilization patterns of coal mining waste in China. *Resources, Conservation and Recycling*, 54(12), 1331-1340. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.05.005>
57. Amrani, M., Taha, Y., El Haloui, Y., Benzaazoua, M., & Hakkou, R. (2020). Sustainable Reuse of Coal Mine Waste: Experimental and Economic Assessments for Embankments and Pavement Layer Applications in Morocco. *Minerals*, 10(10), 851. <https://doi.org/10.3390/min10100851>
58. Gotore, O., Watanabe, M., Okano, K., Miyata, N., Katayama, T., Yasutaka, T., Semoto, Y., & Hamai, T. (2025). Effects of batch and continuous-flow operation on biotreatment of Mn(II)-containing mine drainage. *Journal of Environmental Sciences*, (152), 401-415. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2024.05.038>
59. Brierley, C.L. (2010). Biohydrometallurgical prospects. *Hydrometallurgy*, 104(3-4), 324-328. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.03.021>
60. Sheoran, V., Sheoran, A.S., & Poonia, P. (2010). Phytomining: A Review. *Minerals Engineering*, 23(14), 1075-1087. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.04.001>
61. Skrobala, V., Popovych, V., & Pinder, V. (2020): Ecological patterns for vegetation cover formation in the mining waste dumps of the Lviv-Volyn coal basin. *Mining of Mineral Deposits*, 14(2), 119-127. <https://doi.org/10.33271/mining14.02.119>

62. Han, L., Li, J., Qu, C., Shao, Z., Yu, T., & Yang, B. (2022). Recent Progress in Sludge Co-Pyrolysis Technology. *Sustainability*, *14*(13), 7574. <https://doi.org/10.3390/su14137574>
63. Márquez, A., Ortiz, I., Sánchez-Hervás, J. M., Monte, M. C., Negro, C., & Blanco, Á. (2023). Global trends of pyrolysis research: a bibliometric analysis. *Environmental Science and Pollution Research*, *31*(1), 931-947. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-31186-0>
64. Igliński, B., Kujawski, W., & Kiełkowska, U. (2023). Pyrolysis of Waste Biomass: Technical and Process Achievements, and Future Development – A Review. *Energies*, *16*(4), 1829. <https://doi.org/10.3390/en16041829>
65. Giwa, S.O., & Taziwa, R.T. (2024). Adoption of advanced coal gasification: A panacea to carbon footprint reduction and hydrogen economy transition in South Africa. *International Journal of Hydrogen Energy*, (77), 301-323. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.06.190>
66. Lysyy, N., Helesh, A., & Popovych, V. (2024). Termodynamichni doslidzhennia protsesiv hazyfikatsii vidkhodiv vydobutku vuhillia. *Ukrainian School of Mining Engineering* (p. 49–50). Dnipro University of Technology. <https://doi.org/10.33271/usme17.049>
67. Lysyy, N. R., Helesh, A. B., & Popovych, V. V. (2024). Gasification of coal-containing waste. *Actual problems of natural sciences development amidst the evolution of artificial intelligence* (p. 30–34). Baltija Publishing. <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-521-1-7>
68. Dai, F., Zhang, S., Luo, Y., Wang, K., Liu, Y., & Ji, X. (2023) Recent Progress on Hydrogen-Rich Syngas Production from Coal Gasification. *Processes*, (11), 1765. <https://doi.org/10.3390/pr11061765>
69. Zhang, X., Zhu, S., Song, W., Wang, X., Zhu, J., Chen, R., Ding, H., Hui, J., & Lyu, Q. (2022). Experimental study on conversion characteristics of anthracite and bituminous coal during preheating-gasification. *Fuel*, *324*(Part B), 124712. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124712>.

70. Li, Z., Wang, W., Shi, J., Feng, Z., Du, F., Wang, G., & Zhou, D. (2024). Microstructure evolution in bituminous-coal pyrolysis under in situ and stress-free conditions: A comparative study. *Geomechanics and Geophysics for Geo-Energy and Geo-Resources*, 10, 134. <https://doi.org/10.1007/s40948-024-00852-z>
71. Yin, Y., Wu, Z., Tao, J., Qi, C., Zhang, W., & Cheng, S. (2022). Investigation of the Evolution of the Chemical Structure of Bituminous Coals and Lignite during Pyrolysis. *Crystals*, 12(4), 444. <https://doi.org/10.3390/cryst12040444>
72. Zhang, W., Guo, J., Guo, H., Cheng, S., & Ren, X. (2024). *Pyrolysis characteristics and microstructure evolution of different coal types*. SSRN. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4905919>
73. Yang, L., Zhang, X., Yan, S., & Luo, Y. (2024). Research on the Resource Treatment and Comprehensive Utilization of Carbon Containing Wastes Using Pyrolysis – Gasification Two-Stage Recycling. *Processes*, (12), 361. <https://doi.org/10.3390/pr12020361>.
74. Li, G., Wang, L., Wang, C., Wang, C., Wu, P., & Che, D. (2020). Experimental Study on Coal Gasification in a Full-Scale Two-Stage Entrained-Flow Gasifier. *Energies*, 13(18), 4937. <https://doi.org/10.3390/en13184937>
75. Büke, A., & Benli, B. (2021). Review of recovery of valuable metals and rare earth elements from coal fly ash as a secondary resource. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 60(3), 159-167. <https://doi.org/10.30797/madencilik.840183>
76. Pizarro Barraza, F., Thiyagarajan, D., Ramadoss, A., Manikandan, V.S., Dhanabalan, S.S., Abarzúa, C.V., Sotomayor Soloaga, P., Campos Nazer, J., Morel, M.J., & Thirumurugan, A. (2024). Unlocking the potential: Mining tailings as a source of sustainable nanomaterials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (202), 114665. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.114665>
77. Helesh, A., Yavorskyi, V., & Yavorskyi, I. (2016). Chemisorption of sulfur (IV) oxide using the horizontal apparatus with bucket-like dispersers. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2(6(80)), 46-52. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.63956>

78. Yavorskyi, V.T., Helesh, A.B., Yavorskyi, I.Ye., & Kalymon, Ya.A. (2016). A theoretical analysis of chemisorption of sulfur (IV) oxide. Rationale for the choice of an efficient mass-exchange apparatus. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 1(6), 32-40. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.60312>
79. Kalymon, Y., Helesh, A., & Yavorskyi, O. (2012). Hydrolytic sulphate acid evaporation by waste gases from burning furnaces of meta-titanic acid paste. *Chemistry and Chemical Technology*, 6(4), 423-429. <https://doi.org/10.23939/chcht06.04.423>
80. Yavors'kyi, V.T., Helesh, A.B. (2016). Determination of the Parameters of Evaporation of the Solutions of Sulfuric Acid with low Corrosion Activity of the Phases. *Materials Science*, (51), 691-700. <https://doi.org/10.1007/s11003-016-9892-6>
81. Wood2Wood Consortium. (2025). *Recycled Wood Cascade Valorisation Framework* (Deliverable 4.3). https://www.wood2wood-project.eu/wp-content/uploads/2025/01/Wood2Wood_Deliverable_4.3.pdf
82. Утилізація відходів деревини та деревообробки - Екологічні Інвестиції | Екологічні Інвестиції <https://ecological.investments/vidxodi-derevini,-derevyani-vidxodi.html>
83. Жук, Д.В., Коц, І.В. (2025). Технології та технічне устаткування для утилізації і перероблення деревних відходів та отримання синтез-газу, біонафти і деревного вугілля. *Наукові праці ВНТУ*, (2), 197–204. <https://doi.org/10.31649/2307-5376-2025-2-197-204>
84. Lysyy, N., Helesh, A., Popovych, V. (2024). Ekonomichno efektyvna tekhnolohiia utylizatsii zaliznychnykh shpal. *International scientific-practical conference "Science, education and technology: new research and perspectives"*, (p. 29–30). Scholarly Publisher. <https://www.economics.in.ua/2024/10/15.html>
85. Thomas, Blessen Skariah; Gupta, Ramesh Chandra. A comprehensive review on the applications of waste tire rubber in cement concrete. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016, Vol. 54(C), pp. 1323–1333. Elsevier. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.092>
86. Kim, J. K., & Lee, S. H. (2000). New technology of crumb rubber compounding for recycling of waste tires. *Journal of Applied Polymer Science*, 78*(8), 1573–1577.

87. Adhikari, B.; De, D.; Maiti, S. Reclamation and recycling of waste rubber. *Progress in Polymer Science*. 2000, Vol. 25, Issue 7, pp. 909–948. ISSN 0079-6700. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00020-4](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00020-4)
88. Lo Presti, D. (2013). Recycled tyre rubber modified bitumens for road asphalt mixtures: A literature review. *Construction and Building Materials*, 49*, 863–881.
89. Bilema, Munder; Yuen, Choon Wah; Alharthai, Mohammad; Al-Saffar, Zaid Hazim; Al-Sabaei, Abdalnaser; Yusoff, Nur Izzi Md. A review of rubberised asphalt for flexible pavement applications: production, content, performance, motivations and future directions. *Sustainability*. 2023, Vol. 15, No. 19, Article 14481. DOI: <https://doi.org/10.3390/su151914481>.
90. Norhidayah A. H., Airey G. D., Yusoff N. I. M., Hainin M. R., Jaya R. P., Abdullah M. E., Aziz M. M. A. Microstructural characterisation of dry mixed rubberised asphalt mixtures. *Construction and Building Materials*. 2015. Vol. 82. P. 173–183. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.015>
91. Llompart, M., Sanchez-Prado, L., Lamas, J. P., et al. (2013). Hazardous organic chemicals in rubber recycled tire playgrounds and pavers. *Chemosphere*, 90(2), 423–431.
92. Li, X. L., Berger, W., Musante, C., et al. (2010). Characterization of substances released from crumb rubber material used on artificial turf fields (Vol. 80, p. 279, 2010). *Chemosphere*, 80(11), 1406–1407.
93. Formela, Krzysztof. Utilization of reclaimed rubber. In: Thomas, Sabu; Abitha, V.K.; Jibin, Keloth Paduvilan; Maria, Hanna J. (eds.). *Rubber Technology*. Elsevier, 2026. pp. 555–569. ISBN 978-0-12-823826-4. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823826-4.00016-9>.
94. Simon, Dániel Ábel; Bárány, Tamás. Effective thermomechanical devulcanization of ground tire rubber with a co-rotating twin-screw extruder. *Polymer Degradation and Stability*. 2021, Vol. 190, Article 109626. ISSN 0141-3910. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109626>.

95. Bockstal, L., Berchem, T., Schmetz, Q., et al. (2019). Devulcanisation and reclaiming of tires and rubber by physical and chemical processes: A review. *Journal of Cleaner Production*, 236, 117574.
96. Pyshyev S., Lypko Y., Demchuk Y., Kukhar O., Korchak B., Pochapska I., Zhytnetskyi I. Characteristics and applications of waste tire pyrolysis products: A review. *Chemistry & Chemical Technology*, 2024, 18(2), 244–257. <https://doi.org/10.23939/chcht18.02.244>
97. Han B., Kumar D., Pei Y. et al. Sustainable transformation of end-of-life tyres into value-added products using thermochemical processes. *Carbon Research*, 2024, 3, 73. <https://doi.org/10.1007/s44246-024-00167-4>
98. Policella, M., Wang, Z., Burra, K. G., et al. (2019). Characteristics of syngas from pyrolysis and CO₂-assisted gasification of waste tires. *Applied Energy*, 254, 113678.
99. Mohan, Akhil; Dutta, Saikat; Balusamy, Saravanan; Madav, Vasudeva. Liquid fuel from waste tires: novel refining, advanced characterization and utilization in engines with ethyl levulinate as an additive. *RSC Advances*. 2021, Issue 17. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0RA08803J>
100. Wu Y., Zhao Q., Xu J., Liu S., Xu J., Zhu H., Li G. On the Potential of Waste Tire Pyrolysis in Carbon Mitigation: A Review. *Recycling*, 2025, 10(5), 172. <https://doi.org/10.3390/recycling10050172>
101. Čepić, Z., Mihajlović, V., Đurić, S., Milotić, M., Stošić, M., Stepanov, B., & Ilić Mićunović, M. (2021). Experimental Analysis of Temperature Influence on Waste Tire Pyrolysis. *Energies*, 14(17), 5403. <https://doi.org/10.3390/en14175403>
102. Qu, B., Li, A., Qu, Y., Wang, T., Zhang, Y., Wang, X., Gao, Y., & Fu, W., Ji, G. (2020). Kinetic analysis of waste tire pyrolysis with metal oxide and zeolitic catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 152, 104949. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104949>
103. Labaki, M., & Jeguirim, M. (2017). Thermochemical conversion of waste tyres – A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 9962–9992. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7780-0>

104. Kumar Singh, R., Ruj, B., Jana, A., Mondal, S., Jana, B., Kumar Sadhukhan, A., & Gupta, P. (2018). Pyrolysis of three different categories of automotive tyre wastes: Product yield analysis and characterization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 135, 379–389. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.09.020>
105. Wang, Z., Burra, K. G., Zhang, M., Li, X., Policella, M., Lei, T., & Gupta, A. K. (2020). Co-pyrolysis of waste tire and pine bark for syngas and char production. *Fuel*, 274, 117878. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117878>
106. Hürdoğan, Ertaç; Ozalp, Coskun; Kara, Osman; Ozcanli, Mustafa. Experimental investigation on performance and emission characteristics of waste tire pyrolysis oil–diesel blends in a diesel engine. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017, Vol. 42, Issue 36, pp. 23373–23378. ISSN 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.126>
107. Han W., Han D., Chen H. Pyrolysis of Waste Tires: A Review. *Polymers*, 2023, 15(7), 1604. <https://doi.org/10.3390/polym15071604>
108. Khurmamatov A.M., Akhmedova K.S. Waste tires based pyrolysis for synthetic fuel and studying its properties. *Chemical Papers*, 2025, 79, 3883–3893. <https://doi.org/10.1007/s11696-025-04041-4>
109. Lysyi, N., Helesh, A., Popovych, V., Saik, P., & Dmytruk, O. (2025). Thermodynamic research of coal mining waste gasification processes. *Mining of Mineral Deposits*, 19(3), 132–143. <https://doi.org/10.33271/mining19.03.132>
110. Сучасні тренди економічного розвитку: досвід ЄС та практика України: підручник/за ред. Л. Г. Мельника. Суми:ПФ «Видавництво “Університетська книга”», 2021. 432 с.
111. Ryczyński J., Kierzkowski A. Reliability of Fuel Supply Chains During Military Operations – Case Study. *TRANSBALTICA XIV: Transportation Science and Technology. TRANSBALTICA 2023. Lecture Notes in Intelligent Transportation and Infrastructure*. Springer, Cham, 2024. https://doi.org/10.1007/978-3-031-52652-7_29
112. D, C.S., Devarajan, Y., T., R. *et al.* Green Hydrogen From Waste: Exploring the Promise of Sustainable Catalysis. *BioNanoSci.* 15, 433 (2025). <https://doi.org/10.1007/s12668-025-02048-5>

113. Lozynskiy, V. (2023). Critical review of methods for intensifying the gas generation process in the reaction channel during underground coal gasification (UCG). *Mining of Mineral Deposits*, 17(3), 67-85. <https://doi.org/10.33271/mining17.03.067>
114. Guan, D., Wang, B., Zhang, J., Shi, R., Jiao, K., Li, L., & Ni, M. (2023). Hydrogen society: From present to future. *Energy & Environmental Science*, 16(11), 4926-4943. <https://doi.org/10.1039/D3EE02695G>
115. Bondarenko, V., Tabachenko, M., & Wachowicz, J. (2010). Possibility of production complex of sufficient gasses in Ukraine. *New Techniques and Technologies in Mining – Proceedings of the School of Underground Mining*, 113-119. <https://doi.org/10.1201/b11329-19>
116. Lebrouhi, B. E., Djoupo, J. J., Lamrani, B., Benabdelaziz, K., & Kousksou, T. (2022). Global hydrogen development – A technological and geopolitical overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(11), 7016-7048. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.076>
117. Dillman, K., & Heinonen, J. (2023). Towards a Safe Hydrogen Economy: An Absolute Climate Sustainability Assessment of Hydrogen Production. *Climate*, 11(1), 25. <https://doi.org/10.3390/cli11010025>
118. Kryl, Ia., Paiuk, S., Riepin, O., Kuzmenko, S., Palamarchuk, V., & Svidenko, K. (2023). Status and prospects of renewable hydrogen use in Ukraine: impact on industry and decarbonization pathways. *Mineral Resources of Ukraine*, (2), 12-16. <https://doi.org/10.31996/mru.2023.2.12-16>
119. Bondarenko, V., Salieiev, I., Kovalevska, I., Chervatiuk, V., Malashkevych, D., Shyshov, M., & Chernyak, V. (2023). A new concept for complex mining of mineral raw material resources from DTEK coal mines based on sustainable development and ESG strategy. *Mining of Mineral Deposits*, 17(1), 1-16. <https://doi.org/10.33271/mining17.01.001>
120. Gorova, A., Pavlychenko, A., & Borysovs'Ka, O. (2013). The study of ecological state of waste disposal areas of energy and mining companies. *Annual*

- Scientific-Technical Colletion – Mining of Mineral Deposits*, 169-172.
<https://doi.org/10.1201/b16354-29>
121. Bazaluk, O., Slabyi, O., Vekeryk, V., Velychkovych, A., Ropyak, L., & Lozynskiy, V. (2021). A Technology of Hydrocarbon Fluid Production Intensification by Productive Stratum Drainage Zone Reaming. *Energies*, 14(12), 3514.
<https://doi.org/10.3390/en141235140>
122. Midilli, A., Kucuk, H., Topal, M. E., Akbulut, U., & Dincer, I. (2021). A comprehensive review on hydrogen production from coal gasification: Challenges and Opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(50), 25385-25412.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.088>
123. Gadikota, G., Gaffney, A. M., Santos, R. M., & Duan, L. (2021). Editorial: Emerging Technologies and Associated Scientific Advancements for CCUS Deployment. *Frontiers in Energy Research*, 9, 649126.
<https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.649126>
124. Sukhomlyn, D.A., & Hyrenko, D.V. (2016). Metodichni vказivky dlia vykonannya individualnykh zavdan (dovidkovi dani) z kursiv “Fizychna khimiia”, “Fizychna khimiia v ekolohii”, “Fizychna ta koloidna khimiia”, “Fizyko-khimichni osnovy teplotekhnolohii”. Dnipro, Ukraina: DVNZ UDKhTU, 56 s. Retrieved from https://udhtu.edu.ua/wp-content/uploads/2017/08/MB_3626.pdf
125. Хімія нафти і газу: Методичні вказівки до лабораторних робіт для студентів галузі 16 «Хімічна інженерія та біоінженерія» спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» / Укл.: В.М. Гунька, О.Т. Астахова, О.Є. Поляк. –Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2024.– 52 с.
126. Smith, J.M., Van Ness, H.C., Abbott, M.M., & Swihart, M.T. (2017). *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. New York, USA: McGraw-Hill Education, 769 p.
127. Duan, W., Yang, S., Han, J., Wu, Q., Li, P., & Cheng, P. (2023). Theoretical Study on Coal Gasification Behavior in CO₂ Atmosphere Driven by Slag Waste Heat. Available at SSRN:<https://doi.org/10.2139/ssrn.4613847>

128. Baraj, E., Ciahotný, K., & Hlinčík, T. (2022). Advanced Catalysts for the Water Gas Shift Reaction. *Crystals*, 12(4), 509. <https://doi.org/10.3390/cryst12040509>
129. Monteiro, E., Bourguig, O., & Rouboa, A. (2024). Hydrogen-Rich Syngas Production Based on a Co-Gasification Process Coupled to a Water–Gas Shift Reactor Without Steam Injection. *Hydrogen*, 5(4), 919-928. <https://doi.org/10.3390/hydrogen5040048>
130. Mudassir H. T., Dezhnev Ch.(2024).Integrated approach for H₂-Rich syngas production from wastes using carbon-based catalysts and subsequent CO₂ adsorption by carbon-based adsorbents: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 59,679-696. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.02.045>
131. Čepić, Z., Mihajlović, V., Đurić, S., Milotić, M., Stošić, M., Stepanov, B., & Ilić Mićunović, M. (2021). Experimental Analysis of Temperature Influence on Waste Tire Pyrolysis. *Energies*, 14(17), 5403. <https://doi.org/10.3390/en14175403>
132. Aylón, E., Fernández-Colino, A., Murillo, R., Navarro, M. V., García, T., & Mastral, A. M. (2010). Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor. *Waste Management*, 30(7), 1220–1224. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.10.001>
133. González, J. F., Encinar, J. M., Canito, J. L., & Rodríguez, J. J. (2001). Pyrolysis of automobile tyre waste: Influence of operating variables and kinetics study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58–59, 667–683.
134. Chang, Y.-M. (1996). On pyrolysis of waste tire: Degradation rate and product yields. *Resources, Conservation and Recycling*, 17(2), 125–139. [https://doi.org/10.1016/0921-3449\(96\)01059-2](https://doi.org/10.1016/0921-3449(96)01059-2)
135. de Marco Rodriguez, I., Laresgoiti, M. F., Cabrero, M. A., Torres, A., Chomón, M. J., & Caballero, B. (2001). Pyrolysis of scrap tyres. *Fuel Processing Technology*, 72(1), 9–22. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00174-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00174-6)
136. Murillo, R., Aylón, E., Navarro, M. V., Callén, M. S., Aranda, A., & Mastral, A. M. (2006). The application of thermal processes to valorise waste tyre. *Fuel Processing Technology*, 87(2), 143–147. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.07.005>
137. Laresgoiti, M. F., de Marco, I., Torres, A., Caballero, B., Cabrero, M. A., & Chomón, M. J. (2000). Chromatographic analysis of the gases obtained in tyre

- pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 55(1), 43–54.
[https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00073-X](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00073-X)
138. Lypko, Y. (2024). *Pererobka ta zastosuvannia ridkykh produktiv pirolizu vidpratsovanykh avtomobilnykh shyn* [Дисертація]. Національний університет «Львівська політехніка».
139. Popovych V., Voloshchyshyn A., Lysyi N., Petlovanyi M., Shuplat T. Natural phytomelioration processes on rock dumps of abandoned coal mines (Ukraine) // *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*. 2024. Vol. 39, No. 5. P. 63–73. DOI: <https://doi.org/10.17794/rgn.2024.5.4>
140. Lysyi N., Helesh A., Popovych V., Saik P., Dmytruk O. Thermodynamic research of coal mining waste gasification processes // *Mining of Mineral Deposits*. 2025. Vol. 19, No. 3. P. 132–143. DOI: <https://doi.org/10.33271/mining19.03.132>
141. Саїк П. Б., Лисий Н. Р., Дмитрук О. О., Лозинський В. Г. Термохімічна утилізація відходів вуглевидобутку: виклики та технологічні можливості // *Науковий журнал Метінвест Політехніки. Серія: Технічні науки*. 2026. № 6. С. 211-221. DOI: <https://doi.org/10.32782/3041-2080/2026-6-26>
142. Лисий Н. Р., Гелеш А. Б., Попович В. В. Газифікації вуглевмісних відходів // *Екологічна безпека в умовах війни : збірник тез доповідей V Міжнародної науково-практичної конференції, м. Львів, 21 листопада 2024 року*. Львів : ЛДУБЖД, 2024. С. 60–62.
143. Лисий Н., Попович В. Вимоги екологічної безпеки установок деструкції відходів // *Проблеми та перспективи розвитку системи безпеки життєдіяльності : зб. наук. праць Міжнародної науково-практичної конференції молодих вчених, курсантів та студентів*. Львів : ЛДУ БЖД, 2024. С. 836–839.
144. Лисий Н. Р., Гелеш А. Б., Попович В. В. Економічно ефективна технологія утилізації залізничних шпал // *Economics, finance, accounting and law in the context of globalization : conference proceedings of the International scientific-practical conference (Aarhus, Denmark, September 10, 2024)*. Aarhus : Scholarly Publisher ICSSH, 2024. P. 29–30.

145. Лисий Н. Р., Гелеш А. Б., Попович В. В. Термодинамічні дослідження процесів газифікації відходів видобутку вугілля // *Українська школа гірничої інженерії : матеріали XVII Міжнародної науково-практичної конференції (Східниця, Україна, 30 вересня – 5 жовтня 2024 р.)*. 2024. С. 49-50. DOI: 10.33271/usme17.049.
146. Lysyy, N. R., Helesh, A. B., & Popovych, V. V. (2024). Gasification of coal-containing waste. *In Materials of the International Scientific Conference “Actual Problems of Natural Sciences Development Amidst the Evolution of Artificial Intelligence”* (pp. 30-34). Riga, Latvia: Baltija Publishing. <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-521-1-7>
147. Лисий Н., Попович В. Відпрацьовані шини як чинник енергетичної стійкості у воєнних реаліях // *Проблеми та перспективи розвитку безпеки життєдіяльності в умовах війни : зб. наук. пр. XXI Міжнар. наук.-практ. конф. молодих вчених, курсантів та студентів (Львів, 26–27 берез. 2026 р.)*. Львів : ЛДУБЖД, 2026. С. 816–820.
148. Лисий Н. Р. Спосіб утилізації вуглецевмісних відходів піролізним методом : пат. 154863 Україна, МПК С10В 53/00, В09В 3/35. № u202302252 ; заявл. 11.05.2023 ; опубл. 20.12.2023, Бюл. № 51. 4 с.

ДОДАТКИ

ДОДАТОК А

Таблиця А.1 – Розрахункові значення теплоємностей

Ср, Дж/(моль·К)																
t, °C	25,00	500,00	520,00	540,00	560,00	580,00	600,00	620,00	640,00	660,00	680,00	700,00	720,00	740,00	760,00	780,00
T, К	298,00	773,00	793,00	813,00	833,00	853,00	873,00	893,00	913,00	933,00	953,00	973,00	993,00	1013,00	1033,00	1053,00
N ₂	29,15	31,18	31,27	31,35	31,44	31,52	31,61	31,69	31,78	31,86	31,95	32,03	32,12	32,21	32,29	32,38
O ₂	27,30	32,52	32,62	32,72	32,82	32,91	33,00	33,09	33,18	33,26	33,35	33,43	33,52	33,60	33,68	33,76
H ₂	28,81	29,88	29,94	30,01	30,07	30,13	30,19	30,25	30,32	30,38	30,44	30,50	30,57	30,63	30,69	30,76
CO	29,11	31,50	31,59	31,67	31,76	31,84	31,93	32,01	32,10	32,18	32,27	32,35	32,43	32,52	32,60	32,69
CO ₂	37,22	49,70	49,95	50,20	50,44	50,68	50,91	51,14	51,37	51,59	51,81	52,03	52,25	52,47	52,68	52,89
H ₂ O	33,56	38,33	38,55	38,76	38,97	39,18	39,39	39,61	39,82	40,03	40,24	40,46	40,67	40,88	41,09	41,31
Вугілля	3,70	18,48	18,83	19,16	19,48	19,78	20,06	20,33	20,58	20,82	21,05	21,26	21,46	21,65	21,82	21,99
800,00	820,00	840,00	860,00	880,00	900,00	920,00	940,00	960,00	980,00	1000,00	1020,00	1040,00	1060,00	1080,00	1100,00	
1073,00	1093,00	1113,00	1133,00	1153,00	1173,00	1193,00	1213,00	1233,00	1253,00	1273,00	1293,00	1313,00	1333,00	1353,00	1373,00	
32,46	32,55	32,63	32,72	32,80	32,89	32,97	33,06	33,14	33,23	33,32	33,40	33,49	33,57	33,66	33,74	
33,84	33,92	34,00	34,08	34,16	34,24	34,31	34,39	34,47	34,54	34,62	34,69	34,77	34,84	34,92	34,99	
30,82	30,89	30,95	31,01	31,08	31,14	31,20	31,27	31,33	31,40	31,46	31,53	31,59	31,65	31,72	31,78	
32,77	32,85	32,94	33,02	33,10	33,19	33,27	33,35	33,44	33,52	33,60	33,68	33,77	33,85	33,93	34,01	
53,10	53,31	53,51	53,72	53,92	54,12	54,32	54,53	54,72	54,92	55,12	55,32	55,51	55,71	55,90	56,10	
41,52	41,73	41,95	42,16	42,37	42,59	42,80	43,01	43,23	43,44	43,65	43,87	44,08	44,30	44,51	44,72	
22,14	22,29	22,42	22,55	22,67	22,78	22,88	22,98	23,07	23,16	23,24	23,31	23,38	23,45	23,52	23,58	

Таблиця А.2 – Залежність термодинамічних параметрів системи $C + H_2O_{(г)} \leftrightarrow CO + H_2$ від температури

t, °C	25	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680	700	720	740	760	780
ΔH_r , кДж/моль	131,28	133,45	133,34	133,22	133,09	132,95	132,81	132,67	132,52	132,37	132,21	132,05	131,89	131,72	131,56	131,39
ΔS реак, Дж/моль·К	133,61	137,97	137,68	137,38	137,08	136,78	136,47	136,17	135,86	135,56	135,26	134,96	134,66	134,37	134,08	133,80
ΔG реак, кДж/моль	91,46	26,80	24,16	21,52	18,90	16,28	13,67	11,07	8,47	5,89	3,31	0,73	-1,83	-4,39	-6,95	-9,50
Kp	9,27E-17*	0,02	0,03	0,04	0,07	0,10	0,15	0,23	0,33	0,47	0,66	0,91	1,25	1,68	2,25	2,96

t, °C	800	820	840	860	880	900	920	940	960	980	1000	1020	1040	1060	1080	1100
ΔH_r , кДж/моль	131,22	131,05	130,88	130,71	130,54	130,37	130,20	130,02	129,85	129,67	129,50	129,32	129,14	128,96	128,77	128,59
ΔS реак, Дж/моль·К	133,52	133,24	132,97	132,70	132,44	132,18	131,93	131,68	131,44	131,19	130,95	130,72	130,48	130,25	130,01	129,78
ΔG реак, кДж/моль	-12,04	-14,58	-17,11	-19,64	-22,16	-24,68	-27,20	-29,71	-32,21	-34,71	-37,21	-39,70	-42,18	-44,66	-47,14	-49,60
Kp	3,86	4,97	6,35	8,04	10,10	12,57	15,52	19,02	23,16	28,00	33,64	40,16	47,67	56,26	66,04	77,12

* – запис 9,27E-17 означає $9,27 \cdot 10^{-17}$

За температури 707 °C, ΔG реак,=0, а $K_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{H_2O}} = 1$

Таблиця А.3 – Залежність термодинамічних параметрів системи $C + 2H_2O(g) = CO_2 + 2H_2$ від температури

t, °C	25	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680	700	720	740	760	780
ΔH реак, кДж/моль	90,11	96,91	97,00	97,08	97,15	97,21	97,27	97,31	97,36	97,39	97,42	97,45	97,47	97,49	97,50	97,51
ΔS реак, Дж/мольК	91,52	105,17	105,14	105,10	105,04	104,98	104,90	104,81	104,71	104,61	104,50	104,39	104,27	104,14	104,02	103,89
ΔG реак, кДж/моль	62,84	15,62	13,62	11,63	9,65	7,67	5,69	3,72	1,75	-0,21	-2,17	-4,12	-6,07	-8,01	-9,95	-11,89
Kp	9,67E-12	0,09	0,13	0,18	0,25	0,34	0,46	0,61	0,79	1,03	1,31	1,66	2,09	2,59	3,19	3,89

t, °C	800	820	840	860	880	900	920	940	960	980	1000	1020	1040	1060	1080	1100
ΔH реак, кДж/моль	97,52	97,52	97,52	97,52	97,51	97,50	97,49	97,48	97,46	97,44	97,42	97,39	97,36	97,33	97,29	97,25
ΔS реак, Дж/мольК	103,76	103,63	103,50	103,37	103,23	103,10	102,96	102,83	102,69	102,55	102,41	102,26	102,12	101,97	101,82	101,66
ΔG реак, кДж/моль	-13,82	-15,75	-17,68	-19,60	-21,52	-23,43	-25,34	-27,25	-29,15	-31,05	-32,94	-34,83	-36,72	-38,60	-40,47	-42,33
Kp	4,71	5,66	6,75	8,01	9,44	11,05	12,87	14,91	17,18	19,70	22,48	25,54	28,89	32,54	36,51	40,79

За температури 658 °C, ΔG реак=0, $K_p = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^2}{P_{H_2O}^2} = 1$

Таблиця А.4 – Залежність термодинамічних параметрів системи $C + CO_2 = 2CO$ від температури

t, °C	25	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680	700	720	740	760	780
ΔH реак, кДж/моль	172,45	169,99	169,67	169,35	169,03	168,69	168,36	168,02	167,68	167,34	166,99	166,65	166,31	165,96	165,62	165,27
ΔS реак, Дж/мольК	175,70	170,77	170,21	169,66	169,12	168,58	168,05	167,53	167,02	166,51	166,02	165,53	165,06	164,60	164,14	163,70
ΔG реак, кДж/моль	120,09	37,99	34,70	31,42	28,15	24,89	21,65	18,42	15,19	11,98	8,78	5,59	2,40	-0,77	-3,94	-7,10
Kp	8,895E-22	0,003	0,005	0,010	0,017	0,030	0,051	0,084	0,135	0,213	0,330	0,501	0,748	1,096	1,583	2,251

t, °C	800	820	840	860	880	900	920	940	960	980	1000	1020	1040	1060	1080	1100
ΔH реак, кДж/моль	164,93	164,59	164,25	163,91	163,57	163,24	162,90	162,57	162,23	161,90	161,57	161,24	160,91	160,58	160,26	159,93
ΔS реак, Дж/мольК	163,27	162,85	162,44	162,04	161,65	161,27	160,90	160,54	160,18	159,84	159,50	159,17	158,85	158,53	158,21	157,90
ΔG реак, кДж/моль	-10,26	-13,41	-16,55	-19,68	-22,81	-25,93	-29,05	-32,17	-35,27	-38,38	-41,47	-44,56	-47,65	-50,73	-53,80	-56,87
Kp	3,158	4,372	5,978	8,080	10,800	14,286	18,711	24,275	31,214	39,795	50,324	63,147	78,652	97,271	119,481	145,806

За температури 737 °C, ΔG реак=0, $Kp = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}=1$

Таблиця А.5 – Залежність термодинамічних параметрів системи $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ від температури

t, °C	25	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680	700	720	740	760	780
ΔH реак, кДж/моль	-41,17	-	-36,34	-36,14	35,94	-35,74	-35,55	-35,35	-35,16	-34,97	-34,79	-34,60	-34,42	-34,24	-34,06	-33,88
ΔS реак, Дж/мольК	-42,09	-	-32,54	-32,28	32,04	-31,80	-31,58	-31,36	-31,15	-30,95	-30,76	-30,57	-30,40	-30,23	-30,06	-29,90
ΔG реак, кДж/моль	-28,63	-	-10,54	-9,89	-9,25	-8,61	-7,98	-7,35	-6,72	-6,10	-5,47	-4,85	-4,23	-3,62	-3,00	-2,39
Kp	104248,21	5,70	4,94	4,32	3,80	3,37	3,00	2,69	2,42	2,19	2,00	1,82	1,67	1,54	1,42	1,31

t, °C	800	820	840	860	880	900	920	940	960	980	1000	1020	1040	1060	1080	1100
ΔH реак, кДж/моль	-33,71	-33,53	-33,36	-33,20	-33,03	-32,87	-32,70	-32,54	-32,39	-32,23	-32,08	-31,93	-31,78	-31,63	-31,48	-31,34
ΔS реак, Дж/мольК	-29,75	-29,61	-29,47	-29,34	-29,21	-29,09	-28,97	-28,86	-28,75	-28,65	-28,55	-28,45	-28,36	-28,28	-28,20	-28,12
ΔG реак, кДж/моль	-1,78	-1,17	-0,56	0,04	0,65	1,25	1,86	2,46	3,06	3,66	4,26	4,87	5,47	6,07	6,67	7,27
Kp	1,22	1,14	1,06	1,00	0,93	0,88	0,83	0,78	0,74	0,70	0,67	0,64	0,61	0,58	0,55	0,53

За температури 860 °C, ΔG реак=0, $K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = 1$

Таблиця А.6 – Залежність термодинамічних параметрів системи $C + O_2 = CO_2$ від температури

t, °C	25	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680
ΔH реак, кДж/моль	-393,51	-394,13	-394,25	-394,38	-394,50	-394,63	-394,75	-394,86	-394,98	-395,09	-395,20
ΔS реак, Дж/мольК	2,88	1,63	1,41	1,19	0,97	0,77	0,57	0,38	0,20	0,03	-0,12
ΔG реак, кДж/моль	-394,37	-395,39	-395,37	-395,34	-395,31	-395,28	-395,24	-395,21	-395,17	-395,13	-395,08
Kp	1,35E+69	5,24E+26	1,11E+26	2,52E+25	6,16E+24	1,61E+24	4,46E+23	1,31E+23	4,07E+22	1,32E+22	4,53E+21

t, °C	700	720	740	760	780	800	820	840	860
ΔH реак, кДж/моль	-395,31	-395,41	-395,50	-395,59	-395,67	-395,75	-395,82	-395,89	-395,94
ΔS реак, Дж/мольК	-0,27	-0,40	-0,53	-0,64	-0,73	-0,82	-0,90	-0,96	-1,01
ΔG реак, кДж/моль	-395,04	-395,01	-394,97	-394,93	-394,90	-394,87	-394,84	-394,82	-394,80
Kp	1,62E+21	6,01E+20	2,33E+20	9,35E+19	3,89E+19	1,67E+19	7,42E+18	3,39E+18	1,59E+18

t, °C	880	900	920	940	960	980	1000	1020	1040	1060	1080	1100
ΔH реак, кДж/моль	-396,00	-396,04	-396,08	-396,11	-396,14	-396,16	-396,17	-396,18	-396,19	-396,18	-396,18	-396,17
ΔS реак, Дж/мольК	-1,05	-1,08	-1,10	-1,11	-1,11	-1,11	-1,09	-1,06	-1,03	-0,99	-0,95	-0,90
ΔG реак, кДж/моль	-394,78	-394,77	-394,76	-394,76	-394,77	-394,77	-394,79	-394,81	-394,83	-394,863	-394,898	-394,937
Kp	7,68E+17	3,8E+17	1,93E+17	1E+17	5,3E+16	2,87E+16	1,58E+16	8,91E+15	5,11E+15	2,98E+15	1,76E+15	1,06E+15

В усьому досліджуваному температурному інтервалі ΔG реак < 0 , $K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{O_2}} \gg 1$

Таблиця А.7 – Залежність термодинамічних параметрів системи $2C + O_2 = 2CO$ від температури

t, °C	25	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680
ΔH реак, кДж/моль	-221,06	-224,14	-224,58	-225,03	-225,48	-225,93	-226,39	-226,84	-227,30	-227,76	-228,21
ΔS реак, Дж/мольК	178,58	172,40	171,62	170,85	170,09	169,35	168,62	167,91	167,22	166,55	165,90
ΔG реак, кДж/моль	-274,28	-357,40	-360,67	-363,93	-367,16	-370,39	-373,59	-376,79	-379,97	-383,14	-386,31
Kp	1,197E+48	1,42E+24	5,73E+23	2,42E+23	1,06E+23	4,81E+22	2,26E+22	1,1E+22	5,49E+21	2,83E+21	1,49E+21

t, °C	700	720	740	760	780	800	820	840	860
ΔH реак, кДж/моль	-228,66	-229,10	-229,54	-229,97	-230,40	-230,82	-231,23	-231,64	-232,03
ΔS реак, Дж/мольК	165,26	164,66	164,07	163,51	162,97	162,45	161,95	161,48	161,03
ΔG реак, кДж/моль	-389,46	-392,60	-395,74	-398,87	-402,00	-405,13	-408,25	-411,36	-414,48
Kp	8,1E+20	4,5E+20	2,55E+20	1,48E+20	8,76E+19	5,28E+19	3,24E+19	2,03E+19	1,29E+19

t, °C	880	900	920	940	960	980	1000	1020	1040	1060	1080	1100
ΔH реак, кДж/моль	-232,42	-232,81	-233,18	-233,55	-233,91	-234,26	-234,60	-234,94	-235,27	-235,60	-235,92	-236,24
ΔS реак, Дж/мольК	160,60	160,19	159,79	159,42	159,07	158,73	158,41	158,11	157,81	157,53	157,27	157,01
ΔG реак, кДж/моль	-417,59	-420,70	-423,82	-426,93	-430,04	-433,15	-436,26	-439,37	-442,48	-445,59	-448,70	-451,81
Kp	8,3E+18	5,43E+18	3,61E+18	2,43E+18	1,65E+18	1,14E+18	7,97E+17	5,63E+17	4,02E+17	2,89E+17	2,11E+17	1,55E+17

В усьому досліджуваному температурному інтервалі ΔG реак < 0 , $K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{O_2}} \gg 1$

Таблиця А.8 – Залежність термодинамічних параметрів системи $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ від температури

t, °C	25	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680
ΔH реак, кДж/моль	-565,96	-564,12	-563,93	-563,73	-563,53	-563,32	-563,10	-562,89	-562,66	-562,43	-562,20
ΔS реак, Дж/мольК	-172,82	-169,13	-168,81	-168,48	-168,15	-167,82	-167,48	-167,15	-166,81	-166,48	-166,14
ΔG реак, кДж/моль	-514,46	-433,38	-430,07	-426,76	-423,46	-420,17	-416,89	-413,62	-410,36	-407,11	-403,86
Kp	1,51291E+90	1,93E+29	2,13E+28	2,63E+27	3,59E+26	5,38E+25	8,81E+24	1,57E+24	3,01E+23	6,21E+22	1,37E+22

t, °C	700	720	740	760	780	800	820	840	860
ΔH реак, кДж/моль	-561,96	-561,71	-561,46	-561,21	-560,95	-560,68	-560,41	-560,13	-559,85
ΔS реак, Дж/мольК	-165,80	-165,46	-165,12	-164,78	-164,44	-164,09	-163,75	-163,40	-163,05
ΔG реак, кДж/моль	-400,63	-397,41	-394,19	-390,99	-387,79	-384,61	-381,43	-378,27	-375,11
Kp	3,22E+21	8,05E+20	2,12E+20	5,91E+19	1,73E+19	5,29E+18	1,7E+18	5,67E+17	1,97E+17

t, °C	880	900	920	940	960	980	1000	1020	1040	1060	1080	1100
ΔH реак, кДж/моль	-559,57	-559,28	-558,98	-558,68	-558,37	-558,06	-557,75	-557,43	-557,10	-556,77	-556,43	-556,09
ΔS реак, Дж/мольК	-162,70	-162,35	-162,00	-161,65	-161,30	-160,95	-160,59	-160,23	-159,88	-159,52	-159,16	-158,80
ΔG реак, кДж/моль	-371,97	-368,84	-365,71	-362,60	-359,49	-356,40	-353,32	-350,24	-347,18	-344,13	-341,09	-338,06
Kp	7,11E+16	2,66E+16	1,03E+16	4,12E+15	1,7E+15	7,21E+14	3,15E+14	1,41E+14	6,49E+13	3,06E+13	1,48E+13	7,27E+12

В усьому досліджуваному температурному інтервалі ΔG реак < 0 , $K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}^2}{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} \gg 1$

Таблиця А.9 – Залежність термодинамічних параметрів системи $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ від температури

t, °C	25	500	520	540	560	580	600	620	640	660	680
ΔH реак, кДж/моль	-483,62	-491,04	-491,25	-491,46	-491,65	-491,84	-492,01	-492,18	-492,34	-492,49	-492,62
ΔS реак, Дж/мольК	-88,64	-103,53	-103,73	-103,91	-104,07	-104,21	-104,33	-104,43	-104,51	-104,57	-104,62
ΔG реак, кДж/моль	-514,46	-411,01	-408,99	-406,98	-404,96	-402,95	-400,93	-398,92	-396,92	-394,92	-392,92
Kp	1,51291E+90	5,95E+27	8,73E+26	1,41E+26	2,48E+25	4,74E+24	9,78E+23	2,16E+23	5,12E+22	1,29E+22	3,44E+21

t, °C	700	720	740	760	780	800	820	840	860
ΔH реак, кДж/моль	-492,75	-492,88	-492,99	-493,09	-493,18	-493,27	-493,34	-493,41	-493,46
ΔS реак, Дж/мольК	-104,65	-104,67	-104,67	-104,66	-104,63	-104,59	-104,53	-104,46	-104,38
ΔG реак, кДж/моль	-390,93	-388,94	-386,96	-384,98	-383,01	-381,05	-379,09	-377,14	-375,20
Kp	9,71E+20	2,88E+20	8,99E+19	2,93E+19	1E+19	3,55E+18	1,31E+18	5,02E+17	1,99E+17

t, °C	880	900	920	940	960	980	1000	1020	1040	1060	1080	1100
ΔH реак, кДж/моль	-493,51	-493,55	-493,57	-493,59	-493,60	-493,60	-493,59	-493,58	-493,55	-493,51	-493,47	-493,41
ΔS реак, Дж/мольК	-104,29	-104,18	-104,07	-103,94	-103,80	-103,65	-103,50	-103,33	-103,15	-102,96	-102,76	-102,556
ΔG реак, кДж/моль	-373,26	-371,34	-369,42	-367,51	-365,61	-363,73	-361,85	-359,98	-358,12	-356,27	-354,43	-352,603
Kp	8,14E+16	3,44E+16	1,5E+16	6,71E+15	3,09E+15	1,46E+15	7,05E+14	3,49E+14	1,77E+14	9,14E+13	4,83E+13	2,6E+13

В усьому досліджуваному температурному інтервалі ΔG реак < 0, $K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} \gg 1$

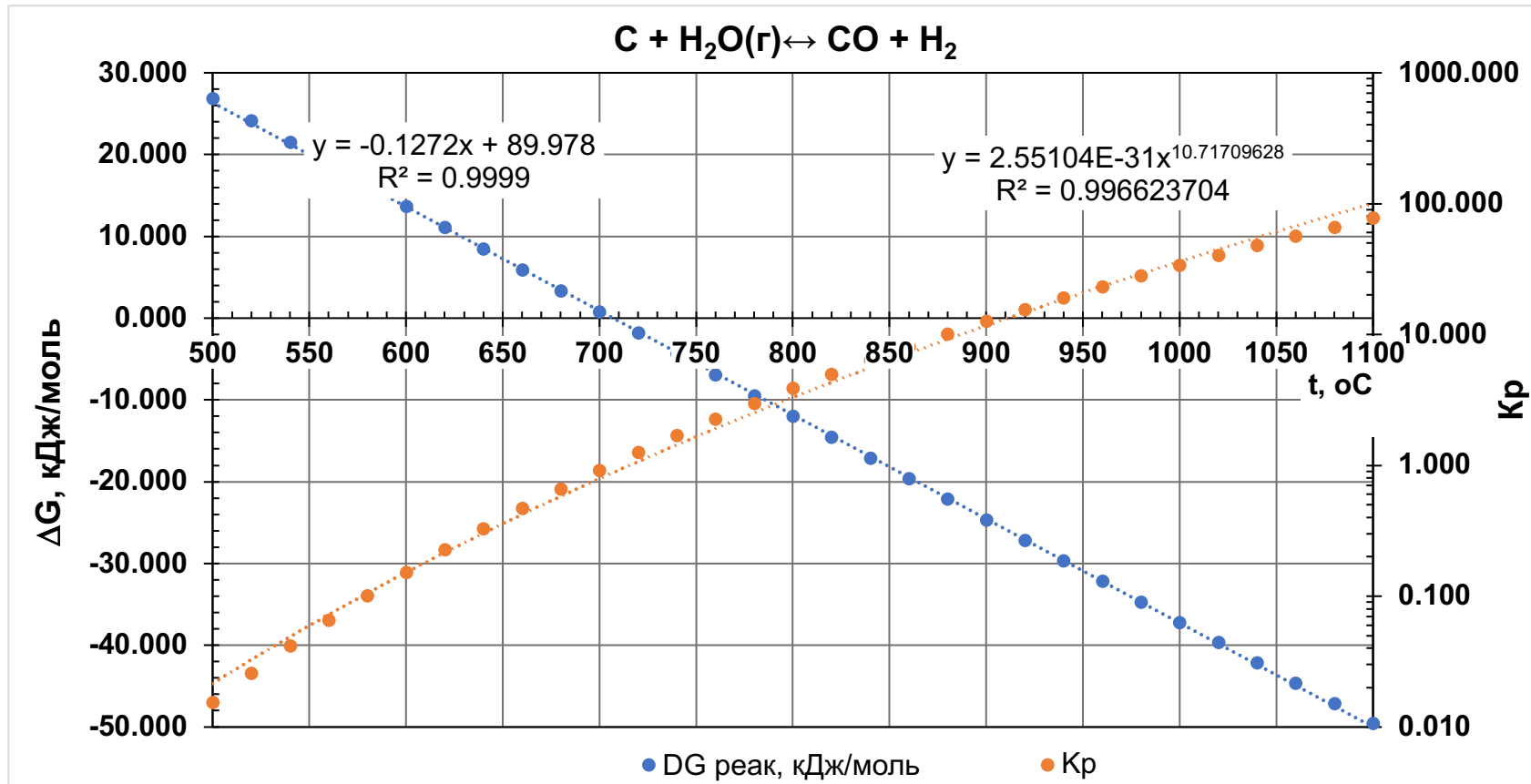


Рис А.1 – Залежність термодинамічних параметрів системи $C + H_2O_{(г)} = CO + H_2$ від температури

За температури 707 °С, $\Delta G_{\text{реак}} = 0$, а $K_p = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{H_2O}} = 1$

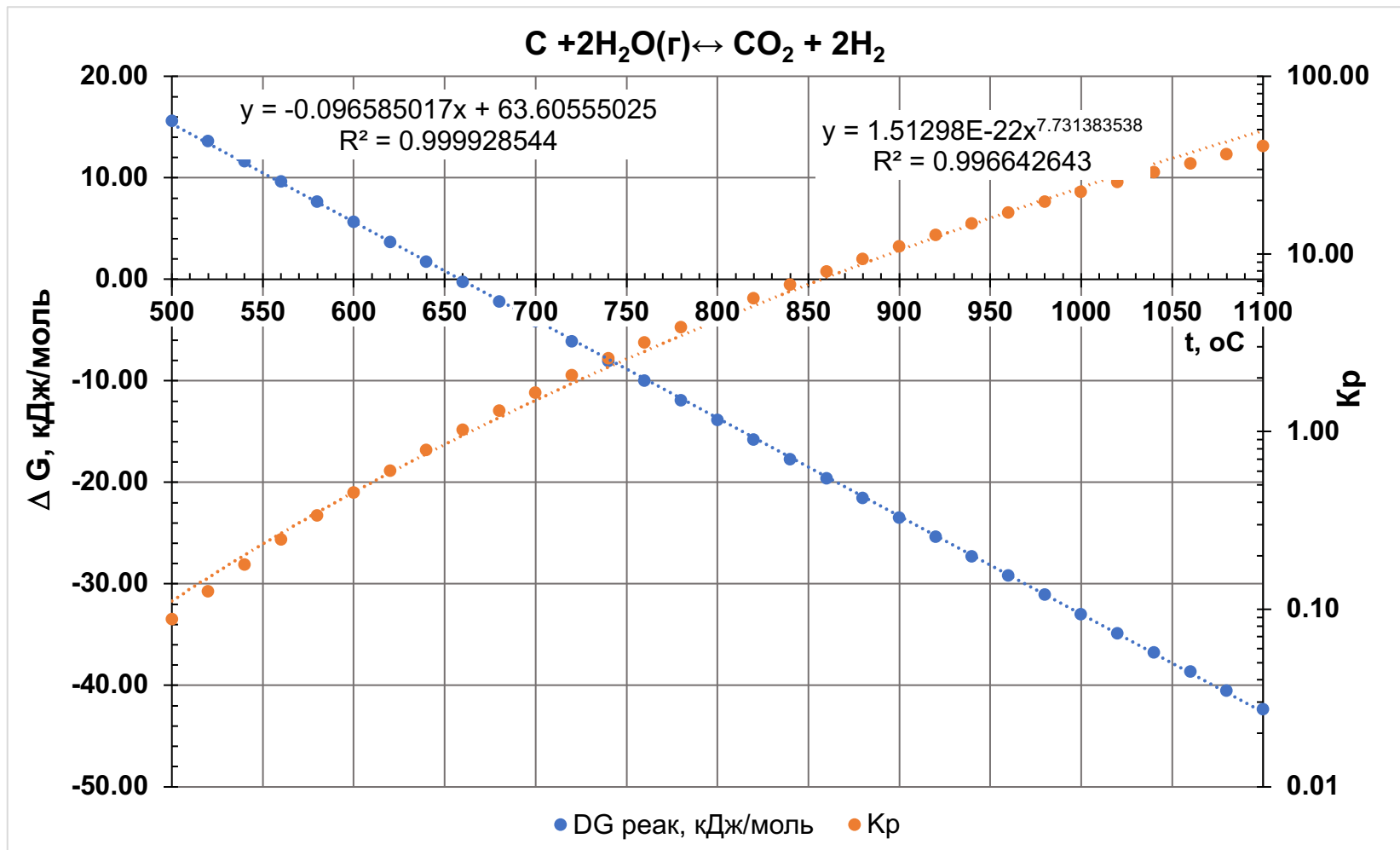


Рис А.2 – Залежність термодинамічних параметрів системи C + 2H₂O(г) = CO₂ + 2H₂ від температури

За температури 658 °С, ΔG реак=0, $K_p = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}^2}{P_{H_2O}^2} = 1$

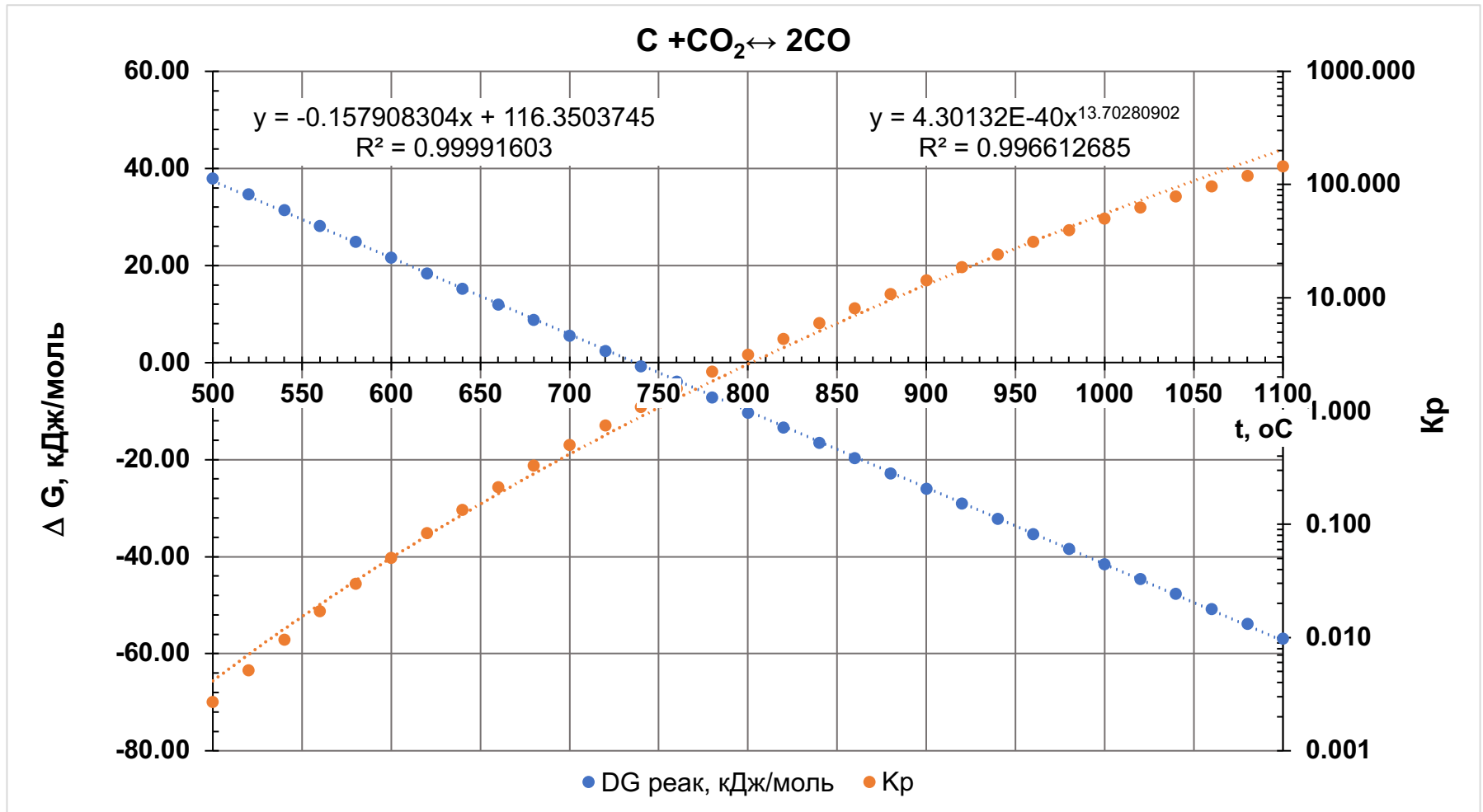


Рис А.3 – Залежність термодинамічних параметрів системи $C + CO_2 = 2CO$ від температури

За температури $737\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta G_{\text{реак}}=0$, $K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}=1$

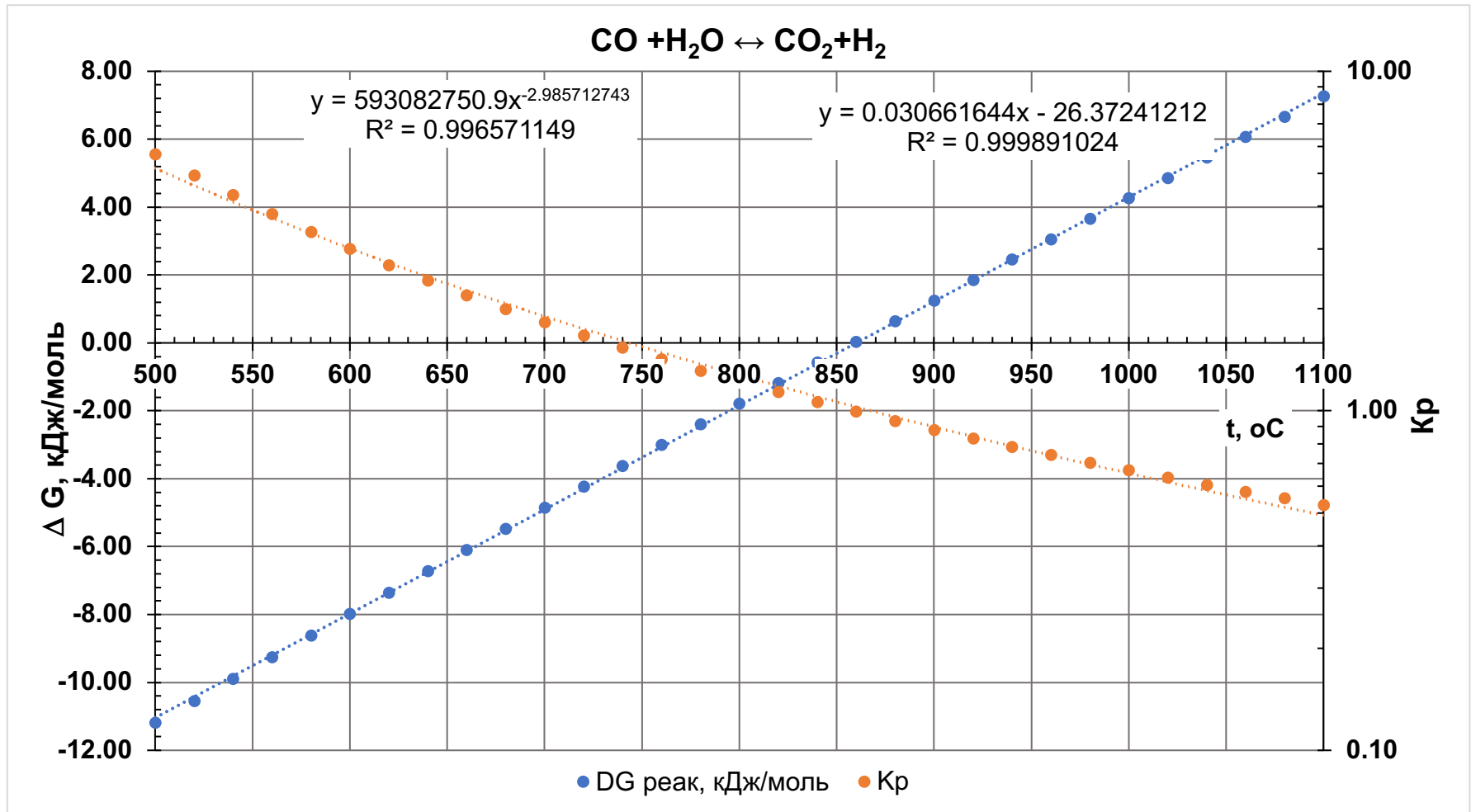


Рис А.4 – Залежність термодинамічних параметрів системи $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ від температури

За температури 860 °С, $\Delta G_{\text{реак}} = 0$, $K_p = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = 1$

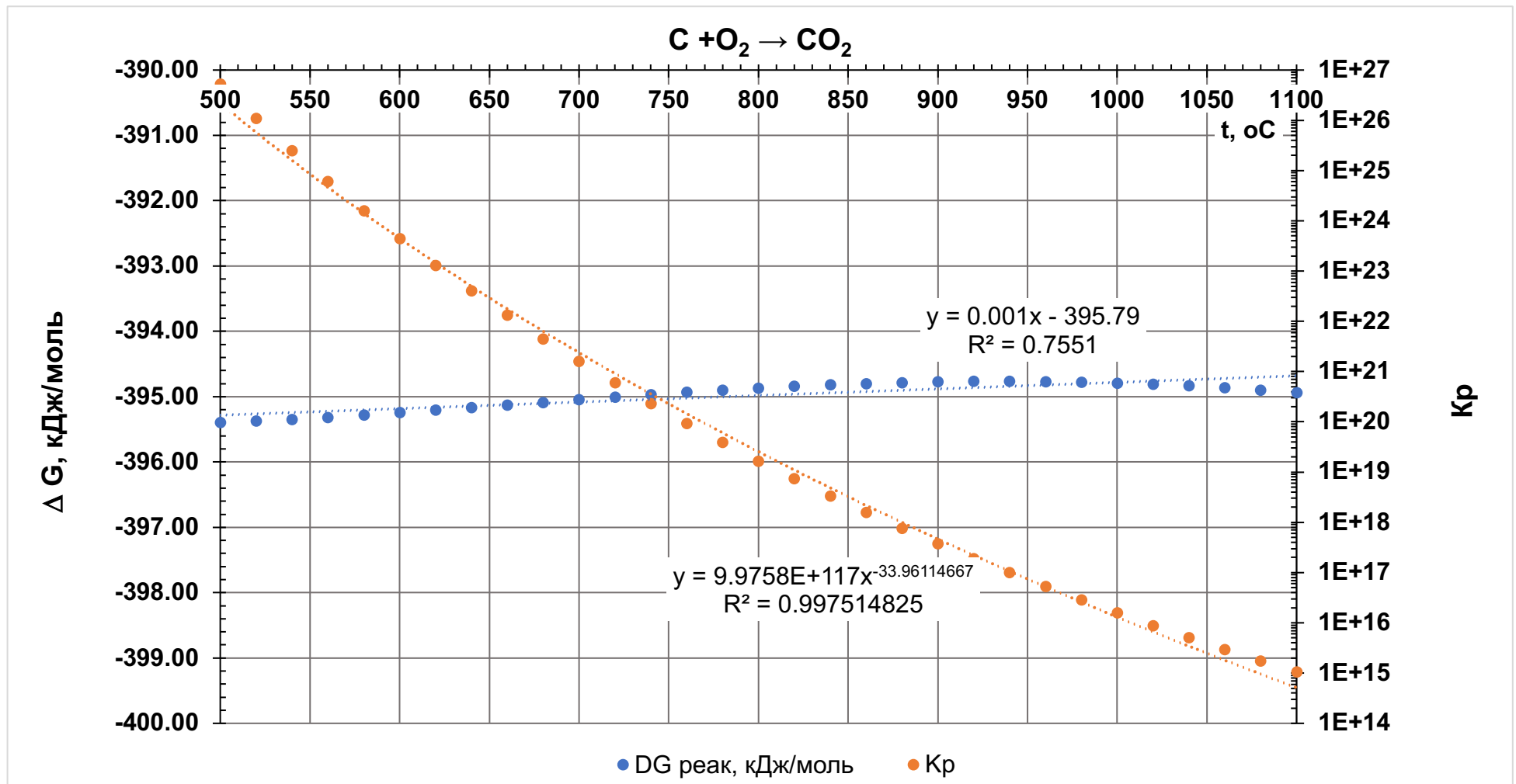


Рис А.5 – Залежність термодинамічних параметрів системи C + O₂ = CO₂ від температури

В усьому досліджуваному температурному інтервалі $\Delta G_{\text{реак}} < 0$, $K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{O}_2}} \gg 1$

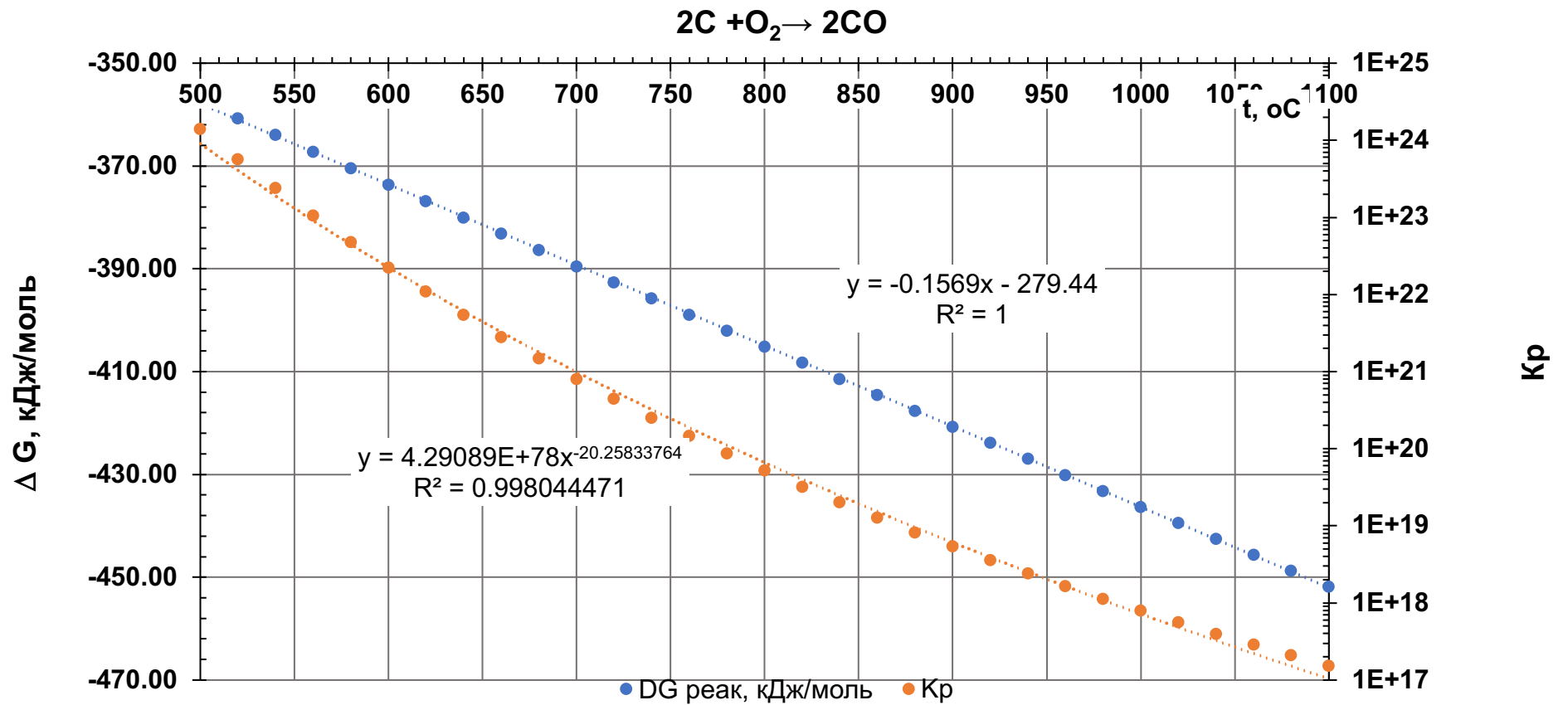


Рис А.6 – Залежність термодинамічних параметрів системи $2C + O_2 = 2CO$ від температури

В усьому досліджуваному температурному інтервалі $\Delta G_{\text{реак}} < 0$, $K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{O_2}} \gg 1$

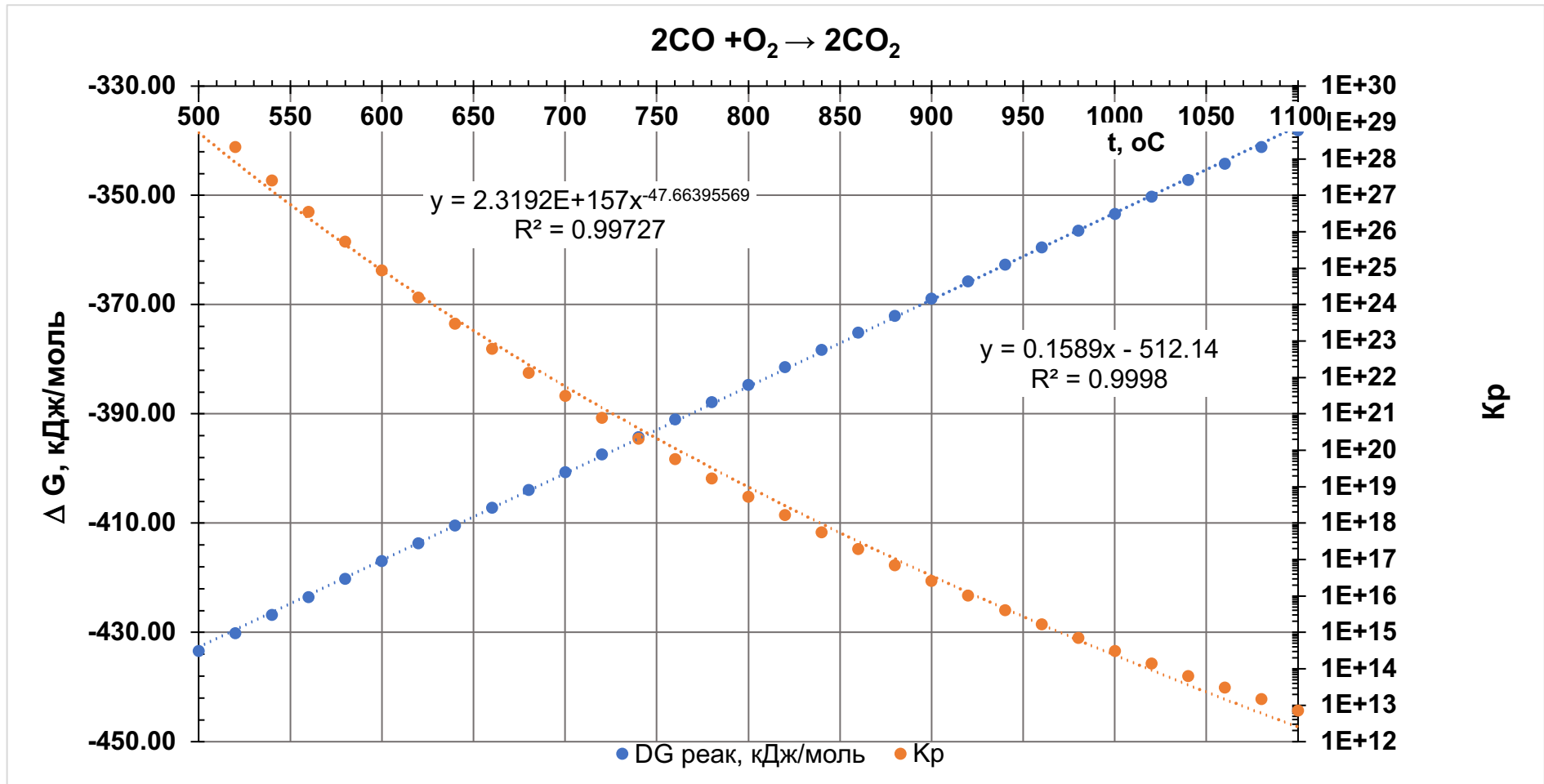


Рис А.7 – Залежність термодинамічних параметрів системи $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ від температури

В усьому досліджуваному температурному інтервалі $\Delta G_{\text{реак}} < 0$, $K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}^2}{P_{\text{CO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} \gg 1$

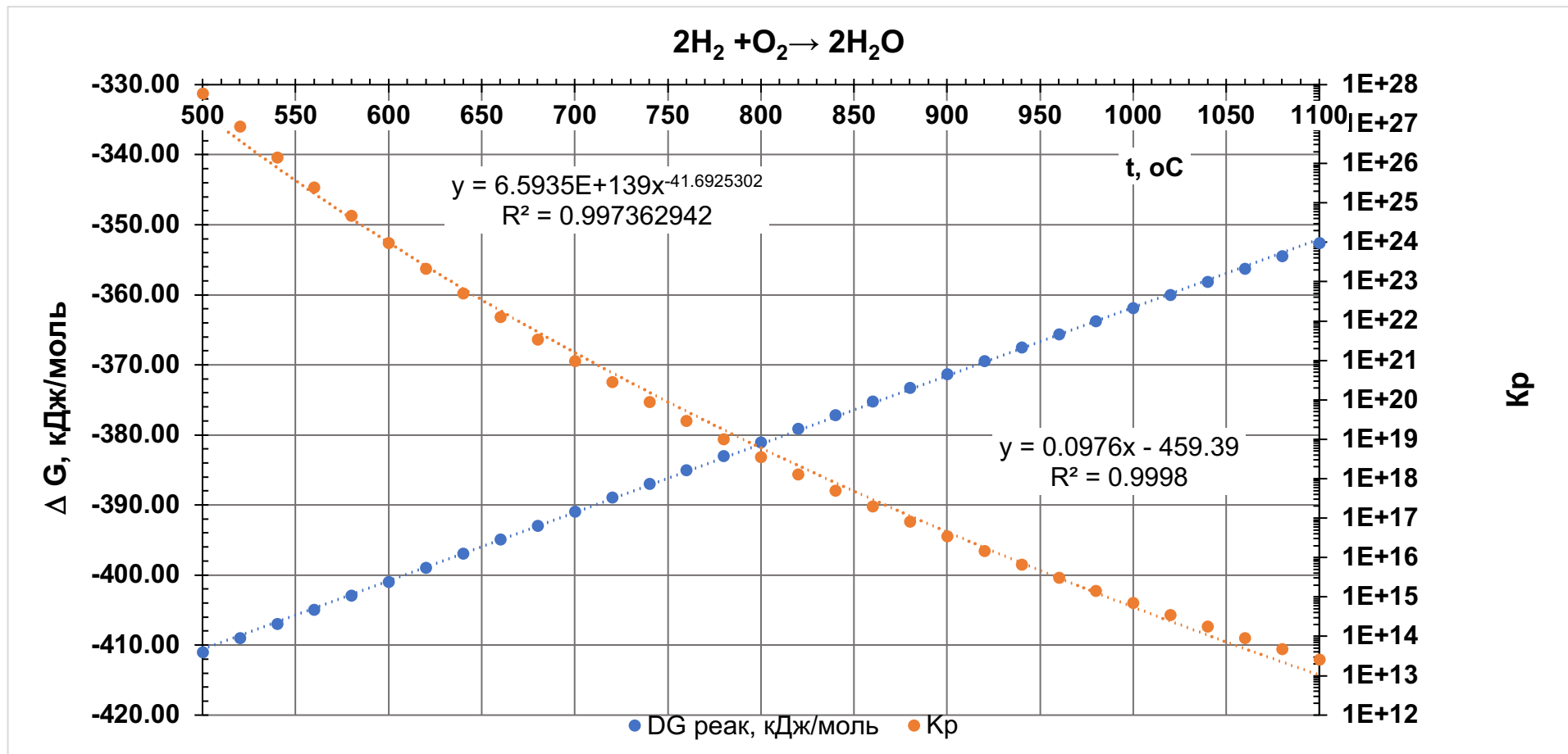


Рис А.8 – Залежність термодинамічних параметрів системи $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ від температури

В усьому досліджуваному температурному інтервалі $\Delta G_{\text{реак}} < 0$, $K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} \gg 1$

Таблиця А.10– Зведена таблиця залежності термодинамічних параметрів системи С-Н₂О-О₂-СО-СО₂ від температури

№ з/п	Рівняння	Показники	t, 0C														
			660	680	700	720	740	760	780	800	820	840	860	880	900	920	940
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	C + H ₂ O(г) ↔ CO + H ₂ , T _{рівн.} =707 °C	ΔH _{реак.} , кДж/моль	132,4	132,2	132,0	131,9	131,7	131,6	131,4	131,2	131,1	130,9	130,7	130,5	130,4	130,2	130,0
		ΔG _{реак.} , кДж/моль	5,9	3,3	0,7	-1,8	-4,4	-6,9	-9,5	-12,0	-14,6	-17,1	-19,6	-22,2	-24,7	-27,2	-29,7
		K _p	0,47	0,66	0,91	1,25	1,68	2,25	2,96	3,86	4,97	6,35	8,04	10,10	12,57	15,52	19,02
2	C + 2H ₂ O(г) ↔ CO ₂ + 2H ₂ , T _{рівн.} =659 °C	ΔH _{реак.} , кДж/моль	97,4	97,4	97,4	97,5	97,5	97,5	97,5	97,5	97,5	97,5	97,5	97,5	97,5	97,5	97,5
		ΔG _{реак.} , кДж/моль	-0,2	-2,2	-4,1	-6,1	-8,0	-10,0	-11,9	-13,8	-15,8	-17,7	-19,6	-21,5	-23,4	-25,3	-27,2
		K _p	1,03	1,31	1,66	2,09	2,59	3,19	3,89	4,71	5,66	6,75	8,01	9,44	11,05	12,87	14,91
3	C + CO ₂ ↔ 2CO, T _{рівн.} =737 °C	ΔH _{реак.} , кДж/моль	167,3	167,0	166,7	166,3	166,0	165,6	165,3	164,9	164,6	164,2	163,9	163,6	163,2	162,9	162,6
		ΔG _{реак.} , кДж/моль	12,0	8,8	5,6	2,4	-0,8	-3,9	-7,1	-10,3	-13,4	-16,5	-19,7	-22,8	-25,9	-29,1	-32,2
		K _p	0,21	0,33	0,50	0,75	1,10	1,58	2,25	3,16	4,37	5,98	8,08	10,80	14,29	18,71	24,28
4	CO + H ₂ O ↔ CO ₂ + H ₂ , T _{рівн.} =860, °C	ΔH _{реак.} , кДж/моль	-35,0	-34,8	-34,6	-34,4	-34,2	-34,1	-33,9	-33,7	-33,5	-33,4	-33,2	-33,0	-32,9	-32,7	-32,5
		ΔG _{реак.} , кДж/моль	-6,1	-5,5	-4,9	-4,2	-3,6	-3,0	-2,4	-1,8	-1,2	-0,6	0,0	0,6	1,3	1,9	2,5
		K _p	2,19	2,00	1,82	1,67	1,54	1,42	1,31	1,22	1,14	1,06	1,00	0,93	0,88	0,83	0,78
5	C + O ₂ → CO ₂	ΔH _{реак.} , кДж/моль	-395,1	-395,2	-395,3	-395,4	-395,5	-395,6	-395,7	-395,7	-395,8	-395,9	-395,9	-396,0	-396,0	-396,1	-396,1
		ΔG _{реак.} , кДж/моль	-395,1	-395,1	-395,0	-395,0	-395,0	-394,9	-394,9	-394,9	-394,8	-394,8	-394,8	-394,8	-394,8	-394,8	-394,8
		K _p	1,3E+22	4,5E+21	1,6E+21	6,0E+20	2,3E+20	9,4E+19	3,9E+19	1,7E+19	7,4E+18	3,4E+18	1,6E+18	7,7E+17	3,8E+17	1,9E+17	1,0E+17
6	2C + O ₂ → 2CO	ΔH _{реак.} , кДж/моль	-227,8	-228,2	-228,7	-229,1	-229,5	-230,0	-230,4	-230,8	-231,2	-231,6	-232,0	-232,4	-232,8	-233,2	-233,5
		ΔG _{реак.} , кДж/моль	-383,1	-386,3	-389,5	-392,6	-395,7	-398,9	-402,0	-405,1	-408,2	-411,4	-414,5	-417,6	-420,7	-423,8	-426,9
		K _p	2,8E+21	1,5E+21	8,1E+20	4,5E+20	2,6E+20	1,5E+20	8,8E+19	5,3E+19	3,2E+19	2,0E+19	1,3E+19	8,3E+18	5,4E+18	3,6E+18	2,4E+18

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
7	$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$	$\Delta H_{\text{реак.}}$, кДж/моль	-562,4	-562,2	-562,0	-561,7	-561,5	-561,2	-560,9	-560,7	-560,4	-560,1	-559,9	-559,6	-559,3	-559,0	-558,7	
		$\Delta G_{\text{реак.}}$, кДж/моль	-407,1	-403,9	-400,6	-397,4	-394,2	-391,0	-387,8	-384,6	-381,4	-378,3	-375,1	-372,0	-368,8	-365,7	-362,6	
		Кр	$6,2E+22$	$1,4E+22$	$3,2E+21$	$8,0E+20$	$2,1E+20$	$5,9E+19$	$1,7E+19$	$5,3E+18$	$1,7E+18$	$5,7E+17$	$2,0E+17$	$7,1E+16$	$2,7E+16$	$1,0E+16$	$4,1E+15$	
8	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_{\text{реак.}}$, кДж/моль	-492,5	-492,6	-492,8	-492,9	-493,0	-493,1	-493,2	-493,3	-493,3	-493,4	-493,5	-493,5	-493,5	-493,6	-493,6	
		$\Delta G_{\text{реак.}}$, кДж/моль	-394,9	-392,9	-390,9	-388,9	-387,0	-385,0	-383,0	-381,0	-379,1	-377,1	-375,2	-373,3	-371,3	-369,4	-367,5	
		Кр	$1,3E+22$	$3,4E+21$	$9,7E+20$	$2,9E+20$	$9,0E+19$	$2,9E+19$	$1,0E+19$	$3,6E+18$	$1,3E+18$	$5,0E+17$	$2,0E+17$	$8,1E+16$	$3,4E+16$	$1,5E+16$	$6,7E+15$	

Таблиця Б.3 – Зведені результати матеріальних і теплових розрахунків процесу $C + CO_2 = 2CO_2$, 2,5 атм.

№ з/п	Показник	Одиниці вимірювання	Температура, оС							
			660	680	700	760	800	860	900	960
1	$\Delta H_{реак}$	кДж/моль	167,34	166,99	166,65	165,62	164,93	163,91	163,24	162,23
	$\Delta G_{реак}$	кДж/моль	11,98	8,78	5,59	-3,94	-10,26	-19,68	-25,93	-35,27
	K_p	атм	0,21	0,33	0,50	1,58	3,16	8,08	14,29	31,21
	P_c	атм	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
2	CO_2	кг CO_2 /кгC	3,67	3,67	3,67	3,67	3,67	3,67	3,67	3,67
3	Ступінь перетворення, X	%	14,45	17,88	21,85	36,96	48,99	66,85	76,70	87,03
4	Склад газу:									
	CO , %	% (об.)	25,26	30,33	35,86	53,98	65,76	80,13	86,81	93,06
	CO_2 , %	% (об.)	74,74	69,67	64,14	46,02	34,24	19,87	13,19	6,94
	Разом	% (об.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
5	Об'єм газу	нм3/кг								
	$V(CO)$	нм3/кг(C)	0,54	0,67	0,82	1,38	1,83	2,50	2,86	3,25
	$V(CO_2)$	нм3/кг(C)	1,60	1,53	1,46	1,18	0,95	0,62	0,43	0,24
	$V_{гор газ}$	нм3/кг(C)	0,54	0,67	0,82	1,38	1,83	2,50	2,86	3,25
	Разом	нм3/кг(C)	2,14	2,20	2,27	2,56	2,78	3,11	3,30	3,49
6	Витрата теплоти									
	$Q(C)$	кДж/кг(C)	1145,21	1192,69	1240,14	1382,13	1476,20	1616,10	1708,47	1845,69
	$Q(CO_2)$	кДж/кг(C)	2552,97	2642,01	2731,05	3002,77	3183,92	3414,20	3644,47	3926,94
	$Q_{реак}$	кДж/кг(C)	2015,57	2487,95	3034,18	5101,63	6733,22	9131,24	10433,08	11765,60
	Разом, Q витр	кДж/кг(C)	5713,75	6322,65	7005,37	9486,53	11393,34	14161,54	15786,02	17538,23
	$Q(C)$	%	20,04	18,86	17,70	14,57	12,96	11,41	10,82	10,52
	$Q(H_2O)$	%	44,68	41,79	38,99	31,65	27,95	24,11	23,09	22,39
	Разом	%	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
7	Теплота згорання газу	кДж/кг(C)								
	$Q(CO)$	кДж/кг(C)	6820,69	8436,54	10310,03	17443,34	23117,81	31546,50	36192,91	41067,27
	Разом	кДж/кг(C)	6820,69	8436,54	10310,03	17443,34	23117,81	31546,50	36192,91	41067,27
8	Баланс теплоти									
	Корисна теплота	кДж/кг(C)	1106,94	2113,90	3304,66	7956,80	11724,46	17384,96	20406,90	23529,04
	Відносне значення	% від витрати	19,37	33,43	47,17	83,87	102,91	122,76	129,27	134,16
	$Q_{згор}/Q_{вит}$		1,19	1,33	1,47	1,84	2,03	2,23	2,29	2,34
9	Калорийність газу									
		кДж/нм3	3192,50	3834,11	4532,88	6822,67	8312,36	10128,75	10973,04	11763,21

Таблиця Б.4 – Зведені результати матеріальних і теплових розрахунків процесу $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$; 2,5 атм.

№ з/п	Показник	Одиниці вимірювань	Температура, оС							
			660	680	700	760	800	860	900	960
1	$\Delta H_{\text{реак}}$	кДж/моль	-34,97	-34,79	-34,60	-34,06	-33,71	-33,20	-32,87	-32,39
	$\Delta G_{\text{реак}}$	кДж/моль	-6,10	-5,47	-4,85	-3,00	-1,78	0,04	1,25	3,06
	Кр	атм	2,19	2,00	1,82	1,42	1,22	1,00	0,88	0,74
	Р,	атм	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
3	Ступінь перетворення, X	%	59,70	58,55	57,44	54,36	52,49	49,94	48,40	46,27
4	Склад газу:									
	CO ₂ , %	% (об.)	29,85	29,27	28,72	27,18	26,25	24,97	24,20	23,14
	H ₂ , %	% (об.)	29,85	29,27	28,72	27,18	26,25	24,97	24,20	23,14
	H ₂ O, %	% (об.)	20,15	20,73	21,28	22,82	23,75	25,03	25,80	26,86
	CO, %	% (об.)	20,15	20,73	21,28	22,82	23,75	25,03	25,80	26,86
	Разом	% (об.)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
5	Об'єм газу, в т.ч.:									
	V _{CO2}	нм3/кг(C*)	1,11	1,09	1,07	1,01	0,98	0,93	0,90	0,86
	V _{H2}	нм3/кг(C*)	1,11	1,09	1,07	1,01	0,98	0,93	0,90	0,86
	V _{CO}	нм3/кг(C*)	0,75	0,77	0,79	0,85	0,89	0,93	0,96	1,00
	V _{H2O}	нм3/кг(C*)	0,75	0,77	0,79	0,85	0,89	0,93	0,96	1,00
	V гор газ	нм3/кг(C*)	1,87	1,87	1,87	1,87	1,87	1,87	1,87	1,87
	Разом	нм3/кг(C*)	3,73	3,73	3,73	3,73	3,73	3,73	3,73	3,73
7	Теплота згорання	кДж/кг(C*)								
	Q(CO)	кДж/кг(C*)	9509,23	9780,27	10041,39	10768,15	11208,74	11810,36	12175,73	12676,31
	Q (H ₂)	кДж/кг(C*)	12023,88	11792,51	11569,61	10949,21	10573,12	10059,55	9747,66	9320,34
	Разом	кДж/кг(C*)	21533,11	21572,78	21611,00	21717,37	21781,85	21869,91	21923,38	21996,65
9	Калорийність газу									
	вологого	кДж/нм3	5767,80	5778,42	5788,66	5817,15	5834,42	5858,01	5872,33	5891,96
	сухого	кДж/нм3	7223,40	7289,14	7353,38	7537,03	7651,97	7813,56	7914,40	8056,02

* - в перерахунку на вуглець

ДОДАТОК В

ЗАТВЕРДЖУЮ
 Проректор університету із
 навчально-методичної роботи
 кандидат технічних наук, доцент
 полковник служби цивільного захисту
 Олександр ПРИДАТКО
 _____ 2026 року

про впровадження результатів дисертаційного дослідження
 аспіранта кафедри екологічної безпеки Львівського державного університету безпеки
 життєдіяльності Назара ЛИСОГО
 у навчальний процес Львівського державного університету безпеки життєдіяльності

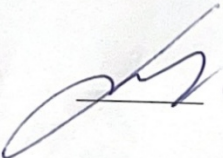
Комісія у складі:

голови комісії: заступника начальника навчально-наукового інституту цивільного захисту, к.ф.-м.н., доцента, полковника служби цивільного захисту Ольги МЕНЬШИКОВОЇ; членів комісії: завідувача кафедри екологічної безпеки д.с.-г.н., професора Андрія КУЗИКА та викладача кафедри екологічної безпеки Катерини КОРОЛЬ встановила, що результати дисертаційного дослідження Назара ЛИСОГО на тему: «Удосконалення екологічно безпечного устаткування деструкції органічних речовин з утилізацією вуглецю та його газифікацією» впроваджені під час викладання таких дисциплін в Університеті на кафедрі екологічної безпеки:


- змістового модулю № 2. “Техногенні системи та їх вплив на довкілля” тема № 2.4: “Технологічні процеси та методи зниження техногенного навантаження” з дисципліни “Техноекологія” за спеціальністю E2 “Екологія” першого (бакалаврського) рівня вищої освіти за освітньо-професійною програмою «Екологія та охорона навколишнього середовища»;
- змістового модулю № 3. “Управління екологічною безпекою” тема № 3.3: “Екологічно безпечні технології та мінімізація негативного впливу на довкілля” з дисципліни “Екологічна безпека” за спеціальністю E2 “Екологія” першого (бакалаврського) рівня вищої освіти за освітньо-професійною програмою «Екологія та охорона навколишнього середовища»;
- змістового модулю № 2. “Біотехнологічні методи захисту довкілля” тема № 2.5: “Сучасні біотехнології у сфері переробки органічних відходів” з дисципліни “Біотехнології в охороні довкілля” за спеціальністю E2 “Екологія” першого (бакалаврського) рівня вищої освіти за освітньо-професійною програмою «Екологія та охорона навколишнього середовища».

Результати дисертаційного дослідження використані в лекційних курсах зазначених навчальних дисциплін при викладенні теоретичних положень та методичних підходів щодо використання екологічно безпечних технологій деструкції органічних речовин, аналізу процесів утилізації вуглецю та газифікації органічної сировини, оцінювання техногенного впливу на компоненти довкілля, а також розроблення сучасних природоохоронних рішень у сфері поводження з органічними відходами.


Голова комісії:
 Заступник начальника
 навчально-наукового інституту
 цивільного захисту,
 к.ф.-м.н., доцент,
 полковник служби цивільного захисту


 Ольга МЕНЬШИКОВА

Члени комісії:
 Завідувач кафедри
 екологічної безпеки,
 д.с.-г.н., професор


 Андрій КУЗИК

Викладач кафедри
 екологічної безпеки


 Катерина КОРОЛЬ

ДОДАТОК Г

Додаток 3

до Порядку

Міністерство економіки, довкілля
та сільського господарства України
(найменування органу, що видає дозвіл)

ДОЗВІЛ

на здійснення операцій з оброблення відходів

№ 15499/26

Дозволяється: ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ "ГОФЕР
УКРАЇНА", Україна, 79069, Львівська обл., місто Львів, ВУЛИЦЯ ШЕВЧЕНКА, будинок
329. Код ЄДРПОУ/РНОКПП - 39727457

(повне найменування юридичної особи або

прізвище, власне ім'я по батькові (за наявності) фізичної особи - підприємця)

(місцезнаходження юридичної особи або адреса місця проживання фізичної особи - підприємця)

(для юридичної особи: ідентифікаційний код в Єдиному державному реєстрі підприємців і організацій

України; для фізичної особи - підприємця: реєстраційний номер облікової картки платника

податків або серія (за наявності) та номер паспорта (для фізичних осіб, які через свої

релігійні переконання відмовляються від прийняття реєстраційного номеру облікової картки

платника податків та повідомили про це відповідному контролюючому органу і мають

відмітку в паспорті про право здійснювати платежі за серією та номером паспорта)

здійснювати операції з оброблення відходів: ТОВ "Гофер Україна" - Львівська обл.
м. Львів р-н Шевченківський Вулиця - Шевченка; буд. - 329; 16 01 03 Відпрацьовані шини
- R1 - 'спалювання деревини'

(найменування виду відходів, код операції)

(місцезнаходження об'єкта (область, район, населений пункт, вулиця, номер будівлі) (якщо об'єктів більше одного, інформація про них подається для кожного об'єкта окремо)

14.01.2026

ДОДАТОК Д

Кількість примірників: 2 шт.

УКРАЇНА

ІПІ «НЕЗАЛЕЖНИЙ ЦЕНТР ЛАБОРАТОРНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ «ЕТАЛОН»
Акредитований Національним агентством з акредитації України на відповідність ДСТУ EN ISO/IEC 17025:2019
АТЕСТАТ ПРО АКРЕДИТАЦІЮ № 20846 дійсний до 09 березня 2025 року

м. Хмельницький, вул. пр. Миру, 63, тел./факс (0382) 78-90-78, e-mail: etalon125@ukr.net



ПРОТОКОЛ № 1236
випробувань
від 26 квітня 2023 р.

Замовник, адреса, тел./факс: Лисий Назар Романович

Назва продукції: Вуглець активований

Дата виготовлення: інформація не надавалася

Розмір партії: інформація не надавалася

Опис та стан зразка: в пластиковій тарі

Підприємство-виробник: інформація не надавалася

Дата одержання зразків для випробувань 21.04.2023 р.

Термін проведення випробувань: 21.04.2023 р. - 26.04.2023 р.

Мета випробувань перевірка зразка на відповідність: перевірка зразків за фактичним значенням

РЕЗУЛЬТАТИ ВИПРОБУВАНЬ:

№ п/п	Назва показників, одиниці вимірювань	Результати випробувань	Вимоги НД	НД на методи випробувань	Похибка або невизначеність
1	2	3	4	5	6
Фізико-хімічні показники					
1	Масова частка золи, %	1,9	не регламентовано	ГОСТ 12596-67	0,07**
2	Адсорбційна активність за метиленовим синім, мг/г	51,9	не регламентовано	ДСТУ 2335-93 п.4.2.1	1,0**
3	Масова частка води, %	1,9	не регламентовано	ГОСТ 12597-67	0,04**
4	pH водної витяжки, од. pH	9,52	не регламентовано	ГОСТ 4453-74 п.4.7	0,01**
5	pH сольової витяжки, од. pH	9,59	не регламентовано	ДСТУ ISO 10390:2022 (готування розчину); ГОСТ 4453-74 п.4.7	0,003**
6	Йодне число, мг/г	944,1	не регламентовано	ДСТУ 7401:2013	2,4**

* - новітня межа визначення методу

** - невизначеність розрахована згідно ІСУ 7.6-01

^ - позначення степеню

п.д. - не визначалась

Примітка:

Показники: "Масова частка золи", "Масова частка води", "pH водної витяжки", "pH сольової витяжки" - НД застосовано поза сферою акредитації.

Показники: "Адсорбційна активність за метиленовим синім", "Йодне число" - виконано поза сферою акредитації.

Прізвище осіб, які проводили випробування:

Крицька А.С.
Дорошок С.А.

Сідлярська О.Л.

Протокол випробувань стосується тільки зразків, підданих випробуванню
Повне чи часткове передрукування протоколу без дозволу НЦЛД «Еталон» забороняється
ФСУ 7.8-01-01

Сторінка 1 з 3

ДОДАТОК Е

Наукові праці в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Popovych V., Voloshchyshyn A., **Lysyi N.**, Petlovanyi M., Shuplat T. Natural phytomelioration processes on rock dumps of abandoned coal mines (Ukraine) // *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*. 2024. Vol. 39, No. 5. P. 63–73. DOI: <https://doi.org/10.17794/rgn.2024.5.4> (**Scopus, Q3**).

Особистий внесок – аналіз літературних та наукових джерел, формулювання мети, опрацювання висновків.

2. **Lysyi N.**, Helesh A., Popovych V., Saik P., Dmytruk O. Thermodynamic research of coal mining waste gasification processes. *Mining of Mineral Deposits*. 2025. Vol. 19, No. 3. P. 132–143. DOI: <https://doi.org/10.33271/mining19.03.132> (**Scopus, Q1**).

Особистий внесок – формулювання мети і завдання досліджень, опрацювання результатів досліджень.

3. Саїк П. Б., **Лисий Н. Р.**, Дмитрук О. О., Лозинський В. Г. Термохімічна утилізація відходів вуглевидобутку: виклики та технологічні можливості. *Науковий журнал Метінвест Політехніки. Серія: Технічні науки*. 2026. № 6. С. 211–221. DOI: <https://doi.org/10.32782/3041-2080/2026-6-26>

Особистий внесок – формулювання мети і завдання досліджень, опрацювання результатів досліджень, формулювання висновків.

4. Саїк П. Б., Дмитрук О. О., **Лисий Н. Р.** До питання утилізації вуглецевмісних відходів гірничого виробництва. Збірник наукових праць Національного гірничого університету. 2025. № 82. С. 296–308. DOI: <https://doi.org/10.33271/crpnmu/82.296>

Особистий внесок – формулювання мети і завдання досліджень, опрацювання результатів досліджень.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. **Лисий Н. Р.**, Гелеш А. Б., Попович В. В. Газифікації вуглевмісних відходів. Екологічна безпека в умовах війни : збірник тез доповідей V Міжнародної науково-практичної конференції, м. Львів, 21 листопада 2024 р. Львів : ЛДУБЖД, 2024. С. 60–62. **Форма участі - очна.** URL: <https://indico.ldubgd.edu.ua/event/54/>

Особистий внесок – формулювання завдання досліджень, опрацювання результатів досліджень.

2. **Лисий Н.**, Попович В. Вимоги екологічної безпеки установок деструкції відходів. Проблеми та перспективи розвитку системи безпеки життєдіяльності : збірник наукових праць Міжнародної науково-практичної конференції молодих вчених, курсантів та студентів. Львів : ЛДУ БЖД, 2024. С. 836–839. **Форма участі - очна.** URL: <https://sci.ldubgd.edu.ua/jspui/handle/123456789/15009>

Особистий внесок – формулювання мети досліджень, опрацювання результатів досліджень.

3. **Лисий Н. Р.**, Гелеш А. Б., Попович В. В. Економічно ефективна технологія утилізації залізничних шпал. Economics, finance, accounting and law in the context of globalization : conference proceedings of the International scientific-practical conference, Aarhus, Denmark, September 10, 2024. Aarhus : Scholarly Publisher ICSSH, 2024. P. 29–30. **Форма участі - дистанційна.** URL: <https://sci.ldubgd.edu.ua/jspui/handle/123456789/15007>

Особистий внесок – аналіз літературних джерел, опрацювання результатів досліджень.

4. **Лисий Н. Р.**, Гелеш А. Б., Попович В. В. Термодинамічні дослідження процесів газифікації відходів видобутку вугілля. Українська школа гірничої інженерії : матеріали XVII Міжнародної науково-практичної конференції, м. Східниця, Україна, 30 вересня – 5 жовтня 2024 р. 2024. С. 49–50. **Форма участі - очна.** DOI: <https://doi.org/10.33271/usme17.049>

Особистий внесок – аналіз літературних джерел, опрацювання результатів та висновків досліджень.

5. **Lysyy N. R., Helesh A. B., Popovych V. V.** Gasification of coal-containing waste. Actual problems of natural sciences development amidst the evolution of artificial intelligence : conference proceedings of the International scientific conference. Riga, Latvia : Baltija Publishing, 2025. P. 30–34. **Форма участі - дистанційна.** DOI: <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-521-1-7>

Особистий внесок – аналіз літературних джерел, опрацювання результатів та висновків досліджень.

6. Дмитрук О. В., Саїк П. Б., **Лисий Н. Р.** Вуглецевмісні відходи: їх роль у вирішенні паливно-енергетичних проблем. Наукова весна — 2025 : матеріали XV Міжнародної науково-технічної конференції аспірантів та молодих вчених, м. Дніпро, 26–28 березня 2025 р. Дніпро : НТУ «Дніпровська політехніка», 2025. С.328–330. **Форма участі - очна.**

https://ecology.nmu.org.ua/ua/Studies/Scientific_Spring_2025.pdf?utm_source=chatgpt.com

Особистий внесок – аналіз літературних джерел, опрацювання результатів та висновків досліджень.

7. **Lysyy N., Helesh A., Popovych V.** Pressure Influence on the Carbon Gasification Process. **Chemical Technology and Engineering** : proceedings of the 5th International Scientific Conference, Lviv, Ukraine, June 23–26, 2025. Lviv, 2025. P. 118–122. **Форма участі - очна.** doi.org/10.23939/cte2025

Особистий внесок – аналіз літературних джерел, опрацювання результатів та висновків досліджень

8. Саїк П. Б., Гелеш А. Б., **Лисий Н. Р.** Газифікація відходів вуглевидобутку як основа технології вилучення рідкісних і рідкісноземельних елементів. Комплексний видобуток мінеральної сировини при впровадженні інноваційних технологій переробки відходів у контексті сталого розвитку та ESG-стратегії : тези доповідей XVIII Міжнародної науково-практичної конференції Української школи гірничої інженерії, 29 вересня – 04 жовтня 2025 року, м. Східниця. 2025. С. 31–32. **Форма участі - очна.** URL: <https://msu.org.ua/theses25-12-31-32.html>

Особистий внесок – аналіз літературних джерел, опрацювання результатів та висновків досліджень.

9. **Лисий Н.**, Попович В. Відпрацьовані шини як чинник енергетичної стійкості у воєнних реаліях. Проблеми та перспективи розвитку безпеки життєдіяльності в умовах війни : збірник наукових праць XXI Міжнародної науково-практичної конференції молодих вчених, курсантів та студентів, м. Львів, 26–27 березня 2026 р. Львів : ЛДУБЖД, 2026. С. 816–820. **Форма участі - очна.** URL: <https://sci.ldubgd.edu.ua/jspui/handle/123456789/17822>

Особистий внесок – опрацювання мети, результатів та висновків.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

1. **Лисий Н. Р.** Спосіб утилізації вуглецевмісних відходів піролізним методом : пат. 154863 Україна, МПК С10В 53/00, В09В 3/35. № u202302252 ; заявл. 11.05.2023 ; опубл. 20.12.2023, Бюл. № 51. 4 с.

2. Гелеш А., **Лисий Н.**, Попович В. Дослідження впливу тиску на процес одержання синтез-газу конверсією вуглецю водяною парою. Хімічна технологія та інженерія – 2025 : монографія / за ред. В. М. Атаманюка та ін. Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2025. С. 65–70. URL: <https://cte.org.ua/uk/5-ta-mizhnarodna-naukova-konferentsiia-khimichna-tekhnohiiia-ta-inzheneriia-2025/monohrafiia>

Особистий внесок – аналіз літературних та наукових джерел, формулювання мети, опрацювання висновків.