

# ТЕХНОЛОГІЇ ЗАХИСТУ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

УДК 662.648

DOI 10.31649/2311-1429-2025-2-189-194

**В. В. Грабко**  
**В. Г. Петрук**  
**А. Ю. Богданова**  
**С. М. Кватернюк**

## ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК МІНІПАЛЬНИКОВИХ ЗАСОБІВ ГОРІННЯ НА ОСНОВІ ВІДХОДІВ СПИРТОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

Вінницький національний технічний університет  
Вінницький НДЕКЦ МВС України

*Стаття присвячена комплексному фізико-хімічному та токсикологічному аналізу паливних композицій на основі відходів спиртової промисловості, використання яких є відповіддю на гостру потребу в автономних джерелах тепла в умовах глобальної енергетичної кризи та військової агресії. Дослідження, проведене методами ІЧ-спектроскопії, рентгенофлуоресцентного аналізу та калориметрії, підтвердило високий енергетичний потенціал сировини, але виявило критичні загрози безпеці та якості через відсутність стандартизації. Зокрема, було виявлено критично високий вміст етилнітриту у зразках на основі денатурованого спирту, що є прямим наслідком забруднення сировини та спричиняє ризик метгемоглобінемії. Крім того, виявлено зразки з низькою теплою згорання, що свідчить про відсутність контролю якості та несистемність у використанні загусників. Робота наголошує на необхідності негайного впровадження регуляторних заходів, включаючи встановлення допустимих меж домішок у вихідній сировині та мінімальних фізико-хімічних параметрів, щоб забезпечити безпеку й ефективність паливних композицій для критичних потреб.*

**Ключові слова:** паливні композиції, відходи, спиртова промисловість, токсикологічний аналіз, стандартизація якості

### Вступ

Глобальна енергетична криза та наслідки широкомасштабної агресії, включаючи руйнування ключової теплової та електричної інфраструктури, висувують на перший план необхідність у розробці та стандартизації надійних, компактних та автономних джерел тепла й світла. У контексті забезпечення функціонування критичної інфраструктури існує гостра потреба у простих паливних засобах, що можуть забезпечити швидке приготування їжі, сушіння одягу та обігрів у польових умовах.

Вирішення цієї проблеми тісно пов'язане з принципами Циркулярної Економіки («Зменшити–Використати–Переробити»), яка прагне перетворити відходи на цінні ресурси. Агропромисловий комплекс, зокрема спиртова промисловість, генерує значні обсяги відходів, які можуть бути використані як сировина для палива. Денатурований спирт (етанол), що постачається як відходи алкогольного виробництва, є привабливим компонентом для виробництва міні-пальників та паливних композицій завдяки його високій теплоті згорання, яка становить близько 29 МДж/кг, та відносній чистоті горіння.

Широкомасштабне виробництво паливних композицій на основі вторинної сировини, яке часто здійснюється волонтерськими або неспеціалізованими групами, призвело до критичної неоднорідності хімічного складу, якості та, що найважливіше, безпеки кінцевої продукції. Неконтрольоване використання різноманітних загусників та нестабільність сировини створюють значні ризики.

*Метою* даної роботи є проведення комплексного фізико-хімічного та токсикологічного аналізу паливних композицій на основі відходів спиртової промисловості (ПНВСП). Це необхідно для ідентифікації джерел токсичних домішок та розробки науково обґрунтованих стандартів якості та безпеки.

Для досягнення поставленої мети було визначено наступні завдання:

– здійснити аналіз молекулярного складу за допомогою інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії та елементного складу за допомогою енергодисперсійного рентгенівського флуоресцентного аналізу

(РФА);

- визначити енергетичні характеристики (теплоту згоряння та вологість) досліджених композицій;
- ідентифікувати токсичні домішки та встановити ланцюг причинно-наслідкових зв'язків, що призводять до їхнього утворення;
- сформулювати рекомендації щодо зниження екологічних та здоров'язберігаючих ризиків при використанні ПНВСП.

### Формування паливних композицій та їх фізико-хімічний аналіз

Виробництво етанолу (спирту) є одним з найбільших генераторів відходів у харчовій промисловості [1]. Післяспиртова та післядріжджова барда є найбільш обтяжливими й багатотонними відходами м'ясо-спиртового виробництва, обсяги утворення яких можуть становити 4.5–5 млн. м<sup>3</sup> щороку [2]. Денатурований спирт, який використовується для виготовлення ПНВСП, готується саме зі спиртових відходів із додаванням денатуруючих речовин.

Аналіз показує, що критичні токсикологічні ризики, пов'язані з ПНВСП, походять не стільки від технології виготовлення гелю, скільки від самої сировини – денатурованого спирту. Етанол для промислових потреб, як правило, отримують із сільськогосподарських культур, таких як пшениця, кукурудза, цукрові буряки або цукрова тростина [1]. Сучасні агрохімічні технології передбачають інтенсивне використання азотних добрив, які містять нітрати, нітрити, аміак та сечовину [3]. Ці сполуки азоту неминуче потрапляють у технологічний ланцюг виробництва етанолу, концентруючись, зокрема, у відходах, таких як м'яса та, відповідно, у денатураті [1].

У складі денатурованого спирту сполуки азоту взаємодіють з етанолом (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) з утворенням високотоксичних та летких естерів азотистої кислоти, зокрема етилнітриту (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONO). Оскільки вміст етилнітриту в етанолі не лімітується чинними регуляторними актами, цей хімічний процес є критичною загрозою безпеці.

Гелеутворення є необхідним для переведення рідкого палива на основі етанолу у контрольований напівтвердий або твердий стан. Це забезпечує безпеку використання, запобігає розливанню та сприяє стабільному дифузійному горінню. У досліджених зразках було ідентифіковано кілька класів загусників:

1. милоподібні маси – солі високомолекулярних карбонових кислот, таких як стеарати та пальмітати (наприклад, стеарат натрію є основним компонентом мила).

2. полімери – колодій, що є легкозаймистим сироподібним розчином піроксиліну (нітроцелюлози) у етері та спирті, який висихає, утворюючи драглеподібний гель. Також застосовуються акрилові ХТ-полімери, що використовуються у пакуванні та медичних пристроях.

Аналіз елементного складу загусників виявив значну різницю між зразками. Склад гелеутворювачів визначається доступністю різноманітних промислових або лабораторних вторинних матеріалів, що підтверджує несистемний підхід до виробництва ПНВСП.

Для дослідження були відібрані три репрезентативні зразки паливних композицій, що перебувають в обігу, а також один зразок низької якості для оцінки ефективності:

**Зразок 1** (контрольний) – гелеве паливо, придбане у торговій мережі.

**Зразок 2** (критичний) – паливна композиція на основі денатурованого спирту у вигляді брусочків.

**Зразок 3** (твердофазний) – милоподібна маса з останньої партії постачання.

**Зразок 4** ("рідка свічка") – контрольний зразок, наданий для оцінки базових фізико-хімічних характеристик, зокрема вологості та калорійності.

З метою встановлення органічного молекулярного складу застосовувався метод молекулярного спектрального аналізу в ІЧ-області спектра (діапазон реєстрації 4000-525 см<sup>-1</sup>), використовуючи модуль SMART iNX моделі NIKOLET i Z10. Розшифровка спектрів проводилась з використанням програмного пакета Omnic 9.8.286 та спеціалізованих бібліотек. Цей метод дозволив отримати «відбиток» органічної структури паливних компонентів.

Для неруйнівного встановлення елементного складу (від <sup>11</sup>Na до <sup>92</sup>U) використовувався спектрометр енергій рентгенівського випромінювання ElvaX Pro.

Теплотворна здатність визначалася калориметричним методом шляхом спалювання проби під тиском 2,5–3,0 МПа в атмосфері кисню у калориметричній бомбі ІКА С200 згідно з ДСТУ ISO 1928:2006 [4].

При дослідженні фізико-хімічних параметрів визначалася вологість (сушіння при 105 °С на волого-аналізаторі AXIS ADGS 50) та зольність (озоляння в муфельній печі при 550 °С).

Хімічний аналіз продемонстрував значні відмінності у складі, що підтверджує проблему відсутності

уніфікованих стандартів виробництва.

Метод ІЧ-спектроскопії показав, що у складі **Зразка 1** домінують спектральні лінії, властиві чистому або відносно чистому етанолу, а також амонію інгальянти. Гель є стабільним і не висихає з часом. Елементний аналіз (РФА) виявив, що гелева структура містить значні концентрації магнію, нікелю, заліза та калію. Ймовірно, цей гель створений на основі солей амонію, магнію та калію. Високий вміст металів (Mg, Ni) може свідчити про використання специфічних промислових солей як загусників.

Дослідження паливної композиції на основі денатурованого спирту **Зразку 2**, представленого у вигляді брусочків, виявив критичну небезпеку. ІЧ-спектроскопія підтвердила наявність етанолу (денатурату), гелю у формі колодію (драгледоподібний гель) та, що є найважливішим, етилнітрит (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONO). Концентрація етилнітрит у етаноловому компоненті була визначена в діапазоні від 5% до 20%. РФА показав, що елементний склад представлений калієм та магнієм, що свідчить про використання стеаратів калію як гелеутворювача. Цей гель, на відміну від **Зразка 1**, схильний до висихання з часом.

Зразок 3 являв собою милоподібну масу, яка суттєво висихала з часом і мала різкий запах, пов'язаний, очевидно, з солями пальмітинової кислоти. ІЧ-спектроскопічний аналіз підтвердив складну суміш: натрієва сіль полістеаринової кислоти, важке парафінове масло (нюйоль, C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>), докозанова та пальмітинова кислоти, парафін та ХТ-полімер на акриловій основі. РФА виявив, що композиція майже повністю складається із солей натрію (96%) та калію (3.4%). Це вказує на те, що загусник має милоподібну основу (натрієві солі карбонових кислот), доповнену полімерами для зв'язування та мінеральними оліями (нюйоль) як наповнювачами.

Таблиця 1

#### Аналіз хімічного складу досліджених паливних композицій

| Ідентифікатор | Стан             | Виявлені органічні компоненти (ІЧ-спектроскопія)                             | Домінуючий елементний склад (РФА)    | Ризики та особливості  |
|---------------|------------------|--|--------------------------------------|--|
| Зразок 1      | Гель             | етанол,<br>амонію інгальянти   | Mg (83%),<br>Ni (14%),<br>K (до 39%) | Гель не висихає відносно чистий етанол   |
| Зразок 2      | Гель (брусочки)  | етанол (денатурат)<br>етилнітрит (5%–20%)<br>колодій                         | K (>93%),<br>Mg (4%)                 | критична токсичність, наявність C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ONO, ризик метгемоглобінемії |
| Зразок 3      | Твердофазна маса | солі полістеаринової/пальмітинової кислот<br>парафін<br>ХТ-полімер<br>нюйоль | Na (96%),<br>K (3.4%)                | Суттєво висихає складний полімерний склад високий вміст Na                                 |

Для оцінки найгірших випадків якості палива було проведено аналіз **Зразка 4** "Рідка свічка", що продемонстрував критичну невідповідність. Зразок 4 мав вологість 99.70%, а його теплотворна здатність становить лише 5.46 МДж/кг. Цей показник є катастрофічно низьким: для порівняння, навіть дерево має теплоту згоряння 12.4 МДж/кг, а етанол — 29.0 МДж/кг. Факт такої екстремальної невідповідності якості підтверджує повну відсутність будь-якого контролю на етапі виробництва та постачання. Це не просто неякісне паливо; це продукт, що є абсолютно непридатним для використання за призначенням, дискредитує ідею використання вторинних ресурсів для критичних потреб. Результати вимагають негайного впровадження регуляторних обмежень на максимальну вологість та мінімальну енергетичну цінність.

Порівняння з еталонними паливами підкреслює високий потенціал етанолу як основного компонента ПНВСП. Етиловий спирт, що є основою денатурату, має високу питому теплоту згоряння

29,0 МДж/кг, що робить його ефективним паливом [5]. Проте, низька якість гелеутворювачів, що призводять до висихання та зниження концентрації палива (як у **Зразку 2** та **3**), може нівелювати цю перевагу.

Виявлення етилнітриту у критичній концентрації 5%–20% у **Зразку 2** є найсерйознішою токсикологічною проблемою, що потребує негайної уваги.

Етилнітрит є естером азотистої кислоти, надзвичайно вогнебезпечним (температура спалаху 15°C). Пари етилнітриту є важкими за повітря та виявляють наркотичні властивості у високих концентраціях. Його орієнтовний тиск пари 620 мм рт. ст. при 25°C вказує на високу летючість, що сприяє швидкому насиченню повітря парами у закритих просторах. Етилнітрит є токсичним при інгаляції, викликаючи метгемоглобінемію. Це патологічний стан, при якому двовалентне залізо гемоглобіну окиснюється до тривалентного, що унеможливує зв'язування кисню та призводить до кисневого голодування тканин (ціанозу). Через слабкий, солодкий запах, подібний до рому, та високу летючість, людина може легко вдихнути високу, потенційно смертельну дозу, не усвідомлюючи небезпеки. Критичною проблемою є те, що гранично допустима концентрація (ГДК) для етилнітриту не встановлена ні в Україні, ні міжнародними організаціями (ВООЗ), оскільки ця сполука не є поширеним забруднювачем у промисловості. Відсутність ГДК дозволяє використання такої небезпечної сировини в обігу.

Хоча етилнітрит містить азот, експериментальні дослідження зразків ПНВСП показали відсутність фактів перевищення ГДК для оксиду та діоксиду азоту (NOx) під час горіння.

Проте, акцент на контролі лише продуктів згоряння є недостатнім для забезпечення безпеки. Оскільки основна токсикологічна загроза етилнітриту пов'язана з його надзвичайною летючістю, ризик інгаляційного отруєння існує незалежно від того, наскільки повно відбувається процес горіння. Висока концентрація етилнітриту у вихідній сировині є первинним джерелом загрози. Таким чином, необхідно перенести фокус регуляторного контролю на хімічне лімітування вмісту азотовмісних естерів у неспаленому паливі.

З екологічної точки зору, етилнітрит не становить значної загрози для біоконцентрації у водних організмах, а його розкладання є відносно швидким (період напіврозпаду 34 доби), що підтверджено біотестування з використанням хлорели [6]. Проте, використання милоподібних загусників, що містять високі концентрації солей натрію та калію, може спричинити локальне забруднення ґрунтів у разі масового захоронення відходів або залишків палива. Також, включення складних полімерних компонентів (ХТ-полімер) та мінеральних олій вимагає контрольованої термічної утилізації залишків для запобігання утворенню шкідливих продуктів неповного згоряння.

Проведений аналіз однозначно підтверджує, що використання палива на основі відходів спиртової промисловості в умовах відсутності належного контролю якості створює прямі загрози для життя та здоров'я користувачів, а також призводить до постачання некондиційної продукції.

Токсикологічна небезпека виявляється, оскільки у складі паливних композицій на основі денатурованого спирту (**Зразок 2**) виявлено критично високий вміст етилнітриту (5–20%). Ця сполука викликає метгемоглобінемію, і її утворення є невідворотним наслідком використання денатурованої сировини, забрудненої залишками азотних добрив [1].

Виявлено зразки з вкрай низькою теплоотою згоряння 5.46 МДж/кг (**Зразок 4**), використання яких має вкрай низьку енергетичну ефективність.

Екстремальна варіативність елементного складу загусників вказує на використання неоптимізованих та нестандартизованих вторинних матеріалів, що визначаються їх доступністю, а не хімічною доцільністю.

Для мінімізації ризиків та забезпечення ефективності палива на основі відходів спиртової промисловості необхідне негайне впровадження регуляторних заходів:

- встановлення допустимих меж азотовмісних домішок. Слід запровадити обов'язкове тестування сировини (денатурату) на наявність алкілнітритів (зокрема, етилнітриту) з встановленням максимально допустимого порогу. Хімічний контроль складу вихідної сировини (за допомогою ІЧ-спектроскопії) є пріоритетнішим, ніж моніторинг кінцевих газових викидів, з огляду на первинний інгаляційний ризик.
- стандартизація фізико-хімічних параметрів, що обмежують використання паливних композицій за такими параметрами максимально допустима вологість (рекомендовано не більше 1%), мінімальна питома теплота згоряння (рекомендовано, не менше 25 МДж/кг для етанолових композицій).
- дозволити використання лише тих гелеутворювачів, які гарантують відсутність утворення токсичних побічних продуктів при горінні та не містять важких металів чи інших потенційно токсичних елементів у високих концентраціях.

– впровадження принципу розширеної відповідальності постачальника: постачальники або виробники паливних композицій, що використовують відходи, повинні нести законодавчу відповідальність за кінцеву якість та безпеку продукції. Такий підхід, за аналогією до Директиви WEEE в ЄС, стимулюватиме інвестиції у необхідну інфраструктуру контролю якості та безпечні технології, роблячи процес використання вторинної сировини відповідальним та безпечним.

### Висновки

- Дослідження підтверджує гостру необхідність у розробці стандартизованих, надійних та автономних джерел тепла й світла для підтримки критичної інфраструктури в умовах глобальної енергетичної кризи та військової агресії. Використання відходів спиртової промисловості (денатурований етанол) для виробництва паливних композицій (ПНВСП) повністю відповідає принципам циркулярної економіки та має високий енергетичний потенціал.
- Виявлено критично високу концентрацію етилітриту у зразках паливних композицій на основі денатурованого спирту (Зразок 2). Етилітрит є надзвичайно легкою та токсичною сполукою, що спричиняє метгемоглобінемію та становить пряму загрозу життю та здоров'ю користувачів при інгаляції.
- Дослідження виявило абсолютно непридатні зразки палива ("Рідка свічка", Зразок 4) з критично низькою теплотою згоряння 5,46 МДж/кг. Це свідчить про повну відсутність контролю якості та дискредитує саму ідею використання вторинної сировини для критичних потреб.
- Аналіз ІЧ-спектроскопії та РФА підтвердив екстремальну варіативність органічного та елементного складу досліджених паливних композицій. Загусники (милоподібні маси, колодій, ХТ-полімери) обираються, виходячи з доступності вторинних матеріалів, а не з хімічної доцільності, що призводить до нестабільності продукту (висихання) та потенційного локального забруднення (високий вміст солей Na/K).
- Проведений комплексний фізико-хімічний та токсикологічний аналіз ПНВСП однозначно доводить необхідність негайного впровадження регуляторних та стандартизаційних заходів для забезпечення безпеки й ефективності.
- Використання відходів спиртової промисловості є життєздатним та екологічно відповідальним рішенням для вирішення енергетичної кризи, але виключно за умови суворого науково обґрунтованого контролю якості та безпеки, сфокусованого на ліквідації токсикологічних ризиків та на усуненні некондиційної продукції.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Шиян П. Л., Сосницький В. В., Олійнічук С. Т. Інноваційні технології спиртової промисловості. Теорія і практика : монографія. Київ : Видавничий дім «Асканія», 2009. 424 с.
- [2] Маринченко В. О., Домарецький В. А., Шиян П. Л. та ін. Технологія спирту : підручник. За ред. проф. В. О. Маринченка. Вінниця : Поділля-2000, 2003. 496 с.
- [3] World Health Organization. Nitrate and nitrite in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva : WHO Press, 2011. 24 p.
- [4] ДСТУ ISO 1928:2006. Палива тверді мінеральні. Визначення найвищої теплоти згоряння методом спалювання в калориметричній бомбі та обчислення найнижчої теплоти згоряння (ISO 1928:1995, IDT). Київ : Держспоживстандарт України, 2008. 46 с.
- [5] Sunggyu L.S., Shah Y. T. Biofuels and Bioenergy: Processes and Technologies. CRC Press, 2012. 340 p.
- [6] Кватернюк С. М., Петрук В. Г. Мультиспектральні методи та засоби комп'ютеризованого екологічного моніторингу водних об'єктів : монографія [Електронний ресурс]. Вінниця : ВНТУ, 2023. 314 с

**Грабо Володимир Віталійович** - д-р техн. наук, професор, професор кафедри комп'ютеризованих електромеханічних систем і комплексів, e-mail: grabko@vntu.edu.ua.

**Петрук Василь Григорович** - д-р техн. наук, професор, професор кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, e-mail: petrukvg@gmail.com.

**Богданова Алла Юрївна** - завідувач сектору фізико-хімічних досліджень відділу досліджень матеріалів, речовин та виробів, Вінницький НДЕКЦ МВС України.

**Кватернюк Сергій Михайлович** - д-р техн. наук, професор, професор кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, e-mail: kvaternuk@vntu.edu.ua; Вінницький національний технічний університет, Вінниця

**V. V. Hrabko**  
**V. G. Petruk**  
**A. Yu. Bohdanova**  
**S. M. Kvaterniuk**

## **RESEARCH ON FUEL BASED ON ALCOHOL INDUSTRY WASTE**

Vinnytsia National Technical University

*The article is devoted to the complex physicochemical and toxicological analysis of fuel compositions based on alcohol industry waste, the use of which is a response to the acute need for autonomous heat sources in the conditions of the global energy crisis and military aggression. The study, conducted by the methods of IR spectroscopy, X-ray fluorescence analysis and calorimetry, confirmed the high energy potential of the raw material, but revealed critical threats to safety and quality due to the lack of standardization. In particular, a critically high content of ethyl nitrite was found in samples based on denatured alcohol, which is a direct consequence of raw material contamination and causes the risk of methemoglobinemia. In addition, samples with a low calorific value were found, which indicates a lack of quality control and unsystematic use of thickeners. The work emphasizes the need for immediate implementation of regulatory measures, including the establishment of permissible limits for impurities in the feedstock and minimum physicochemical parameters, to ensure the safety and efficiency of fuel compositions for critical needs.*

**Keywords:** fuel compositions, waste, alcohol industry, toxicological analysis, quality standardization.

**Grabko Volodymyr V.** - Dr. Sc. (Eng.), Professor, Professor of the Chair of Computerized Electromechanical Systems and Complexes, e-mail: grabko@vntu.edu.ua.

**Petruk Vasyl G.** - Dr. Sc. (Eng.), Professor, Professor of the Chair of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, e-mail: petrukvg@gmail.com.

**Bohdanova Alla Yu.** - Head of the Physical and Chemical Research Sector of the Materials, Substances and Products Research Department Vinnytsia Scientific Research Expert and Forensic Center of the Ministry of Internal Affairs of Ukraine.

**Kvaterniuk Serhii M.** - Dr. Sc. (Eng.), Professor, Professor of the Chair of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, e-mail: kvaternuk@vntu.edu.ua.