

ДО 50-РІЧЧЯ НАВЧАЛЬНОГО ЗАКЛАДУ: ПРОВІДНІ ВЧЕНІ ЧДТУ

Кореспондент: *Есть мнение, что над чем бы не работал ученый, в результате всегда получается оружие. Какое оружие изобрел ученый Геннадий Столяренко?*

Ответ: *Вся моя изобретательская деятельность – это создание оружия в борьбе за здоровье человека...*



ОЗОНИРОВАНИЕ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИИ (к 40-летию творческой деятельности в области патентования)

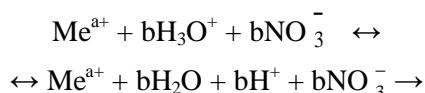
Столяренко Г.С., д.т.н., профессор
Черкасский государственный технологический университет

У статті представлено ретроспективний погляд на інтелектуальну діяльність автора у галузі науки за останні 40 років. Вибрані 50 кращих авторських свідоцтв, патентів та ноу-хау скомпоновані за 10 основними науковими напрямками, які їй відображають основні результати та досягнення автора у науці.

Ключові слова: патент, авторське свідоцтво, ноу-хау, наука, досягнення, розробки.

1. Концентрирование разбавленной азотной кислоты

Первой самостоятельной работой (кандидатская диссертация) была разработка нового жидкофазного метода получения концентрированной азотной кислоты из разбавленной с использованием водоотнимающих веществ. Известным путем деструкции азеотропного состава в системе $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (68,4% масс.) является экстрактивная дистилляция тройных смесей с серной кислотой или нитратом магния – эффективными дегидратирующими добавками. В качестве альтернативы был предложен способ концентрирования разбавленной азотной кислоты в жидкой фазе [1] с образованием кристаллогидрата, при котором наблюдается перераспределение воды по реакции:



The article presents a hindsight at the author's intellectual activity in the field of science over the past 40 years. Selected top 50 author's certificates, patents and know-how arranged according to 10 major scientific schools, which reflect the main author's results and achievements in science.

Key words: patent, author's certificates, know-how, science, achievement, development.



При понижении температуры образуется твердая фаза – кристаллогидрат типа $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_b]^{\text{a}+} \cdot \text{An}^{\text{a}-}$ или $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_b]^{\text{a}+} \cdot \text{aAn}^{\text{b}-}$. Удаление воды в виде таких соединений в твердую фазу приводит к увеличению концентрации азотной кислоты и преодолению азеотропного барьера в жидкой фазе. Дистилляция жидкой фазы после удаления кристаллогидрата дает возможность получить в парах концентрированную азотную кислоту. Регенерация водоотнимающего агента осуществлялась путем упаривания кристаллогидрата с отводом разбавленных азотнокислых растворов на стадию абсорбции производства азотной кислоты.

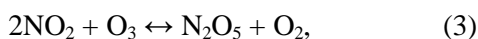
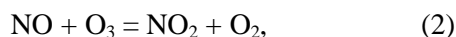
В качестве водоотнимающего агента было предложено новое соединение – сульфат алюминия, который в кислых растворах

образует кристаллогидраты с 6, 14 и 18 молекулами воды. При использовании исходной 56–60% масс. HNO_3 для разрушения азеотропного состава и достижения 74–76% масс. HNO_3 достаточно соотношения фаз: Ж : Т = 1 : 0,74 при использовании в качестве водоотнимающей добавки смеси $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

2. Очистка нитрозных газов от оксидов азота

Снижению токсичности отходящих газов посвящены первые авторские свидетельства и патенты с использованием озонной технологии.

Метод денитрификации промышленных потоков газа создавался, как альтернатива газофазному озонному методу, который был предложен Кобозевым с сотрудниками (МГУ, г. Москва). Газофазный метод базируется на реакциях:



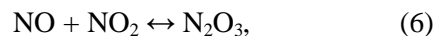
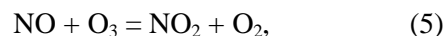
Отрицательной особенностью газофазного метода являются высокие расходные нормы по озону и термическая неустойчивость азотного ангидрида.

Для низкотемпературных (до 40°C) малотоннажных потоков нитрозных газов (дыхание аппаратов и сборников, технология органического синтеза) разработан гетерофазный озонный метод (ГОМ 1), основанный на использовании предварительно захолаженного и озонированного раствора тетрахлорметана [2], что позволяет подавить обратную реакцию (3), минимизировать расход озона и синтезировать азотную кислоту в жидкой фазе.

Регенерация растворителя осуществлялась путем экстрагирования азотной кислоты водой и разделения водного и органического слоев отстаиванием с дистилляцией последнего с целью доочистки. Способ прошел опробование в Новокузнецком химфармзаводе.

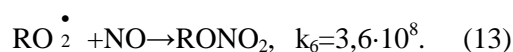
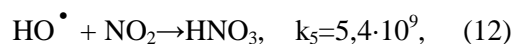
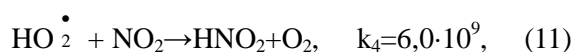
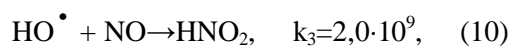
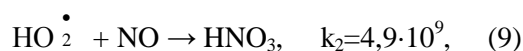
Для очистки газовых потоков повышенного расхода был разработан и предложен способ [3] с использованием сложного поглотителя оксидов азота – $\text{CCl}_4\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$. В таком поглотителе тетрахлорметан является эффективным растворителем озона на стадии предварительного насыщения раствора озонном, а водные растворы азотной кислоты – экстрактивным агентом, которые извлекают N_2O_4 и N_2O_5 из четырёххлористого углерода с образованием стабильного конечного продукта –

HNO_3 . Кислотообразование на стадии очистки газового потока озонированным раствором интенсифицировало процесс в целом, расширило температурный предел очистки (до 80–90°C), снизило расходные нормы по окислителю:



Предложенная технология давала возможность осуществить очистку в безрегенерационном режиме по растворителю. После отстаивания органический слой направляется непосредственно на насыщение озонном, а водный слой – на дистилляцию от следов тетрахлорметана, который охлаждался и возвращался в основной поток растворителя (перед стадией озонирования последнего). В способе [3] задействован аппарат распыливающего типа с целью интенсификации хемосорбционных процессов. Способ передан для внедрения на Кемеровский анилиноокрасочный завод.

На Всесоюзном конкурсе работ по созданию отечественной технологии озонной очистки дымовых газов электростанций от оксидов азота был отмечен способ [4]. Разработанный способ интенсификации хемосорбционных процессов (ГОМ 2) предполагал одновременное насыщение и получение озонированных растворов, а также поглощение оксидов азота в парогазовом потоке с получением азотнокислых растворов. Реализация высокоэффективных окислительных свойств озоносодержащих фаз осуществлялась за счет синтеза радикалов и их тушения оксидом азота (II) (k_s в $\text{м}^3/\text{кмоль} \cdot \text{с}$):

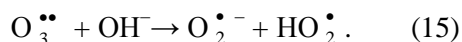
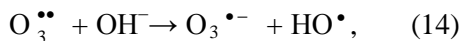


Радикальные реакции приводят к кислотообразованию при хемосорбции, когда поверхность летящей капли диспергированного раствора локализует высокоскоростные реакции (9) и (10), что приводит к комплексной переработке NO в HNO_3 на границе раздела фаз.

Для описания кинетических и балансовых расчетов процесса хемосорбции NO в озонорадикальных паровоздушных (ОРПВ) потоках с

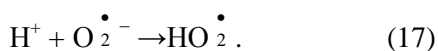
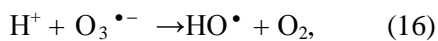
предварительно озонированной жидкой фазой на основании современных представлений о структуре молекулы озона, как бирадикала, был предложен альтернативный механизм хемодеструкции озона (с авторством Столяренко).

Первая стадия взаимодействия озона и гидроксид-иона в отличии от всех ранее предложенных механизмов осуществляется сразу по двум каналам:

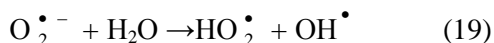
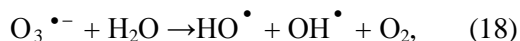


Относительный выход по реакциям (14), (15) зависит от ряда условий в жидкой фазе (температура, давление, pH среды).

Вторичные реакции при низких и средних pH могут привести также к синтезу HO^{\bullet} и HO_2^{\bullet} :



В растворах с высоким pH озонидный и супероксидный ион-радикалы вступают в известные ранее реакции с молекулами воды:



Далее процесс разложения озона, как и в ранее известных механизмах, проходит через ассимиляцию радикалов или взаимодействие радикалов с озоном, приобретая лавинный характер. Чтобы предотвратить это разложение и необходимо мгновенно связать радикалы HO_2^{\bullet} и HO^{\bullet} по реакциям (9–13).

Математическим моделированием установлено, что для увеличения содержания радикалов в ОРПВ потоке необходимо провести коррекцию pH в жидкостной струе после инжектирования озono-воздушной смесью воды.

Корректировка величины pH жидкой фазы перед стадией абсорбции приводит к ускорению процесса хемодеструкции озона и изменению соотношения NO_3^- и NO_2^- в жидкой фазе. Максимальное значение степени поглощения соответствует $pH = 9,5 \pm 0,5$. Этот предел наблюдается и для максимального соотношения ионов NO_3^- и NO_2^- в жидкой фазе (табл. 1). Значит, из двух рассматриваемых каналов фиксации NO (в виде HNO_3 и HNO_2), которые представлены реакциями (2) и (3), канал (2) имеет явно выраженный оптимум при $pH = 9,5$. Это полностью соответствует механизму реакций (10,12,14), и подтверждает предложенную концепцию ГОМ. Зона низких pH снижает конечную концентрацию иона NO_3^- из-за недостатка радикалов HO_2^{\bullet} . Зона высоких pH приводит к разложению озона по каналу (9, 11, 13), то есть, до радикала HO^{\bullet} с образованием иона NO_2^- по реакции (3). Такое изменение степени абсорбции можно объяснить только изменением концентрации гидропероксидных радикалов и ростом скорости их ассимиляции в струе газо-жидкостного потока при $pH > 10$.

Экспериментальное подтверждение предложенного механизма хемодеструкции озона (14–19), а также математической модели ГОМ, представлено в таблице 1.

Таблица 1

Зависимость изменения параметров отработанного раствора, степени окисления (α), абсорбции (β) NO от величины pH ОРПВ потока

Величина	Значения величины							
pH	1,30	3,52	6,45	8,10	9,00	9,80	10,50	11,80
$C^{NO_3^-} \cdot 10^5$, г-моль/л	0,80	8,64	46,00	50,00	99,00	131,00	90,40	10,00
$C^{NO_2^-} \cdot 10^5$, г-моль/л	0,70	2,00	3,33	1,78	1,01	1,92	0,665	2,13
α в жидкой фазе, %	53,33	81,20	93,25	96,71	99,00	98,49	99,27	94,75
β в газовой фазе, %	20,20	20,40	38,00	40,20	48,90	58,40	51,30	37,80

Для оптимизации процесса извлечения NO струйный метод получения озонированных растворов и разложения озона предложено совместить [3] с кислотообразованием в трубе Вентури. Для этого стадия формирования ОРПВ потока располагается на необходимом расстоянии перед трубой Вентури. В качестве нейтрализующего раствора предлагается использовать сульфит-гидро сульфит-

ный щелочной аммиачный раствор, что приводит к комплексной очистке дымовых газов от NO_x и SO_2 .

Помимо регулирования pH озонированных растворов химическим путем при разработке способа [4] исследовалось влияние электрохимических, электрокаталитических процессов, а также УФ-облучения. Влияние этих процессов на денитрификацию в виде NO_3^-

оказалось незначительным: синтезировался преимущественно радикал HO^\bullet . Однако эти экспериментальные проверки привели к целому комплексу новых направлений и работ по созданию оригинальных способов, а значит – авторских свидетельств и патентов.

Вариантами способа [4] являются последние разработки [5] и [6] по гетерофазному озонному методу денитрификации газовых потоков, которые решили проблему создания высокой концентрации радикалов в зоне очистки с использованием электроразряда (в зоне абсорбции).

Способы [4, 5, 6] прошли испытания на дымовых газах котлов Молдавской ГРЭС, а также на отходящих газах вагранки Черкасского машиностроительного завода.

3. Электрокатализ при очистке газовых потоков

Была предложена технология кондиционирования дымовых газов путем синтеза SO_3 при электрокаталитическом процессе окисления SO_2 в зоне импульсного барьерного разряда [7, 8].

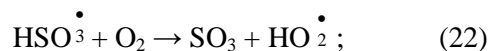
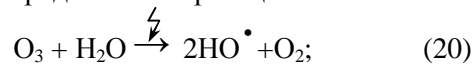
Известна технология кондиционирования дымовых газов оксидом серы (VI) в теплоэнергетике при очистке дымовых газов котлов электростанций, которые работают на углях, содержащих неорганические соединения, приводящие к образованию высокоомной золы.

Обычные конструкции сухих электрофильтров, работающие с использованием электрического поля постоянного тока, дают высокие степени очистки для золы с удельным электрическим сопротивлением (УЭС) от 10^5 до 10^8 Ом·м. При увеличении УЭС золы более $0,5 \cdot 10^8$ Ом·м скорость разряда из слоя осажденных частиц очень мала. Разряд на осажденных частицах возрастает, что приводит к электрическому пробоему объема газа с поверхности слоя золы. Это явление носит название «обратной ионизации» или «обратной короны». Данный процесс вызывает выброс золы с поверхности осадительных электродов в межэлектродное пространство и вынос ее из электрофильтра, что приводит к понижению КПД установки.

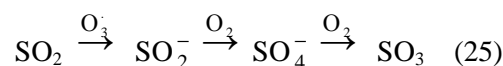
Дозирование SO_3 в дымовые газы приводит к образованию тумана серной кислоты, который сорбируется поверхностью золы, снижая её электрическое сопротивление. Дозирование SO_3 в количестве 7-20 млн⁻¹ (25-35 мг/м³) приводит к устойчивому росту КПД с 94 до 99%. Количество вводимого SO_3 в пределах от 7 до 20 млн⁻¹ эквивалентно увеличению размеров электрофильтра на 10 – 25%.

Был предложен способ интенсификации процесса окисления SO_2 в зоне барьерного разряда электрокаталитическим озоно-радикальным методом [7, 8].

В газовом потоке, содержащем пары воды, оксиды серы и азота при этом протекают следующие радикальные реакции:



а также ион-ионный процесс рекомбинации SO_2 в SO_3 :



Энергии активации ионных и радикальных реакций (20–25) на несколько порядков ниже энергий активации окисления оксида серы (IV) кислородом, а также озоном.

Электроокисление оксида серы (IV) осуществлялось для газов со следующими параметрами: температура – 20 и 100°C; напряжение на высоковольтном электроде от 10 до 30 кВ; коэффициент избытка воздуха – 1,2 и 1,29; концентрация NO_x – $0,02 \cdot 10^{-3}$ об.%; концентрация SO_2 – 0,15 об.%,

В этих условиях были получены следующие технические характеристики процесса: расход электроэнергии – 22-28 кВт·ч/кг SO_2 , степень превращения – 80%. Из этих данных можно сделать вывод, что процесс окисления SO_2 в зоне тихого разряда при низком содержании кислорода в дымовых газах и присутствии паров воды не может быть рекомендован для промышленных условий по энергетическим (и экономическим) соображениям.

При внесении катализатора в зону барьерного разряда, то есть совмещение процессов электронной и химической активации молекул, наблюдается интенсификация процесса окисления SO_2 . Технически это осуществлялось путем напыления различных каталитических оксидных масс на поверхность изоляции высоковольтного электрода. В качестве катализаторов экспериментально проверены оксиды ванадия (V_2O_5), марганца (MnO_2), титана (TiO_2).

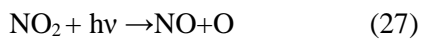
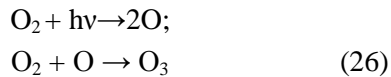
Экспериментальные данные электрокаталитического процесса окисления SO_2 (на электродах с ванадиевым катализатором) дали

возможность для концентрации SO_2 – 0,15 об.%, при температуре 50–150° С и напряжении 20–30 кВ снизить время присутствия газа в реакторе-озонаторе (для получения 20–40 млн⁻¹ SO_3) до $1 \cdot 10^{-1}$ с, что вполне удовлетворяет условиям процесса кондиционирования. Каталитические массы не теряют свою активность в течении 1000 циклов или 800 часов работы. Расход электроэнергии при этом не превышает 2–3 Вт ч/м³.

При реализации метода [8] впервые предложено использовать многослойный электрод-катализатор.

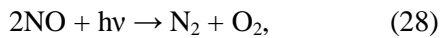
4. Окисление оксида азота (II) с использованием ультрафиолетового облучения

Воздействие ультрафиолетового облучения на газовый поток, содержащий N_2 , O_2 , NO , NO_2 , H_2O , неоднозначно. В диапазоне длин волн более 320 нм осуществляются реакции: синтеза озона и фотолиза оксида азота (IV):

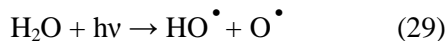


При длине волн менее 240 нм основными реакциями являются:

– фотолиз NO_2 и NO :



– фотолиз воды



Для получения условий, которые бы привели к синтезу NO_2 и O_3 (с дальнейшим кислотообразованием в присутствии паров воды) предложено [9] использовать диапазон 240–320 нм и катализаторы (силикагель, кварцевое стекло), которые прозрачны для ультрафиолетового облучения.

При интенсивности облучения $(5-7) \times 10^{-2}$ Дж/с·см² достигается требуемая активация молекул NO и O_2 и ускорение кислотообразования в 5–6 раз за счет накопления NO_2 и O_3 в слое катализатора. Кварцевое стекло слабо поглощает ультрафиолет, его можно считать индифферентной насадкой. Для создания условий катализа на поверхность наносился слой каталитической массы 0,01–0,1 мм. При температуре 30–50°С, давлении $1 \cdot 10^5$ Па, концентрации кислорода 4–5 об.%, концентрации оксида азота (II) до 0,5% об. за время до 6 секунд достигалась степень превращения 95–96%.

Дальнейшее продолжение работы связано с использованием более жесткого ультрафиолетового облучения объема в присутствии паров воды с целью синтеза радикалов O^\bullet , HO^\bullet ,

NO_2^\bullet и интенсификации процессов хемосорбции и кислотообразования по радикальному механизму.

5. Использование предварительно озонированных растворов при интенсификации горения

Рассмотрены процессы использования ГОМ при подавлении образования токсичных соединений в процессах горения газообразного топлива. Струевая методика синтеза радикалов была использована [10] для предпламенной подготовки топливно-воздушных смесей. В потоке создавалась повышенная концентрация радикалов HO^\bullet и HO_2^\bullet которые подавались в дутье или в топливно-воздушную смесь. Реализация реакций (14–19) приводит к получению относительно высоких концентраций HO^\bullet и HO_2^\bullet и к подавлению образования токсичных соединений. В процессах горения газообразного топлива дополнительное количество радикалов HO_2^\bullet и HO^\bullet используется для прерывания цепного механизма образования оксида азота перед фронтом пламени за счет подавления образования атомов и радикалов O^\bullet . Это приводит к снижению концентрации “термических” оксидов азота в предпламенный период без существенного роста концентрации паров воды в топливно-воздушной смеси.

Произведен расчет требуемого количества озона, времени контакта озono-воздушной смеси и раствора и “времени жизни” радикалов при транспортировке раствора до зоны реакции. Стендовая проверка метода показала необходимость повышенных относительных расходов озона ($\text{O}_3:\text{NO} = 6 \div 9:1$, моль/моль), что связано с протеканием нескольких конкурирующих реакций из-за высокой реакционной способности HO^\bullet и HO_2^\bullet при повышенной температуре. Необходимо отметить, что дозирование озонного дутья [10] оптимизирует извесный пароводяной метод подавления образования NO_x при горении. Количество воды, подаваемое в топку, снижается на два порядка; содержание углеродородов, оксида углерода (II) в дымовых газах не возрастает, а понижается на 20–60%; возможна устойчивая работа котельных агрегатов при $\alpha = 1$; понижения температуры зоны горения не наблюдается. Последнее означает, что при озono-радикальном иницировании процесса горения мощность котлов (в отличие от пароводяного метода) не снижается.

6. Использование озона для интенсификации процессов горения топлива в двигателях внутреннего сгорания

Наибольший эффект от дозирования озона получен при интенсификации процесса горения жидкого топлива [11, 12], в котором помимо радикалов HO^\bullet и HO_2^\bullet существенную роль играют алкилпероксидные RO_2^\bullet и алкоксидные RO^\bullet радикалы, которые образуются в процессах озонлиза этиленовых углеводородов бензина.

Химизм процесса горения углеводородов в двигателе внутреннего сгорания чрезвычайно сложен и до конца не изучен. Очень важными факторами считаются скорость реакции окисления различных соединений, образующихся перед фронтом пламени, а также скорость перемещения фронта пламени в объеме топливно-воздушной смеси. Величины этих скоростей взаимосвязаны. Соединения и радикалы, находящиеся в топливно-воздушной смеси перед фронтом пламени, являются функцией большого числа элементарных последовательно-параллельных актов. В этот период, который называется химической подготовкой топливно-воздушной смеси к воспламенению, протекают реакции хемо- и термодеструкции углеводородов, образование альдегидов и пероксидов, накопление кислородсодержащих, а также углеводородных радикалов и атомов водорода. Это состояние топливно-воздушной смеси перед лавинообразным процессом горения является определяющим, как для промежуточных этапов, так и для окончательного превращения углеводородов в конечные продукты сгорания. В следующий момент кинетика уже не влияет на дальнейшее окисление и все зависит от диффузионных и газодинамических факторов. Изменение окислительной способности воздуха, подаваемого в зону реакций, приводит к увеличению количества кислородсодержащих радикалов (КСР), равномерному их распределению в топливно-воздушной смеси, что облегчает химическую подготовку топлива к воспламенению.

Была поставлена задача определить эффективность влияния малых доз озона на снижение содержания различных токсичных соединений в отработавших газах.

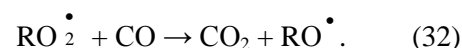
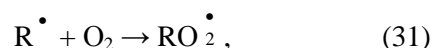
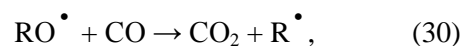
Изучение влияния малых доз озона на изменение параметров топлива, а также на работу карбюраторного двигателя внутреннего сгорания (стендовая установка с карбюраторным двигателем Урал 353-А и обкаточно-тормозным стендом КАИ-2139Б), показало возможность снижения содержания оксида углерода (II), углеводородов, альдегидов и сажи в

отработавших газах. Применение озона при интенсификации процесса горения бензино-воздушных смесей можно отнести к горению нетрадиционных видов топлива.

Основываясь на современных представлениях о процессах, протекающих перед зоной горения в перемешанной топливно-воздушной смеси (по объему которой распространяется фронт пламени от точечного источника зажигания), по полученным при исследовании результатам можно определить характер влияния микродозирования озона на радикальные окислительные процессы. Рост концентрации радикалов HO^\bullet , HO_2^\bullet , RO^\bullet , RO_2^\bullet приводит, как показали исследования, к более полному сгоранию топлива:

1. Эффект подавления образования оксида азота (II) связан с ростом текущей концентрации КСР и снижением содержания атомарного кислорода, ответственного за образование оксида азота (II). В опытах по дозированию озона в топливо наблюдалось незначительное снижение содержания NO (10 – 20%), что объясняется конкурирующим воздействием реакции (32). При дозировании озона-воздушной смеси непосредственно в карбюратор содержание оксида азота (II) не менялось.

2. Наблюдалась стабильная тенденция к снижению содержания оксида углерода (II) в отработавших газах. Макровоздействие озонного дутья при микродобавках его в зону горения можно объяснить цепной реакцией синтеза радикалов и их тушения:



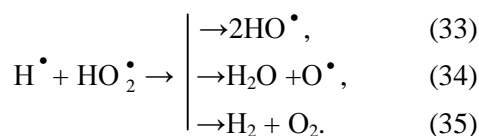
При дозировании озона в дутьё концентрация CO снижалась на 60–80 %; при работе на озонированном бензине концентрация CO снижалась до нуля.

3. Подавление сажеобразования наблюдалось при низких концентрациях оксида углерода (II). При концентрациях CO выше 0,5 об.%, содержание сажи при дозировании озона не менялось из-за дефицита КСР.

Процессы образования сажи основываются на механизмах дегидрогенизации этиленовых и ароматических углеводородов или на процессах крекирования, которые ускоряются присутствием атомов водорода (при дефиците кислорода). Использование озонированного топлива, а также дозирование озона в дутьё устраняют обе эти причины: снижается содержание олефиновых углеводородов в процессах

озонолиза; равномерно распределяются КСР по всему объему топливно-воздушной смеси.

Процессы подавления центров крекинга - атомов водорода - можно объяснить следующими высокоскоростными реакциями:



Таким образом, вместо очага образования сажи за счет процессов (33–35) возникает дополнительный объем с высокой окислительной способностью, позволяющий продолжить окислительные процессы углеводородов.

4. Снижение содержания альдегидов и бенз(а)пирена при некоторых режимах работы двигателя (обедненные смеси) также связано с радикальными механизмами окисления этих соединений.

5. КСР действуют аналогично пероксиду свинца ($\text{ROOH} + \text{PbO}_2 \rightarrow \text{ROH} + \text{PbO} + \text{O}_2$), увеличивая эффективность и полноту переработки углеводородов и разрушая пероксидные органические соединения в предпламенный период. И в данном случае макровоздействие при микродобавке озона объясняется цепным механизмом:



Лишь ассимиляцией HO^\bullet , HO_2^\bullet , RO^\bullet и RO_2^\bullet , а также их тушением на стенке и при сжатии можно объяснить то, что озонная интенсификация процесса горения не дает полного дожигания СО и других токсичных соединений в фронте пламени. Однако наблюдаемый рост октанового числа подтверждает влияние цепного механизма (36–38).

6. При работе двигателя на озонированном бензине наблюдается отсутствие детонации, устойчивая работа двигателя на низкооктановом топливе при раннем и позднем зажигании; двигатель легко запускается в холодное время года; достигнуто повышение мощности двигателя (до 7 %) при одном и том же расходе топлива; при постоянной мощности и числе оборотов наблюдается стабильная экономия (до 11 %) при переходе на озонированное топливо. Последнее связано с тем, что постоянные характеристики двигателя при одном и том же расходе топлива достигаются в зоне более высоких коэффициентов избытка воздуха.

Результаты проведенных исследований озонной интенсификации процесса горения жидкого топлива были использованы при проектировании и создании бортовой системы генерирования и применения озона. Проверка работы двигателя на озонированном топливе, а также исследование влияния дозирования озона в ДВС осуществлены на действующем автомобиле ГАЗ-2410. Результаты проверки полностью подтвердили лабораторные и стендовые испытания [11, 12].

7. Усовершенствование работы озонаторов

Применение малых озонирующих систем требует исключительно эффективного использования электрической энергии при создании барьерного разряда. Для оптимизации работы любой диэлектрической поверхности при барьерном разряде были разработаны: технология и устройство для обработки поверхности электронно-лучевыми пучками [13], способ изготовления микрорельефа на диэлектрической поверхности [14] и изучена работа диэлектрика с рельефной поверхностью для синтеза озона [15]. В связи с тем, что в Украине технологии озонирования не применяются, производство озонаторов не существует, патентование проведено за рубежом и получены первые три зарубежных патента (России).

Основным результатом работы в этом направлении является определение размеров упорядочения площади действия стримера, уменьшение затрат, связанных с его дрейфом по поверхности, что привело к сравнительному росту производительности по озону на 30–35 %. Эти величины получены при частоте 50 Гц и напряжении 7–12 кВ для стеклянного диэлектрика (пирекс).

8. Озонные технологии в медицине

8.1 Усовершенствование конструкции реактора при насыщении плазмы крови озонородной смесью ОКС.

Целью изобретения [16] является: создание аппаратуры для высокоскоростного разрушения билирубина в плазме крови; предотвращение эффективного пеннообразования, которое появляется при барботаже плазмы ОКС; минимизация потерь плазмы; повышение коэффициента использования окислителя за один цикл; оптимизация времени контакта ОКС и плазмы. Решение всех этих задач дало возможность разработать аппарат, в котором объем барботажного реактора заменен насадкой, увеличивающей поверхность контакта фаз и позволяющей перейти от ламинарного потока пленки плазмы крови к турбулентному режиму.

Аппарат очистки крови разработан для использования его в клинических условиях с учетом требуемого перерабатываемого объема плазмы. При обработке плазмы крови в таком аппарате сокращается с 15 % до 2–3 % негативное воздействие озона на компоненты крови, ускоряются массообменные процессы хемодеструкции билирубина в 6 – 10 раз, с 0,5 до 0,75 возрастает коэффициент использования озона, полностью предотвращается получение сгустков и твердых конгломератов, образование которых наблюдается при барботаже.

Разработанные варианты аппаратурного оформления стадии смешения ОКС и крови могут найти применения в будущем.

В патенте и статье дано целевое усовершенствование аппарата обработки крови озоном за счет увеличения поверхности контакта и доработки технологической схемы, заключающаяся в обязательной стадии хемодеструкции и отдувки озона перед возвратом плазмы крови (перед смешением ее с остальными компонентами) в организм человека.

Патенты [16, 17] в будущем станут основой для создания аппарата «Искусственная печень» и отечественной технологии борьбы со СПИДом.

8.2 Хемодеструкция раковых опухолей

Одновременно с проектом 8.1 в областной больнице проводились сложные с технической и медицинской точки зрения исследования по уничтожению злокачественных опухолей [18]. Цель работы – создание принципиально нового направления в лечении онкологических заболеваний, операций на злокачественных опухолях с дальнейшей разработкой медицинского оборудования и приборов. Работы проводились согласно договору о сотрудничестве между Лабораторией экологических проблем ЧДТУ (ЧИТИ), институтом онкологии (г. Киев), Черкасской областной больницей и областным онкологическим диспансером.

Проведенные научные исследования (более 500 опытов) по хемодеструкции злокачественных опухолей желудка (ноу-хау) показали эффективность метода и избирательность работы реагентов.

Прямое озонирование приводит к деструкции белка, углеводов, кислот и других соединений, из которых состоит мембрана и плазма клетки раковой опухоли. Однако оно требует бесконечно большого времени контакта и повышенной концентрации O_3 . Это связано не только с низкой скоростью химических реакций, но и с массообменом, который доставляет O_3 в зону опухоли в жидкой фазе. Таким образом, эффективно разрушить раковую

клетку с использованием только процесса озонирования сложно.

Априори, целесообразно рассматривать клетку раковой опухоли, как новообразование, которое создано при дефиците «строительного материала» (легко проницаемые для кислородсодержащих радикалов мембраны). Поэтому, являясь агрессором (из-за быстрого деления клеток), она, практически, не защищена от эффективного окислительного влияния извне.

В качестве окислителя клеток раковых опухолей предлагается использовать раствор, содержащий озон, воду и реагенты. В этом случае в растворе кроме озона будут синтезироваться более эффективные окислители – кислородсодержащие радикалы (КСР). Увеличение окислительной способности таких растворов связано с повышенным содержанием $O_2^{\bullet-}$, $O_3^{\bullet-}$, HO^{\bullet} и HO_2^{\bullet} .

Предложено несколько методов неполного разрушения озона в жидкой фазе с образованием высокоэффективных окислительных растворов. Проведен подбор растворителей озона, определено необходимое время насыщения растворов окислителем. Найдены оптимальные условия синтеза КСР для полной, избирательной хемодеструкции раковых клеток. Основным заданием являлось создание не только повышенных, а оптимальных исходных, регулируемых концентраций КСР во время протекания деструкции клеток.

Исследования «in vitro» показали, что за 60 минут наблюдались: лизис, клеточный пикноз, разрушение ядерной субстанции опухолевых клеток, ядра опухолевых клеток неровные, зубчатые; перерывчатый контур ядра, карнолизис, тяжи разрушенных опухолевых клеток (обычные клетки при этом – в микробiose). Для минимизации их разрушения необходим быстрый отвод получаемого раствора из зоны хемодеструкции.

Воздействие КСР можно сравнить с оперированием, а применяемые растворы и методики – скальпелями. Для многих опухолей процесс заканчивается за 40–60 минут превращением их в «бульон», в котором во взвешенном состоянии находятся нити нормальных клеток. Наиболее эффективна комплексная обработка раковой опухоли при последовательном воздействии, например, «скальпелем» 4, а затем «скальпелем» 2. Это дает возможность минимизировать хемодеструкцию нормальных клеток. При озono-радикальной хемодеструкции не наблюдается ожогов, некроза нормальных клеток. Специалисты – медики Черкасского диспансера назвали этот процесс «мягким облучением».

Таким образом, разработана методика «озонохирургии», которая может привести к созданию новой, высокоэффективной отечественной технологии избирательного уничтожения раковых опухолей.

При разработке технологии синтеза КСР были использованы наиболее эффективные лабораторные методики, которые опробованы в авторских свидетельствах и патентах [4, 7, 9, 19, 23, 43, 46, 47].

9. Ресурсосберегающие технологии

Предложена технология утилизации ценных соединений [20, 21] из отработанных технологических вод химических производств. Процесс мембранного разделения растворов с использованием обратноосмотических и ультрафильтрационных установок хорошо совмещается с существующей технологией очистки, приводит к отделению и утилизации органических высокомолекулярных веществ. Новым путем, предложенным в работах [20, 21], является извлечение органических веществ с низкой и средней молекулярной массой. Задача решается путем многоступенчатого фильтрования на мембранах МГА-100 и МГА – 95 типа «Владипор», а также использования комплексных высокомолекулярных связующих для повышения коэффициентов распределения по извлекаемому компоненту. При извлечении молочной кислоты из сточных вод при исходной концентрации 0,1 масс. % достигнута селективность до 99,32 % по пермеату. При извлечении глицерина в широком диапазоне исходной концентрации селективность составила 89–95 %.

При разделении сложных коричневых растворов итаконовой кислоты и сахара (цветность от смолистых, которые появляются при высокотемпературной регенерации растворов) достигнута 100 %-ная селективность по сахару, что дало возможность возвращать раствор итаконовой кислоты в производство.

Очень эффективной ресурсосберегающей разработкой является применение процесса нанофильтрации [22] при очистке от смол отработанных растворов «Карсол» и «Бенфилд», которые извлекают CO_2 из технологического газа при производстве аммиака.

В производстве древесностружечных плит важным показателем является минимизация содержания формальдегида. Десорбция растворителя – процесс длительный и трудоемкий. Предложено [23] обрабатывать поверхность плит при температуре 20–80°C ОВС с различными факторами ускорения разложения озона до реакционноспособных к формальдегиду кислородсодержащих радикалов. Ускори-

телями разложения являются щелочные растворы (по поверхности), аммиачная обдувка, ультрафиолетовое облучение при обработке ОВС; обработка ОВС в зоне разряда с моментальным воздействием на поверхность древесностружечной плиты.

Существует большое количество способов очистки сточных вод от фенола и формальдегида. Однако наибольшая эффективность и высокая скорость полного окисления этих соединений достигнута в способе [24], когда процесс очистки проводится в электроактиваторе с добавлением в катодную и анодную зону высокоэффективных окислителей. В качестве последних предложена озono-воздушная смесь или раствор перекиси водорода.

Большое количество времени и энергии потрачено на разработку для Черкасской области нового способа и оборудования по переработке отходов сельского хозяйства и пищевой промышленности [25–31]. Разработка и ее техническая документация практически, полностью была подготовлена к внедрению.

Проведены комплексные исследования различных свойств глин Черкасского бентонитового месторождения (с. Лысенка). Термическая и химическая модификация монтмориллонита и палыгорскита показали высокие адсорбционные свойства, как по ионам тяжелых металлов, так и по пестицидам и хлорпроизводным. Декларационным патентом [32] авторы заявили способ создания эмалевого шликера с добавкой монтмориллонита, эмаль которого имеет высокие адгезионные свойства к поверхности сталей и повышенную химическую стойкость.

Серия патентов [33–37] предлагает высокоэффективные технологии извлечения цинка из многотонажного захоронения шламов ОАО «Черкасское Химволокно» и переработку цинксодержащих соединений шлама, концентрация цинка в которых достигает 6–6,5% масс., в сульфат цинка или металлический цинк. Основная идея заключается в избирательном экстрагировании соединений цинка из твердой фазы щелочным раствором при $\text{pH} \geq 12$. Оставшуюся твердую массу после промывки водой отжимают и захороняют, а водные растворы, содержащие ионы цинка подают в начало схемы на приготовление щелочных растворов для экстракции. Щелочные растворы подкисляют до $\text{pH} = 9 \pm 1$ до полного осаждения гидроксида цинка, который подвергается очистке перекристаллизацией. Вариантом очистки целевого продукта от органических соединений является трехфазная каталитическая очистка щелочного цинксо-

держашего раствора путем обработки его озono-воздушной смесью [37]. В этом случае дополнительной перекристаллизации целевого продукта можно избежать. В зависимости от требований заказчика, очищенный от побочных соединений и органических примесей полупродукт предлагается перерабатывать: в металлический цинк методом электролиза; в цинковые белила, в сульфат цинка.

Изучение конструкции непрерывно действующего противоточного аппарата фильтрации с движущимся слоем сорбента и попутной одновременной регенерацией сорбента в том же аппарате привело к созданию оригинальной технологии и аппаратуры, как для процесса фильтрации [38] так и для процесса ионообменной сорбции [39].

10. Энергосберегающие технологии

10.1 Реактор-кавитатор

Идея использования теплогенераторов для получения тепла при синтезе химических продуктов с минимальными энергетическими затратами не нова. Основной задачей таких систем является создание локальных установок, которые синтезируют тепловую энергию с использованием электрического привода или двигателя внутреннего сгорания для получения аномально высоких коэффициентов полезного действия. В патентах [40, 41] предложена конструкция аппарата – кавитатора, отличительной особенностью которого является вибратор особого типа. Конструкция вибратора приводит к снижению энергетических затрат на синтез тепловой энергии.

На конструкции кавитационного устройства [40, 41] основываются способы синтеза биодизеля [42], которые дают возможность интенсифицировать процессы переэстерификации. Фактически, эти способы положили начало созданию нового типа химических реакторов – кавитационных.

Были проведены исследования по синтезу биодизеля на стендовой установке с кавитационным устройством. Исследования показали, что при использовании кавитационного реактора время синтеза биодизеля снижается в 5–6 раз при постоянно высоком качестве конечного продукта.

Достоинством технологии также является снижение затрат электроэнергии на 35–40 %, что приводит к снижению стоимости целевого продукта – биодизеля на 25–30 % [42].

Проведены исследования и получен патент [43] по синтезу биодизеля с использованием этилового спирта, как альтернативного сырья вместо метилового. Разработан метод по-

лучения более эффективного катализатора, который позволяет проводить процесс синтеза биодизеля с использованием этилового спирта с такой же эффективностью, как при использовании метилового спирта, с получением высококачественного продукта – этиловых эфиров. Способ позволяет получать биодизель из этилового спирта-ректификата.

10.2 Электромагнитная активация топлива

Для достижения требуемых норм по токсичности отработанных газов двигателями внутреннего сгорания предложен [44, 45] метод электромагнитной активации топлива. Он предусматривает предварительную обработку топлива (или топливно-воздушной смеси) в зоне барьерного разряда ($U = 5–30$ кВ) в присутствии катализатора с дальнейшей стабилизацией смеси в магнитном поле. При прохождении разряда через смесь углеводородов образуются кластерные соединения в виде активных углеводородных радикалов. Упорядочение структуры разряда, равномерность образования стримеров, легкость регулирования расхода относительно необходимой производительности, сравнительно низкая производительность разряда, низкая температура обработки, отсутствие нерегулированной электрической дуги – основное преимущество барьерного разряда. Углеводородные радикалы в объеме топливно-воздушной смеси инициируют цепные реакции образования углеводородных ион-радикалов. На стадии дополнительной магнитной активации, при прохождении активированных в электрокаталитическом активаторе углеводородов топлива, по трубопроводу в зоне действия магнитного поля постоянного магнита низкой производительности проходит стабилизация концентрации углеводородных ион-радикалов и пролонгированное влияние первой стадии активации за счет фиксации образованных углеводородных ион-радикалов за магнитными силовыми линиями в потоке топлива. Таким образом, достигается минимизация процессов угасания углеводородных ион-радикалов в объеме топлива и эффективная подготовка углеводородов топлива перед смешиванием с воздухом и сжиганием. Процесс дополнительной активации в магнитном поле постоянного магнита – это процесс стабилизации электрокаталитической активации углеводородов топлива. Пролонгирование влияния первой стадии активации за счет фиксации полученных углеводородных радикалов по направлению магнитных силовых линий в потоке топлива минимизирует процессы ассимиляции.

При доставке возбужденных молекул в зону горения наблюдается рост „видимой” те-

плотворной способности топлива на 11,5 %, рост теплоты его сгорания, снижение расхода топлива и, главное, снижение токсичности отработавших газов на 60–65 %.

10.3 Электрокатализ дымовых газов

Известны способы каталитической нейтрализации отработавших газов двигателей внутреннего сгорания. Они используют насыпной гранулированный катализатор или керамические соты, на поверхность которых наносится слой платины, палладия или другого платиноидного металла. Недостатками работы таких систем являются: постоянное отложение смолистых и сажи на поверхности контакта при пониженных температурах отработавших газов, что приводит к повышению токсичности выбросов; снижение мощности двигателя из-за того, что каталитический слой препятствует свободному выбросу газов.

Предлагается электрокаталитический [46, 47] керамический реактор, конструктивно выполненный в виде сеток, пластин с иглами, на которые подается высокое напряжение от бортового генератора и системы преобразования разряда. На сетки и иглы наносится слой катализатора. В зоне разряда протекают радикальные реакции окисления – восстановления, что приводит к снижению температурных режимов катализа на 150–200⁰С по сравнению с температурами обычного катализа. Снижение газодинамического сопротивления при использовании электрокатализа приводит к экономии топлива и более длительной эксплуатации двигателя.

10.4 Электрокаталитический способ интенсификации горения твердого топлива

Процесс горения твердого топлива из-за сложного строения и состава угля весьма сложен и неоднороден. Первыми загораются богатые водородом десорбирующиеся органические летучие вещества. В дальнейшем, разогретые пламенем летучих веществ, загораются высокомолекулярные соединения-твердая масса - инертная часть топлива - кокс. Его горение разделяется на две стадии. Сначала вокруг частицы топлива из-за низкого содержания кислорода образуется продукт неполного сгорания – оксид углерода (II). Затем этот газ соединяется с кислородом воздуха и образует продукт полного сгорания оксид углерода (IV). Горение кокса и дожигание оксида углерода (II) продолжается после выгорания летучих веществ.

Эти химические преобразования совершаются с различной скоростью и поэтому протекают не одновременно.

В идеале, для более полного сгорания угля необходимо, чтобы все компоненты топлива загорались одновременно и горели с одинаковой скоростью, чтобы вокруг каждой твердой частицы топлива имелось достаточное и равное количество кислорода. Если в топливо-воздушном потоке обеспечивать одновременное воспламенение находящихся в различных фазах компонентов угля, то кислород воздуха будет равномерно израсходован на горение всех компонентов топлива; возникают условия минимизации градиента концентраций по кислороду. Достигнуть этого можно только в случае повышения окислительной способности дутья за счет синтеза КСР, что в свою очередь можно достигнуть только в условиях электрокатализа – совмещения разряда и катализатора в предпламенной зоне.

Присутствие КСР в дутье и разряда в предпламенной зоне снижает разницу энергий активации первичных эндотермических процессов колебательного возбуждения и деструкции атомов углерода и молекул компонентов топлива, нивелирует скорости диффузии и десорбции различных компонентов твердого топлива, за счет электронного удара (а не термического возбуждения), подготавливает углерод топлива к воспламенению.

Предлагаемый способ [48] интенсификации горения твердого топлива, суть которого заключается в использовании озонорадикальных и электро-каталитических процессов, приводит к более полному сгоранию топлива при минимизации коэффициента избытка воздуха. В зоне электроразряда на катализаторе образуются молекулы озона (которые в 10²-10³ раз активнее, как окислитель, по сравнению с молекулярным кислородом), а так же атомы и радикалы O, HO[•], HO₂[•], RO[•], RO₂[•] (k_s которых в 10³-10⁴ раз выше, чем у озона). Такое дутье инициирует дополнительные цепи горения топлива, что приводит к более полному выгоранию угля и к снижению недожога.

Поставлена задача: разработать аппаратуру метода электрокатализа с целью частичной замены термической энергии активации на электронно-ионную активацию в зоне электрического разряда. В процессах электрокатализа преодоление энергии активации осуществляется за счет следующих актов: синтеза и гашения кислородсодержащих радикалов; получения энергетически возбужденных и реакционно-способных атомов и молекул за счет потока свободных электронов; волнового влияния разряда на систему в зоне катализатора; ульт-

рафіолетового облучения; термического влияния тихого разряда. При решении таких задач создается аппаратура, конструкции которых будут предметом дальнейших изобретений.

Проведение каталитических процессов в зоне электрического разряда позволяет заменить (частично) термическую энергию активации на электронно-ионизационную за счет использования озono-радикальных каталитических процессов [50]. Применительно к процессам горения твердого топлива это позволяет снизить расход топлива на 20–26 % и повысить степень выгорания твердого топлива на 15–17 %.

10.5 Электрокаталитическая интенсификация процессов горения газообразного топлива

При проведении газовой химической реакции на катализаторе в зоне барьерного разряда интенсификация процесса осуществляется по нескольким направлениям:

- изменяется окислительная способность системы за счет того, что в качестве окислителя помимо кислорода используются молекулы озона и кислородсодержащие радикалы HO^\bullet , HO_2^\bullet , RO^\bullet , RO_2^\bullet ;
- молекулы реагента под воздействием высокого напряжения, потока избыточных электронов, ультрафиолетового облучения и т.д. превращаются в энергетически возбужденные атомы, ионы или ион-радикалы;
- окисление таких реагентов кислородом протекает спонтанно или с минимумом энергетических затрат;
- компенсация энергетических тепловых расходов за счет повышения температуры системы в зоне разряда, то есть, без использования громоздких теплообменников и котлов-утилизаторов.

Определено влияние частоты разряда, оптимизирована работа стриммеров, определено влияние температуры на выход химической реакции экспериментально по каждой системе.

При электрокаталитической активации горения под воздействием ряда факторов достигается снижение энергии активации эндотермической составляющей первой стадии горения – разложения углеводородов на углеводородный радикал и протон. Снижение энергозатрат на первую стадию – стадию деструкции углеводородов топлива приводит к увеличению расхода тепла на целевой теплоноситель, что, в свою очередь, приводит к экономии топлива [49–50].

Для достижения высоких показателей электрокатализа в промышленности и на транс-

порте проводятся исследования, которые связаны с направленным поиском материала диэлектрика, лазерной обработкой поверхности диэлектрика, изучением работы разных конструкций озонаторов, реакторов тихого, барьерного и поверхностного разрядов, изучением условий синтеза и нахождением материалов для создания КСР при предпламенной подготовке топлива. Потребляемая мощность для приведенных опытов в среднем не превышает 5–10 % от суммарного энергетического эффекта.

Обработка газообразного топлива (метана) электрокаталитическим методом позволяет достичь экономии топлива в среднем от 12 до 15 %.

Заключение:

1. По материалам патентов и авторских свидетельств разработано и доведено до внедрения в производство 15 работ, передано для внедрения в ведущие НИИ – 7 конструкторских документаций.
2. Результаты научных достижений, отраженные в патентах, неоднократно представлялись на выставках в Советском Союзе, Украине, Польше, Дании, Индии, Китае. Получены многочисленные грамоты, благодарности, премии, медали ВДНХ СССР (три) и УССР.
3. По результатам ежегодного Всеукраинского конкурса („Винахід 2006”, „Винахід 2007”, „Винахід 2008”) получены от Государственного департамента интеллектуальной собственности (МОНУ) дипломы победителя по номинациям:
 - „Кращий винахід у Черкаській області” – патент Украины №74231 – в 2006 году;
 - „Кращий винахід року в Україні” – патент Украины №78474 – в 2007 году;
 - „Кращий винахід України в області енергетики” – патент Украины №82036 – в 2008 году.
4. После докладов на Международной конференции по проблемам новых озонных технологий и ноу-хау при использовании барьерного разряда при горении (2007 год). Всеевропейское общество изобретателей (Брюссель) наградило автора по совокупности работ Бельгийским орденом „De Chevalier” (№2324 от 26.09.2008 года).
5. По результатам научной деятельности в 2009 году получена награда МОНУ: нагрудный знак „За наукові досягнення” (Пост. 85 от 01.02.08, №820).
6. Департамент интеллектуальной собственности МОНУ 12.01.2009 года наградила автора нагрудным знаком „Творець” №004.
7. В Чехии, Польше и Беларуси продолжают работу по внедрению представленных в статье идей и ноу-хау.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. 259065 СССР, МКИ В 01 D 53/16, С 01 В 21/38. Способ концентрирования слабой азотной кислоты / Г. С. Столяренко, Е. В. Перов (СССР). заявл. 24.11.68; опубл. 03.10.69, Бюл. № 11.
2. А. с. 461533 СССР, МКИ В 01 D 53/16, С 01 В 21/38. Способ очистки хвостовых газов от окислов азота / [Г. С. Столяренко, Т. Е. Столяренко, Н. К. Цельм, Г. К. Ильин (СССР)]. – №1776594/23-26; заявл. 24.04.72; опубл. 28.10.74, Бюл. № 4.
3. А. с. 836835 СССР, МКИ В 01 D 53/14, С 01 В 21/20. Способ очистки отходящих нитрозных газов от окислов азота / Г. С. Столяренко, Т. Е. Столяренко (СССР). – №2107329/23-26; заявл. 24.02.75; опубл. 06.02.81, Бюл. № 2.
4. А. с. 1151279 СССР, МКИ В 01 D 53/54. Способ очистки газовых смесей от токсичных газообразных отходов / [В. Е. Чмовж, Г. С. Столяренко, С. С. Новоселов, М. И. Кудинов (СССР)]. – №3604728/24; заявл. 01.04.83; опубл. 22.12.84, Бюл. № 4.
5. Пат. 53956 А Україна, МПК В 01 D 53/32. Спосіб тонкої очистки коксового газу від оксидів азоту(II) / [Столяренко Г. С., Астрелін І. М., Вязовик В. М., Фоміна Н. М. та ін.]; заявник та патентовласник Черк. держ. техн. ун-т. – № 2002032455; заявл. 28.03.2002; опубл. 17.02.2003, Бюл. № 2.
6. Пат. 58186 А Україна, МПК В 01 D 53/32. Спосіб тонкої очистки коксового газу від оксидів азоту (II) / Столяренко Г. С., Вязовик В.М.; заявник та патентовласник Черк. держ. техн. ун-т. – № 2002108361; заявл. 22.10.2002; опубл. 15.07.2002, Бюл. № 7.
7. А. с. 822873 СССР, МКИ В 01 J 8/02. Способ очистки отходящих газов от сернистого ангидрида / [Г. С. Столяренко, Т. Е. Столяренко, Л. Ф. Александрова, Н. Н. Солдатченко и др. (СССР)]. – № 2621409/23-26; заявл. 01.06.78; опубл. 23.04.81, Бюл. № 15.
8. А. с. 1036347 СССР, МКИ В 01 D 35/06, В 01 D 51/00. Электрофильтр / Г. С. Столяренко, Е. И. Кагакин, Б. К. Кретов (СССР). – №3431995/22-26; заявл. 30.04.82; опубл. 23.08.83, Бюл. № 31.
9. А. с. 799280 СССР, МКИ В 01 D 21/20. Способ окисления окиси азота / Г. С. Столяренко, Е. И. Кагакин, Н. М. Булыгин (СССР). – №2713240/23-26; заявл. 15.01.79; опубл. 22.09.80, Бюл. № 1.
10. А. с. 1453120 СССР, МКИ F 23 D 21/00, F 23 C 11/00. Способ сжигания топлива / Г. С. Столяренко, Ю. А. Крыжановский, Л. Н. Кравчук (СССР). – №4256305/24-06; заявл. 02.06.87; опубл. 23.01.89, Бюл. № 3.
11. А. с. 1240943 СССР, МКИ F 02 M 25/10. Способ питания двигателя внутреннего сгорания / Г. С. Столяренко (СССР). – №3710524/25-06; заявл. 11.03.84; опубл. 30.06.86, Бюл. № 24.
12. Пат. 67515 Україна, А МПК F 02 M 25/10. Пристрій для живлення двигуна внутрішнього згорання озонованим паливом / Столяренко Г. С., Громико А. В.; заявник та патентовласник Черк. держ. техн. ун-т. – № 2003109131; заявл. 09.10.2003; опубл. 15.06.2004, Бюл. № 6.
13. Пат. 2016840 Россия, МПК В 01 D 53/16. Диэлектрик с микрорельефом на его поверхности преимущественно для озона-торов / [Шумский А. Н., Еськов-Сосковец В. М., Столяренко Г. С. (Украина)]; заявитель и патентообладатель Черк. гос. техн. ун-т.; – №4928929; заявл. 26.02.1991; опубл. 01.04.94, Бюл. № 14.
14. Пат. 2023746 Россия, МПК В 01 D53/16. Устройство для электронно-лучевой обработки объектов / Шумский А. Н., Еськов-Сосковец В. М., Столяренко Г. С. (Украина); заявитель и патентообладатель Черк. гос. техн. ун-т. – №4914456; заявл. 26.02.91; опубл. 11.09.94, Бюл. № 22.
15. Пат. 1819250 Россия МПК В 01 D 53/16. Способ изготовления микрорельефа на диэлектрической поверхности / Шумский А. Н., Еськов-Сосковец В. М., Столяренко Г. С. (Украина); заявитель и патентообладатель Черк. гос. техн. ун-т.; – № 4928927; заявл. 26.02.91; опубл. 11.06.93, Бюл. № 20.
16. Пат. 22372 А Україна, МПК А 61 К 33/00, С 07 С 45/79. Спосіб екстракорпоральної електрохімічної детоксикації крові / [Федорук О. Л., Столяренко Г. С., Громико А. В., Бойко В. О.]; заявник та патентовласник Харківський гос. мед. ун-т – №97052383; заявл. 23.05.97; опубл. 03.03.98, Бюл. №3.
17. Пат. 66986 А Україна, МПК А 61 М 1/36. Пристрій для екстракорпоральної електрохімічної детоксикації. [Столяренко Г. С., Громико А. В., Федорук О. Л., Бойко В. О.]; заявник та патентовласник Черк. держ. техн. ун-т. – заявл. 07.03.2003; опубл. 15.06.2004, Бюл. №6.
18. Вибіркова дія озону на клітини злоякісних пухлин. / Г. С. Столяренко, А. В. Громико, В. М. Вязовик [та ін.] // Международный медицинский журнал. – 2003. № 2 – С. 116–118.
19. Пат. 58784 А Україна, МПК 7В 01 D 53/32. Спосіб тонкої очистки відхідних газів від оксидів азоту(II) у виробництві слабкої азотної кислоти / Столяренко Г. С., Вязовик В. М.; заявник та патентовласник Черк. держ. техн. ун-т. – № 2002108335; заявл. 22.10.2002; опубл. 15.08.2002, Бюл. № 8.
20. Пат. 66013 А Україна, МПК С 07 С 57/13. Спосіб розділення зброджених розчинів виробництва ітаконовой кислоти / [Клименко Т. В., Столяренко Г. С., Паранько Н. Г., Мислюк Є. В.]; заявник та патентовласник

- Черк. держ. техн. ун-т. – № 2003076486; заявл. 11.07.2003; опубл. 15.04.2004, Бюл. № 4.
21. Пат. 61319 А Україна, МПК С 02 F1/46. Спосіб очищення і концентрування гліцерину з стічних вод / [Столяренко Г. С., Паранько Н. Г., Мислюк Є. В. та ін.]; заявник та патентовласник Черк. держ. техн. ун-т. – № 20021210779; заявл. 29.12.2002; опубл. 17.11.2003, Бюл. № 11.
 22. Пат. 65306 А Україна, МПК А С 01 С1/02. Спосіб регенерації розчинів поташу «КАРСОН» і «БЕНФІЛД» / Столяренко Г. С., Громико А. В., Мислюк Е. В.; заявник та патентовласник Черк. держ. техн. ун-т. – № 2003076240; заявл. 04.07.2003; опубл. 15.03.2004, Бюл. № 3.
 23. Пат. 33084 А Україна, МПК А 61 L9/20. Спосіб зниження вмісту формальдегіду в об'ємі деревостружкового матеріалу та пристрій для його здійснення / [Столяренко Г. С., Громико А. В., Мислюк Е. В., Фоміна Н. М.]; заявник та патентовласник Черк. держ. техн. ун-т. – № 98115856; заявл. 03.11.1998; опубл. 15.02.2001., Бюл. №3.
 24. Пат. 71484 А Україна, МПК А С 02 F1/46. Спосіб очистки стічних вод від фенолів / Столяренко Г. С., Принеслік О. Л., Громико А. В.; заявник та патентовласник Черк. держ. техн. ун-т. – № 20031213264; заявл. 31.12.2003; опубл. 15.11.2004, Бюл. №4.
 25. Пат. 56293 Україна, МПК С 05 G 1/00, С 05 F 3/00, А 01 С 3/00. Органо-мінеральна суміш добрив / [Єрмоленко В. О., Шабатько А. М., Бродський М. Ю. та ін.]; заявник та патентовласник ВАТ „ТЕМП”. – № 2000084684; заявл. 14.08.2000; опубл. 15.05.2003, Бюл. №5.
 26. Пат. 54806 Україна, МПК С 05 G 1/00, С 05 F 3/00. Органо-мінеральна суміш добрив / [Мислюк Є. В., Столяренко Г. С., Громико А. В., Мислюк О. О.]; заявник та патенто-власник Черк. держ. техн. ун-т. – № 2002043155; заявл. 16.04.2003; опубл. 17.03.2003, Бюл. № 3.
 27. Пат. 58789 А Україна, МПК С 05 F3/06, С 02 F 3/28. Установа для одержання сухого органічного добрива / [Мислюк Є. В., Столяренко Г. С., Лега Ю. Г. та ін.]; заявник та патентовласник Черк. держ. техн. ун-т. – № 2002108357; заявл. 22.10.2002; опубл. 15.08.2003, Бюл. № 8.
 28. Пат. 49386 Україна МПК А 01 D69/00, А61 D45/00. Привід жнивarki / [Чернов Ю. С., Кубишка В. Г., Величко М. Ф. та ін.]; заявник та патентовласник Черк. держ. техн. ун-т; заявл. 26.11.2001; опубл. 16.09.2002, Бюл. №9.
 29. Пат. 37446 А Україна, МПК В 01 D29/39. Фільтр для очищення рідини / [Столяренко Г. С., Мислюк Є. В., Почтарьов Л. Л., Фоміна Н. М.]; заявник та патентовласник Черкаський інж.-техн. ін-т. – № 98126676; заявл. 17.12.1998; опубл. 15.05.2001, Бюл. №4.
 30. Пат. 68371 Україна, МПК А 01 С3/00, С 05 F3/06, С 05 G1/00. Установа для переробки відходів в добрива / [Єрмоленко В. О., Шабатько А. М., Бродський М. Ю. та ін.]; заявник та патентовласник ВАТ „ТЕМП”. – № 2002043155; заявл. 04.08.2000; опубл. 16.08.2004, Бюл. №8.
 31. Пат. 69612 А Україна, МПК А 01 С3/00, С 05 F3/06, С 05 G1/00. Пристрій для інтенсивної ферментації органічної маси / [Єрмоленко В. О., Батраченко О. В., Столяренко Г. С., Єрмоленко О. В.]; заявник та патентовласник Черк. держ. техн. ун-т. – № 2003109135; заявл. 09.10.2003; опубл. 15.09.2004, Бюл. №9.
 32. Пат. 47687 А Україна, МПК С 03 С8/00. Емалевий шлікер і спосіб його одержання / [Столяренко Г. С., Лега Ю. Г., Мислюк Є. В., Паранько Н. Г. та ін.]; заявник та патентовласник Черкаський інж.-техн. ін-т. – № 2001075056; заявл. 17.07.2001; опубл. 15.07.2002, Бюл. №7.
 33. Пат. 5760 Україна, МПК С 22 В 19/34. Спосіб отримання цинкового купоросу. [Столяренко Г. С., Костигін В. О., Семененко Т. І. та ін.]; заявник та патентовласник Черк. держ. техн. ун-т., ВАТ „Черкаське Хімволокно” – № 20040806824; заявл. 13.08.2004; опубл. 15.03.2005, Бюл. № 3.
 34. Пат. 5759 Україна, МПК С 22 В 19/34. Спосіб комплексної переробки цинковмісного шламу / [Столяренко Г. С., Костигін В. О., Фоміна Н. М. та ін.]; заявник та патентовласник Черк. держ. техн. ун-т., ВАТ „Черкаське Хімволокно” – № 20040806823; заявл. 13.08.2004; опубл. 15.03.2005, Бюл. № 3.
 35. Пат. 10205 Україна, МПК С 02 F 1/52, С 02 F 1/62. Пристрій для очищення стічних вод від гідроксиду цинку / Столяренко Г. С., Костигін В. О., Атамась Г. М.; заявник та патентовласник Черк. держ. техн. ун-т., – № u200502102; заявл. 09.03.2005; опубл. 15.11.2005, Бюл. № 11.
 36. Пат. 22213 Україна, МПК С22В19/00. Спосіб отримання цинкового купоросу і кальцієвої селітри / Столяренко Г. С., Костигін В. О., Атамась Г. М.; заявник та патентовласник Черк. держ. техн. ун-т., – № u200604768; заявл. 28.04.2006; опубл. 25.04.2007, Бюл. №5.
 37. Використання озону для очищення лужних цинковмісних розчинів / Атамась Г. М., Столяренко Г. С. // Збірник матеріалів конференції «Сучасні проблеми технологій неорганічних речовин». – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2008. – 231 с.
 38. Пат. 81920 Україна, МПК В 01 D15/04. Спосіб проти точної сорбції іонів іоно-обмінним матеріалом і пристрій для його здійснення – іонообмінний реактор безперервної дії / [Костигін В. О., Столяренко Г. С., Іллічов С. М. та ін.]; заявник та патентовласник Черк. держ.

- техн. ун-т. – № а200503112; заявл. 05.04.2005; опубл. 25.02.2008, Бюл. №4.
39. Пат. 84386 Україна, МПК В 01 D24/00, В 01 D24/28, В 01 D24/46, В 01 D33/00, В 01 D37/00. Спосіб безперервної поточної фільтрації з рухомим шаром для його здійснення / [Костигін В. О., Столяренко Г. С., Лисенко В. М., Фоміна Н. М.]; заявник та патентовласник Черк. держ. техн. ун-т., – № u200502082; заявл. 05.03.2005; опубл. 10.10.2008, Бюл. №19.
40. Пат. 26814 Україна, МПК С10L 1/00. Спосіб одержання спиртових ефірів (біодизелю) / [Столяренко Г. С., Мислюк Є. В., Ющенко С. Л., Фоміна Н. М.]; заявник та патентовласник ПП „РАДИКАЛ ПЛЮС”, – № u200704962; заявл. 03.05.2007; опубл. 10.10.2007, Бюл. № 16.
41. Пат. 19494 Україна, МПК С10L 1/00. Спосіб одержання біопалива для дизелю / [Столяренко Г. С., Мислюк Є. В., Криворот В. А., та ін.]; заявник та патентовласник Столяренко Геннадій Степанович. – № u200607258; заявл. 30.06.2006; опубл. 15.12.2006, Бюл. №12.
42. Пат. 19495 Україна, МПК С10L 1/00, F24H 4/00. Установка для одержання біопалива для дизелів / Столяренко Г. С., Мислюк Є. В.; заявник та патентовласник Столяренко Геннадій Степанович. – № u200607262; заявл. 30.06.2006; опубл. 15.12.2006; Бюл. № 12.
43. Пат. 67579 А Україна, МПК 7В 05 В7/10. Пристрій для розпилювання рідини газом / [Мислюк Є. В., Столяренко Г. С., Лега Ю. Г., та ін.]; заявник та патентовласник Черк. держ. техн. ун-т., – № 2003109744; заявл. 30.10.2003; опубл. 15.06.2004. Бюл. №6.
44. Пат. 88644 С2 Україна, МПК(2009), F02M27/00. Спосіб електрокаталітичної активації вуглеводнів палива перед спалюванням в двигуні внутрішнього згорання / [Столяренко Г. С., Громико А. В., Вязовик В. М. та ін.]; заявник та патентовласник ПП «Радікал плюс». – № а200702569, заявл. 12.03.2007, опубл. 10.11.2009, Бюл. №21.
45. Дослідження процесів інтенсифікації горіння рідкого палива, активованого в електромагнітному та електричному полях за присутності каталізатору / А. В. Громико, Г. С. Столяренко // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технологічного університету – 2008. – № 5. – С. 3–6.
46. Пат. №73368 Україна, МПК 7В 01 D53/32. Спосіб каталітичної нейтралізації газів, що відходять від автотранспорту, та пристрій для його здійснення / [Столяренко Г. С., Вязовик В. М., Фоміна Н. М., Галенко М. В.]; заявник та патентовласник Черк. держ. техн. ун-т. – № 2003032034; заявл. 07.03.2003; опубл. 15.07.2005, Бюл. № 7.
47. Пат. 74231 Україна МПК 7В 01 D53/32. Спосіб каталітичної нейтралізації газів, що відходять від автотранспорту / [Столяренко Г. С., Вязовик В. М., Фоміна Н. М., Галенко М. В.]; заявник та патентовласник Черк. держ. техн. ун-т. – № 2003076239; заявл. 04.07.2003, опубл. 15.07.2005, Бюл. № 11.
48. Пат. 78474 Україна, МПК F 23 В 10/00, F 23 С 13/00. Спосіб інтенсифікації спалювання твердого палива / [Столяренко Г. С., Вязовик В. М., Водяник О. В., Марцінишин Ю. Д.]; заявник та патентовласник Черк. держ. техн. ун-т.; заявл. 17.08.2006, опубл. 15. 03. 2007, Бюл №3.
49. Пат. 82036 Україна МПК F 23 В 10/00, F 23 С 13/00. Спосіб інтенсифікації спалювання газоподібного палива / [Столяренко Г. С., Вязовик В. М., Марцінишин Ю. Д.]; заявник та патентовласник ПП „Радікал плюс”. – № а200709917; заявл. 04.09.2007; опубл. 25. 02. 2008, Бюл №4.
50. Пат. 12116 Беларусь МПК F 23 N 5/00, F 23 С 13/00. Способ интенсификации сжигания твердого топлива / [Столяренко Г. С., Вязовик В. Н., Водяник О. В., Марцінишин Ю. Д.], заявитель и патентообладатель ПП „Радікал плюс” № а20071030; заявл. 16.08.2007., опубл. 21. 04. 2009, Бюл №3.

Столяренко Г.С., д.т.н., професор, завідувач кафедри хімічної технології неорганічних речовин Черкаського державного технологічного університету.

БІОГРАФІЧНА ДОВІДКА

Столяренко Геннадій Степанович

доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімічної технології неорганічних речовин Черкаського державного технологічного університету,
Державні та відомчі нагороди: Медалі ВДНГ СРСР, Медаль ВДНГ УРСР, нагрудний знак “За наукові досягнення”, Орден de Chevalier (Бельгія).

Загальний стаж роботи 50 років, з них – 45 років наукової діяльності, 27 років – у ЧІТІ–ЧДТУ.

Народився 30 вересня 1942 року в м. Тулун Іркутської області, Росія. У 1959-1964 р.р. навчався у Новочеркаському політехнічному інституті, у 1965-1968 р.р. – в аспірантурі цього інституту.

В 1970 році захистив кандидатську дисертацію на здобуття вченого ступеня кандидата технічних наук. З 1982 року працює в Черкаському державному технологічному університеті (раніше ЧІТІ) на посадах доцента, професора, з 1994 року – завідувача кафедри хімічної технології неорганічних речовин. У 2000 році захистив докторську дисертацію на здобуття вченого ступеня доктора технічних наук.

Під керівництвом Столяренка Г.С. за роки роботи в ЧДТУ відкриті нові спеціальності: “Хімічна технологія неорганічних речовин”, “Екологія та охорона навколишнього природного середовища”, “Технологія бродильних виробництв”; створена навчально-методична база для підготовки бакалаврів, спеціалістів та магістрів хіміко-технологічного спрямування, захищено 2 кандидатських дисертації та 35 магістерських робіт.

З 1982 року брав участь у з'їздах хімічного товариства, які проходили у містах: Москва (Росія), Ташкент (Узбекистан), Мінськ (Беларусь), Санкт-Петербург (Росія), Алма-Ата (Казахстан), Уфа (Башкирія).

У 2002 році його було включено, як знаного фахівця з новітніх технологічних процесів, в склад української робочої групи для поїздки в Данію з вивчення досвіду переробки відходів та впровадження промислового симбіозу в Україні.

Професор Г.С. Столяренко неодноразово був учасником державних делегацій Міністерства освіти і науки України: у 2004 році представляв Україну на днях науки в Індії (м. Делі); в 2005 році – на днях науки у Китаї (м. Шанхай) та на днях науки у Польщі (Варшава, Краків).

Щорічно запрошується до участі в роботі Російської Озонної асоціації (м. Москва, МГУ), брав участь у міжнародних конференціях, зокрема в міжнародному форумі “Схід–Захід” (Польща, Белосток, 2004 р), у міжнародній конференції зі створення польської енергетичної платформи, Польща (м. Варшава, 2007 р., Краків, 2009 р.), де був обраний асоційованим членом від України.

За запрошенням фірми “SIEMENS” брав участь в міжнародних конференціях з впровадження енергозберігаючих технологій: 2006 р. (м. Карлові Вари, Чехія) та 2007 році (м. Берлін, Німеччина).

Столяренко Г.С. очолює хімічне товариство Черкаської області, член наукової ради Всеукраїнської екологічної Ліги, член редакційної колегії “Вісник ЧДТУ”, всеукраїнського науково-популярного журналу “Екологічний вісник” та науково-довідкового видання “Екологічна енциклопедія”.

Багато років є членом спеціалізованої наукової ради по захисту докторських та кандидатських дисертацій по спеціальності 5.091702 – технологія неорганічних речовин при Національному університеті України “Львівська політехніка”, член Вчених рад університету та факультету.

Столяренко Г.С. – автор понад 300 наукових та навчально-методичних праць. Під його керівництвом виконано більше ніж 25 наукових госпдоговірних та держбюджетних робіт, які впроваджені в Росії (СРСР), Молдові та Україні. Є автором 12 авторських свідоцтв, 35 патентів України, 4 міжнародних патентів.

За останні 10 років під науковим керівництвом Г.С. Столяренка розроблено та апробовано такі технології:

1. Альтернативне горіння газоподібного та рідкого палива (економія палива до 15 %, заявка №а 200702569).
2. Інтенсифікація горіння вугілля (економія палива до 20 %, патент України №78474).
3. Зниження токсичності відпрацьованих газів автомобільного транспорту та економія бензину (зниження токсичності на 60–70%; економія бензину 11%, патенти України №№73368, 74231, 67579А, 67515А).
4. Озоно-радикальний метод очистки газових потоків від токсичних домішок (патенти України №№73368, 58784А, 33084А, 50956А, 58186А).
5. Переробка органічних відходів різноманітного походження у добрива (патенти України №№68371, 69612А, 54806А, 56293А, 58789А, 47687А, 49386А).
6. Переробка цинковміщуючих відходів виробництв хімічних волокон (патенти України 5759, 5760, 10205, 22213).
7. Використання кавітаційних процесів при розробці каталітичних апаратів нового покоління, зокрема, синтез біодизелю (патенти №№67099, 19494, 19495, заявки и200704962 та и200607258).
8. Використання мембранних процесів при розробці маловідходних технологій виробництва хімічних реактивів (патенти України №№37446А, 66013А, 65306А, 71484А).
9. Озонні методи очищення крові від токсичних домішок з перспективою розробки апарату “Штучна печінка” і в подальшому розробка технології боротьби зі СНІДом (патенти України №№66986А, 22372А).
10. Озоно-радикальний метод вибіркового хімічного розкладання злжакісних пухлин (ноу-хау).

Переможець всеукраїнських конкурсів: “Винахід-2006” в номінації “Кращий винахід” у Черкаській області; “Винахід-2007” в номінації “Кращий винахід року”; “Винахід-2008” в номінації “Кращий винахід в Україні в галузі енергетики” (Дипломи Державного департаменту інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України).

За наукові досягнення нагороджений медалями ВДНГ СРСР та УРСР, золотою медаллю IV міжнародного салону та нових технологій, нагрудним знаком МОНУ “ За наукові досягнення” почесними грамотами та подяками держадміністрації, промислових підприємств та громадських організацій України. За сумлінну працю в ЧДТУ нагороджений почесними грамотами та подяками керівництва області, міста та ректора ЧДТУ.