

УДК 512.1+544.4+547.315+621.43+628.52

[0000-0001-5287-3733] **Г. С. Столяренко, д.т.н., професор**  
e-mail: radikal@ukr.net

Черкаський державний технологічний університет  
б-р Шевченка, 460, м. Черкаси, 18006, Україна

## ПЕРЕРОБКА ВУГЛЕКИСЛОТИ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ГАЗІВ ЕЛЕКТРОСТАНЦІЙ

У роботі описується метод переробки вуглекислоти відпрацьованих газів електростанцій. Метою роботи є зниження енергії активації процесу горіння в присутності каталізатора. Висвітлено теретичні основи процесу електрокаталізу, інтенсифікації горіння газоподібного і твердого палива. Основна проблема, що перешкоджає використанню димових газів як сировини для отримання чистого вуглекислого газу, – це утворення при спалюванні палива таких токсичних сполук, як оксид вуглецю (II), оксиди азоту та бенз(а)пірен, формальдегід, пари соляної та фтористоводневої кислот, токсичні метали. Друга стадія процесу – це зниження токсичності газового потоку за допомогою гетерофазного озону-радикального методу. Пригнічення утворення CO, NO<sub>x</sub> та інших шкідливих домішок у димових газах можна досягти на стадії горіння за допомогою нової технології: електронного каталізу полум'я в зоні розряду. Метод гетерофазного озонування мінімізує вміст CO, NO<sub>x</sub> та інших токсичних домішок у димових газах. Фотосинтез синьо-зелених водоростей дає можливість раціонально перетворювати вуглекислий газ в паливо. Фотосинтез – шляхом перетворення чистого CO<sub>2</sub> у вуглеводні з використанням сонячної енергії – дає змогу отримувати в комерційних масштабах генетично модифіковані ціанобактерії (синьо-зелені водорості). Оливи, отримані з них, газоподібне та дизельне паливо, при спалюванні приводять до зниження вмісту токсичних сполук у димових газах. Таким чином, досягається створення біокомплексу чистої енергії.

**Ключові слова:** горіння, електрокаталіз, озонне очищення газів, фотосинтез, синьо-зелені водорості, біодизель.

**Вступ.** Газоподібне і дизельне паливо отримують у промислових масштабах шляхом перетворення сонячної енергії генетично модифікованими ціанобактеріями (синьо-зеленими водоростями), які для розвитку використовують CO<sub>2</sub>, що приводить до високого виходу при перетворенні вуглекислого газу у вуглеводні. Недоліком застосування вуглекислоти димових газів як джерела CO<sub>2</sub> є вміст у ній різних токсичних сполук, які пригнічують процес фотосинтезу і будуть забруднювати навколишнє середовище при спалюванні біодизеля. Вирішення проблем зниження викидів вуглекислоти в атмосферу і створення оптимальних умов для її переробки можливе лише при комплексному підході до розв'язання ряду конкретних технологічних задач.

Небезпечними компонентами димових газів є: тверді частинки (особливо розміром менше 10 мкм); діоксид сірки SO<sub>2</sub>; оксиди азоту NO<sub>x</sub>. Кислі сполуки накопичуються в рідкій фазі в процесі фотосинтезу, що призводить до різкого зниження швидкості росту синьо-зелених водоростей. Крім того, в димо-

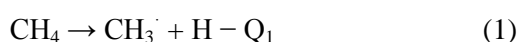
вих газах містяться ароматичні вуглеводні канцерогенної дії: бенз(а)пірен, формальдегід, пари соляної і плавикової кислот, токсичні метали (миш'як, кадмій, ртуть, свинець, талій, хром, натрій, нікель, ванадій, бор, мідь, залізо, марганець, молібден, селен, цинк, сурма, кобальт, берилій), довгоживучі радіонукліди (уран, торій, полоній). У димовому пилу (аерозолях) є багато оксидів алюмінію і кремнію. Ці сполуки також доцільно вилучити до фотосинтезу. Вловлена зола-винесення і шлак утворюють велику кількість відходів, які важко утилізувати. Їх небезпека полягає у достатній кількості хімічних сполук і радіоактивних елементів. Причому, кожна станція має свій склад золи залежно від марки вугілля.

**Мета дослідження.** Поставлено наукову проблему застосування електрокаталізу – методу зниження енергії активації процесу горіння в присутності каталізатора при внесенні останнього в зону тихого електричного розряду – для мінімізації кількості палива при отриманні необхідної кількості тепла і

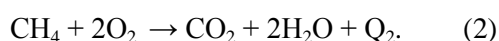
комплексного очищення димових газів від шкідливих для біосинтезу сполук.

**Теоретичні основи процесу електрокаталізу.** В процесах електрокаталізу подолання енергії активації здійснюється за рахунок наступних актів: синтезу і гасіння кисневмісних радикалів; отримання енергозбудження і реакційноздатних атомів і молекул за рахунок потоку вільних електронів; хвильового впливу розряду на систему в зоні каталізу; ультрафіолетового опромінення; термічного впливу тихого розряду [7, 8, 10].

Основним фактором подолання енергії активації першої ендотермічної стадії (наприклад, при горінні метану) [1]



є термічне розкладення молекули вуглеводню, яке здійснюється перед фронтом полум'я. Величина ендотермічного ефекту реакції (1) становить  $Q_1 = -437,5$  кДж/моль. Сумарний ефект екзотермічної реакції (2) становить  $Q_2 = 803,6$  кДж/моль:



Таким чином, понад 50 % енергії, яка виділяється в процесі горіння, витрачається на подолання ендотермічного ефекту реакції термодеструкції вуглеводню. Продовження ланцюга ( $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2$ ;  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO} + \text{O}$  і т. д.) здійснюється з енергіями активації, близькими до нуля. Було поставлено і технічно вирішено задачу зниження величини енергетичного бар'єру термічної активації молекул і атомів за рахунок: а) застосування озону або електрокаталізу в зоні розряду; б) синтезу і використання кисневмісних радикалів.

**Електрокаталітична інтенсифікація горіння газоподібного палива.** При проведенні газової хімічної реакції на каталізаторі в зоні тихого розряду інтенсифікація процесу здійснюється за кількома напрямками: змінюється окиснювальна здатність системи через те, що як окиснювач використовуються кисень, молекули озону і кисневмісні радикали  $\text{HO}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{RO}$ ,  $\text{RO}_2$ ; молекули реагенту під дією високої напруги, потоку надлишкових електронів, ультрафіолетового опромінення і т. д. перетворюються в енергетично збуджені атоми-

іони або іон-радикали; окиснення таких реагентів киснем відбувається спонтанно або при мінімумі енергетичних затрат; компенсація енергетичних теплових витрат можлива за рахунок підвищення температури системи в зоні розряду, тобто без використання громіздких теплообмінників і котлів-утилізаторів [2]. При дослідженні процесу електрокаталізу було розроблено каталітичні апарати нового покоління, використано каталізатори та електроди з лазерною обробкою поверхні діелектрика [17–19], вивчено вплив частоти і шпаруватості розряду. Експерименти по оптимізації процесу горіння газоподібного палива проводилися на лабораторній і стендовій установках. Проводили експерименти як з чистим газоподібним паливом, так і з додаванням у газоподібне паливо різних присадок. Як паливо використовувалися метан і пропан-бутанова суміш.

Найбільша економія палива досягається при дозуванні в газовий потік кисневовмісних присадок при напрузі 6–11 кВ, які становлять приблизно 12 %. Споживана потужність при електрокаталізі становила в середньому 3–5 % від одержуваної потужності за рахунок економії палива. При використанні як палива природного газу електроініціювання процесу синтезу радикалів здійснювалося при напрузі 10 кВ і вище. Видима економія палива без додавання присадок становить до 8 %, з додаванням присадок – до 12 %. Зниження токсичності викидів – 56–62 %. Таким чином, часткова заміна термічної енергії активації на електрокаталітичну приводить до інтенсифікації процесу горіння, економії палива та суттєвого пригнічення утворення токсичних сполук [20].

**Електрокаталіз при горінні твердого палива.** Процес горіння твердого палива через складну будову і склад вугілля є вельми складним і неоднорідним. Фізичні та хімічні перетворення відбуваються з різною швидкістю, неодноразово. Першими згоряють багаті воднем органічні леткі речовини, які легко десорбуються, далі – високомолекулярні сполуки і лише потім загоряється розігріта полум'ям летких речовин тверда маса – кокс. Утворюється продукт неповного згорання –  $\text{CO}$ , який при дефіциті

кисню окиснюється до  $\text{CO}_2$ . Горіння коксу і допалювання  $\text{CO}$  – найбільш тривалі фази процесу. Для повнішого згорання компонентів вугілля необхідно мінімізувати різницю швидкостей фізико-хімічних перетворень. Цього можна досягти тільки при використанні процесів електрокаталізу [3, 14, 15]. Проведення горіння в присутності радикального дуття знижує різницю енергій активації первинних ендотермічних процесів, розширює зону займання і нівелює швидкості горіння різних компонентів твердого палива. Крім збільшення ступеня і швидкості спалювання твердого палива, вирішуються ще дві важливі технічні задачі: досягається повніше згорання палива при мінімізації коефіцієнта надлишку повітря і на 60-70 % знижується токсичність відпрацьованих газів.

Експерименти по оптимізації горіння твердого палива (кам'яного вугілля) проводилися на установці, яка складається з: камери згорання з розрядним пристроєм; термостата; джерела живлення розрядного проміжку і компресора. Розрядний пристрій являє собою комплект сітчастих електродів з нанесеним на них каталізатором. Електроди поміщені в керамічну трубку камери згорання. Камера згорання поміщена в електротермостат, за допомогою якого запалюється вугілля. Повітря, яке перед зіткненням з вугіллям проходило через електроди, подавали знизу в камеру згорання.

Вихід тепла визначали за нагріванням постійної кількості води. Замір температури води робили через кожні 2 хв., час закінчення горіння вугілля визначали за  $\Delta t = 0$ . Сумарний час підйому температури води брали за час вигорання порції вугілля, максимальна температура, до якої проводили нагрівання, становила  $90^\circ\text{C}$ . При більш високих температурах починався процес локального кипіння, при якому можливі помилки у визначенні кількості тепла через перебіг процесу фазового переходу. Час вигорання вугілля масою 1 кг залежить від кількості повітря, що подається, і коливається від 40 до 50 хв.

Для порівняння результатів вугілля спалювали без включення розрядного пристрою (холостий дослід) і з включенням розрядного пристрою, до повного згорання вугілля. При цьому отримували залежності

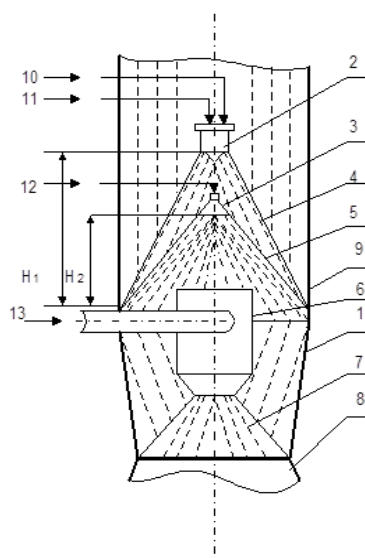
зміни температури води і часу вигорання вугілля. При спалюванні вугілля з розрядом на всіх режимах спостерігається прискорене нагрівання води, що свідчить про виділення більшої кількості тепла, ніж при холостих дослідах. Питома кількість тепла, яка виділялася при холостих дослідах, досягає в середньому  $2251,3 \text{ Вт/хв}$ , тоді як при використанні розряду становить  $3076,84 \text{ Вт/хв}$ , що більше на 26,8 %. При цьому різниця тепла витрачається на додаткове нагрівання теплоносія, що знижує витрату палива на ту ж величину. Споживана розрядом питома потужність не перевищувала 50,5 % від питомої кількості тепла. Визначено ступінь вигорання вугілля при проведенні обох серій експериментів. Для цього було визначено зольність вугілля і ступінь вигорання вугілля при горінні без розряду і з розрядом. Ступінь вигорання вугілля при холостому досліді становить приблизно 72 %; при використанні розряду – 89 %. Таким чином, ступінь збільшення вигорання становила в середньому 17,45 %.

При використанні методу електрокаталізу спостерігається зниження оксиду вуглецю (II) в димових газах на 60-80 %, оксидів азоту – 40 %, альдегідів і бенз(а)пірену – 40-55 %, сажі – 60 %. Спостерігається стійка робота при коефіцієнті надлишку повітря, меншому 1,2, що призводить до зниження обсягу газів, що відходять, на 5-15 %. Таким чином, запропонований спосіб інтенсифікації процесу горіння приводить до повнішого вигорання твердого палива і підвищення ККД котлоагрегатів.

**Гетерофазний озono-радикальний метод зниження токсичності димових газів.** Друга стадія зниження токсичності газового потоку полягає в хемосорбції переважної більшості шкідливих для фотосинтезу сполук. Вивчено можливість реалізації високоефективних окиснювальних властивостей конденсованих озоновмісних фаз [6]. Очищення димових газів від оксидів азоту і сірки попередньо озонованим потоком здійснювалося в струменевому газопромивачі, зображеному на рисунку 1.

Було встановлено, що при підвищеному тиску рідини у водному туманоподібному потоці  $Rt = 1$  для  $\leq 1 \text{ с}$ ; величина  $L^*$  в

осцилюючій краплі при дроселюванні становила  $2,4 \cdot 10^{-3}$  м/с, що на порядок вище, ніж  $L$  при барботуванні; «час життя» радикалів варіювався від  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$  с. Результати випробувань спільного процесу очищення електрокаталітичним методом і методом озono-радикального поглинання  $\text{NO}_x$  в газах привели до зниження їх практично до 0 %, вмісту токсичних металів і  $\text{SO}^{2-}$  – на 99 %, оксиду вуглецю (II) – на 95-98 %, вуглеводнів, альдегідів, бенз(а)пірену – на 96 % порівняно з вихідним вмістом. Досягнуте зниження вмісту токсичних домішок дає можливість використовувати потік очищених димових газів як сировину для ефективного синтезу синьо-зелених водоростей.



1 – конфузори труби Вентурі; 2 – пневматична форсунка; 3 – гідроакустична форсунка; 4 – струмінь озонованої рідини; 5 – факел коригування рН озонованого потоку; 6 – форсунка сульфит-гідросульфитного розчину; 7 – потік сульфит-гідросульфитного розчину; 8 – дифузори труби Вентурі; 9 – корпус СГ; 10 – подача ОВС; 11 – введення водного розчину; 12 – подача лужного розчину під високим тиском; 13 – подача сульфит-гідросульфитного розчину

**Рисунок 1 – Гетерофазний процес абсорбції  $\text{NO}$  і  $\text{SO}_2$  у струменевому газопромивачі, поєднаному з трубою Вентурі:**

**$H_1$  – зона інжектування ОВС водою;  $H_2$  – зона коригування рН насиченою озonom рідкої фази; 7, 8 – зона очищення від  $\text{SO}_2$**

**Фотосинтез синьо-зелених водоростей дає можливість раціонально перетворювати**

**вуглекислий газ в паливо** з супутнім одержанням добрив для сільського господарства. В технології максимально використовується вуглекислий газ, який є продуктом спалювання того ж палива з проміжним очищенням димових газів.

При зростанні потреби в чистому паливі найбільш цікавим є виробництво «зеленого» біодизельного палива, одержуваного з органічних масел. Попит на нього обчислюється в мільярдах галонів, але синтез його з рослинних продуктів, таких як ріпак, соя і кукурудза, обмежений високою вартістю самих продуктів і лімітом площ під їх вирощування для переробки на біодизель. У цьому випадку отримання біодизеля з олійних водоростей є набагато вигіднішим процесом. Наприклад, 1 акр теплиць виробляє до 100 000 галонів палива, що в середньому в 74 рази більше, ніж при використанні кукурудзи; водорості для свого зростання вимагають вуглекислий газ, який можна брати з димових газів теплоелектростанцій; для зростання водоростей у процесі фотосинтезу доцільно використовувати тільки сонячну енергію.

Мікрородості визнані вченими всього світу новим, ефективним, альтернативним, поновлюваним джерелом енергії. Останнім часом взято ухил у бік виробництва біопалива з рослинної сировини, яку передбачається вирощувати спеціально для цієї мети. Серед біооб'єктів – рослин, носіїв жирних кислот і масел, придатних для переробки на біодизельне паливо – пропонувалося використовувати: ріпак, сою, кукурудзу, соняшник та інше. Однак нині абсолютну перевагу віддають виробництву рослинної олії з одноклітинних мікрородостей типу спіруліни, хлорели морської і прісноводної, ціанобактерій та інших синьо-зелених водоростей. Здобуте масло потім є сировиною для біопалива.

Використовуються процеси каталізу, біокаталізу, конверсії, крекінгу, ректифікації, пресування, віджимання, фільтрування, центрифугування, сепарування (сепаратора, циклону) та інше. Отримане масло переробляється у вуглеводні палива, розганяється на ректифікаційних колонах на газоподібне паливо, бензин, авіаційний гас, біодизельне паливо для реактивних

авіадвигунів та залишається кубовий залишок – важка фракція – мазут.

Водорості, на відміну від іншої рослинної сировини, харчуються не дорогими добривами, а CO<sub>2</sub>. Причому водорості посилено споживають очищений CO<sub>2</sub>, в 15 разів швидше збільшуючи своє зростання. Якщо їх вирощувати на забрудненій, фекальній стічній воді від харчових підприємств – олійно-жиркомбінатів, м'ясокомбінатів, цукрових і спиртових заводів, маргаринових підприємств і т. д., то досягається подвійний ефект: вода очиститься від забруднень і маса водоростей буде збільшуватися щодня вдвічі.

**Очищення вуглекислого газу є обов'язковим з двох причин.** По-перше, всі токсичні домішки, які без очищення потрапляють транзитом у оливу і біодизель, будуть при спалюванні в автотранспорті викидатися вже на рівні нашого дихання без розсіювання. Подруге, оксиди азоту в димових газах знаходяться у вигляді NO або NO<sub>2</sub> з низьким ступенем окиснення. З них буде синтезуватися на стадії фотосинтезу нітрит-іон, який пригнічує життєдіяльність мікроорганізмів, гальмуючи фотосинтез. Радіонукліди, бенз(а)пірен, формальдегід, пари соляної і плавикової кислоти, токсичні метали (миш'як, кадмій, ртуть, свинець, талій, хром, натрій, нікель, ванадій, бор, мідь, залізо, марганець, молібден, селен, цинк, сурма, кобальт, берилій) також не сприяють зростанню синьо-зелених мікрободоростей.

**Технологія виробництва палива з біологічної сировини**, яка існує нині, базується на використанні трьох основних компонентів: рослинної олії (ріпакової, соєвої, соняшникової та ін.), метилового спирту і каталізатора. Сировинна база першого компонента для виробництва біодизеля не є проблемою для країни в плані високоякісних видів насіння, розмірів посівних площ, отримання високих врожаїв, з урахуванням запланованого на перспективу покриття 10 % (до 2020 р.) потреб в енергоресурсах за рахунок біомаси.

Другий компонент – метиловий спирт – найбільш ефективний для процесів етерифікації. Однак виробництво метилового спирту повністю залежить від зарубіжного (Росія) рівня поставок сировини – природного

газу, а також від його собівартості. Нині спостерігається стійка тенденція до зростання вартості цього виду сировини. На початок 2020 р. ціна значно зросла і сягала 29000–35000 грн за тону. Отримувані метилові ефіри – біодизель – за своїми паливно-енергетичними показниками поступаються нафтовому дизельному паливу, що призводить до перевитрат біодизеля на 8-12 %. Однак за екологічними властивостями біодизель має незрівнянні переваги: на 30-60 % знижується викид оксидів азоту; на 95-98 % знижується викид оксиду сірки; на 50 % зменшується забруднення сажею, альдегідами, вуглеводнями. Застосування біодизеля приводить до збільшення ресурсу двигуна, який працює «м'якше» і тихіше, він дешевший за дизельне паливо.

Було вирішено проблему виробництва біодизеля з іншого виду сировини, зокрема етилового спирту. Це дало можливість розширити сировинну базу виробництва біодизеля, знизивши залежність країни від імпорту газу або метилового спирту.

Для зменшення залежності від імпорту поставок метилового спирту і природного газу проведено комплексне дослідження по синтезу і використанню етилового спирту для процесів етерифікації. При використанні етилового спирту (з відновлюваної сировини, наприклад меляси) країні не загрожує зростання цін на метиловий спирт і залежність (у майбутньому) вартості біопалива від кон'юнктури міжнародного ринку. Крім того, така технологія дасть можливість на повну потужність завантажити спиртові заводи, багато з яких нині простоюють. З калькуляцій ряду підприємств випливає, що вартість спирту становить 20 грн/дал, що приблизно відповідає 2500 грн за 1 тону. З урахуванням скасування акцизного збору, переведення виробництва етилового спирту на дешеву сировину (мелясу), зростання вартості метанолу можливе зниження вартості біодизеля з етилових ефірів в 1,86-2,05 разу порівняно з метиловими ефірами. Синтез біодизеля здійснюється в стандартних реакторах з мішалкою і підігрівом.

Пропонується новий тип реактора, який прискорює в 5-6 разів стадію етерифікації.

При цьому енерговитрати синтезу біодизеля знижуються на 25 %. Впровадження нового типу реактора не призводить до зміни технологічної схеми [12, 13, 16].

Дослідження по виробництву біодизеля проводилося в двох напрямках: перший – дослідження синтезу нових типів каталізаторів, що дасть можливість отримувати біодизель з етилового спирту з таким же виходом, такої ж якості і при таких же умовах, як і для біодизеля з метилового спирту; другий – дослідження впливу явища кавітації на швидкість процесу синтезу біодизеля.

Синтез біодизеля відбувається в процесі реакції переетерифікації в присутності кислотного або лужного каталізатора. Як правило, використовують лужні каталізатори (KOH або NaOH), тому що вони споживають менше енергії. Під час синтезу біодизеля з використанням лужного каталізатора відбувається

побічна реакція омилення олії. При цьому кількість каталізатора зменшується. Досліджено процес синтезу біодизеля з використанням нового каталізатора, що дасть змогу провести процес переетерифікації олії з етиловим спиртом практично без реакції омилення і з високим ступенем перетворення. Ступінь перетворення олії в біодизель на новому каталізаторі становить 98 %, на каталізаторі KOH – 75-80 %.

Оптимальною кількістю етилового спирту є  $21 \pm 1 \text{ дм}^3$  на  $100 \text{ дм}^3$  олії. Порівняння аналізів зразків біодизеля, синтезованого з використанням метилового і етилового спиртів, подано в таблиці 1. Також під час досліджень визначено оптимальну кількість етилового спирту (таблиця 2) для проведення реакції переетерифікації з найбільшим виходом продукції і мінімальними витратами спирту.

Таблиця 1 – Порівняння результатів аналізів метилового і етилового ефірів

№ п/п	Назва показників	Норма згідно з DINE 51606	Представлені зразки	
			Метиловий ефір	Етиловий ефір
1	Щільність при температурі 20 °С, г/см <sup>3</sup>	0,875 – 0,9	0,885	0,8824
2	В'язкість: при температурі 40°С, мм <sup>2</sup> /с при температурі 20°С, мм <sup>2</sup> /с	3,5 – 5,0	5,5 9,01	6,9 10,36
3	Температура займання в закритому тиглі, °С	≥110	124	121
4	Цетанове число	≥49	49	49
5	Масовий вміст: метанолу, % етанолу, %	≤0,3	0,08	0,1
6	Масовий вміст ефірів: метилових ефірів, %; етилових ефірів, %	≥96,5 – –	97,6 –	– 96,3
7	Масовий вміст моногліцеридів, %	≤0,8	0,7	0,9
8	Масовий вміст дигліцеридів, %	≤0,4	0,1	0,12
9	Масовий вміст тригліцеридів, %	≤0,4	0,2	0,2
10	Масовий вміст вільного гліцерину, %	≤0,02	0,02	0,015
11	Масовий вміст загального гліцерину, %	≤0,25	0,24	0,26

Поставлено завдання вдосконалити технологію синтезу ефірів і альтернативних палив, інтенсифікувати процеси змішування, нагріву і синтезу їх вуглеводневих радикалів. Завдання вирішується за допомогою явища кавітації. В суміші двох рідин, рослинної олії та спирту, відбувається миттєве і ретельне перемішування з одночасним нагріванням і створенням вуглеводневих радикалів для при-

скорення реакції переетерифікації. Суть технології полягає в тому, що синтез ефірів здійснюється в кавітаційному пристрої, а установка для отримання біопалива включається в схему стандартної технологічної лінії: змішувач рослинної олії зі спиртами і каталізатором, реактор синтезу ефірів шляхом переетерифікації, нагрівач і розподільник продуктів етерифікації. Реактор виконаний у

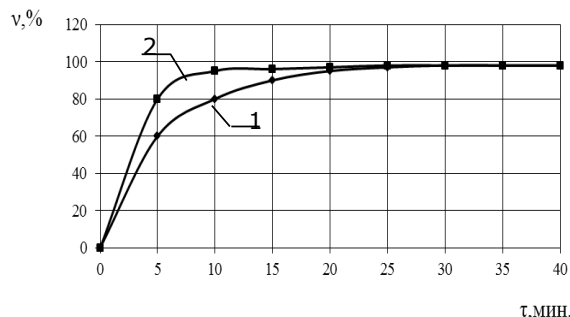
вигляді резервуара і труби, обладнаної на вході пришвидшувальним витком, що зумовило вихровий потік рідини, а на виході – звуженою ділянкою з вібраційною пластиною. Використання такого реактора спрощує технологію процесу етерифікації, інтенсифікує синтез ефіру, знижує капітальні витрати, а також енергетичні витрати на нагрівання і синтез.

Таблиця 2 – Результати визначення ступеня переетерифікації

№	Використовуваний спирт	Тип каталізатора	Надлишок спирту від стехіометричної кількості, %	Ступінь перетворення, %
1	етиловий	КОН	65	96,31
2	етиловий	новий каталізатор	65	99,30
3	метиловий	КОН	25	99,50

Наводяться результати процесу синтезу біодизеля з використанням кавітаційного реактора, які порівнюються з даними синтезу біодизеля без кавітації. Порівняльну характеристику зміни виходу продукту від часу зображе-

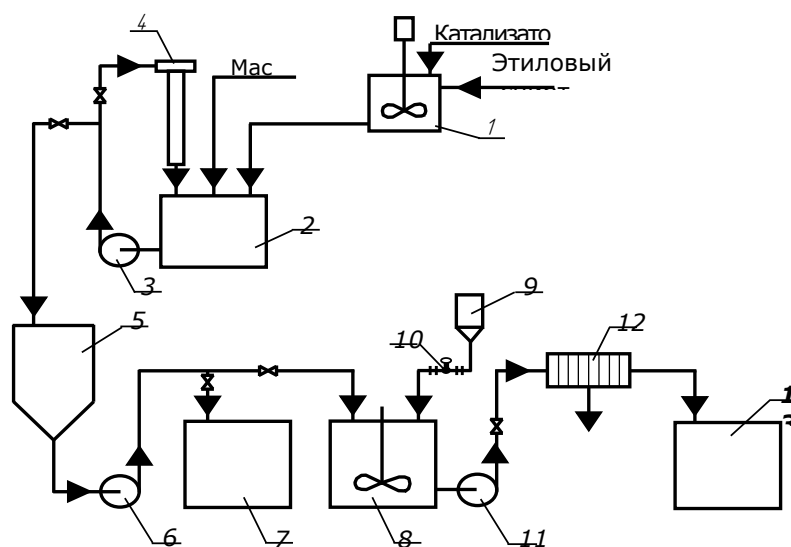
но на рисунку 2. Звідси випливає, що під дією кавітації ступінь перетворення олії в біодизель на 95 % досягається за 5-10 хв., а в звичайному реакторі – за 20-25 хв. (після досягнення робочої температури розчину в реакторі).



1 – без кавітації; 2 – з кавітаційним реактором

Рисунок 2 – Залежність ступеня перетворення олії в біодизель від часу реакції

Пропоновану технологічну схему виробництва біодизеля зображено на рисунку 3. Було спроектовано, розроблено і побудовано напівпромислову установку отримання і використання біоетанола для синтезу біодизеля. Отриманий біодизель не поступається за своїми експлуатаційними характеристиками біодизелю з метилового спирту, а за вартістю не перевищує останній.



1 – реактор для отримання розчину каталізатора; 2 – реактор для синтезу біодизеля; 3, 6, 11 – насоси;  
4 – кавітаційний реактор; 5 – відстійник для відділення гліцерової фракції; 7 – збірник для гліцерину;  
8 – контактна ємність для змішування адсорбенту з біодизелем; 9 – бункер з адсорбентом;  
10 – дозатор адсорбенту; 12 – фільтр; 13 – ємність для біодизеля

Рисунок 3 – Схема виробництва біодизеля за новою технологією

**Висновки.** Створення екологічно чистого енергетичного біокомплексу дає можливість раціонально перетворювати вуглекислий газ в паливо, економити паливо на стадії спалювання, знизити токсичність викидів стаціонарних енергетичних установок, знизити витрати при синтезі палива з супутнім одержанням добрив для сільського господарства, мінімізувати кількість спалюваного викопного палива.

#### Список використаних джерел

- [1] Ю. Варнатц, У. Маас, и Р. Диббл, *Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ* / пер. с англ. Г. Л. Агафонова; под ред. П. А. Власова. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2003.
- [2] Ю. Д. Марцінишин, Г. С. Столяренко, та В. М. Вязовик, "Спосіб інтенсифікації спалювання газоподібного палива", *Патент України UA №82036*, 2007.
- [3] Ю. Д. Марцінишин, Г. С. Столяренко, та В. М. Вязовик, "Спосіб інтенсифікації спалювання твердого палива", *Патент України UA 82036*, 2008.
- [4] Г. С. Столяренко, "Способ питания двигателя внутреннего сгорания", *А.с. 1240943 СССР, МКИ F 02 М 25/10, № 3710524/25-06*; заявл. 11.03.84; опубл. 30.06.86, Бюл. № 24, 1986.
- [5] Г. С. Столяренко, "Изучение влияния малых доз озона на работу карбюраторного двигателя внутреннего сгорания", Черкас. фил. КПИ. Черкасы, Рус. деп. в ОНИИТЭХИМ Черкасы, № 451, 1991.
- [6] Г. С. Столяренко, "Механизм реакции хемодеструкции озона в гетерофазных окислительных процессах", *Вісник Черкаського інженерно-технологічного інституту*, № 2, с. 93-96, 1999.
- [7] Г. С. Столяренко, "Электрокаталитический ионно-радикальный метод кондиционирования дымовых газов", *Вісник Черкаського інженерно-технологічного інституту*, № 4, с. 116-119, 1999.
- [8] Г. С. Столяренко, "Интенсифікація процесу горіння газоподібного палива", *Вісник ДУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування*, № 374, с. 26-30, 1999.
- [9] Г. С. Столяренко, "Озоно-радикальные и электрокаталитические методы интенсификации горения топлива", на *30-м Всерос. семинаре Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технология: сб. материалов*, Москва: МГУ, 2008, с. 86-96.
- [10] Г. С. Столяренко, В. М. Вязовик, и А. В. Громыко, "Озоно-радикальный метод интенсификации процесса горения газообразного топлива", на *первой Всерос. конф. Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технология*, Москва: Книжный дом, МГУ, 2005, 165 с.
- [11] Г. С. Столяренко, "Механизм реакций озонной интенсификации процесса горения жидкого топлива", *Вопросы химии и химической технологии*, № 1, с. 223-225, 2000.
- [12] Г. С. Столяренко, Є. В. Мислюк, В. А. Кривоорот, О. М. Демченко, та О. М. Щуров, "Спосіб одержання біопалива для дизелів", *Патент України № 19494*, 2006.
- [13] Г. С. Столяренко, та Є. В. Мислюк, "Установка для одержання біопалива для дизелів", *Патент України № 19495*, 2006.
- [14] Г. С. Столяренко и др. "Высокотемпературные электрокаталитические процессы интенсификации горения твердого и газообразного топлива", на *Международ. науч.-практ. конф. Энергоэффективность-2007*, Киев: Ин-т газа НАНУ, 2007, с. 78-79.
- [15] Г. С. Столяренко та ін., "Спосіб інтенсифікації спалювання твердого палива", *Патент України UA № 78474*, 2007.
- [16] Г. С. Столяренко, Є. В. Мислюк, С. Л. Ющенко, та Н. М. Фоміна, "Спосіб одержання спиртових ефірів (біодизеля)", *Патент України № 26814*, 2007.
- [17] А. Н. Шумский, В. М. Еськов-Сосковец, и Г. С. Столяренко (Украина), "Способ изготовления микрорельефа на диэлектрической поверхности", *Патент России № 1819250*, 1993.
- [18] А. Н. Шумский, В. М. Еськов-Сосковец, и Г. С. Столяренко (Украина), "Диэлектрик с микрорельефом на его поверхности преимущественно для озонаторов", *Патент России № 2016840*, 1994.
- [19] А. Н. Шумский, В. М. Еськов-Сосковец, и Г. С. Столяренко (Украина), "Устройство для электронно-лучевой обработки объектов", *Патент России № 2023746*, 1994.

- [20] H. Stolyarenko, U. Martsinyshyn, V. Vyazovik, O. Vodianik, and S. Honchar, "The alternative burning of hydrocarbon", in *Contributed Papes Int. Workshop Nonequilibrium Processes in Combustion and Plasma Based Technologies*, 2008, pp. 84-88.
- [21] H. S. Stolyarenko, I. M. Astrelin, N. M. Fomina, and V. I. Demyanenko, "Heterophasious ozone method of smoke gases denitrification", *EKO-INFORMA 2001*, USA: Illinois, 2001, pp. 14-18.

### References

- [1] Yu. Varnatz, W. Meuse and R. Dibble, *Combustion. Physical and chemical aspects, modeling, experiments, formation of pollutants* / G. L. Agafonov, trans. from Engl.; P. A. Vlasov. ed. Moscow: FIZMATLIT, 2003 [in Russian]
- [2] Yu. D. Martsinyshyn, H. S. Stolyarenko, and V. M. Vyazovik, "Method of intensification of gaseous fuel combustion", *Patent of Ukraine no. 82036*, 2007 [in Ukrainian].
- [3] Yu. D. Martsinyshyn, H. S. Stolyarenko, V. M. Vyazovik, "Method of intensification of solid fuel combustion", *Patent of Ukraine no. 82036*, 2008 [in Ukrainian].
- [4] H. S. Stolyarenko, "The method of feeding the internal combustion engine", *A.C. 1240943 USSR, MKI F 02 M 25/10, no. 3710524/25-06*; appl. 11.03.84; publ. 06.30.86, Bul. № 24, 1986 [in Ukrainian].
- [5] H. S. Stolyarenko, "Study of the effect of low doses of ozone on the operation of a carburetor internal combustion engine", Cherk. fil. KPI. Cherkasy, Rus dep. in ONIITEChIM Cherkasy, no. 451, 1991 [in Ukrainian].
- [6] H. S. Stolyarenko, "Mechanism of ozone chemodestruction reaction in heterophase oxidation processes", *Visnyk Cherkaskogo inzhenerno-tehnolohichnogo instytutu*, no. 2, pp. 93-96, 1999 [in Ukrainian].
- [7] H. S. Stolyarenko, "Electrocatalytic ion-radical method of flue gas conditioning", *Visnyk Cherkaskogo inzhenerno-tehnolohichnogo instytutu*, no. 4, pp. 116-119, 1999 [in Ukrainian].
- [8] G. S. Stoliarenko, "Intensification of the combustion process of gaseous fuels", *Visnyk DU "Lvivska Politehnika", Himiya, tehnologiya rehovyn ta yih zastosovannya*, no. 374, pp. 26-30, 1999 [in Russian].
- [9] G. S. Stoliarenko, "Ozone-radical and electrocatalytic methods of fuel combustion intensification", in *Proc. 30th All-Rus. Seminar Ozone and other environmentally friendly oxidizers. Science and Technology*, Moscow: MGU, 2008, pp. 86-96 [in Russian].
- [10] G. S. Stoliarenko, V. M. Vyazovik, and A. V. Gromyko, "Ozone-radical method of intensification of the combustion process of gaseous fuels", in *Proc. First All-Rus. Conf. Ozone and other environmentally friendly oxidizers. Science and Technology*, Moscow: Knizhnyy dom MGU, 2005, 165 p. [in Russian].
- [11] G. S. Stoliarenko, "Mechanism of ozone intensification reactions of liquid fuel combustion process", *Voprosy himii i himicheskoy tehnologii*, no. 1, pp. 223-225, 2000 [in Russian].
- [12] H. S. Stolyarenko, E. V. Myslyuk, V. A. Kryvoorot, O. M. Demchenko, and O. M. Shchurov, "Method for biofuels production for diesel engines", *Patent of Ukraine no. 19494*, 2006 [in Ukrainian].
- [13] H. S. Stolyarenko, and E. B. Myslyuk, "Diesel biofuel plant", *Patent of Ukraine no. 19495*, 2006 [in Ukrainian].
- [14] G. S. Stoliarenko et al., "High-temperature electrocatalytic processes for the intensification of combustion of solid and gaseous fuels", in *Proc. Int. Sci.-Pract. Conf. Energy Efficiency-2007*, Kiev: In-t gaza NANU, 2007, pp. 78-79 [in Russian].
- [15] H. S. Stolyarenko et al., "Method of intensification of solid fuel combustion", *Patent of Ukraine no. 78474*, 2007 [in Ukrainian].
- [16] H. S. Stolyarenko, E. B. Myslyuk, S. L. Yushchenko, and N. M. Fomina, "Method for obtaining alcohol ethers (biodiesel)", *Patent of Ukraine no. 266814*, 2007 [in Ukrainian].
- [17] A. N. Shumsky, V. M. Eskov-Soskovets, and G. S. Stoliarenko (Ukraine), "A method of manufacturing a micro relief on a dielectric surface", *Patent of Russia no. 1819250*, 1993 [in Russian].
- [18] A. N. Shumsky, V. M. Eskov-Soskovets, and G. S. Stoliarenko (Ukraine), "Dielectric with microrelief on its surface mainly for ozonizers", *Patent of Russia no. 2016840*, 1994 [in Russian].
- [19] A. N. Shumsky, V. M. Eskov-Soskovets, and G. S. Stoliarenko (Ukraine), "Device for electron-beam processing of objects", *Patent of Russia no. 2023746*, 1994 [in Russian].

- [20] H. Stolyarenko, U. Martsinyshyn, V. Viazovik, O. Vodianik, and S. Honchar, "The alternative burning of hydrocarbon", in *Contributed Papers Int. Workshop Nonequilibrium Processes in Combustion and Plasma Based Technologies*, 2008, pp. 84-88.
- [21] H. S. Stolyarenko, I. M. Astrelin, N. M. Fomina, and V. I. Demyanenko, "Heterophasious ozone method of smoke gases denitrification", *EKO-INFORMA 2001*, USA: Illinois, 2001, pp. 14-18.

**H. S. Stolyarenko**, *Dr. Tech. Sc., professor*  
e-mail: radikal@ukr.net  
Cherkasy State Technological University  
Shevchenko blvd, 460, Cherkasy, 18006, Ukraine

## COAL ACID PROCESSING OF WASTE GASES OF POWER PLANTS

*Gaseous and diesel fuels are produced on an industrial scale by converting solar energy with genetically modified cyano-bacteria (blue-green algae), which use CO<sub>2</sub> for development, resulting in high yields when converting carbon dioxide into hydrocarbons. The disadvantage of using carbon dioxide as a source of CO<sub>2</sub> is the content of various toxic compounds that inhibit photosynthesis and will pollute the environment when burning biodiesel. The solution of the problems of reducing carbon dioxide emissions into the atmosphere and creating optimal conditions for its processing is possible only with a comprehensive approach to solving a number of specific technological problems.*

*In this work a method of recycling of carbon dioxide exhaust gases of power plants is described. The purpose of the work is to reduce the activation energy of the combustion process in the presence of a catalyst. Theoretical foundations of the process of electrocatalysis, intensification of combustion of gaseous and solid fuels are elucidated. The main problem, impedimental to the use of smoke gases as raw material for the production of pure carbon dioxide, is the formation at incineration of fuel of such toxic compounds as carbon oxide (II), nitrogen oxides, and benzo(a)pyrene, formaldehyde, vapors of hydrochloric and hydrofluoric acids, toxic metals. Suppressions of formation CO, NO<sub>x</sub> and other harmful admixtures in smoke gases is possible to attain on the stage of burning with the use of new technology: electronic catalysis of flame in the discharge zone. The method of heterophasic ozonation minimizes content CO, NO<sub>x</sub> and other toxic admixtures in smoke gases. Photosynthesis – by converting pure CO<sub>2</sub> into hydrocarbons with the use of solar energy – enables to receive on a commercial scale genetically modified cyano-bacteria (blue-green algae). Oils, got from them, a gaseous and diesel fuel during incineration result in the decrease of maintenance of toxic compounds in smoke gases. Thus, the creation of clean energy biocomplex is achieved.*

**Keywords:** *combustion, electrocatalysis, ozone gas purification, photosynthesis, blue-green algae, biodiesel.*