

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Національний авіаційний університет

*Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису*

Давиденко Олександр Миколайович

УДК 621.899(047.31)

**РОЗРОБЛЕННЯ ПРОЦЕСІВ ХІМІЧНОЇ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ
РЕГЕНЕРАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ОЛИВ**

05.17.07 – хімічна технологія палива
та паливно-мастильних матеріалів

Подається на здобуття наукового ступеню кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ Давиденко О. М.

Науковий керівник – доктор хімічних наук, професор Ледовських В. М.

Ідентичність усіх примірників дисертації

ЗАСВІДЧУЮ

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради Д 26.062.09

Л. М. Черняк

к.т.н., доцент

Київ 2020

АНОТАЦІЯ

Давиденко Олександр Миколайович. Розроблення процесів хімічної та електрохімічної регенерації відпрацьованих олив – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.17.07 – Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів. – Національний авіаційний університет, Київ, 2020.

Дисертаційна робота присвячена актуальній проблемі – регенерації окиснених вуглеводнів відпрацьованих моторних олив. За розробленим методом регенерації отримано компоненти та базові оливи додаванням присадок в які дозволяє отримувати високоякісні оливи аналоги гідрокрекінгових олив. Це особливо актуально для України, так як на її території базові оливи не виробляються, або виробляються в незначній кількості. Тому для виробництва моторних та інших олив доводиться імпортувати як самі базові оливи так і вже готову продукцію. Більша частина відпрацьованих олив в Україні спалюється або неправильно утилізується в той час як вони є цінною сировиною для виробництва олив різного призначення.

Метою дисертаційної роботи є розроблення хімічного способу регенерації відпрацьованих моторних олив з наступним електрохімічним перетворенням продуктів деградації олив назад до вуглеводнів. В роботі поставлено та виконано такі основні завдання:

- встановити ефективність оброблення відпрацьованих олив слабко озонованим повітрям та вплив оброблення на їх забарвлення;
- довести, доцільність розкладання утворених озонідів в окиснювальному середовищі;
- дослідити ефективність рідинно-фазової екстракції для вилучення оксигенвмісних сполук із регенерованих олив;

- розробити електрохімічний метод перетворення карбонільних та карбоксильних сполук до вуглеводнів у водних та водно-спиртових екстрактах відпрацьованих олив;

- знайти доступні та не токсичні електродні матеріали для проведення електрохімічних процесів з високим виходом та глибоким перетворенням вихідних речовин;

- довести, що електрохімічне перетворення оксигеновмісних сполук дозволяє отримувати корисні вуглеводні;

- дослідити механізми перебігу процесів на електродах під час електролізу розчинів карбонільних і карбоксильних сполук;

- дослідити можливість продовження ресурсу використання олив застосуванням прямої екстракції оксигеновмісних сполук водно-спиртовими розчинами;

- запропонувати технологічну схему комплексної регенерації відпрацьованих олив з високим виходом регенерованого продукту.

В роботі вивчені основні закономірності перебігу процесів попередньої підготовки та хімічних стадій процесу регенерації. Визначено умови проведення озонування, розкладу озонідів. Детально вивчені і визначені умови безперервної екстракції оксигеновмісних продуктів з оброблених олив.

Показано, що використання слабо озонованого повітря дозволяє селективно перетворювати ненасичені сполуки та знешкоджувати шкідливі та небезпечні поліароматичні сполуки, що дозволяє одержувати базові оливи з покращеними високотемпературними та фізико-хімічними властивостями.

Доведено, що застосування безперервної екстракції забезпечує майже повне вилучення оксигеновмісних сполук із оброблених олив, про що свідчить зниження кислотного числа, яке наближається до 0 мг КОН/г оливи.

Очищена в такий спосіб олива, після видалення малої кількості твердих домішок та залишків води дозволяє отримати оливу світлого кольору з покращеними фізико-хімічними властивостями, яка відповідає встановленим вимогам до базових олив.

Показано, що одержані екстракти оксигеновмісних сполук відпрацьованих олив можуть слугувати вихідною сировиною для організації електрохімічних процесів їх регенерації, що дає можливість отримати додаткову кількість вуглеводнів і усувати відходи загального хімічно-електрохімічного методу.

В роботі вивчено основні закономірності перебігу електрохімічних процесів катодного відновлення карбонільних сполук і показано, що типовий токсичний кадмієвий електрод, можна замінити на безпечний алюмінієвий електрод, який також характеризується підвищеною перенапругою гідрогену, але дозволяє одержувати в процесі електрохімічного перетворення саме вуглеводні, а не спирти та гідродимери пінаконового типу як на кадмієвому електроді. Це показало доцільність використання алюмінієвих катодів для процесів регенерації відпрацьованих олив.

На підставі порівняльного дослідження анодних матеріалів – платини, графіту та шунгіту встановлено, що високовартісну платину можна ефективно замінити на дешеві та доступні електроди з графіту або шунгіту.

Застосування доступних графітових та шунгітових анодів для електрохімічного декарбоксілювання карбонових кислот дозволило спрямувати перебіг реакцій головним чином утворення суміші вуглеводнів в тому числі і ізомерної будови, які мають покращені низькотемпературні характеристики, що є позитивним фактом для одержання регенерованих олив, на відміну від електродів з кошовної платини, на який переважно утворюються димерні алкани за реакцією Кольбе

Запропонований загальний механізм перебігу процесу анодного окиснення карбонових кислот на різних електродних матеріалах і досліджені особливості впливу електродних матеріалів на одержані продукти електролізу.

Проведені дослідження дозволили одержати регенеровану оливу з покращеними характеристиками, високим виходом та з необхідним світлим кольором.

Показано, що застосування комбінованого хімічного і електрохімічних методів дозволяє одержати базові оливи, які відповідають вимогам нормативних документів. Після додавання необхідного пакету присадок вони можуть застосовуватися як звичайні товарні оливи.

Запропонований процес не супроводжується утворенням важко утилізованих відходів.

За результатами проведених науково-дослідних робіт отримано патент на корисну модель для регенерації відпрацьованих олив. Спосіб випробувано на підприємстві ТОВ «КСМ ПРОТЕК» та одержаний акт випробування, який підтверджує отримані результати і ефективність процесів регенерації. Розроблений спосіб також впроваджено у виробництво на ТОВ «Лебединському нафтомаслозаводі»

Дисертаційна робота використовується в навчальному процесі кафедри хімії і хімічної технології факультету екологічної безпеки, інженерії та технологій Національного авіаційного університету для підготовки фахівців за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія» при виконанні дипломних робіт.

Ключові слова: відпрацьована олива, окиснення, регенерація, катодне відновлення, анодне окиснення, озон, екстракція, поляризаційні криві, регенерована олива.

ABSTRACT

Davydenko M. O. Development of processes of chemical and electrochemical regeneration of worked oils - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation for obtaining a scientific degree of the candidate of technical sciences (doctor of philosophy) in specialty 05.17.07 - Chemical technology of fuel and fuel and lubricants. - National Aviation University, Kyiv, 2020.

The dissertation is devoted to the actual problem - regeneration of oxidized hydrocarbons of worked motor oils. By the developed regeneration method, components and base oils have been obtained by the addition of additives in which it is possible to obtain high-quality oils analogues of hydrocracking oils. This is especially true for Ukraine, since in its territory base oils are not produced or produced in small quantities. Therefore, for the production of motor and other oils, it is necessary to import both the basic oils and already finished products. Most of the worked oil in Ukraine is burned down or improperly disposed of while it is a valuable raw material for the production of oils of various uses.

The purpose of the dissertation is to develop a chemical method for the regeneration of engine oil, followed by electrochemical conversion of oil degradation products to hydrocarbons. In the work the following basic tasks are set and executed:

- to substantiate the directions of the chemical method of regeneration of the worked oils through their treatment with weakly ozonized air with the following oxidizing decomposition of ozonides with hydrogen peroxide;
- to develop a method of purifying the processed oil from oxygen-containing compounds and carboxylic acids by the necessary correction of the pH of the medium and their subsequent continuous extraction with water;
- to develop the process of lighting of worked oils through chemical treatment and to find conditions for achieving optimal results;

- to prove the conformity of the basic physical, chemical and operational characteristics of regenerated oils to the requirements of normative documents on base oils;

- to develop an electrochemical method of converting oxygen-containing substances into extracted oils back to hydrocarbons;

- to study processes of cathodic reduction of carbonyl compounds and to offer new, safe cathode materials and conditions for their direct transformation into hydrocarbons;

- to develop an electrochemical process of anodic oxidation (decarboxylation) of carboxylic acids on available anode materials in corresponding hydrocarbons;

- to study the mechanisms of processes on electrodes during electrolysis of solutions of carbonyl and carboxylic compounds and to substantiate the conditions of their electrochemical regeneration;

- to obtain experimental samples of regenerated oils, to carry out the necessary tests and to prove their conformity with the basic requirements of normative documents on base oils.

The main regularities of the process of preliminary preparation and the chemical stages of the regeneration process are studied in the paper. The conditions of ozonation, the decay of ozonides are determined. The conditions for the continuous extraction of oxygen-containing products from treated oils are studied and determined in detail.

It has been shown that the use of weakly ozonized air allows the selective conversion of unsaturated compounds and neutralization of harmful and hazardous polyaromatic compounds, which allows to obtain base oils with improved high-temperature and physicochemical properties.

It is proved that the use of continuous extraction provides almost complete removal of oxygen-containing compounds from treated oils, as evidenced by a decrease in the acid number, which is close to 0 mg KOH / g of oil.

The oil thus purified, after removing a small amount of solids and residues of water, can produce a light-colored oil with improved physico-chemical properties that meets the established requirements for base oils.

It is shown that the extracts of oxygen-containing compounds of the worked oils can serve as the raw material for the organization of electrochemical processes of their regeneration, which makes it possible to obtain an additional amount of hydrocarbons and to remove waste from the general chemical-electrochemical method.

In this paper, the basic laws of the course of electrochemical processes of cathodic reduction of carbonyl compounds are studied and it is shown that a typical toxic cadmium electrode can be replaced by a safe aluminum electrode, which is also characterized by high voltage hydrogenation, but allows to obtain in the process of electrochemical transformations it is hydrocarbons, but not alcohols and hydrodimers Pinaconic type as on a cadmium electrode. This showed the feasibility of using aluminum cathodes for the regeneration of waste oils.

Based on the comparative study of anodic materials - platinum, graphite and shungite, it has been found that high-priced platinum can be effectively replaced by cheap and affordable electrodes of graphite or shungite.

The use of available graphite and shungite anodes for the electrochemical decarboxylation of carboxylic acids allowed the flow of reactions to be directed primarily to the formation of a mixture of hydrocarbons, including an isomeric structure, which have improved low-temperature characteristics, which is a positive fact for the recovery of regenerated oils, in contrast to expensive platinum electrodes, to which dimer alkanes are preferably formed by the Kolbe reaction

The general mechanism of the process of anodic oxidation of carboxylic acids on various electrode materials is proposed and features of the influence of electrode materials on the obtained electrolysis products have been investigated.

The conducted researches allowed to receive regenerated oil with the improved characteristics, high output and with the necessary light color.

It is shown that the use of combined chemical and electrochemical methods allows to obtain base oils that meet the requirements of normative documents. After adding the necessary package of additives, they can be used as ordinary commodities.

The proposed process is not accompanied by the formation of difficultly recycled waste.

According to the results of the research work, a patent for a utility model for regeneration of waste oils has been obtained. The method is tested on the enterprise "KSM PROTEK" Ltd. and an act of test was obtained, confirming the obtained results and the efficiency of the regeneration processes.

The dissertation work is used in the educational process of the Department of Chemistry and Chemical Technology of the Faculty of Ecological Safety, Engineering and Technology of the National Aviation University for the training of specialists in the specialty 161 "Chemical Technology and Engineering" in the course of the diploma work.

Key words: worked oil, oxidation, regeneration, cathode recovery, anodic oxidation, ozone, extraction, polarization curves, regenerated oil.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Ledovskykh, V. M., Davydenko, O. M., Rogova, E. O. Cathode reduction of aliphatic aldehydes on cadmium electrode for regeneration of used motor oils. Proceedings of the National Aviation University. – 2014. – № 3. – P. 93 – 97.

Особистий внесок здобувача: участь у постановці завдання, проведенні електрохімічних досліджень, та обговоренні результатів роботи.

2. Ledovskykh, V. M., Davydenko, O. M. Electroreduction of aliphatic aldehydes on aluminum cathode. Proceedings of the National Aviation University. – 2015. – №2. – P. 106-110.

Особистий внесок здобувача: проведено електрохімічні дослідження, оброблено результати роботи.

3. Ледовських В. М., Давиденко О.М. Електрохімічна регенерація карбонільних сполук відпрацьованих нафтових олив на алюмінієвому катоді. Нафтогазова галузь України. – 2015. – №1. – С. 17-20.

Особистий внесок здобувача: проведено електрохімічні дослідження, оброблено результати роботи, підготовлено матеріали до друку.

4. Davydenko, O. M., Ledovskykh, V. M. Carboxylic acids electrooxidation on shungite electrode. Proceedings of the National Aviation University. – 2017. – № 1. – P. 120 – 129.

Особистий внесок здобувача: проведено електрохімічні дослідження. Оброблено та підготовлено матеріали до друку.

5. Застосування карбонвмісних анодів для окиснення карбонових кислот у процесах регенерації відпрацьованих олив / Олександр Давиденко, Володимир Ледовських // Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів: Монографія [за заг. ред. проф. С.В. Бойченка].– К.: Центр навчальної літератури, 2017. – Розд. II. – С. 173–175.

Особистий внесок здобувача: проведено електрохімічні дослідження. Оброблено та підготовлено матеріали до друку.

6. Davydenko, O., Ledovskykh, V. Electrochemical regeneration of oxygen-containing compounds in the extracts of used oils. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2018. – Vol 1. – № 6 (91). – P. 4-9.

Особистий внесок здобувача: проведено безперервну екстракцію оксигенвмісних продуктів та їх електрохімічне перетворення на електродах, Оброблено та підготовлено матеріали до друку.

7. Патент 130976 Україна МПК С10М 175/00 Спосіб регенерації відпрацьованих олив / В. М. Ледовських, О. М. Давиденко. Заявник та патентовласник НАУ, № U 2018 02892; заявл. 22.03.2018; опубл. 10.01.2019, Бюл. №1.

Особистий внесок здобувача: проведено хімічну обробку озонованим повітрям, екстракцію оксигенвмісних продуктів деградації та розкладу озонідів, визначення основних фізико-хімічних властивостей відпрацьованої та регенованої оливи. Оброблено та підготовлено матеріали до друку.

8. Давиденко О. М. Електрохімічне перетворення окиснених вуглеводнів, як один з етапів регенерації відпрацьованих моторних олив на нафтовій основі / ПОЛІТ. Сучасні проблеми науки. Екологічна безпека: тези доповідей XIV міжнародної науково-практичної конференції молодих учених і студентів. (Київ, 2-3 квітня 2014). – Київ. – 2014. – С. 46.

Особистий внесок здобувача: проведення досліджень і оброблення результатів.

9. Davydenko O., Ledovskykh V. Electroreduction of aliphatic carbonyl compounds at the aluminum cathode / Proceedings the VI World congress Aviation in the XXI-st century. Safety in Aviation and Space Technologies. (September 23-25, 2014). – Kyiv. – 2014. – С. 5.1.6 – 5.1.10.

Особистий внесок здобувача: проведення досліджень, оброблення результатів, формулювання висновків.

10. Давиденко О., Ледовських В. Електровідновлення аліфатичних карбонільних сполук для процесів регенерації відпрацьованих нафтових олив / Матеріали Всеукраїнської науково-практичної конференції “Актуальні

проблеми хімії і хімічної технології”. (20-21 листопада 2014). – Київ. – 2014. – С. 232-233.

Особистий внесок здобувача: проведення досліджень, оброблення результатів, формулювання висновків, написання тез.

11. Давиденко О. М. Ледовських В. М. Регенерація відпрацьованих нафтових олив електрохімічним методом. Електровідновлення альдегідів та кетонів / Матеріали XII Міжнародної науково-технічної конференції «АВІА-2015». (Київ, 28-29 квітня 2015). – Київ. – 2015. – С. 26.1.

Особистий внесок здобувача: проведення електрохімічних досліджень, оброблення результатів, формулювання висновків.

12. Давиденко О.М. Регенерація відпрацьованих нафтових олив електрохімічним методом. Електроокиснення карбонових кислот / Тези доповідей IV Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів «Проблеми та перспективи розвитку авіації та космонавтики». (Київ, 28-29 жовтня 2015). – Київ. – 2015. – С.72.

Особистий внесок здобувача: проведення досліджень, оброблення результатів, формулювання висновків, написання тез.

13. Давиденко О.М. Електрохімічне перетворення карбонових кислот в процесах регенерації відпрацьованих нафтових олив / Збірка тези доповідей учасників VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. (Київ, 20-22 квітня 2016). – Київ. – 2016. – С. 99.

Особистий внесок здобувача: проведення досліджень, оброблення результатів, формулювання висновків, написання тез.

14. Davydenko A., Ledovskykh, V. Electrochemical processes in the technology of regeneration of used oils / Proceedings the VII World congress Aviation in the XXI-st century. Safety in Aviation and Space Technologies. (Kyiv, September 23-25, 2016). – Kyiv. – 2016. – С. – 5.3.10 – 5.3.14.

Особистий внесок здобувача: проведення електрохімічних досліджень, оброблення результатів, формулювання висновків.

15. Давиденко О.М. Ледовських В. М. Електрохімічні процеси в технології регенерації відпрацьованих нафтових олів / Матеріали XIII міжнародної науково-технічної конференції “АВІА-2017”. (Київ, 19-21 квітня 2017). – Київ. – 2017. – С. 27.28 – 27.29.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, оброблення результатів, формулювання висновків, написання тез.

16. Давиденко О. М, Ледовських В. М. Електрохімічна регенерація спрацьованих олів. Збірник наукових праць. Частина 2: VIII Українського з'їзду з електрохімії та VI Науково-практичного семінару студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу», присвячені 100 – річчю Національної академії наук України. (Львів, 4-7 червня 2018). – Львів. – 2018. – С. 276-278.

Особистий внесок здобувача: проведення електрохімічних досліджень, оброблення результатів, формулювання висновків.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ.....	2
SUMMARY.....	6
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.....	10
ВСТУП.....	16
РОЗДІЛ 1. ПРИЧИНИ СПРАЦЮВАННЯ МОТОРНИХ ОЛИВ В ПРОЦЕСІ ЇХ ВИКОРИСТАННЯ ТА МЕТОДИ РЕГЕНЕРАЦІЇ.....	23
1.1. Загальна характеристика моторних олиव, їх основні властивості та умови застосування	23
1.2. Процеси окиснення моторних і інших олив.....	30
1.3. Методи регенерації відпрацьованих олив.....	34
1.3.1. Фізичні методи регенерації відпрацьованих олив.....	34
1.3.2. Фізико-хімічні методи регенерації відпрацьованих олив.....	37
1.3.3. Хімічні методи регенерації відпрацьованих олив.....	39
1.4. Виробництво та регенерація відпрацьованих олив в Україні.....	41
1.5. Електрохімічне перетворення карбонільних сполук та карбонових кислот на електродах при електролізі їх розчинів.....	45
1.5.1. Електрохімічне перетворення альдегідів та кетонів на металах з високою перенапругою гідрогену.....	45
1.5.2. Електрохімічне окиснення карбонових кислот.....	48
Висновки по розділу 1.....	50
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ. МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ВИПРОБУВАНЬ.....	52
2.1. Методи визначення показників якості відпрацьованих та регенерованих олив	52
2.2. Методики виконання процесів регенерації відпрацьованих олив.....	54
2.2.1. Методика осадження та видалення забруднень та залишків присадок.....	54
2.2.2. Методика оброблення відпрацьованої оливи озонованим повітрям....	54

2.2.3. Методика проведення безперервної рідинно-фазової екстракції відпрацьованої оливи	53
2.3. Методи електрохімічних досліджень.....	56
2.3.1. Методика електрохімічного відновлення (регенерації) карбонільних сполук.....	58
2.3.2. Методика електрохімічного окиснення (регенерації) карбоксильних сполук.....	58
2.3.3. Електродні матеріали.....	59
2.3.4. Методика проведення електролізних процесів.....	62
2.3.5. Методики хроматографічного аналізу продуктів катодного електровідновлення карбонільних сполук (альдегідів і кетонів) та карбонових кислот.....	63
РОЗДІЛ 3. ХІМІЧНА РЕГЕНЕРАЦІЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ОЛИВ.....	65
3.1. Оброблення вихідних відпрацьованих олив сульфатною кислотою.....	65
3.2. Оброблення відпрацьованої оливи озонованим повітрям	66
3.3. Безперервна рідинно-фазова екстракція для вилучення оксигеновмісних продуктів деградації олив та продуктів розкладу озонідів	69
3.4. Визначення основних фізико-хімічних показників якості регенерованих олив.....	70
Висновки по розділу 3	73
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ РЕГЕНЕРАЦІЇ ОКСИГЕНВМІСНИХ ПРОДУКТІВ ДЕГРАДАЦІЇ ОЛИВ...	75
4.1. Електрохімічна регенерація карбонільних сполук.....	75
4.2. Електрохімічна регенерація карбонових кислот.....	83
4.3. Електрохімічна регенерація водних екстрактів після хімічного оброблення відпрацьованих олив	98
Висновки по розділу 4	100
РОЗДІЛ 5. ЕКСТРАКЦІЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНА РЕГЕНЕРАЦІЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ОЛИВ.....	101

5.1. Дослідження електрохімічних процесів перетворення карбонільних і карбоксильних сполук у модельних водно-ізопропанольних розчинах.....	102
5.2. Електрохімічна регенерація водно-спиртових екстрактів відпрацьованих олив.....	108
5.3. Технологічна схема комбінованого процесу хімічної та електрохімічної регенерації відпрацьованих олив.....	112
5.4. Техніко-економічний розрахунок розробленого способу регенерації відпрацьованих олив.....	114
Висновки по розділу 5.....	119
ВИСНОВКИ.....	121
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	124
ДОДАТКИ.....	140

ВСТУП

Актуальність роботи. На сьогодні застосування нафтових олив набуло великого розповсюдження. Їх світове виробництво в 2014 році склало 38,6 млн. т, за прогнозами в 2019 році відбудеться збільшення потреби в оливах до 42,8 млн. т, що складе приріст в 2,1%. Мінеральні оливи займають 90% від загального світового виробництва олив, в той час як синтетичні — лише 10%. Разом з цим ринок синтетичних олив більш активно розвивається. Автомобільні оливи складають 56,0% від загального об'єму виробництва олив, індустриальні оливи – 26,2%, технологічні оливи – 9,4%, мастильно-охолоджуючі – 5,3%, пластичні мастила – 3,1%.

Застосування олив супроводжується спрацюванням присадок, накопиченням продуктів зношування, води, механічних домішок, а також перебігом процесів окиснення вуглеводнів. Окиснення вуглеводнів відбувається за радикально-ланцюговим механізмом через стадії утворення гідро- та дигідропероксидів, одними з продуктів розкладу яких є альдегіди та кетони. Карбонільні сполуки, у свою чергу, здатні зазнавати окиснення до карбонових кислот, вміст яких може досягати 1% від маси оливи. Вони негативно впливають на якість оливи та значно підвищують її корозійну агресивність. Внаслідок перебігу зазначених перетворень оливи перестають задовольняти показникам якості, насамперед таким як кінематична в'язкість, кислотне число, температура спалаху, лужне число, змашувальна здатність та потребують заміни, що призводить до утворення великої кількості небезпечних відходів — відпрацьованих олив.

Існує декілька способів утилізації відпрацьованих олив, найперспективніший серед яких є регенерація. Більшість методів регенерації базуються на адсорбційному очищенні олив та процесах оброблення олив сульфатною кислотою. Зазначені методи помірно ефективні, але спричиняють утворення нових високотоксичних і важко утилізованих відходів. Тому розробка нових методів регенерації відпрацьованих олив є перспективним та актуальним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота є складовою частиною науково-дослідної роботи за науковим напрямком кафедри хімії і хімічної технології Національного авіаційного університету - «Електрохімічна регенерація окиснених вуглеводневих середовищ». Дана дисертаційна робота виконувалася у рамках науково-дослідної роботи «Екстракційно-електрохімічна регенерація окиснених вуглеводневих середовищ та відпрацьованих олив (№ держ. реєстр. 0117U006930). Автор дисертаційної роботи – один з виконавців цієї теми.

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є розроблення хімічного способу регенерації відпрацьованих моторних олив з наступним електрохімічним перетворенням продуктів деградації олив назад до вуглеводнів. В роботі поставлено та виконано такі основні завдання:

- встановити ефективність оброблення відпрацьованих олив слабо озонованим повітрям та вплив оброблення на їх забарвлення;
- довести, доцільність розкладання утворених озонідів в окиснювальному середовищі;
- дослідити ефективність рідинно-фазової екстракції для вилучення оксигенвмісних сполук із регенерованих олив;
- розробити електрохімічний метод перетворення карбонільних та карбоксильних сполук до вуглеводнів у водних та водно-спиртових екстрактах відпрацьованих олив;
- знайти доступні та не токсичні електродні матеріали для проведення електрохімічних процесів з високим виходом та глибоким перетворенням вихідних речовин;
- довести, що електрохімічне перетворення оксигенвмісних сполук дозволяє отримувати корисні вуглеводні;
- дослідити механізми перебігу процесів на електродах під час електролізу розчинів карбонільних і карбоксильних сполук;
- дослідити можливість продовження ресурсу використання олив застосуванням прямої екстракції оксигеновмісних сполук водно-спиртовими розчинами;

- запропонувати технологічну схему комплексної регенерації відпрацьованих олив з високим виходом регенерованого продукту.

Об'єкт дослідження – регенерація відпрацьованих олив озонованим повітрям з руйнуванням утворених озонідів окиснювальним розкладом гідроген пероксидом з наступним перетворенням карбонових кислот електролізом в їх екстрактах до вуглеводнів.

Предмет дослідження – відпрацьовані мінеральна та напівсинтетична моторна олива, водні та водно-спиртові екстракти відпрацьованих олив після хімічної оброблення.

Методи дослідження. Для процесів хімічної і електрохімічної регенерації відпрацьованих олив та контролю якості продуктів були застосовані методи оброблення озонованим повітрям з низьким вмістом озону, безперервна екстракція продуктів розкладу озонідів та деградації оливи, стандартні методи визначення фізико-хімічних показників відпрацьованих та регенерованих олив

Електролізні процеси проводили у термостатованих комірках з та без розділення анодного і катодного просторів за визначеними та контрольованими потенціалами, а також контроль швидкості реакцій - за зміною густини струму їх перебігу.

Для аналітичного визначення продуктів окиснення моторних олив та продуктів їх електрохімічного перетворення застосовували хроматографічний метод (капілярний газовий хроматограф «Кристал 5000.2» СКБ «Хроматек»).

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Вперше встановлено, що для регенерації відпрацьованих олив доцільним є застосування слабо озонованого повітря (0,01% O₃) з наступним розкладом утворених озонідів в присутності окисного реагенту – гідроген пероксиду.

2. Встановлено, що руйнування утворених озонідів в процесах регенерації відпрацьованих олив, доцільно проводити в окиснювальному

середовищі, що дозволяє отримувати стійкі карбонові кислоти, а не альдегіди та кетони з високою реакційною здатністю в середовищі сильних відновників.

3. Показано, що кількісне вилучення карбонових кислот можливе шляхом їх нейтралізації та безперервною екстракцією водою. Запропонований процес дозволяє одержувати базові оливи високої якості з виходом (близько 90%) і покращеними коксівністю, загальною зольністю, корозійною дією на метали, низьким вмістом металів та сірки і практично повною відсутністю небезпечних кислотних речовин і світлим кольором, що відповідає вимогам нормативних документів.

4. Встановлено, що механізм анодного окиснення карбонових кислот відбувається за одноелектронним (димеризація та диспропорціонування вуглеводневого радикалу) та двоелектронним механізмом, що включає стадію зародження та трансформацію карбкатиону з утворенням суміші вуглеводнів в тому числі ізомерної будови.

5. Встановлено, що для усунення можливих технологічних відходів – водних та водно-спиртових екстрактів відпрацьованих олив, доцільним є використання процесів електрохімічного декарбоксилювання карбонових кислот на графітових і шунгітових електродних матеріалах і одночасного відновлення карбонільних сполук на доступних і екологічно безпечних алюмінієвих і дюралюмінієвих катодах до утворення в обох випадках суміші вуглеводнів базових олив.

Вперше доведено, що застосування алюмінію (дюралюмінію) як катодного матеріалу дозволяє відновлювати альдегіди та кетони до цінних вуглеводнів, а не до спиртів, як це спостерігається у разі виконання процесу на типових катодних матеріалах (Pb, Hg, Cd), які є токсичними.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблено комбінований хімічний та електрохімічний метод регенерації відпрацьованих моторних олив, що базується на знешкодженні забруднюючих домішок обробкою озono-повітряною сумішшю (0,01 % O₃), розкладом озонідів в присутності окисника – гідроген пероксиду до відповідних оксигенвмісних

сполук та їх вилученні безперервною екстракцією водою з отриманням олив, що відповідають вимогам до базових продуктів з високим виходом (близьким до 90%) і світлим кольором. Розроблені електрохімічні способи перетворення екстрактів оксигеновмісних сполук, як продуктів деградації олив та розкладу озонідів, у відповідні вуглеводні на доступних електродних матеріалах (алюмінієвому катоді та графітовому або шунгітовому анодах). Визначені робочі параметри процесів регенерації відпрацьованих олив і показано їх ефективність. Запропоновано обладнання і режими для електролізних процесів, що забезпечують ефективний перебіг катодного і анодного процесів, відповідно відновлення карбонільних сполук та анодного окиснення карбоксильних сполук до вуглеводнів швидко і з високим виходом. Одержані регенеровані оливи можуть бути безпосередньо застосовані для виробництва товарних олив після додавання необхідного пакету присадок.

Показано, що застосування розробленого способу регенерації відпрацьованих олив є більш ефективним в порівнянні з більшістю відомих способів регенерації та економічно вигідним, так як не застосовуються енергоємна вакуумна дистиляція, високо вартісне гідроочищення, екологічно небезпечне адсорбційне очищення та сульфатокислотне очищення, використання яких призводить до утворення важко утилізованих відходів та великих витрат на їхню знешкодження.

Розроблено принципову технологічну схему регенерації відпрацьованих олив. Результати роботи впроваджені у навчальний процес для підготовки фахівців в Національному авіаційному університеті. Практична значимість роботи підтверджена патентом, актами випробування та впровадження запропонованих процесів на виробництві товарних мастильних матеріалів – ТОВ «КСМ ПРОТЕК» та ТОВ «Лебединський нафтомаслозавод».

Особистий внесок здобувача. Автор дисертаційної роботи самостійно виконав експериментальні дослідження та приймав безпосередню участь в постановці завдань, формулюванні і обґрунтуванні мети та задач досліджень,

опрацюванні та узагальненні одержаних результатів, формулюванні основних теоретичних положень і висновків дисертаційної роботи.

В роботах, які написано у співавторстві, особистий внесок автора полягає в наступному: у роботі [1] проведено поляризаційні вимірювання та хроматографічне визначення продуктів електроперетворення; [2, 3, 8, 9] проведенні експериментальних досліджень процесу катодного відновлення карбонільних сполук на алюмінієвому електроді; [4, 6] на основі експериментальних даних запропоновано двохелектронний механізм перебігу анодного окиснення карбонових кислот; [5] підготовлено розділ монографії з формулюванням загальних висновків по перебігу катодного відновлення карбонільних сполук; [7] виконано патентний пошук та систематизовано загальні досягнення в процесах регенерації відпрацьованих олив, запропоновано оброблення відпрацьованих олив озоном з наступним розкладом утворених озонідів в окиснювальному середовищі; [10, 11, 14-16] визначено закономірності електроперетворення карбонільних сполук та оптимальні умови проведення процесу електровідновлення; [12, 14, 16] встановлено продукти анодного декарбоксілювання карбонових кислот та визначено оптимальні параметри проведення процесу.

Апробація результатів роботи. Основні результати досліджень доповідалися на конференціях: XIV Міжнародна науково-практична конференція молодих учених і студентів «Політ-2014. Сучасні проблеми науки» (Київ, 2014 р.); VI, VII Всесвітні конгреси «Авіація у XXI столітті – Безпека авіації та космічні технології» (Київ, 2014 р., 2016 р.); Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми хімії і хімічної технології» (Київ, 2014 р.); XII Міжнародна науково-технічна конференція «АВІА-2015» (Київ, 2015 р.); IV Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених і студентів «Проблеми та перспективи розвитку авіації та космонавтики» (Київ, 2015 р.); VI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, 2016 р.); VI Міжнародна науково-технічна конференція «Проблеми

хіммотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливо-мастильних матеріалів» (м. Львів, 2017 р.); XIII Міжнародна науково-технічна конференція «АВІА-2017» (Київ, 2017 р.); VIII Український з'їзд з електрохімії та VI Науково-практичний семінар студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу», присвячені 100 – річчю Національної академії наук України (Львів, 2018 р.)

Публікації. Основні результати дисертаційних досліджень та зміст роботи викладено у 16 наукових працях: 1 розділ монографії, 5 статей у наукових виданнях України (з них 4 у фахових виданнях, що входять до науково-метричних баз даних в тому числі 1 у виданні, яке включено до міжнародної наукометричної бази Scopus, 1 стаття – у інших виданнях), 1 патент України та 9 матеріалів і тез доповідей на наукових конференціях різного рівня

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел літератури (173 найменувань) та 4 додатків. Загальний обсяг дисертації – 149 сторінок. Додатки викладені на 8 сторінках. Дисертація містить 10 таблиць, 48 рисунків.

РОЗДІЛ 1

ПРИЧИНИ СПРАЦЮВАННЯ МОТОРНИХ ОЛИВ В ПРОЦЕСІ ВИКОРИСТАННЯ. МЕТОДИ ЇХ РЕГЕНЕРАЦІЇ

1.1. Загальна характеристика моторних олиव, їх основні властивості та умови застосування

Під час експлуатації двигуна відбуваються як кількісні так і якісні зміни оливи. Кількісні зміни викликані випаровуванням легких фракцій, згоранням оливи, втратою через негерметичність ущільнень, хімічними та фізико-хімічними перетвореннями компонентів, потраплянням пилу та води. Якісні зміни пов'язані із деградацією «старінням» оливи, попаданням продуктів зношення металевих деталей, води та продуктів неповного згорання палива.

Одним з головних факторів погіршення якості моторних олив є їх окиснення в присутності розчиненого кисню, металів та підвищеної температури. В наслідок цього в картері працюючого двигуна утворюється складна система оливи з різноманітними продуктами її старіння, забрудненнями та води.

Домішки, що забруднюють моторні оливи поділяють на органічні, які потрапляють до моторної оливи із камери згорання (продукти неповного згорання палива, термічного розкладу, окиснення та полімеризації) і неорганічні пил, продукти зношування деталей та спрацювання зольних присадок, технологічні забруднення). При згорянні палива в моторну оливу може потрапляти вода і сполуки сульфуру, плюмбуму, мангану, заліза [1-3].

Забруднення моторних олив починається ще на етапі виробництва у зв'язку з проведенням різних технологічних операцій. На швидкість та характер забруднень сильно впливають технологічний стан, режим роботи двигуна, якість палива та багато інших факторів.

Дослідження показують, що накопичення сажі в оливах найменше спостерігається в бензинових двигунах в той час як в дизельних швидкість накопичення збільшується в 2–5 разів, та в 10–20 разів у бензинових двигунах,

що працюють на газоподібному паливі, враховуючи, що потужність двигунів однакова [1].

Визначення розмірів частинок забруднень моторних олив, що накопичуються в процесі застосування показали, що майже 80% частинок мають органічне походження розміром 2 мкм, неорганічного 1 мкм, заліза – 0,5 мкм, інколи зустрічаються забруднення розміром 100 мкм. Разом з цим, внаслідок злипання та укрупнення смолисто-асфальтенових речовин утворюються забруднення розміром 30–40 мкм, осадження яких на деталях двигуна призводять до утворення так званих шламів. Для попередження їх утворення в оливи вводять диспергуючі присадки, які сповільнюють процес укрупнення та осідання забруднень різного походження. Погіршення фізико-хімічних та експлуатаційних характеристик (змащувальної здатності, температури спалаху, кінематичної в'язкості, лужного числа) відбувається внаслідок накопичення в оливі продуктів неповного згорання палива, що спричинене незадовільним станом циліндро-поршневої групи та використання неякісного палива. Це також призводить до спрацювання присадок. Загальна схема утворення продуктів деградації моторних олив наведена на рис. 1.1.

Одним з небезпечних факторів які впливають на фізико-хімічні та експлуатаційні властивості олив є присутність води, яка призводить до корозійності оливи, омилення присадок, піноутворенню.



Рис. 1.1. Продукти фізико-хімічний перетворень моторних оливи.

Залежно від хімічних перетворень компонентів оливи, умов та режимів роботи двигуна виокремлюють 3 зони:

- Високотемпературну до якої відносять камери згорання і нижні частини поверхні поршнів направлені до них, а також частини циліндрів разом з впускними та випускними клапанами, які працюють при 800 °С – температурі згорання паливно-повітряної суміші.

- До середньо температурної зони можна віднести деталі та їх частини які працюють за температури 300–350 °С, а саме поршні та їх стінки, верхні частини шатунів і стінки циліндрів.

- Колінвал та картер біля корінних та шатунних підшипників ковзання можна віднести до низькотемпературної зони, температура в якій досягає 180 °С.

Нагароутворення у високотемпературній зоні двигуна викликане глибокими хімічними перетвореннями моторної оливи, внаслідок її часткового потрапляння в камеру згорання. Залежно від умов утворення структура нагару може бути монолітною, пластинчатою або рихлою. Хімічний склад нагару варіюється в межах: 50–70% карбени, карбоїди; 3–4 % асфальтенів та оксикислот; 15–40 % – суміш оливи зі смолами; 1–10 % зола [1-3].

Наявність нагароутворення спричиняє погіршення охолодження камери згорання та викликає зменшення її об'єму, що спричиняє появу детонаційного металевого стуку і зменшення потужності двигуна. Розжарені частинки нагару викликають абразивне зношування дзеркальних поверхонь гільз циліндрів, забруднення моторної оливи, а також передчасне займання паливо-повітряної суміші, що викликає часткове руйнування деталей та вузлів двигуна.

Середньотемпературна зона двигуна характеризується високою температурою яка викликає зниження хімічної і термоокиснювальної стабільності вуглеводнів та компонентів моторних оливи. В процесі окиснення, утворюються високов'язкі і практично нерозчинні в оліві оксокислоти, асфальтени та кислі смоли, які осідають на поверхнях у вигляді тонкого блискучого лакового шару, формують відкладення в канавках під поверхневим кільцем, на юбках і внутрішніх стінках поршнів. Шар утворених лакових відкладень становить 50–200 мкм і призводить до погіршення охолодження деталей двигуна і оливи через високі теплоізоляційні властивості та може викликати пригоряння поршневих кілець та падіння потужності двигуна. У зв'язку з цим різко збільшується витрата оливи, зростає

зношування, збільшується вірогідність задирів в циліндрі, поломки поршневих кілець із заклинюванням самих поршнів.

Попередження та гальмування процесу лакоутворення на поверхнях деталей, можна за рахунок застосування антиоксидувальних і миючих присадок, які інгібують осадження відкладень з новоутворених смолисто-асфальтенових речовин [1-3].

Процеси окиснення компонентів олив і низькотемпературній зоні перебігають з утворенням органічних кислот, які частково перетворюються в кислі смоли та агломеруються в частинки розміром 30–40 мкм, які осідаючи на стінках піддона картера, внутрішній стороні блока циліндрів, утворюють згустки мазеподібної структури – шлами, потрапляння яких в оливопроводи та оливні фільтри можуть спричинити їх блокування. Склад мазеподібних продуктів сильно варіюється в межах: 50–80 % олива; 5–35 % вода та продукти окиснення; 2–10 % - карбенів та карбоїдів; 0,1–15 % асфальтенів. В таких відкладеннях також присутні механічні домішки і вода у вигляді стійких емульсій.

Вплив хімічного складу олив на їх стабільність до окиснення

Окиснення нафтових олив в умовах зберігання і застосування відбувається в основному за ланцюговим механізмом і залежить від хімічного складу і умов застосування (наявність H_2O , O_2 , домішок). Стабільність олив проти окиснення не є адитивною і може різко змінюватися навіть при незначних змінах їх хімічного складу [1-6]. Тому тільки правильне співвідношення компонентів в оливах і додавання спеціальних присадок забезпечує високі експлуатаційні властивості.

Основними компонентами нафтових олив є вуглеводні нафтенo-алканової, алканo-нафтенo-ароматичної або алканo-ароматичної будови, а вуглеводні, що містять тільки нормальні алканові, нафтенoві або ароматичні цикли та позбавлені бічних алкільних ланцюгів, в оливах практично відсутні, що обумовлено глибокою депарафінізацією олив під час їх виробництва.

Оливи також містять гетероорганічні сполуки, що мають в своєму складі сульфур, кисень, нітроген та різні метали [3, 8, 9].

Систематичні дослідження впливу хімічного складу олив на їх стабільність до окиснення були розпочаті в першій половині минулого сторіччя Н. І. Черножуковим та С. Є. Крейном [8], а пізніше і іншими вченими. При окисненні олив в рідкій фазі молекулярним киснем істотне значення мають особливості їх хімічної структури. Високу стабільність до окиснення мають незаміщені ароматичні вуглеводні, далі вона знижується зі збільшенням кількості циклів в їх молекулах, наявність бічних ланцюгів при переході до нафтових вуглеводнів і алкільних похідних.

Підвищеною стабільністю до окиснення характеризуються вуглеводні з тетразаміщеними атомами карбону внаслідок його екрануючої дії, стійкість речовин закономірно знижується у випадку третинних атомів карбону. Бічні ланцюги циклічних вуглеводнів окиснюються легше ніж цикл і первинними продуктами є гідропероксиди при розкладанні яких та подальших перетвореннях в оливах утворюються кислоти і нейтральні продукти окиснення.

Алклароматичні вуглеводні з короткими бічними ланцюгами дають феноли та продукти їх конденсації (смоли, асфальтени), а з довгими бічними ланцюгами утворюються кислоти, гідроксикислоти та їх похідні. Ароматичні вуглеводні здатні гальмувати окиснення нафтенів і цей ефект зростає у разі зменшення довжини ланцюгів і збільшення його циклів. Так, нафтоароматичні вуглеводні типу тетраліну, дигідро- і октагідроантрацену в концентраціях до 5% знижують окиснення нафтових вуглеводнів та накопичення в них кислот, а при високих концентраціях (10 % мас. і більше) сприяють утворенню значної кількості продуктів глибокого ущільнення (смол, асфальтенів, карбенів).

Такий механізм дії ароматичних і нафтоароматичних вуглеводнів пояснюється утворенням в процесі їх окиснення фенолів, хінонів та смолистих продуктів, які є активними природними інгібіторами окиснення.

Допустимий вміст сірки в оливах може коливатися в значних межах, в процесі окиснення сірковмісні сполуки можуть утворювати сульфідну і сульфатну кислоти, які викликають дуже сильну корозію металів та сприяють утворенню на гарячих поверхнях нагарів, лаків, осадів. Тому вміст сірки чітко регламентується [3-4, 8].

Органічні сульфідні, окиснюються легше, ніж вуглеводні та при малому вмісті виступають як антиоксиданти та гальмують окиснення олив. При одночасній присутності ароматичних вуглеводнів і органічних сполук сульфур спостерігається явище антагонізму в їх дії.

Смолисто-асфальтенові речовини, які також залишаються після глибокого очищення у високов'язких залишкових оливах, окрім вуглеводнів містять у своєму складі кисень, сульфур, іноді нітроген, здатні стабілізувати оливу та зменшувати її окиснення. Смолисті продукти ароматичного характеру легко розчиняються у фенолі (при їх вмісті 1-2%), знижують окиснюваність оливи. Смолисті продукти з переважанням нафтової основи погано розчиняються у фенолі і мало інгібують окиснення, а іноді сприяють йому. Необхідно відмітити, що смолисті сполуки гальмують окиснення олив тоді, коли в них містяться або утворюються при їх окисненні сполуки фенольного типу [1-4, 8].

Каталізатори та інші чинники, які прискорюють окиснення

Металеві поверхні каталізують процес окиснення олив. Найактивнішими є купрум, плюмбум та їх сплави, манган, хром; менше - ферум, станум; слабко - цинк і алюміній. У випадках окиснення олив парними каталізаторами (Fe і Cu) процес прискорюється більшою мірою, ніж при їх присутності окремо. Більш активними каталізаторами окиснення є органічні солі металів - плюмбуму, мангану, купруму, феруму, солі жирних і нафтових кислот лужних металів, які розчинними в оливах.

Солі купруму, феруму, мангану, аргентуму і кобальту органічних кислот при окисненні олив викликають сильне осадоутворення, але за тих же умов мила кальцію, магнію, калію, стануму знижують утворення осадів в оливі,

особливо це стосується нафтенату стануму. При контакті оливи із сталевими поверхнями і органічними солями феруму, які утворюються при взаємодії заліза з кислотами, що містяться в оливах або накопичуються в них при роботі двигуна, збільшується концентрація нафтенату феруму і схильність оливи до поглинання кисню різко зростає. Основну роль в каталізуючій дії солей відіграє катіон, але певний вплив створює також аніон, який впливає на розчинність солі в оливі. Найбільшу каталітичну активність при окисненні олив мають солі металів змінної валентності Co, Mn, Fe, Ni, Cr, Ag, Cu. Вони також полегшують розкладання гідропероксидів [4, 10-12].

У ролі каталізаторів окиснення олив можуть виступати органічні сполуки - гідроперокси, які сприяють збільшенню кількості активних радикалів. Окиснення олив прискорюється при розпиленні оливи в присутності повітря.

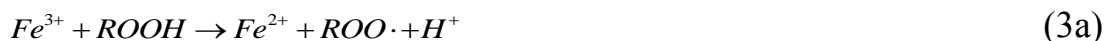
1.2. Процеси окиснення моторних олив.

Окиснення вуглеводнів відбувається за радикально-ланцюговим механізмом і включає три стадії: зародження; розвиток; обрив ланцюга. Ініціювання ланцюга пов'язане з каталітичною дією металів, при контакті з оливою. До них належать купрум, ферум, плюмбум та інші, які відіграють вирішальну роль в процесі ініціювання окиснення олив:



Ці реакції повільно перебігають за кімнатної температури і за температури 100 °С їх швидкість зростає. Швидкість реакцій окиснення молекул вуглеводнів за реакціями 1 і 2 збільшується зі зменшенням енергій дисоціації зв'язків для відповідних класів вуглеводнів (кДж/моль): бензил (355,64) > аліл (372,38) > третинний атом карбону (384,93) > вторинний атом карбону (397,48) > первинний атом карбону (410,03) > феніл (468,61) [13]. Таким чином, ароматичні вуглеводні найбільш легко окиснюються за участю атомів гідрогену в α -положенні алкільного або нафтенового замітника по

відношенню до ароматичного циклу. Ініціювання реакцій окиснення відбувається за набагато більш низьких температурах при каталітичній дії домішок металів. Реакції ініціювання розкладу пероксидів можна подати рівняннями 3 та 4 [14]:



Розвиток ланцюга включає реакції за участю оливи з утворенням додаткових радикалів, які спричиняють подальше окиснення. Процес включає в себе швидку реакцію алкільних радикалів $R\cdot$ з розчиненим в оливі киснем з утворенням пероксидних радикалів $ROO\cdot$ (рівняння 5). Останні реагують з молекулами вуглеводнів з одержанням гідропероксидів ($RCOOH$) і додаткових алкільних радикалів (рівняння 6):



Таким чином, реакція 6 відображає утворення гідропероксидів, які приймають участь в реакціях ініціювання викликаних каталітичною дією металів. Крім того можливі різні етапи розгалуження ланцюга, які залежать від типів оливи та температури. Наприклад можливі варіанти наведені в рівняннях 7-9.

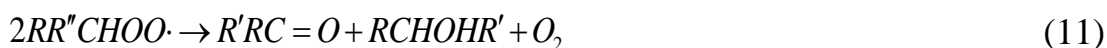


Під час процесу окиснення вуглеводнів олив відбуваються також реакції утворення альдегідів та кетонів, які здатні до подальших хімічних перетворень з утворенням олігомерів, полімерів і, в кінці кінців, шламів та відкладень. Існують кілька шляхів розгалуження ланцюга, що призводить до утворення цих сполук. Найбільш вірогідні шляхи відображуються рівняннями 10 та 11 [3].

За рівнянням 10 утворення алькільного радикалу і двох низькомолекулярних вуглеводневих похідних, що може викликати зниженням в'язкості оливи, збільшенням її леткості та полярності.

Алкільні радикали, що утворюються (рівняння 10), реагують з розчиненим киснем на стадії розвитку ланцюга (рівняння 5).

Реакція 11 відображає обрив ланцюга, при взаємодії двох пероксидних радикалів з утворенням спирту та карбонільної сполуки. Вона є можливою у випадках, коли пероксид радикал містить атом гідрогену в α -положенні:



Реакція 11 ілюструє один з можливих напрямків утворення спиртів в процесах окиснення. З другого боку утворення спиртів може відбуватися за рахунок відриву атомів гідрогену від інших молекул вуглеводнів алкілокси ($RO\cdot$) та гідроксильними радикалами (рівняння 8 та 9).

Перебіг процесів окиснення вуглеводнів супроводжується зростанням утворення карбонових кислот, які належать до дуже небезпечними продуктів. Карбонові кислоти утворюються в результаті окиснення альдегідів та кетонів. Механізм такого окиснення залежить від типу альдегідів та кетонів, які одержані з самої оливи. На рис. 1.2 наведений типовий механізм таких реакцій. Окиснення кетонів відбувається шляхом первинного відщеплення α -гідрогену від молекул альдегідів – первинного відщеплення атому гідрогену від альдегідної групи. Кетони зазвичай окиснюються повільніше, ніж альдегіди. Окиснення кетонів може також перебігати через нерадикальне перегрупування до утворення двох і більше низькомолекулярних органічних фрагментів. Зі зменшенням молекулярної маси вуглеводнів, окиснення альдегідів – через проміжну перокси кислоту, яка піддається молекулярному розкладу з утворенням карбонової кислоти [14-16].

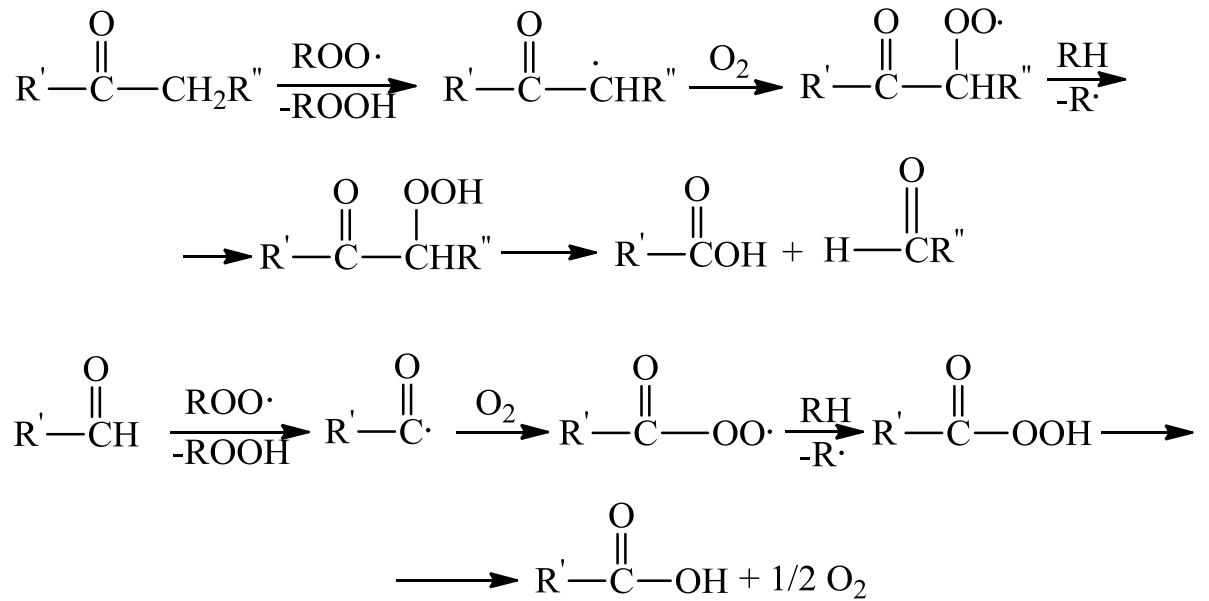


Рис. 1.2. Схема окиснення альдегідів та кетонів до карбонових кислот.

Початково реакції окиснення оливи призводять до зниження її в'язкості, збільшення леткості та збільшення полярності. У подальшому зазвичай спостерігається збільшення в'язкості відповідно до ступеня окиснення оливи. Це пояснюється перебігом реакцій конденсації, роль яких зростає при підвищенні концентрації утворених альдегідів та кетонів. Вони відомі як альдольна конденсація та наведені на рис. 1.3 для реакцій, в яких приймають участь кетони.

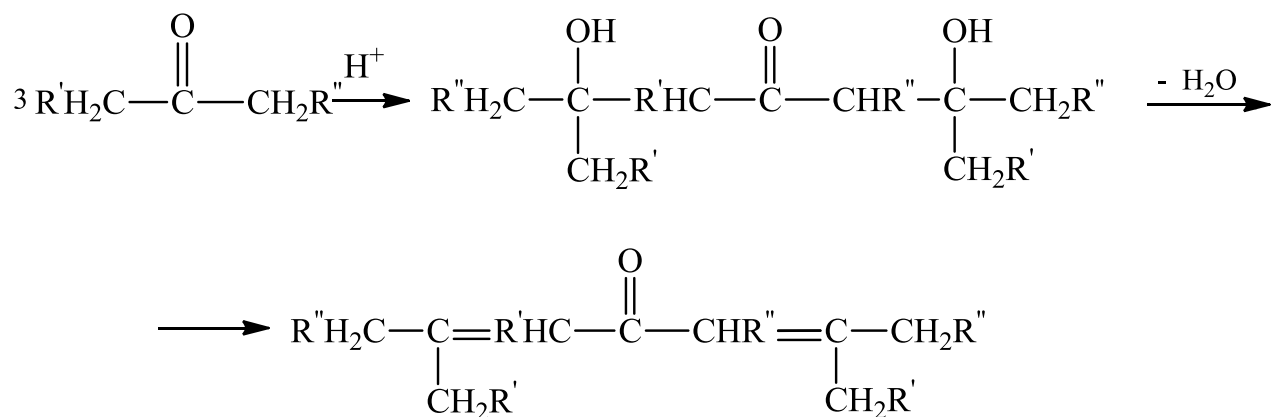


Рис. 1.3. Схема конденсація кетонів під час окиснення олив.

Наведені реакції можуть перебігати далі, що призводить до утворення олігомерів і низькомолекулярних полімерів та до значного збільшення умовної в'язкості оливи. Таким чином, зменшення молекулярної маси оливи, за рахунок перебігу реакцій з розділенням ланцюгів і утворенням альдегідів,

кетонів та карбонових кислот, протидіє збільшенню молекулярної маси оливи, що викликана реакціями конденсації. Тому на ранніх стадіях окиснення оливи може спостерігатися невелике зниження в'язкості, викликане розривом ланцюгів. Однак в міру збільшення загального окиснення ефекти реакції конденсації починають перевершувати наслідки ланцюгової реакції, що призводить до загального збільшення в'язкості оливи. Окиснювальні процеси можуть призводити до затвердіння оливи та значної втрати її маси через підвищену леткість [14-16].

1.3. Методи регенерації відпрацьованих олив

Великий об'єм відпрацьованих олив потребує розробки ефективних методів їх регенерації. Такий шлях є найбільш економічно-доцільним порівняно зі збільшенням виробництва олив [17]. Процеси регенерації олив поділяють на фізичні, фізико-хімічні та хімічні. Технології регенерації відпрацьованих олив та інших мастильних матеріалів включають поєднання зазначених процесів, що зумовлено різною природою забруднень та їх специфічними властивостями [18-27].

1.3.1. Фізичні методи регенерації відпрацьованих олив.

Фізичні процеси зазвичай базуються на методах відстоювання для відділення води і механічних домішок, фільтрації, центрифугування, відгонці палива, вакуумних перегонках, застосуванні енергетичних та магнітних полів, тощо [14-16].

Для очищення відпрацьованих олив від механічних домішок і зменшення її забарвлення запропонований метод, який полягає у відстоюванні, фільтрації та нагріванні НВЧ-випромінюванням з наступним тонким очищенням фільтроелементами. Разом з цим він не зможе видаляти розчинені небезпечні речовини, які погіршують експлуатаційні та екологічні показники оливи, а саме кислотне число, термоокиснювальну стабільність,

корозійну агресивність і потребує додаткової хімічної оброблення сировини або адсорбційного доочищення [28-34].

Певного промислового поширення отримала технологія тонкоплівкового випаровування (DUNWELL WFE, Гонконг), яка передбачає відділення відпрацьованої оливи від води і центрифугування – від механічних домішок, відгонкою легких фракцій ($t_{\text{кип}}=232^{\circ}\text{C}$ при 5,3 кПа) і наступну перегонку основної маси оливи у тонкоплівковому випаровуванні за 343°C (66,7 Па). Регенерована у такий спосіб олива має невисоку якість і потребує додаткового адсорбційного очищення [35-38].

Технологія VAXON (Іспанія, Близький Схід) включає підготовку відпрацьованої оливи (фільтрування та центрифугування) з наступним застосуванням вакуумного випаровувача циклонного типу ($160\text{--}180^{\circ}\text{C}$, 40 кПа) для підвищення швидкості випаровування легких вуглеводнів з наступною відгонкою широкої фракції оливи ($160\text{--}345^{\circ}\text{C}$ при тиску $40\text{--}0,5$ кПа). Остання містить небажані складові (сульфурвмісні речовини, продукти деструкції присадок) і потребує додаткової хімічної оброблення або перегонки [35-38].

Процес ULTRAFILTRATION (Франція) базується на таких послідовних стадіях: центрифугування відпрацьованої оливи для видалення води і відкладень, відгонці надлишку води і паливних фракцій, додаванні коагулянтів і дистиляції для розділення на фракції базової оливи та газойлю з наступною ультрафільтрацією за високої температури. Для послаблення залишкового темного кольору продукту застосовується стадія гідроочищення і вакуумна дистиляція. Недоліком є складність і багатостадійність процесів, які включають багаторазову перегонку і високу вартість фільтруючих мембран та необхідність їх частої заміни [35-42].

Технологія TRAILBLAZER (США) включає процеси фільтрування відпрацьованої оливи, продуванні її нагрітим повітрям для видалення води і бензинових фракцій, вакуумну дистиляцію з послідовним відбором легких вуглеводнів (бензину, гасу, дизельної фракції), базових олив та залишку, який

призначений як асфальтовий наповнювач. Процес подібний до технологій вакуумної деасфальтизації [35-38].

Технологічний процес VSEP (Гонконг) призначений для вібраційно-мембранної сепарації нагрітих до 105°C моторних або індустриальних олив з виділенням до 50% оливних фракцій. Його позитивною стороною є компактність устаткування і безреагентність процесу, негативною – низька якість регенованої оливи і продуктивність та часте забруднення фільтраційних мембран.

Фізичний метод електростатичної сепарації відпрацьованої оливи полягає у її попередньому фільтруванні і наступному накладанні напруги порядку 10000-15000 В за допомогою високовольтного генератора. Поляризовані домішки, які більш чутливі до електростатичної індукції порівняно із вуглеводнями оливи, накопичуються біля позитивно зарядженого електрода і осідають. Досягається зниження вмісту домішок і води до 0,5% при початкових 20% і 10% відповідно. При відносній простоті цей метод енерговитратний та не дає можливості видаляти зі відпрацьованої оливи легкі вуглеводні та ряд небезпечних забруднень (поліхлорбензоли, сльфур-, фосрфор- та нітрогенвмісні похідні). Це унеможливорює його використання для одержання базових олив, продукти можна застосовувати тільки як котельне паливо [18-19]. Крім того, недоліком методу є відсутність аналізу можливих електрохімічних реакцій на електродах і відомостей щодо імовірного утворення нових шкідливих забруднюючих речовин.

Запропоновані інші численні способи покращення тією чи іншою мірою властивостей відпрацьованих олив, серед яких використання лазерного крекінгу (L.O.M.S – молекулярне сепарування оливи лазером), процеси, в основі яких лежить фільтрування через керамічні або полімерні мембрани тощо [18-19].

Практика показала, що застосування для регенерації відпрацьованих олив тільки фізичних методів регенерації відпрацьованих олив не дозволяє одержувати базову оливу необхідної якості. Крім того, фізичні методи

характеризуються використанням складного і коштовного обладнання та дуже енергоємних процесів, таких, як вакуумна перегонка, накладання дуже високої напруги електричного струму, високовартісних синтетичних та керамічних мембран, які швидко зношуються та потребують постійного очищення, лазерних технологій, тощо. Отже, фізичні методи виявляють свої позитивні сторони і переваги при поєднанні з процесами інших типів.

1.3.2. Фізико-хімічні методи регенерації відпрацьованих олив

Фізико-хімічні методи включають такі операції над відпрацьованими оливами як адсорбційне, іоно-обмінне та селективне очищення із застосуванням необхідних розчинників, коагулянтів, відбілюючих глин, цеолітів, тощо.

Для полегшення процесів видалення речовин дисперсної фази від дисперсійного середовища використовують коагулянти. Так, запропонований спосіб регенерації відпрацьованих олив шляхом їх оброблення розчинами коагулянтів (алкілбензосульфокислот, аміноспиртів) з наступним осадженням частинок відстоюванням [43]. Основним недоліком таких процесів є ускладнення та утилізація стічних вод, втрата значної частини оливи (~16%), а також невисокої якості одержаних продуктів.

На застосуванні коагулянтів базується технологія регенерації відпрацьованих олив ZIMMARK (Канада, США, Мексика, країни Азії). Для зменшення в'язкості оливи і підвищення ефективності роботи коагулянти в процес проводиться за підвищеної температури. На завершальній стадії оливу піддають вакуумній розгонці [35-38]. До недоліків процесу слід віднести його велику тривалість та незадовільну якість продукту регенерації, який зазвичай підмішують до свіжих олив.

Коагулянти застосовуються на початковій стадії промислової технології REVIVOIL (Viscolube S.P.A./Axens). Далі в колоні миттєвого випаровування видаляються вода та легкі вуглеводні з подальшою термічною деасфальтизацією, вакуумною дистиляцією та каталітичним гідроочищенням

з видаленням металів, сульфур- та нітрогенвмісних речовин, органічних кислот, а також освітлення. Процес дозволяє переробляти усі види мінеральних олив, дає відносно високий вихід регенованого продукту (72-79%) та помірну якість. За цією технологією працюють підприємства в Іспанії (потужність 100 тис. т/рік), Польщі (80 тис. т/рік), Індонезії (40 тис. т/рік), планується ввід в експлуатацію підприємств в Іспанії та Пакистані [35-38].

Адсорбенти широко застосовуються на проміжних або завершальних стадіях процесів регенерації відпрацьованих олив. Позитивні результати отримані при застосуванні адсорбентів-цеолітів та відбілюючих глин, які дозволяють вилучати зі відпрацьованих олив більшість шкідливих речовин. Разом з цим відпрацьовані сорбенти містять токсичні забруднення, що значно ускладнює процеси їх утилізації і спричиняє накопичення відходів. Крім того, відбувається часткова адсорбція і втрата регенованих олив [44-50].

Запропонована технологія регенерації відпрацьованих олив шляхом їх вакуумної дистиляції з адсорбційним очищенням глиною (Atomic Vacuum Company). Попередня підготовка сировини виконується її обробленням флокулянтном, сепарацією, центрифугуванням та фільтрацією. Одержану оливу доочищують землею Фуллера для видалення металів (Індія) [35-38].

Технологія регенерації відпрацьованих олив MRD-KERNSOLVAT-EXTRAKTION-VERFAHREN включає послідовні операції: видалення води, перегонку у вакуумній колоні, екстракцію забруднень, у тому числі поліароматичних вуглеводнів. Для одержання базових олив задовільної якості продукт на завершальній стадії піддають адсорбційному очищенню вибілюючими глинами. Недоліком технології є значна залежність якості, кольору і виходу продукту від складу вихідної сировини і адсорбентів. Продуктивність виробництва 230 тис. т/рік (Німеччина).

Адсорбційні процеси з використанням глин застосовуються у промислових технологіях GARAP (Франція), MEINKEN (Німеччина, США, Тайвань, Бразилія) та інші [35-38].

Отже, використання адсорбційних технологій дозволяє покращувати якісні характеристики відпрацьованих олив при їх регенерації. Однак вони мають низку негативних сторін, які пов'язані насамперед із здатністю результатів регенерації від характеристик вихідної оливи і адсорбентів, непродуктивними втратами вуглеводневих базових компонентів олив, утворенням токсичних і важко утилізованих відходів [51-60].

1.3.3. Хімічні методи регенерації відпрацьованих олив

Хімічні методи регенерації відпрацьованих олив полягають у їх хімічній адсорбції різними реагентами (сульфатною кислотою, лугами, металевим натрієм, солями, озонованим повітрям, тощо), а також у виконанні деструктивних та термохімічних процесів і гідроочищення.

Відомі способи регенерації відпрацьованих олив, які базуються на використанні концентрованої сульфатної кислоти. Отримані оливи мають покращені якісні характеристики і світлий колір. Недоліком таких технологій є застосування великої кількості кислоти, що сильно підвищує корозійну агресивність середовища по відношенню до устаткування, утворення кислого гудрону, який містить до 1/5 частини непрореагованої кислоти, перебіг реакцій сульфування вуглеводнів, що зменшує вихід регенованого продукту, необхідність нейтралізації кислотних складових, промивок водою, тощо [61-67].

Крім концентрованої сульфатної кислоти запропоновані способи, які передбачають застосування інших мінеральних кислот (соляної, ортофосфорної). Однак у таких процесів залишаються основні недоліки, які притаманні способам на основі сульфатної кислоти [61, 68]. Відомі способи регенерації олив, які включають застосування концентрованих кислот у поєднанні з такими токсичними реагентами, як гідразин, піперазин, гуанідін, карбазид, морфолін та інші, що створює ризики забруднення навколишнього середовища, здорожчання виробництва та великим енерговитратами [68].

Технологія MOHAWK (США) включає послідовні стадії: атмосферної перегонки для відділення води і легких вуглеводнів, перегонки у вакуумі для сепарації дизельного палива і каталітичного гідроочищення дистилляту для видалення сульфур-, нітроген-, хлорвмісних речовин та органічних продуктів окиснення. Кубові залишки вакуумних перегонки застосовують для виробництва асфальту, дорожніх та покрівельних бітумів. За цією технологією працюють заводи в Канаді (потужність 350 тис. т/рік), США (50 тис. т/рік), Індонезії (50 тис. т/рік), Австралії (20 тис. т/рік) [35-38].

Останнім часом для процесів переробки нафти та очищення нафтопродуктів запропоновані нові методи оброблення та модифікування сировини, до яких належать її попереднє окиснення. Це причиняє розривання сполук з великою молекулярною масою на менші фрагменти, що призводить до збільшення виходу цільового продукту. Окисниками виступають кисень, озон, гідроген пероксид, перманганат калію та інші речовини з високою окисною здатністю. Прикладом є термоокисний метод, зміст якого полягає в доокисненні продуктів деградації олив до смолисто-асфальтенових речовин з подальшою вакуумною дистиляцією [15]. Розвиваються лазерні технології для напрямленого розщеплення великих молекул складових відпрацьованих олив до більш низькомолекулярних вуглеводнів [35, 36]. При застосуванні озону для підготовки нафти та її фракцій зменшується в'язкість середовищ і середня молекулярна маса та збільшується кислотне число. За допомогою ЯМР і ІЧ-спекторскопії показано, що в озонованій нафті, фракціях гасу та мазуті спостерігається зменшення відносного вмісту C_nH_{2n} -зв'язків, зростання метильних і нециклічних фрагментів, а продуктами взаємодії вуглеводнів з озоном є оксигеновмісні угруповання різного складу: спирти, лактони, аліфатичні кислоти, циклічні етери, фурани, сульфоксиди. При цьому зменшується кількість ненасичених вуглеводнів та збільшується нафтових вуглеводнів, моноциклічних аренів та карбонільних сполук. Озонування нафти і нафтових фракцій сприяє їх очищенню від сполук сульфуру [69-84]. Показано [85-102], що озонування відпрацьованих олив покращує їх

флотаційні властивості при використанні як флотореагентів для збагачення кам'яного вугілля [103-123].

Використання озону є новим напрямком по регенерації відпрацьованих олив і потребує більш детального дослідження. Існує публікація [124, 125] по застосуванню озону для цієї цілі. Зміст методу полягає у нагріванні оливи для видалення з неї води і наступним окисненням озонвмісним повітрям, який містить близько 1% озону. Утворені озоніди відновлюють розчином гідрозин хлориду до карбонільних сполук, відстояну оливу обробляють коагулянтном – полівініловим спиртом і піддають вакуумній розгонці або доочищують відбілюючою глиною. Метод дозволяє збільшити ступінь очищення відпрацьовані оливи, однак має суттєві недоліки, які обумовлені використанням токсичних хімічних реагентів, ускладненнями, пов'язаними з використанням енергоємних і складних вакуумних перегонки, застосуванням коагулянтів і адсорбентів, що дає небезпечні та важко утилізовані відходи. Крім того, відсутнє обґрунтування високого процентного вмісту озону в повітрі, що призводить до непродуктивного окиснення компонентів оливи до корозійно агресивних кислот і зростання кислотного числа, причому відсутні рекомендації по їх утилізації, що створює необхідність застосування значної кількості присадок .

1.4. Виробництво та регенерація відпрацьованих олив в Україні

Україна щорічно споживає більше 100 тис. т олив різного призначення. Основним виробником мастильних матеріалів є ТОВ «Російсько-українське спільне науково-виробниче підприємство Агрінол», яке в 2016 р. виробило 59,5% всіх українських олив. Великими виробниками на ринку мастильних матеріалів є також ТОВ "Українсько-Британське спільне підприємство "Азмол-Брітіш Петрокемікалс"; ТОВ Завод технічних олив "СП Юкойл"; ТОВ Завод технічних олив «АРІАН»; ТОВ «КСМ «ПРОТЕК»; ТОВ «Укрнафко»; Криворізький завод технічних олив «KROL»; ТОВ «Лебединський нафтомаслозавод ЛЕОЛ»; ПАТ «Укртатнафта» (олив торгової марки ТАУ);

ТОВ «Науково-виробниче підприємство «Присадки» (торгова марка «Славол»); ТОВ «Черкаський завод автохімії» (оливи торгової марки «ВАМП»). Разом з цим на територію України також імпортується значна частина мастильних олив, яка перевищує 10 тис. т/рік. (табл. 1.1).

Таблиця 1.1.

Загальна кількість імпортованих та вироблених в Україні мастильних олив за даними Державної служби статистики України та Державної фіскальної служби за 2011-2018 рр.

Рік	Кількість олив, мастил та важких нафтових дистилатів, тис. т	Кількість олив імпортованих до України, тис. т	Загальна кількість використання олив в Україні за рік, тис. т/рік
2011	102	8,843	110,843
2012	101	9,376	110,376
2013	159	10,085	169,085
2014	80,9	13,348	94,248
2015	73,5	10,415	83,915
2016	92,5	12,465	104,965
2017	112	11,841	123,841
2018	118,1	14,816	132,916

Якщо прийняти, що кількість відпрацьованих олив складає 80% від свіжих, то на території України їх щороку утворюється близько 100 тис. т.

В Україні якість відпрацьованих мастильних матеріалів визначається за ГОСТ 21046-86 [126], який поширюється на відпрацьовані нафтопродукти: оливи, промивні рідини та інші, призначені для регенерації та утилізації з урахуванням умов, що забезпечують збереження навколишнього середовища (табл. 1.2) [127].

Таблиця 1.2.

Норми та вимоги до фізико-хімічних показників відпрацьованих нафтопродуктів.

Показник	Норма для групи			Метод випробування
	ММО*	МИО**	СНО***	
Умовна в'язкість при 20°C, с, або кінематична в'язкість при 50°C, мм ² /с (сСт)	більше 40	13-40	-	ГОСТ 26378.3
	більше 35	5-35	-	ДСТУ ГОСТ 33
Температура спалаху у відкритому тиглі, °C, не нижче	100	120	-	ГОСТ 26378.4 або ДСТУ ГОСТ 4333
Масова частка механічних домішок, %, не більше	1	1	1	ГОСТ 26378.2 або ГОСТ 6370
Масова частка води, %, не більше	2	2	2	ГОСТ 26378.1 або ГОСТ 2477
Вміст забруднень	Відсутність			ГОСТ 26378.2
Масова частка фракцій, що википають до 340°C, %, не більше	10	10	-	ГОСТ 2177
Температура застигання фракцій, що википають вище 340°C, °C, не вище	-10	-10	-	ГОСТ 20287
Густина при 20°C, кг/м ³ , не більше	905	-	-	ГОСТ 3900

* - ММО – «Масла моторные отработанные» оливи моторні відпрацьовані

** - МИО – «Масла индустриальные отработанные» оливи індустріальні відпрацьовані;

*** - СНО – «Смесь нефтепродуктов отработанных» суміш відпрацьованих нафтопродуктів.

Перша група - «Масла моторные отработанные (ММО)». Вона включає в себе глибоко окиснені високолеговані моторні оливи, в тому числі оливи, що застосовуються в трансмісіях і суміші їх з індустріальними маслами, підлягають регенерації. За своїм компонентного складу містять присадки і

продукти їх розкладу (4-8%), смоли та інші продукти окиснення (до 3%), органічні сполуки цинку, барію кальцію, сірки, фосфору (до 2%), а також канцерогенні продукти неповного згоряння палива, продукти зносу деталей двигуна.

Друга група - «Масла промышленные отработанные (МИО)». До цієї групи входять не леговані оливи, які застосовуються в м'якому температурному режимі, в тому числі виділені з відпрацьованих емульсій, суміші промислових олив, турбінні, компресорні, гідравлічні, вакуумні, приладові, трансформаторні, конденсаторні, кабельні та їх суміші з промисловими, що підлягають регенерації.

Третя група - «Смесь нефтепродуктов отработанных (СНО)». Ця група включає продукти, непридатні для переробки з отриманням основ мастил. До них відносяться - суміші нафтопродуктів відпрацьованих, що застосовувалися в якості промивних рідин: бензин, в тому числі уайт-спірит, гас, дизельне паливо, нафтові оливи, що не відповідають вимогам груп ММО і МИО, трансмісійні оливи, суміші нафти і нафтопродуктів, зібрані при зачистці резервуарів, трубопроводів, залізничних цистерн, нафтоналивних суден та іншого обладнання, що підлягають переробці в суміші з нафтою. Крім того наявність в складі цієї групи верхнього шару з очисних споруд фактично зумовлює присутність в них органічних і неорганічних сполук, які не передбачувані як за складом, так і за кількістю.

На території України є велика кількість підприємств які спеціалізуються на зборі та утилізації відпрацьованих олив, які виконують норму законодавства України, яке передбачає вимогу їх збору та утилізації в кількості не менше 40% від імпортованих та вироблених на території України мастильних олив, серед яких: ТОВ «ГПЛ»; ТОВ «Грін Арт»; ТОВ «Еко Міст»; ТОВ «Еко Нова»; ТОВ «Еко Транс Оіл»; ТОВ «ЕкоГрінлайн»; ТОВ «Еко-Енергопром»; ТОВ «Екологія Україна»; ТОВ «Еко-Пром-Сервіс»; ТОВ «Екосервісгруп»; ТОВ «Енергокапітал»; ТОВ «Зелений Мир Груп»; ТОВ «ІН Еко»; ТОВ «Ласла»; ТОВ «Лебединський нафтомаслозавод»; ТОВ «НВП

«МАСТ»; ТОВ «НВП «Новінтех»; ТОВ «НВП «Урекопромпроект»; ТОВ «Пріста Рісайклінг – Україна»; ТОВ «Рекультивация»; ТОВ «РУ НВП «Агрінол»; ТОВ «Сервісний центр регенерації масел»; ТОВ «СП Юкойл»; ТОВ «Сучасний центр утилізації»; ТОВ «Український центр поводження з відходами»; ТОВ «Укравтоутилізація»; ТОВ «Хадо Технологія», ТОВ «НВО «НІКОС», та інші [127].

Одним з найуживаніших методів регенерації в Україні є адсорбційне очищення відбілюючими глинами, цеолітами, бентонітами тощо. Однак на сьогоднішній день не вирішено питання утилізації спрацьованого сорбенту, який містить в своєму складі, вуглеводні, канцерогенні речовини, смолисто-асфальтенові речовини, хлорорганічні сполуки, сполуки сульфуру, цинку, важких металів та багато інших, що характеризує їх як відходи високої екологічної небезпеки. Основним шляхом утилізації даних відходів є їх спікання з одержанням будівельного керамзиту та аглопориту (штучний пористий гравієподібний матеріал). Однак дана технологія не може забезпечити повний розклад та вигорання небезпечних речовин. Продуктами горіння можуть бути вільний хлор, діоксид сульфуру, оксиди нітрогену та оксиди важких металів. Тому застосування адсорбентів не може забезпечити технологію регенерацію відпрацьованих олив з одержанням базових олив високої якості та без утворення нових важко утилізованих відходів [30, 43].

1.5. Електрохімічне перетворення карбонільних сполук та карбонових кислот на електродах при електролізі їх розчинів.

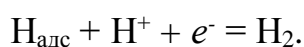
Електрохімічні методи не використовувалися в процесах регенерації відпрацьованих олив. Разом з цим відомі роботи по електрохімії органічних сполук, які присвячені дослідженням електродних реакцій за участю кисневмісних органічних сполук у напрямку їх перетворення у інші класи органічних речовин різного складу. Це висуває електрохімічний метод у число нових перетворень напрямків регенерації відпрацьованих олив.

1.5.1. Електрохімічне перетворення альдегідів та кетонів на металах з високою перенапругою гідрогену.

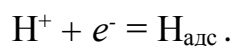
За уявленнями Антропова електродні метали можна поділити на дві групи за величиною перенапруги, механізмом реакції катодного виділення водню та природою сповільненої стадії [128]. Така класифікація металів базується на їх різній адсорбційній здатності по відношенню до атомів гідрогену. Метали, які віднесені до I електрохімічної групи характеризуються малою перенапругою гідрогену, великою енергією адсорбції та підвищеною поверхневою концентрацією. Типовими представниками цієї групи є метали платинової групи та тріади феруму, на яких сповільненою стадією катодного виділення гідрогену є десорбція його атомів з поверхні катоду каталітичним шляхом:



або електрохімічним:

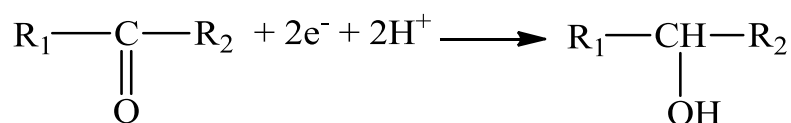
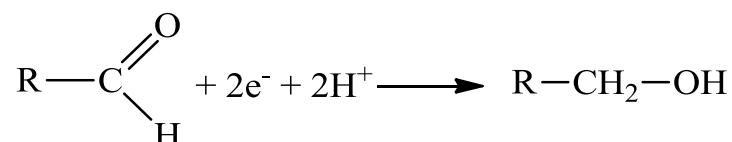


Метали, які належать до II електрохімічної групи характеризуються великою перенапругою гідрогену та дуже низькою енергією адсорбції його атомів. До таких металів відносять важкі метали – Hg, Pb, Cd та інші, які мають сповільнену стадію переносу заряду:



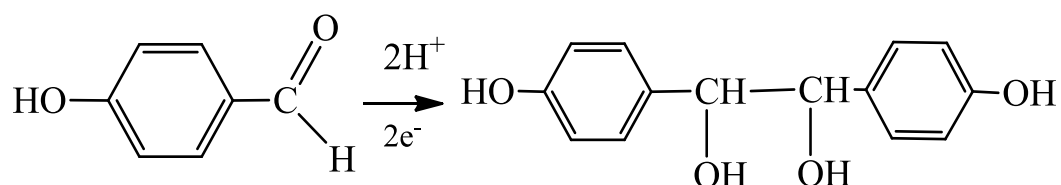
За міркуваннями Антропова [128], процес електровідновлення органічних речовин великою мірою є похідними від механізму реакції виділення водню та від природи її сповільненої стадії. Тому відновлення органічних речовин на металах обох електрохімічних груп, має перебігати з урахуванням саме цих відмінностей. Метали I групи, на яких сповільненою стадією є десорбція атомів гідрогену виникає надлишок адсорбованих атомів гідрогену порівняно з рівноважним станом, і вони ефективно відновлюють ненасичені органічні сполуки. Саме тому такі метали застосовують для процесів гідрування. На катодах з металів II групи, де сповільненою стадією є

розряд іонів гідрогену, поверхня лишається вільною і найвірогідніше відбувається перебіг відновлення речовин за рахунок приєднання до молекул органічної речовини електронів з поверхні металу, одержаного шляхом розрядження іонів гідрогену. Типовими продуктами відновлення карбонільних сполук на металах II групи є спирти, гідродимери та вуглеводні:



Вихід спиртів під час електровідновлення дуже сильно залежить від багатьох параметрів. Наприклад, при відновленні пропілового та інших вищих альдегідів зі збільшенням температури та кислотності розчину разом з спиртами та гідродимерами може спостерігатися утворення вуглеводнів.

Ароматичні альдегіди легко відновлюються до спиртів, але на відміну від аліфатичних альдегідів більш здатні перетворюватися в гліколі, особливо на катодах з високою перенапругою водню в гальваностатичних умовах:



Як правило високі виходи гліколів та пінаконів досягаються в лужному середовищі. В ряду аліфатичних альдегідів виходи гліколів зазвичай досить високі. Ароматичні альдегіди і кетони мають більшу здатність до гідродимеризації, ніж їх аліфатичні аналоги.

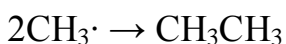
Карбонільні сполуки – альдегіди і кетони найчастіше відновлюють до спиртів переважно на свинці та його сплавах, ртуті, кадмії, цинку, олові та графіті. Основний вплив на характер продуктів відновлення відіграє саме матеріал катоду.

Найтипівішими катодним матеріалами для відновлення альдегідів та кетонів до вуглеводнів є кадмій, свинець або амальгамований цинк. Тобто для спрямування процесу відновлення в бік утворення вуглеводнів необхідно якомога вищий потенціал катоду. Для відновлення карбонільних сполук до вторинних спиртів – найкраще використовувати ртуть та свинець в кислих розчинах. Для відновлення до гідродимерів найкращими є цинк та амальгама лужних металів [128-132].

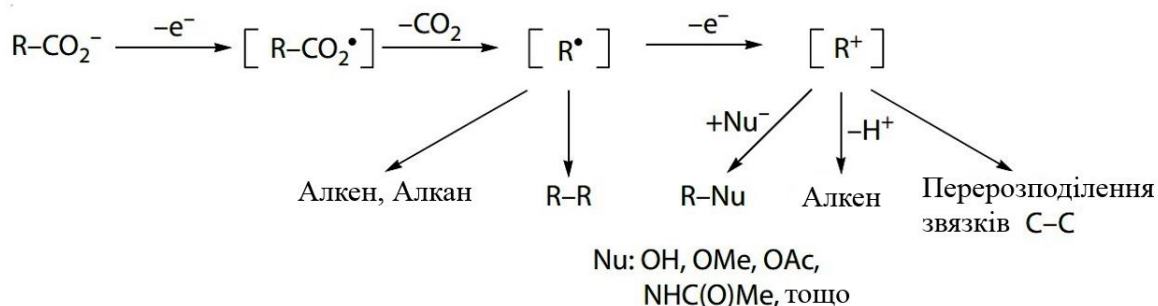
Отже, для проведення електровідновлення карбонільних сполук зазвичай використовують «важкі» метали та їх сплави (амальгами), які є дуже токсичними та не можуть застосовуватися для промислових процесів регенерації відпрацьованих олив. Тому в дисертаційній роботі була поставлена задача, по-перше, знаходження нових нетоксичних катодних металів для виконання процесів електровідновлення карбонільних речовин відпрацьованих олив і по-друге, таких металів, які забезпечують перетворення альдегідів і кетонів саме до корисних вуглеводнів.

1.5.2. Електрохімічне окиснення карбонових кислот

Реакція Кольбе або анодної конденсації охоплює процеси електрохімічного окиснення карбонових кислот до вуглеводнів, які містять подвоєне число атомів карбону порівняно з вихідною кислотою. Прикладом електросинтезу Кольбе є утворення етану і вуглекислого газу при електролізі водних розчинів ацетатів [128-132]:



Механізм реакції анодного декарбоксілювання карбонових кислот включає стадію утворення карбоксилатного радикала, який в свою чергу може окиснюватися далі до карбкатиона, що залежно від умов проведення процесу електролізу та матеріалу анода призводить до наступних продуктів [131]:



Типовим анодом, на якому виконана більша частина досліджень є гладка платина. Але використання платини у промисловості є надзвичайно коштовним і супроводжується поступовим винесенням металу з поверхні електроду. Тому, пошук нових електродних матеріалів для анодного окиснення карбоксильних сполук є важливою науково-технічною задачею.

Існують вказівки [128], щодо виконання реакції Кольбе на графітових анодах, разом з цим виходи у цих випадках значно нижчі ніж на платині. Застосування платини обумовлене тим, що вона має високі перенапругу окиснення води та корозійну стійкість навіть при підвищених позитивних потенціалах. Наприклад, при електроокисненні водного розчину ацетату натрію вихід за струмом димерного продукту складав: для гладкої Pt – 89%; для платинованої Pt – 3%; для Au, Ni, PbO₂ – 0 %; для ретортного вугілля – 21%; для графіту – 4,0%. Одними із побічних продуктів анодної реакції є спирти, хоч в деяких випадках вони є фактично єдиним продуктом перетворення, це спостерігається у лужних середовищах де ймовірність зустрічі вуглеводневого радикалу з гідроксид-радикалом значно вища ніж із вуглеводневим радикалом з утворенням вуглеводів димерної будови [128]. Однак у роботах [128-132] не визначені оптимальні умови для підвищення виходів продуктів, а саме вплив величин рН середовища на характер продуктів та співвідношення їх виходів при електролізі, а також можливість поширення реакції від ацетатів лужних металів до карбонових кислот більшої молекулярної маси.

Недоліком графітових анодів є велика пористість та низька механічна стійкість, в наслідок чого під час електролізу електродний матеріал частково руйнується [132]. Це спонукало нас до пошуку альтернативних електродних

матеріалів, на яких задовільно проходив би процес анодного декарбоксілювання (реакція Кольбе) та який мав би високу механічну стійкість. Наш вибір зупинився на природному мінералі – шунгіті. Шунгіт це прикінцева стадія утворення природного графіту. Він має електричну провідність та велику механічну стійкість (табл. 1), що робить його перспективним для застосування, як нового електродного матеріалу.

Висновки по розділу 1

На основі проведеного аналізу літературних джерел встановлено, що є значна кількість методів регенерації відпрацьованих олив, а також уявлень про перебіг фізико-хімічних процесів, які відбуваються з оливами під час їхнього застосування в двигуні. Однак навіть маючи уявлення про природу забруднень відпрацьованих олив на сьогодні в промислових масштабах застосовується менше половини всіх відомих методів регенерації. Це пов'язано з недосконалістю технологій та ускладненнями, з якими зустрічаються регенераційні підприємства в першу чергу зі зміною хімічного складу товарних олив. Також, значна частина методів регенерації є технологічно складними, потребують великих капіталовкладень та/або спричиняють утворення великої кількості важко утилізованих відходів. Тому існує необхідність проведення досліджень процесів прямого перетворення (вилучення) забруднюючих компонентів моторних олив, особливо у напрямку розробки ефективних процесів, що не супроводжуються утворенням нових важко утилізованих відходів.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ. МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ВИПРОБУВАНЬ

2.1. Методи визначення показників якості відпрацьованих та регенерованих олив

Для розробки і дослідження методів регенерації відпрацьованих олив застосовували:

- мінеральну спрацьовану оливу марки М-6₃/10В;
- напівсинтетичну спрацьовану оливу.

Густина відпрацьованої і регенерованої оливи визначали за допомогою ареометра згідно стандартної методики ГОСТ 3900 [133].

В'язкість кінематичну відпрацьованої і регенерованої оливи визначали за допомогою каліброваного скляного віскозиметра відповідно стандартної методики за ДСТУ ГОСТ 33 [134].

Індекс в'язкості олив розраховували за стандартною методикою згідно ДСТУ ГОСТ 25371 [135].

Масову частку води олив визначали за стандартною методикою згідно ГОСТ 2477 [136].

Температуру застигання олив визначали згідно стандартної методики за ГОСТ 20287 [137].

Температуру спалаху олив в відкритому тиглі визначали згідно стандартної методики за ДСТУ ГОСТ 4333 [138].

Коксівність оливи оцінювали методом Конрадсона за ГОСТ 19932 [139], а зольність – за ГОСТ 1461 [140].

Вміст сірки та елементний склад олив визначали методом енергодисперсійної рентгенофлуоресцентної спектроскопії за стандартним методом ASTM D 6481 [141].

Метод рентгенофлуоресцентного аналізу базується на визначенні спектрів флуоресценції елементів, що утворюються при адсорбції високоенергетичного випромінювання.

Метод рентгенофлуоресцентного аналізу базується на залежності інтенсивності рентгенівської флуоресценції від концентрації елемента у зразку. При опроміненні зразка потужним випромінюванням з рентгенівської трубки виникає характеристичне флуоресцентне випромінювання атомів, яке пропорційно їх концентрації в зразку.

Опромінення атомів зразка фотонами, які мають високу енергію (що утворюється при проходженні світла через рентгенівську трубку) викликає їх збудження. Це супроводжується вибиттям найближчих до атомів електронів на більш високі енергетичні рівні, однак такий збуджений стан продовжується надзвичайно короткий час (близько 1 мікросекунди) в результаті чого утворюються вакантні місця, далі відбувається повернення електронів на свої початкові місця. В процесі повернення електронів на вакантні місця надлишок енергії випромінюється у вигляді фотону, вони мають індивідуальне стале значення енергії, за яким і відбувається ідентифікація тих чи інших атомів. Величиною інтенсивності одержаного від фотонного датчика, каліброваних значень стандартних зразків та програмного забезпечення відбувається розрахунок кількісного вмісту тих чи інших елементів в аналізованому зразку.

Корозійну дію олив визначали на пластинках зі свинцю, міді та сталі згідно стандартної методики за ГОСТ 2917 [142].

Колір відпрацьованої і регенованої оливи визначали на колориметрі ЦНТ згідно стандартної методики за ГОСТ 20284 [143].

Кислотне число відпрацьованих олив та олив після регенерації визначали за ГОСТ 11362-96 [144] з використанням о-ксилол чистотою більше 99,3%. Точність одержаних результатів підтверджували в акредитованій лабораторії. Розчинник для визначення кислотного числа зразків олив мав склад: 500 см³ о-ксилолу (ГОСТ 9410-78 [145]), 495 см³ пропанолу-2 та 5 см³ деіонізованої води. Титрант для визначення кислотного числа готували із

безводного пропанолу-2 та гідроксиду калію марки х .ч. за ГОСТ 24363-80 [146].

2.2. Методики процесів регенерації відпрацьованих олив

2.2.1. Методика осадження і видалення забруднень та залишків присадок

Для коагуляції забруднень та залишків диспергуючих присадок використовували концентровану сульфатну кислоту (96%). Для здійснення процесу спрацьовану оливу нагрівали до температури 40 °С і при постійному її перемішуванні до неї додавали сульфатну кислоту у співвідношенні кислота:олива 1:25 – 1:50. Отриману суміш охолоджували, оливу відділяли від утвореної твердої фази відокремлювали декантуванням. У подальшому оливу піддавали озонуванню повітрям з низькою концентрацією озону (0,01%).

2.2.2. Методика оброблення відпрацьованої оливи озонованим повітрям

Для оброблення відпрацьованої оливи озонованим повітрям використовували озонатор марки ХЖН-F5 з продуктивністю утворення O_3 – 400 мг/год. Від озонатора відводили газовідвідну трубку на кінці якої був встановлений керамічний розпилювач озоно-повітряної суміші (0,01% O_3) на дрібні пухирці для кращого розповсюдження газу в об'ємі оливи. Принципова схема установки озонування наведена на рис. 2.4.

Для розкладу утворених озонідів окиснювальним способом застосовували гідроген пероксид. Після оброблення озонованим повітрям до відпрацьованої оливи при перемішуванні додавали 25% розчин гідроген пероксиду в співвідношенні 4:1 та продовжували перемішування протягом 1 години. Не припиняючи перемішування після руйнування озонідів одержану суміш нейтралізувати концентрованим розчином калію гідроксиду.

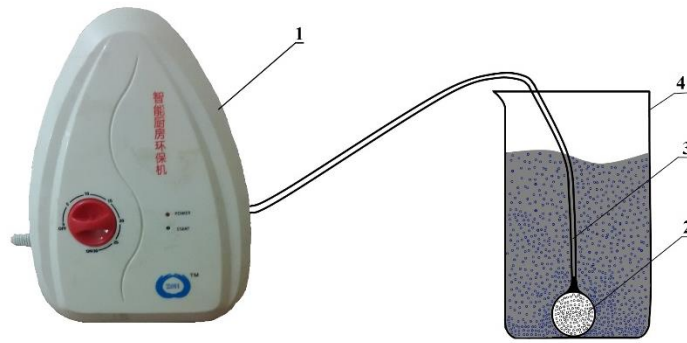


Рис. 2.4. Установка для оброблення відпрацьованої оливи озонованим повітрям: 1 – побутовий озонатор; 2 – розпилювач; 3 – трубка подачі озонно-повітряної суміші; 4 – хімічний стакан.

2.2.3. Методика проведення безперервної рідинно-фазової екстракції відпрацьованої оливи

Для здійснення процесу безперервної рідинно-фазової екстракції оксигенвмісних продуктів окиснення олив та розкладу озонідів в екстрактор (рис. 2.5) завантажували спрацьовану оливу (після стадій коагуляції, озонування та розкладу озонідів), а у колбу (1) – дистильовану воду. Після цього вмикають нагрівач (2) і пара проходила до паровідвідної трубки та конденсувалася в холодильнику. При скапуванні вона постійно оновлювала екстракційний шар із карбонільними та карбоксильними сполуками (4). Водний екстракт по трубці (5) повертається до екстракційної (збірної) колби (1). Безперервну екстракцію проводили до того моменту, коли нижній шар розчинника, який знаходиться під поверхнею відпрацьованої оливи, ставав прозорим. Після завершення екстракції одержаний шар очищеної оливи (3) відділяли від розчинника (4), який використовували багаторазово у наступних операціях екстракції.

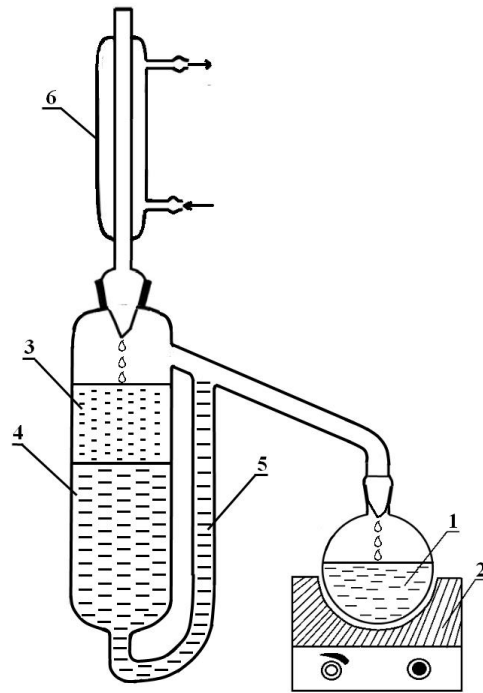


Рис. 2.5. Принципова схема лабораторного рідинно-фазового екстрактора безперервної дії, для видалення оксигеновмісних продуктів із відпрацьованих олив: 1 – екстракційна колба; 2 – колбонагрівач; 3 – відпрацьована олива після коагуляції та озонування; 4 – безперервно відновлюваний водний екстракт шкідливих домішок з оливи; 5 – трубка для повернення водного екстракту в збірну колбу; 6 – зворотний холодильник Лібиха.

2.3. Методи електрохімічних досліджень

Поляризаційні вимірювання кінетики катодних і анодних процесів електроперетворення оксигеновмісних речовин виконували на потенціостаті П-5827М із застосуванням трьохелектродної комірки (рис 2.6) при одночасному визначенні рН приелектродного шару розчину (рН-метр рН-150МИ, комбінований скляний електрод ЭСК-10301/7). Температура у комірці підтримувалася за допомогою термостата марки ELMІ 2.03 з точністю 0,1 °С. Потенціали робочих електродів вимірювали по відношенню до хлорсрібного електроду порівняння і перераховували на нормальну водневу шкалу. У кожному досліді знімання поляризаційних кривих виконували після

досягнення стаціонарного потенціалу, який встановлювався протягом 15-25 хв.

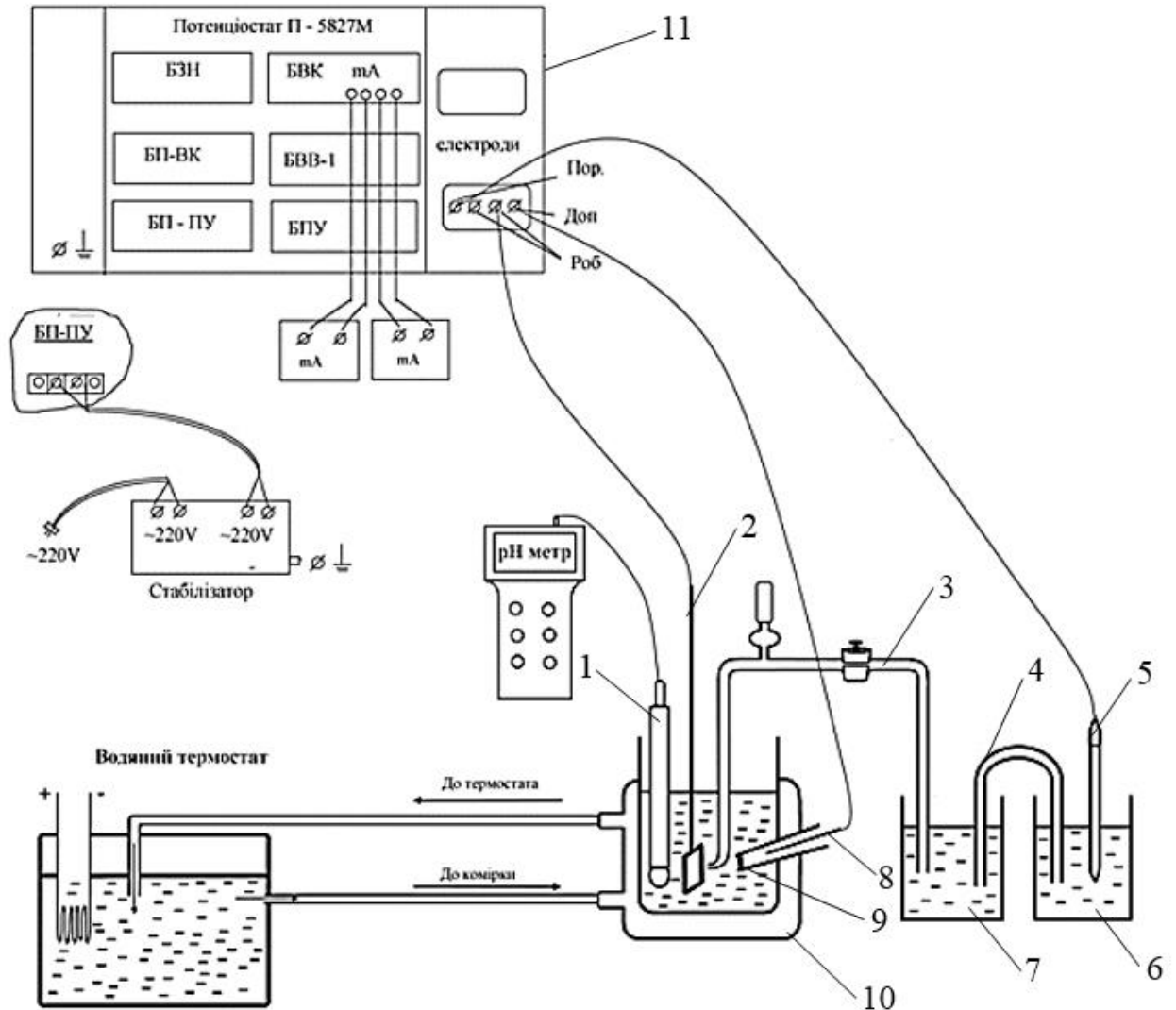


Рис. 2.6. Принципова схема установки для проведення потенціостатичних поляризаційних вимірювань та електролізів розчинів окисленовмісних сполук: 1 – комбнований скляний електрод рН-метра; 2 – робочий електрод; 3 – капіляр Лугіна; 4 – електролітичний ключ; 5 – хлорсрібний електрод порівняння; 6 – місткість із розчином КСІ; 7 – буферна місткість; 8 - допоміжний електрод; 9 – захисна мембрана; 10 - термостатована трьохелектродна скляна комірка; 11 – потенціостат.

Процеси препаративних електролізів як модельних розчинів альдегідів, кетонів і карбонових кислот, так і екстрактів продуктів деградації

відпрацьованих олив виконували у потенціостатичному режимі (потенціостат П-5727М) при контрольованих потенціалах робочих електродів, які визначали за результатами поляризаційних вимірювань (рис. 2.6).

2.3.1. Методика електрохімічного відновлення (регенерації) карбонільних сполук.

Для дослідження процесів електрохімічної регенерації карбонільних продуктів деградації олив знімали поляризаційні криві модельних зразків альдегідів і кетонів у наступних розчинах

- фоновий, який складається з 920 см³ ізопропілового спирту за ГОСТ 9805-84, 56 см³ дистильованої деіонізованої води за ТУ У 24.1-14215951-005:2005 та 24 см³ концентрованої сульфатної кислоти марки х.ч. за ГОСТ 2184-77;
- робочий розчин ізовалеріанового альдегіду концентрацією 0,5 моль/дм³ у фоновому розчині;
- робочий розчин пентанону-2 концентрацією 0,5 моль/дм³ у фоновому розчині;
- фоновий розчин (50 % дистильованої деіонізованої води за ТУ У 24.1-14215951-005:2005 та 50% пропанолу-2 за ГОСТ 9805-84) підкисленому сульфатною кислотою марки х.ч. ГОСТ 2184-77 до рН 5,3;
- робочий розчин ізовалеріанового альдегіду концентрацією 0,3 моль/дм³.

2.3.2. Методика електрохімічного окиснення (регенерації) карбоксильних сполук

Для проведення поляризаційних досліджень анодного окиснення (декарбоксилювання) карбонових кислот та виконання електролізних процесів готували їх водні та водно-спиртові розчини, які мали склад:

- фонові водні робочі розчини з рН 5,3; 7,0; 9,3; 11; 13, рН яке досягається за допомогою сульфатної кислоти та гідроксиду калію марок х. ч.
- робочі водні розчини бутанової кислоти з концентрацією 0,5 моль/дм³, нейтралізовані гідроксидом калію марки х. ч. до рН=7,0; 9,3.
- робочі водні розчини гексанової кислоти з концентрацією 0,5 моль/дм³, нейтралізовані гідроксидом калію марки х. ч. до рН 5,3; 7,0; 9,3; 11,0; 13,0.
- робочий водно-ізопропанольний розчин (1:1) гексанової кислоти нейтралізований гідроксидом калію марки х. ч. до рН 9,3.
- робочий водно-ізопропанольний розчин (1:1) суміші гексанової кислоти 0,5 моль/дм³ та ізовалеріанового альдегіду 0,5 моль/дм³ нейтралізацією гідроксидом калію марки х. ч. до рН 9,3.

2.3.3. Електродні матеріали

Для виконання і дослідження катодних процесів електровідновлення альдегідів та кетонів у тому числі і в відпрацьованих оливах застосовували кадмієвий і запропонований в даній роботі традиційний екологічно безпечний алюмінієвий електрод марки СвА99 за ГОСТ 4784-97 з масовою часткою Al – 99,99%.

Дослідження анодних процесів електроокиснення карбонових кислот і виконання електролізів використовували графітові, шунгітові та для порівняння платинові електроди (табл. 2.3).

Порівняно з графітом шунгіт має значно меншу пористість і суттєво вищі межі міцності на розтяг, згинання, стиснення, а також твердість. Разом з цим він характеризується більш високим питомим опором електричному струму і меншою електропровідністю. Це пояснюється умовами походження мінералів у природі та особливостями елементного і хімічного складу (табл. 2.4, 2.5 і 2.6). На відміну від графіту шунгіт має менший вміст карбону, але містить значно більше силіцію у вигляді полімерного оксиду SiO₂. Нами показано, що він може застосовуватися в процесах анодного декарбоксілювання карбонових кислот і регенерації відпрацьованих олив.

Таблиця 2.3.

Фізичні властивості природного графіту та шунгіту

Показник	Графіт	Шунгіт
Густина, г/см ³	1,9 - 2,6	2,1 – 2,4
Питомий опір електричному струму, Ом·м	$5 \cdot 30 \cdot 10^{-6}$	$32,9 - 3,53 \cdot 10^{-3}$
Теплопровідність, Вт/м·К	3,55	3,8
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·К	10,87	5
Температура плавлення графіту (при P=0,9 - 1 атм), °С	3845 - 3890	—
Точка кипіння, °С	4200	—
Теплота згорання, ккал/кг	7832 - 7856	7500
Магнітні властивості	Діамагнетик	Діамагнетик
Питома теплоємність (298,15 °К), кДж/(кг·К)	0,79-0,81	0,98
Межа міцності на розтяг, МПа	9,8 - 14,7	17534,6
Межа міцності на згинання, МПа	6,9 – 100	13062,2
Межа міцності на стискання, МПа	20 – 200	10054,75
Твердість по шкалі Мооса	1 - 2	3 - 4
Пористість, %	30 - 32	0,5 - 5
Модуль пружності (E), МПа;	$8 - 15 \cdot 10^3$	$31 \cdot 10^3$
Електропровідність, См/м	$125 \cdot 10^6$	$(1 - 3) \cdot 10^3$
Середній температурний коефіцієнт теплового розширення, 1/°С	$1,2 - 8,2 \cdot 10^{-6}$	$12 \cdot 10^{-6}$

Таблиця 2.4.

Елементний склад шунгіту та графіту

Елемент	Вміст % (мас.)		Елемент	Вміст % (мас.)	
	графіт	шунгіт		графіт	шунгіт
F	0,03060	—	Cr	0,00010	0,00720
Cl	0,00200	—	Mn	0,00060	0,09000
Na	0,00300	0,27000	Fe	0,09360	0,91000
Mg	0,01980	0,34000	Co	0,00010	0,00014
Al	0,02060	1,46000	Ni	0,00140	0,00850
Si	0,13000	17,0100	Cu	0,00350	0,00370
P	0,00040	0,02000	Mo	0,00080	0,00310
S	0,07270	0,37000	Ba	0,00090	0,32000
K	0,00170	0,51000	As	0,00001	0,00035
Ca	0,02130	0,09000	Pb	0,00010	0,02250
Ti	0,00080	0,14000	Zn	0,00020	0,00670
V	0,00030	0,01500	C	матриця	26,2600

Таблиця 2.5.

Хімічний склад природного шунгіту, що використовувався, як електродний матеріал для електрохімічних вимірювань

Компоненти	Вміст, % мас.	Компоненти	Вміст, % мас.
SiO ₂	51,6	NiO	0,028
TiO ₂	0,18	ZnO	0,012
Al ₂ O ₃	3,04	SO ₃	5,4
Fe ₂ O ₃	1,07	BaO	0,026
MgO	0,6	Au	0,011
CaO	0,66	ZrO ₂	0,012
K ₂ O	1,27	Cl	0,2
P ₂ O ₅	0,87	C	35
V ₂ O ₅	0,019	Лантаноїди	0,004

Таблиця 2.6.

Фізико-хімічні властивості природного графіту, що був використаний для експериментальних досліджень.

Показник	Значення
Питомий електричний опір, Ом·мм ² /м, не більше	150
Межа міцності на згинання, МПа,	200
Межа міцності на стискання, МПа	500
Твердість по Роквелу при навантаженні 60 кг, HRB	50-75

2.3.4. Методика проведення електролізних процесів

Процеси електролізів розчинів альдегідів, кетонів, карбонових кислот та водних і водно-ізопропанольних екстрактів відпрацьованих олив виконували в електролітичній комірці (рис. 2.6) та електролізері (рис. 2.7) при контрольованих потенціалах перебігу катодних (на Al та Cd електродах) і анодних (на графітових, шунгітових і платинових електродах) реакцій. Робочі потенціали для виконання електролізів визначали на підставі поляризаційних кривих, отриманих попередньо у розчинах відповідних оксигенвмісних речовин та їх сумішей (склади робочих розчинів наведені в підрозділі 2.3.1).

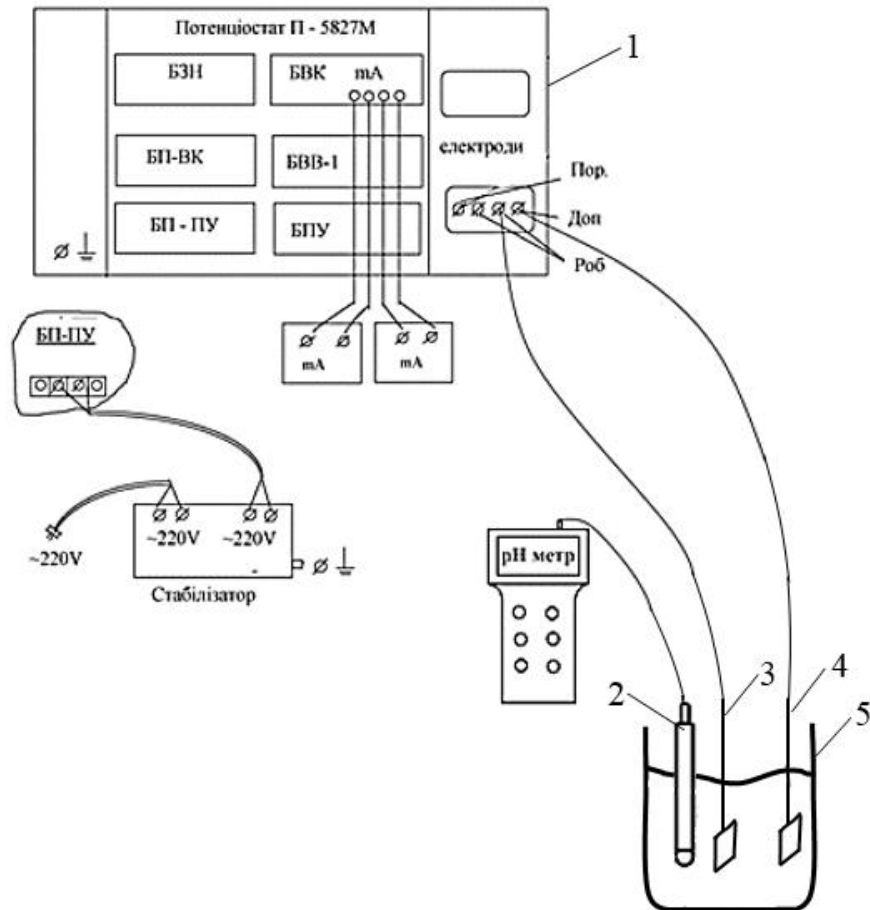


Рис. 2.7. Зовнішній вигляд електролізної установки екстрактів відпрацьованих олив: 1 – потенціостат; 2 – комбінований скляний електрод; 3 – катод; 4 – анод; 5 – стакан для електролізу.

Електролізи супроводжувалися закономірним зниженням густини струму електродного процесу. Термін його виконання визначали по досягненні мінімальних і сталих у часі значень струму, що свідчило про завершення електродних реакцій регенерації оксигенвмісних продуктів.

Після закінчення електролізу до робочого розчину додавали ізооктан (для анодних процесів) та ізопропіловий спирт (для катодних процесів) і отримані екстракти продуктів електролізів піддавали хроматографічному аналізу.

2.3.5. Методики хроматографічного аналізу продуктів катодного електровідновлення карбонільних сполук (альдегідів і кетонів) та карбонових кислот.

Для визначення продуктів катодного відновлення карбонільних сполук використовували хроматограф марки ЛХМ-8МД із насадковими колонками: твердий носій – хроматорон, рідка нерухома фаза на твердому носії – опіезон L, газ носій – азот високої чистоти, детектор – катарометр. При аналізі продуктів були використані наступні параметри хроматографа:

- швидкість подачі газу-носія (азот) – 30 см³/хв;
- твердий носій – хроматрон;
- рідка нерухома фаза нанесена на твердий носій – опіезон L;
- хроматографічна колонка з довжиною 3 м та діаметром 0,4 см;
- температура випаровувача – 125°C;
- температура термостату колонок – 50°C;
- кількість введеної проби – 3 мкл.

Хроматографічний аналіз складу продуктів анодного окиснення карбонових кислот використовували газовий хроматограф «Кристал 5000.2» з двома капілярними колонками – 50 м «Varian Capillary Colum CP-TCEP» (рідка нерухома фаза 1,2,3-три(ціаноетоксі)пропан) для визначення спиртів та 25 м «Varian Capillary Colum CP-Sil 5 CB» (рідка нерухома фаза – диметилполісилоксан) для визначення вуглеводнів з використанням держаних стандартних зразків речовин для ідентифікації вихідних речовин одержаних продуктів реакції. Прилад укомплектований 2-ма полум'яно-іонізаційними детекторами (ПД) з температурою 200 °C кожний та швидкістю подачі водню та повітря 40 см³/хв, 400 см³/хв відповідно; газ носій – гелій марки А за ТУ 0271-135-31323949-2005 – швидкість подачі 40 см³/хв; термостат колонок з програматором температур.

РОЗДІЛ 3

ХІМІЧНА РЕГЕНЕРАЦІЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ОЛИВ

Відомо [35-38], що одним з ефективних способів регенерації відпрацьованих олив є їх гідроочищення. Його ефективність пояснюється високою активністю атомів водню, який взаємодіє із сполуками сульфуру, нітрогену, кисню, ненасиченими речовинами та поліароматичними конденсованими сполуками. Однак така технологія потребує застосування каталізаторів, високих тисків та складного апаратурного оформлення. Крім того, відпрацьована олива містить значну кількість каталітичних отрут (сполуки сульфуру, нітрогену, металоорганічні речовини, «важких» металів, тощо), які швидко дезактивують каталізatori і потребують їх заміни. Тому актуальним є питання з пошуку нових хімічних реагентів та методів для прямого перетворення забруднюючих продуктів.

В дисертації була поставлена задача по розробленню методів регенерації відпрацьованих олив, які включають пряму взаємодію реагентів із продуктами їх окиснення, відпрацьованими присадками та продуктами, утвореними в результаті термодеструктивних процесів.

3.1. Оброблення вихідних відпрацьованих олив сульфатною кислотою

В літературі є посилання на способи покращення властивостей відпрацьованих олив, в яких використовується сульфатна кислота [35-38]. Однак її додають в кількостях які зазвичай перевищують 10% мас. На оливу, що призводить до утворення значного об'єму кислого гудрону, який створює небезпечні відходи. Крім того, хімічна стабільність такої оливи сильно знижується, що викликає необхідність застосування значної кількості антиокиснювальних присадок при виробництві товарних олив. Також відбувається зниження виходу регенерованого продукту.

Наші дослідження показали, що зазначені недоліки можна значною мірою усунути за рахунок зниження робочої концентрації H_2SO_4 (98 %) і додаванням її порціями при безперервному перемішуванні. Кислота здатна взаємодіяти з поліароматичними речовинами і забруднюючими компонентами з утворенням сульфосполук, які також мають властивості коагулянтів. Виявилось, що для початку коагуляції достатньо вводити до відпрацьованої оливи 2-4 % концентрованої H_2SO_4 . Після закінчення дозування суміші протягом 4-8 годин, відділяли від невеликого об'єму високов'язкого чорного шламу шляхом декантації і подавали на наступну стадію – озонування.

3.2. Оброблення відпрацьованої оливи озонованим повітрям

Озон належить до ефективних хімічних реагентів і входить до числа найсильніших окисників, про що свідчать величини значення його електродних потенціалів у різних середовищах, за якими він значно перевищує кисень:

у кислому середовищі: $O_3 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow O_2 + H_2O$; $E^0=2,07$ В

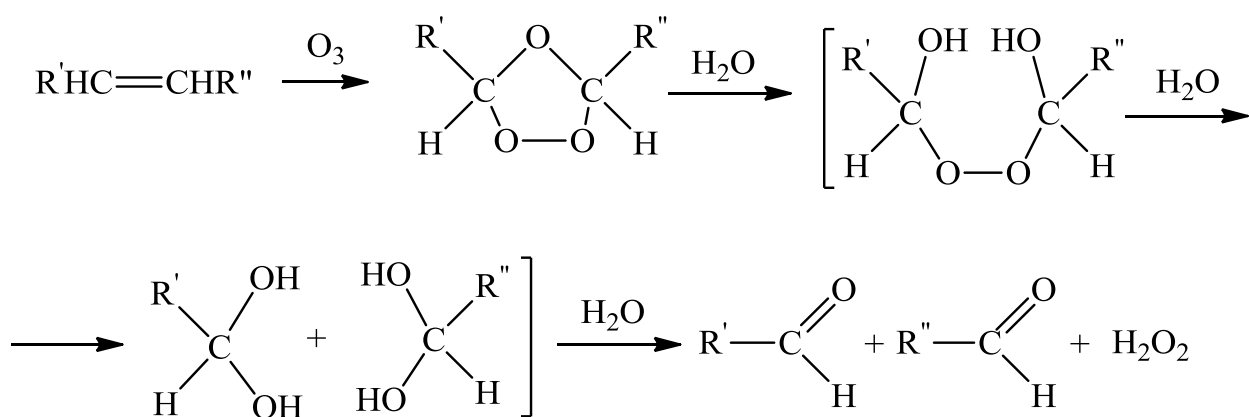
нейтральне та лужне середовище: $O_3 + 2H_2O + 2e^- \leftrightarrow O_2 + 2OH^-$; $E^0=1,24$ В

Озонування застосовується для підготовки нафти та нафтових залишків для переробки, в результаті якої підвищується вихід цільових продуктів, покращуються умови перероблення, а також підвищується якість одержаних продуктів. Озон взаємодіє з ненасиченими сполуками, які мають кратні зв'язки, а також окиснює інші групи речовин [70, 71].

Відомі способи застосування озону для регенерації відпрацьованих олив, однак вони не дали задовільних результатів [126]. Озон використовувався у необґрунтовано високій концентрації в суміші з повітрям (1%) і не розглядалися можливі негативні процеси, пов'язані з поглибленим окисненням компонентів середовища, включаючи ароматичні системи. Крім того, без обґрунтування утворені озоніди розкладом в присутності відновних реагентів (наприклад гідразин гідрогенхлориду).

Наші попередні дослідження показали, що незадовільними є також термічний розклад озонідів та їх лужний гідроліз, які призводять до втрати значної частини оливи, посиленням її чорного кольору і виникнення сильного неприємного запаху.

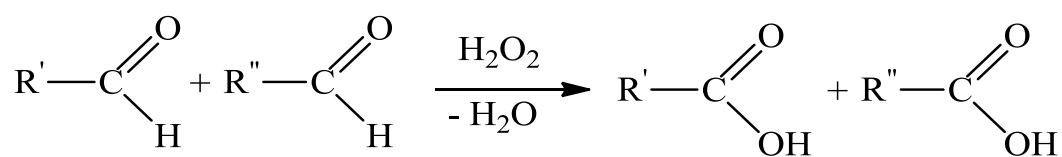
Для визначення умов озонування відпрацьованих олив та розкладу озонідів ми виходили із загальних уявлень про механізми процесів такого типу [147-152]. Взаємодією озону з органічними речовинами типу алкенів, циклоалкенів та забарвлених сполук з хромоформними угрупованнями спряжених подвійних зв'язків можна подати схемою, яка відображає утворення і гідроліз озонідів:



Ненасичені вуглеводні реагують з озоном швидко і кількісно, в той час як ароматичні системи потребують підвищених концентрацій озону і більших температур. Утворений при гідролізі озонідів гідроген пероксид окислює частину альдегідів до відповідних карбонових кислот. Тому основним продуктом озонолізу є карбонільні похідні. Якщо основною задачею озонолізу є отримання альдегідів і кетонів, то використовують гідролізуючу суміш, яка містить відновники для руйнування виникаючого при гідролізі озонідів гідроген пероксиду, наприклад $\text{Zn} + \text{CH}_3\text{COOH}$, каталізатори тощо. Але утворення у відпрацьованій оливі карбонільних сполук є вкрай небажаним. Це можна пояснити тим, що зазначені похідні здатні зазнавати різного типу конденсацій (альдольно-кротонової та ін.) з подальшим смолоутворенням і сильним потемнінням середовища. Такі процеси прискорюються за

підвищених температур і супроводжуються виникненням чорного кольору та стійкого неприємного запаху.

Ми показали, що в процесах регенерації відпрацьованих олив озonom доцільним є, навпаки, застосування не відновників, а окисників, які здатні забезпечувати майже повне окиснення альдегідів до стійких карбонових кислот і послаблення темного кольору олив, а карбонові кислоти у вигляді їх солей передбачалось вилучати екстракцією. Доцільним виявилось застосування для повного розкладу озонідів гідролізуючої суміші, яка містить окисник – H_2O_2 :



Навпаки застосування відновників сприяє утворенню при розкладі озонідів альдегідів і кетонів за рахунок розкиснення гідроген пероксидом, що виникає при гідролізі озонідів. В органічній хімії відомі роботи по препаративному добуванню карбонільних сполук з виходом 90 % і більше при застосуванні відновників, якими слугували цинк в крижаній оцтовій кислоті, або застосування каталітичного гідрування [147, 148] на каталізатором паладій-карбонат кальцію (5% Pd, 95 % CaCO_3) [149].

В наших експериментах відпрацьовані оливи марки М-6₃/10В і напівсинтетична невідомого складу попередньо готували обробленням концентрованої сульфатної кислоти і піддавали озонуванню повітрям із малим вмістом озону 0,01-0,05% із розрахунку 1-2 г озону на 150 см³ протягом 25 годин (рис. 2.4). Кількість озону, яка необхідна для реакції, залежить від марки базової оливи та глибини її окиснення при застосуванні. Процес супроводжується піноутворенням на поверхні оливи. Нами визначені параметри, які можуть характеризувати закінчення терміну озонування: поверхня піни стає білого кольору, олива освітлюється і набуває світло-коричневого (світло-сірого) кольору, утворюється деяка кількість твердого осаду чорного кольору.

Окиснювальний розклад озонідів в присутності гідроген пероксиду, який використовували в об'ємному співвідношенні «олива : 25%-вий H_2O_2 як 4:1. У випадках не сильно забрудненої оливи концентрація розчину гідроген пероксиду може бути нижчою. Після цього суміш інтенсивно перемішували до утворення емульсії і зменшення інтенсивності її забарвлення. У випадках, коли озонована олива мала світло- або темно-коричневий колір, то в процесі додавання гідроген пероксиду вона змінювала свій колір від світло-коричневого до світло-жовтого. Якщо ж озонована олива мала чорний колір, при додаванні гідроген пероксиду спостерігалася зміна забарвлення до сірого або світло-сірого кольору. Перемішування емульсії оливи проводили 1 годину до повного розкладу озонідів і забарвлення середовища у світлий колір. Далі додавали твердий калію гідроксид для нейтралізації утворених карбонових кислот. Дозування лугу виконували поступово і малими порціями для запобігання надмірного нагрівання середовища до моменту, що визначало закінчення додавання лугу і величина рН реакційного середовища досягала рН=7. В результаті утворюються непрозорий продукт світлого кольору (від світло-жовтого до світло-сірого). Після відстоювання протягом 1 доби у верхній частині суспендованої емульсії виникав прозорий шар оливи світлого кольору.

3.3. Безперервна рідинно-фазова екстракція для вилучення оксигеновмісних продуктів деградації олив та продуктів розкладу озонідів

Після окиснювального розкладу озонідів та окиснення гідроген пероксидом утворених карбонільних сполук до карбонових кислот та їх нейтралізації лугом зазначені, речовини вилучали за допомогою безперервної рідинно-фазової екстракції водою (рис. 2.5). Очищена у такий спосіб олива може мати невелику кількість механічних забруднень, твердих погано нерозчинних у воді солей карбонових кислот і воду. Для їх видалення застосовували відцентрове очищення за допомогою центрифуги марки ОПн-8 зі

швидкістю обертання ротора 3000 об/хв протягом 3-8 годин. Термін центрифугування залежав від якості коагуляції вихідної відпрацьованої оливи та її походження.

При досягненні певного осадження забруднень та води верхній найбільший шар очищеної оливи є регенованим продуктом від світло-жовтого до світло-коричневого кольору.

3.4. Визначення основних фізико-хімічних показників якості регенованих олив

Для дослідження були використані кілька зразків відпрацьованих олив. Перша з них належала до мінеральної оливи марки М-6з/10В, друга до напівсинтетичної оливи невідомого походження. В таблиці 3.7 наведені результати визначення фізико-хімічних показників вихідних відпрацьованих і регенованих олив в порівнянні з базовити та товарними оливами

Таблиця 3.7.

Фізико-хімічні показники якості відпрацьованих та регенованих олив в порівнянні з базовими та товарними оливами

Фізико-хімічні показники	Відпрацьована мінеральна олива (М-6з/10В)	Мінеральна олива після регенерації	Відпрацьована напівсинтетична олива	Напівсинтетична олива після регенерації	Товарна олива (М-8) за ГОСТ 10541	Товарна олива (М-6з/10В) за ГОСТ 10541	Базова олива (ОБ-20) за ТУ У 23.2-32365441-001:2006	Індустріальна олива (И-30А) за ТУ У 23.2-32365441-001:2006
Індекс в'язкості	127,3	108,9	96,9	101	93	120	70	-
Густина при 20°C	885,3	880,4	890,0	887,3	905	890	900	-
В'язкість кінематична при 40°C, мм ² /с	51,37	54,56	60,87	52,77	-	-	40–60	41–51
В'язкість кінематична при 100°C, мм ² /с	7,96	7,83	8,00	7,42	7,5 - 8,5	9,5-10,5	6,6–9,2	-
Коксівність, %	1,35	0,47	1,57	0,24	-	-	-	-

Продовження таблиці 3.7

Фізико-хімічні показники	Відпрацьована мінеральна олива (М-6з/10В)	Мінеральна олива після регенерації	Відпрацьована напівсинтетична олива	Напівсинтетична олива після регенерації	Товарна олива (М-8) за ГОСТ 10541	Товарна олива (М-6з/10В) за ГОСТ 10541	Базова олива (ОБ-20) за ТУ У 23.2-32365441-001:2006	Індустріальна олива (И-30А) за ТУ У 23.2-32365441-001:2006
Зольність, %	6,322	0,226	1,009	0,095	-	-	-	0,005
Температура застигання, °С	-42	-42	-38	-12	-25	-30 -40	-9	-15
Кислотне число мг КОН/г	1,76	0,04	1,35	0,0	-	-	0,05	0,05
Колір на колориметрі ЦНТ, не більше: без розведення з розведенням «15:85»	більше 8	4,5	більше 8	5,5	-	-	-	2,5
	більше 8	1,5	більше 8	2	3,5	3,0	-	-
Температура спалаху у відкритому тиглі, не нижче °С	215	205	194	224	207	190	170	210
Корозійна дія на метали: мідь, бал свинець, бал сталь 08кп, бал	2с	1а	1в	1а	-	-	-	-
	3в	1а	2с	1а	-	-	-	-
	бал 1а	1а	1а	1а	-	-	-	-

Для визначення вмісту металоорганічних сполук та сірки використовували метод енергодисперсійної рентгенофлуоресцентної спектроскопії (ASTM D 6481 - 14). Результати досліджень елементного складу як вихідних відпрацьованих олив так і олив після регенерації наведені в таблиці 3.8.

Таблиця 3.8.

Елементний склад вихідних відпрацьованих олив та олив після регенерації.

Елемент	Вихідна мінеральна відпрацьована олива, ppm	Регенована мінеральна олива, ppm	Вихідна напівсинтетична відпрацьована олива, ppm	Регенована напівсинтетична олива, ppm
Mo	2,4±2,2	1,8±2,3	<2,3	2,1±2,1
Sn	1,3±1,7	4,9±6,8	<0,1	0,5±1,5
Pb	73,6±4,8	14,9±2,9	179,9±6,9	<2,6
S	0,441%±0,005	0,186 %±0,003	0,807 %±0,007	0,324 %±0,004
Ca	1428,8±31,9	278,6±19,9	316,3±20,2	7,0±4,5
Ti	8,2±6,7	<7,3±5,2	11,5±8,1	<6,3
V	<4,6	4,4±3,9	<5,1	5,2±3,7
Cr	12,0±3,7	<0,1	<0,1	<0,1
Mn	3,1±1,8	1,0±1,6	1,9±1,7	<1,5
Fe	271,6±3,2	27,4±1,6	105,2±2,3	4,7±1,3
Ni	2,6±0,8	<0,1	4,7±0,8	0,8±0,7
Cu	19,1±0,8	1,7±0,6	16,5±0,8	1,1±0,5
Zn	862,6±3,1	90,3±1,1	322,2±2,0	8,0±0,6
Ba	55,3±12,2	7,1±5,6	128,2±12,9	7,1±5,0

З даних таблиці 3.7. видно, що вихідні відпрацьовані оливи за багатьма показниками не відповідають вимогам нормативних документів на вихідні товарні оливи. Основними з них є кінематична в'язкість, зольність коксівність, кислотне число, колір (за колориметром ЦНТ), корозійна дія на метали. Також у зразках відпрацьованих олив спостерігався значний вміст продуктів зношування (за даними рентгенофлуоресцентного аналізу табл. 3.8). Що свідчить про незадовільні експлуатаційні характеристики двигуна.

В результаті регенерації відбулося зменшення індексу в'язкості та кінематичної в'язкості, що можна пояснити взаємодією озону із полімерними в'язкістими присадками (табл. 3.7).

Оброблення відпрацьованої оливи озонованим повітрям призвела до значного її очищення від домішок металів різного походження. У зв'язку з високою окиснювальною здатністю озону, відбувається ефективна взаємодія із сполуками металів та окиснення з подальшим їх вилученням під час відцентрового очищення. Ця особливість дозволяє ефективно контролювати вміст самих металів (продуктів зношування), а також металовмісних присадок, що дозволить правильно вводити необхідну кількість металоорганічних присадок до регенованої оливи для виробництва товарних олив різних марок.

При регенерації спостерігається значне зменшення вмісту шкідливої загальної сірки в оливі (на 58%), що також позитивно впливає на її якість, особливо дивлячись на те, що в Європі, а також по всьому світу спостерігається тенденція зниження вмісту загальної сірки з екологічної точки зору, так як застосування таких паливно-мастильних матеріалів призводить до утворення оксидів сульфуру, що негативно впливають на конструкційні метериали та навколишнє середовище.

Одержані запропонованим способом регеновані оливи можна вважати аналогом особливої групи гідрокрекінгових олив, що характеризуються високою якістю, підвищеною термічною стабільністю в порівнянні зі звичайними мінеральними оливами та низьким вмістом загальної сірки, також вони мають хорошу антиокиснювальну здатність, стійкість до деформації зсуву. Гідрокрекінгові оливи за своїми властивостями наближаються до синтетичних на основі поліальфаолефінів та поліестерів, і навіть дещо їх перевершують в протизносомому захисті.

Відомо, що низька термоокиснювальна стабільність мінеральних олив викликана наявністю ненасичених сполук та присутністю значної кількості поліароматичних вуглеводнів. Важливим є те, що саме ці класи вуглеводнів в

першу чергу реагують з озоном при його пропусканні через мінеральну оливу. Озон взаємодіє з ними з творенням озонідів і практично не змінює решту компонентів, що знаходяться в відпрацьованій оливі (за виключенням більшості присадок, гетероорганічних та сульфурвмісних сполук). Разом з цим видалення поліароматичних вуглеводнів значно підвищує індекс в'язкості регенерованих (оброблених олив), що є неодмінною умовою виробництва високоякісних товарних олив.

Висновки по розділу 3

У результаті досліджень, описаних в даному розділі:

- встановлено, що застосування навіть низьких концентрацій озону в озono-повітряній суміші (близько 0,01%), дозволяє йому ефективно взаємодіяти з забрудненнями, смолисто-асфальтовими речовинами, продуктами розкладу присадок, а також із залишками присадок. Доведено, що при витраті озону близько 1 г на 100 г оливи, можна досягати значного її освітлення, а також значного покращення інших фізико-хімічних характеристик таких як корозійна дія на метали, зольність, коксівність, кислотне число, вміст сірки та металів.

- запропоновано простий, екологічний та дешевий спосіб руйнування органічних озонідів, утворених взаємодією озону із забруднюючими компонентами відпрацьованих олив та розкладом в окиснювальному середовищі за кімнатної температури. Окиснювальний розклад озонідів гідроген пероксидом перебігає досить швидко та дозволяє утворювати стабільні сполуки – органічні кислоти, які просто вилучати з регенерованого продукту, на відміну від інших методів руйнування озонідів – термічному розкладу та розкладу в присутності сильних відновників.

- застосування процесу безперервної екстракції дозволяє досягати високого ступеня очищення регенерованої оливи з одержанням водного екстракту солей карбонових кислот та інших органічних речовин, який можна використати в різних галузях народного господарства.

- доведено, що застосування запропонованого способу хімічного оброблення відпрацьованих олив озоном для їх регенерації, дає можливість ефективно замінити високовартісні, енергоємні технології – гідроочищення та інші, без утворення нових відходів, як у випадку адсорбційного очищення. Разом з цим, застосування озону дозволило одержати високоякісні оливи, що можуть застосовуватися для виробництва товарних олив з додаванням необхідного пакету присадок.

РОЗДІЛ 4

РОЗРОБЛЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ РЕГЕНЕРАЦІЇ ОКСИГЕНВМІСНИХ ПРОДУКТІВ ДЕГРАДАЦІЇ ОЛИВ

Як було зазначено в попередньому розділі дисертаційної роботи, завершальною стадією запропонованої нами хімічної регенерації відпрацьованих олив є безперервна рідинно-фазова екстракція оксигенвмісних речовин. Вона призводить до утворення водних або водно-спиртових розчинів цих шкідливих сполук, до яких переважно належать карбонові кислоти з домішками альдегідів і кетонів. У зв'язку з цим нами була поставлена задача по розробленню ефективних електрохімічних процесів перетворення карбоксильних і карбонільних речовин назад у цінні вуглеводні олив. Це дозволило, по-перше, збільшити вихід регенованих олив і, по-друге усунути або мінімізувати утворення відходів виробництва та необхідність застосування коштовних складних процесів, наприклад гідроочищення.

4.1. Електрохімічна регенерація карбонільних сполук

Типовими електродними матеріалами для катодного відновлення альдегідів та кетонів звичайно є метали з високою перенапругою гідрогену (Hg, Cd, Pb) [128]. Однак вони належать до токсичних металів, що сильно забруднюють навколишнє середовище. Крім того, продуктами електровідновлення карбонільних сполук на них є суміш спиртів, вуглеводнів та гідродимерів пінаконового ряду, присутність яких в оливі є небажаною. Тому важливим було знайти нетоксичні метали, а також умови виконання процесів катодного електровідновлення альдегідів і кетонів саме до корисних вуглеводнів. Наш вибір зупинився на алюмінії, який має достатньо високу перенапругу гідрогену, і є доступним та екологічно безпечним металом (табл. 4.9).

Таблиця 4.9.

Значення констант a і b в рівнянні Тафеля для катодного виділення водню на різних металах при $t = 20 \pm 2$ °C [128]

Метал	Кислі розчини		Лужні розчини		Метал	Кислі розчини		Лужні розчини	
	-a	-b	-a	-b		-a	-b	-a	-b
Al	1	0,1	0,64	0,14	Mo	0,66	0,08	0,67	0,14
Cd	1,4	0,12	1,05	0,16	Pb	1,56	0,11	1,36	0,25
Co	0,62	0,14	0,6	0,14	Pd	0,24	0,03	0,53	0,13
Cu	0,87	0,12	0,96	0,12	Pt	0,1	0,03	0,31	0,1
Fe	0,7	0,12	0,76	0,11	Sn	1,2	0,13	1,28	0,23
Hg	1,41	0,114	1,54	0,11	Ti	0,82	0,14	0,83	0,14

Для дослідження процесів катодного відновлення альдегідів та кетонів на Al-електроді у порівнянні з типовими катодними металами нами були виконані потенціостатичні поляризаційні вимірювання у спирто-водних сульфатокислих розчинах.

На рис. 4.8 наведені потенціостатичні поляризаційні криві Cd електрода у фоновому розчині та в розчині ізовалеріанового альдегіду.

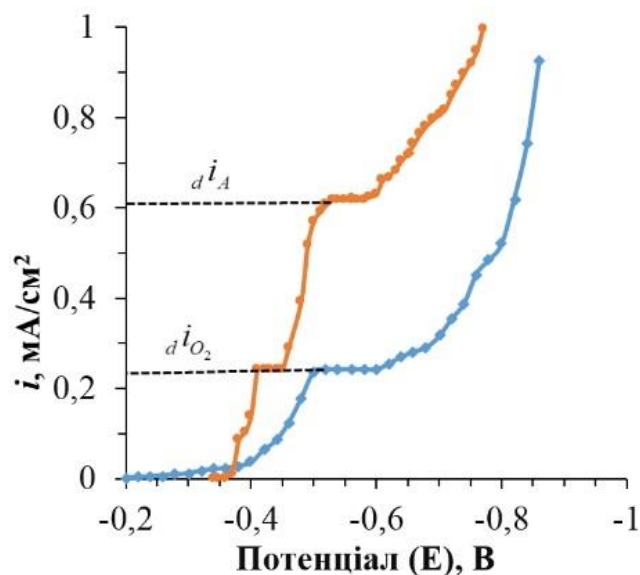
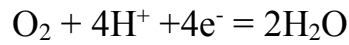


Рис. 4.8. Катодні поляризаційні криві Cd-електрода: 1 – у фоновому спирто-водному сульфатнокислому розчині; 2 – у фоновому розчині з додаванням ізовалеріанового альдегіду (0,5 моль/дм³).

На кривій 1 фонового розчину (рис. 4.8) можна бачити одну хвилю електровідновлення, яка відповідає граничному дифузійному струмові відновлення розчиненого кисню за електродною реакцією:



У присутності альдегіду поляризаційна крива 2 має дві хвилі відновлення і характеризується двома ділянками граничного струму дифузії: кисню та органічної речовини. З рисунку 4.8 був визначений катодний потенціал електровідновлення ізовалеріанового альдегіду при електролізі (-0,6 В).

Електровідновлення альдегіду на Cd-електроді відбувається досить швидко, про що свідчить зменшення граничного дифузійного струму, яке зумовлене падінням концентрації альдегіду у розчині (рис. 4.9).

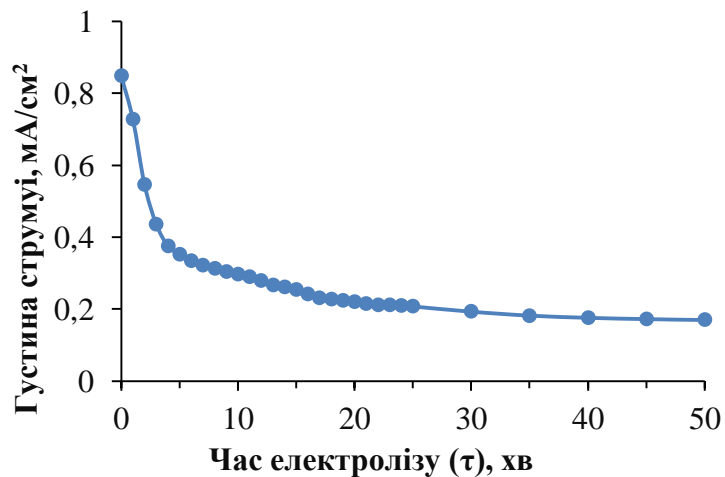


Рис. 4.9. Залежність густини струму відновлення ізовалеріанового альдегіду ($0,5 \text{ моль/дм}^3$) у спирто-водному сульфатно-кислому розчині на Cd електроді від часу електролізу при потенціалі -0,6 В.

Хроматограма продуктів електровідновлення ізовалеріанового альдегіду наведена на рис. 4.10.

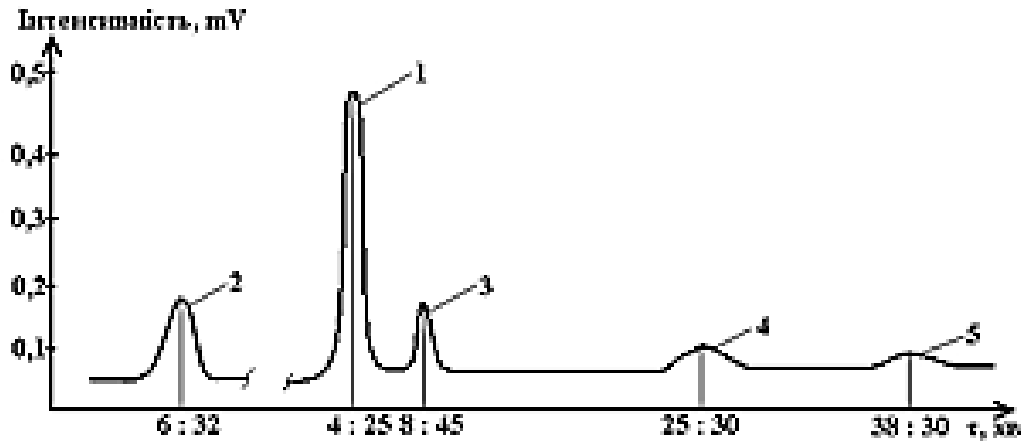
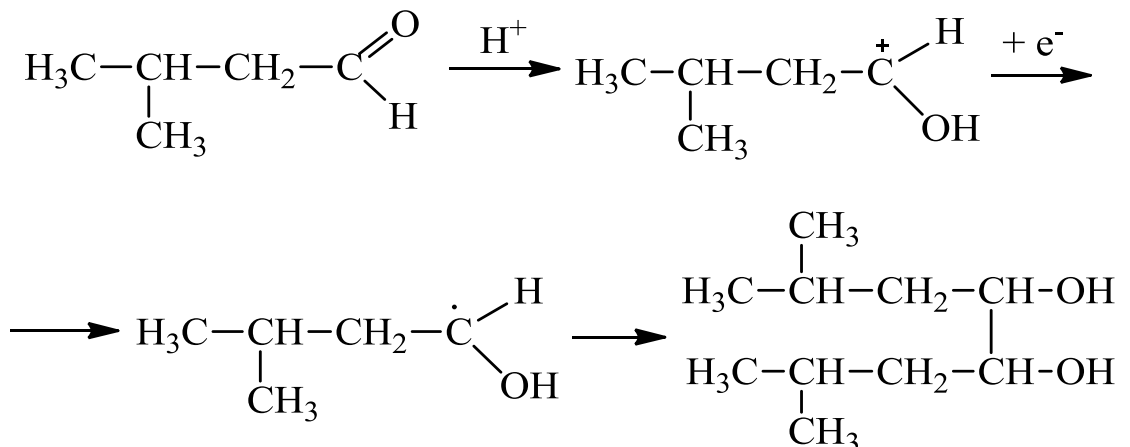
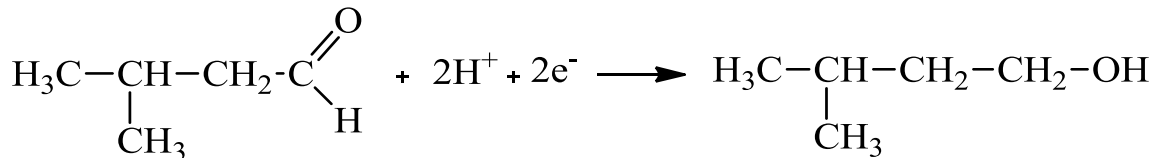
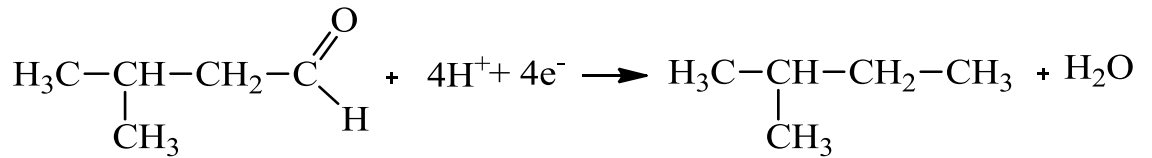


Рис. 4.10. Хроматограма продуктів електровідновлення ізовалеріанового альдегіду на Cd – електроді у сульфатно-кислому спирто-водному розчині: 1 – ізопентан; 2 – ізопропанол (розчинник); 3 – ізопентанол; 4 – (пінакон); 5 – (продукт пінакон-пінаколінового перегрупування).

Утворення речовин при електровідновленні карбонільних сполук на Cd-електроді можна подати наступними рівняннями:



Експериментальні дослідження показали, що електровідновлення карбонільних сполук у кислих водно-спиртових розчинах перебігає за

потенціалів близьких до $-0,6$ В та продуктами є спирти, вуглеводні та гідродимери пінаконової будови.

Для дослідження перебігу відновлення альдегідів та кетонів на Al-катоді знімали катодні потенціостатичні поляризаційні криві у водно-спиртових сульфато кислих розчинах карбонільних сполук (ізовалеріанового альдегіду та пентанону-2) (рис. 4.11).

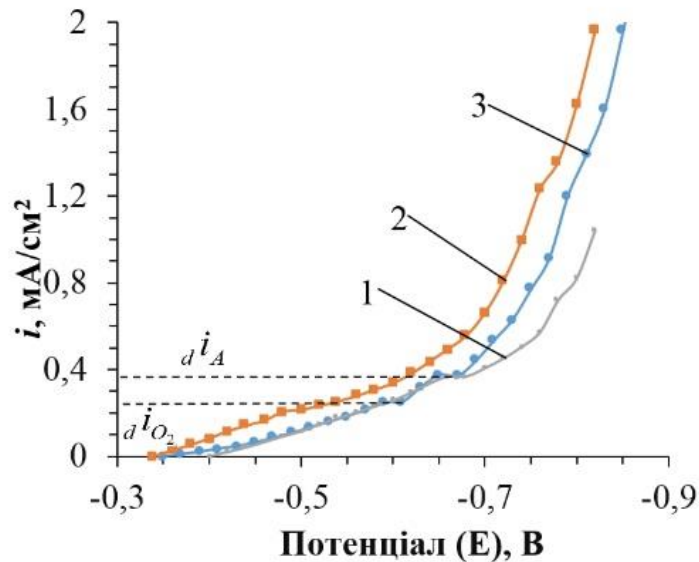


Рис. 4.11. Катодні потенціостатичні поляризаційні криві алюмінію: 1 - у фоновому спирто-водному розчині; 2 – у фоновому розчині з додаванням $0,5$ моль/дм³ ізовалеріанового альдегіду; 3 – у фоновому розчині з додаванням $0,5$ моль/дм³ пентанону-2.

На кривій 2 (рис. 4.11) присутні дві хвилі граничного дифузійного струму на алюмінії, друга з яких зумовлена відновленням кисню, а перша відповідає хвилі граничного дифузійного струму електровідновлення пентанону-2. Також можна бачити, що максимальна швидкість відновлення кетону у спокійному середовищі спостерігається тоді, коли потенціал досягає $-0,6$ В.

Подібний характер має крива 3 (рис. 4.11) електровідновлення ізовалеріанового альдегіду на алюмінієвому катоді. Тут також присутні дві хвилі граничного дифузійного струму, одна з яких відповідає відновленню кисню, а друга – ізовалеріанового альдегіду за потенціалу $-0,75$ В.

Одержані експериментальні дані свідчать про те, що електровідновлення карбонільних сполук на Al-електроді перебігають за потенціалів $-0,75 - (-0,6)$ В подібно тому, як це відбувається на Cd-електроді. Відмінність в потенціалах граничного струму електровідновлення можна пояснити електрокаталітичним ефектом алюмінію.

Для дослідження кінетики перебігу електровідновлення карбонільних сполук проводили електроліз розчинів альдегіду та кетону на Al-електроді (рис. 4.12).

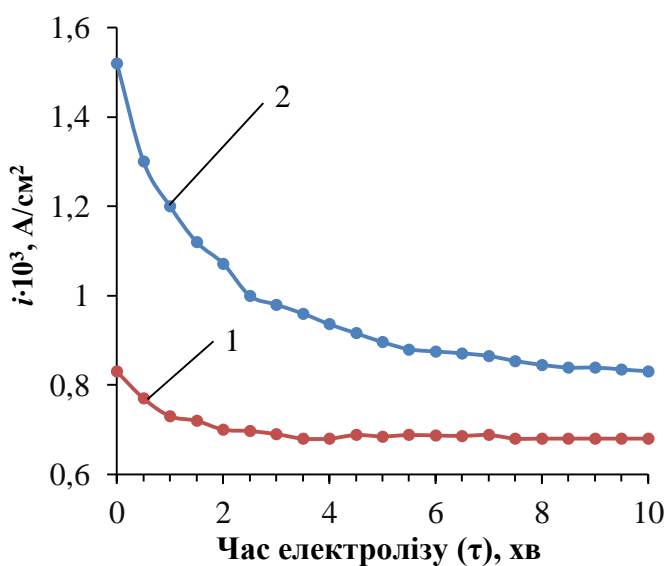


Рис. 4.12. Криві залежностей величини густини граничного дифузійного струму електровідновлення ізовалеріанового альдегіду (1) та пентанону-2 (2) на алюмінієвому катоді у спирто-водному розчині (концентрацією $0,5$ моль/дм³) при робочому потенціалі $E_k = -0,75$ В (1) та $E_k = -0,6$ В за температури 25 °С.

З кривих 1 та 2 (рис. 4.12) можна бачити швидке падіння граничного струму електровідновлення карбонільних сполук, що вказує на значну швидкість процесу і високий вихід продуктів.

Після проведення електролізу досліджувані розчини піддавали нейтралізації гідроксидом калію для досягнення нейтрального середовища, фільтрували із застосуванням беззольного паперового фільтра. Склад продуктів електровідновлення ізовалеріанового альдегіду визначали

хроматографічним аналізом з параметрами такими, як і при аналізі продуктів електровідновлення карбонільних сполук на Cd-електроді.

Для дослідження впливу потенціалу електролізу на продукти електровідновлення альдегіду проводили електроліз за різних електродних потенціалів. Результати хроматографічного аналізу наведені на рис. 4.13.

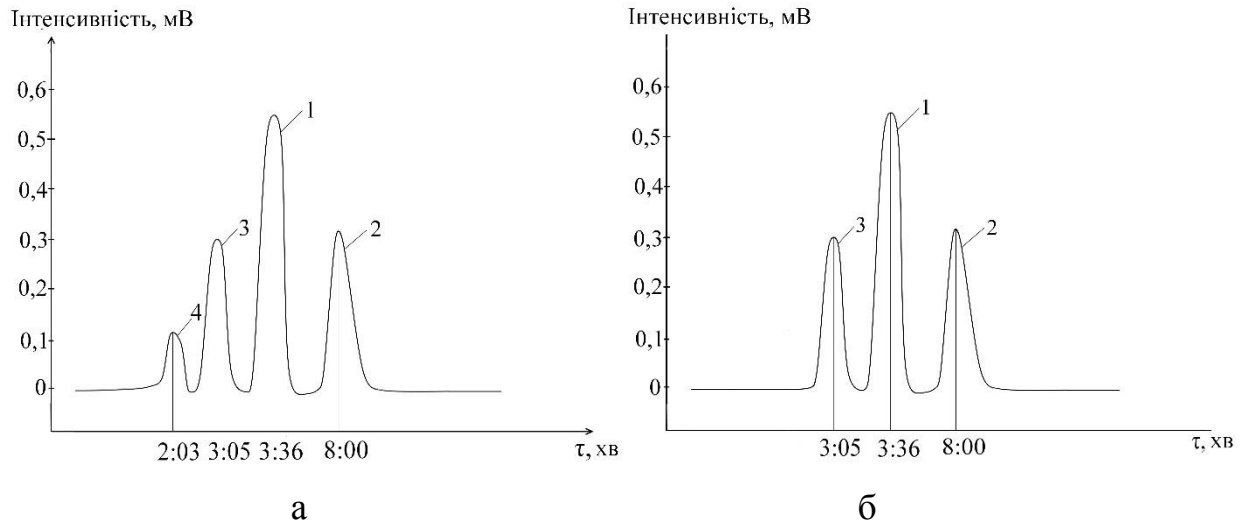


Рис. 4.13. Хроматограми продуктів електровідновлення ізовалеріанового альдегіду на алюмінієвому катоді при постійному контрольованому потенціалі $-0,70$ В (а) та $-0,75$ В (б): 1 – ізопропіловий спирт (розчинник); 2 – ізовалеріановий альдегід, 3 – ізопентан; 4 – ізопентен.

Для визначення продуктів електровідновлення кетонів проводили хроматографічний аналіз нейтралізованого розчину після електролізу пентанону-2. Результати хроматографічного аналізу наведені на рис. 4.14.

Із хроматограм розчинів продуктів електровідновлення карбонільних сполук (ізовалеріанового альдегіду та пентанону-2) можна бачити, що продуктами на Al-електроді є суміш насичених та ненасичених вуглеводнів. Слід відмітити також той факт, що при зменшенні катодного потенціалу продуктом їх електровідновлення є лише відповідний насичений вуглеводень, що є найкращим варіантом в процесах регенерації відпрацьованих олив.

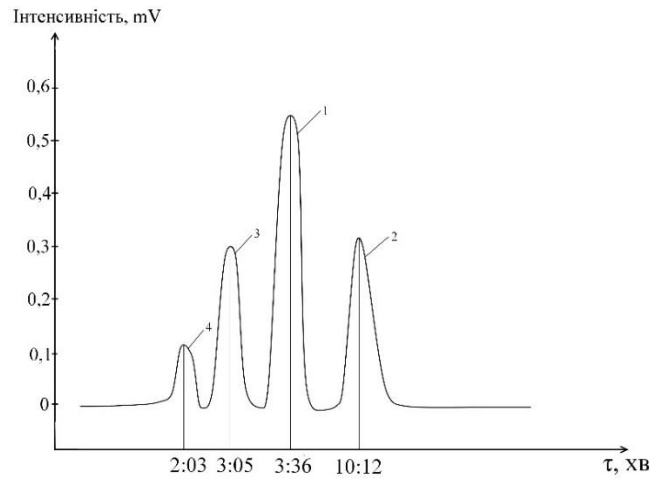
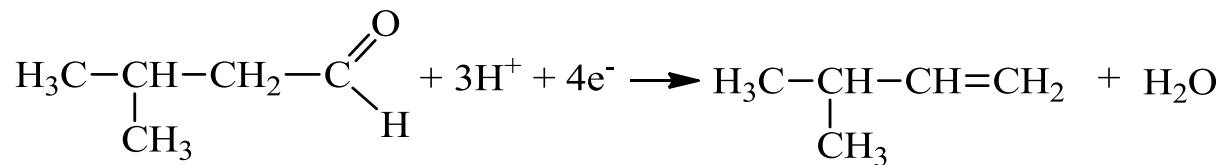
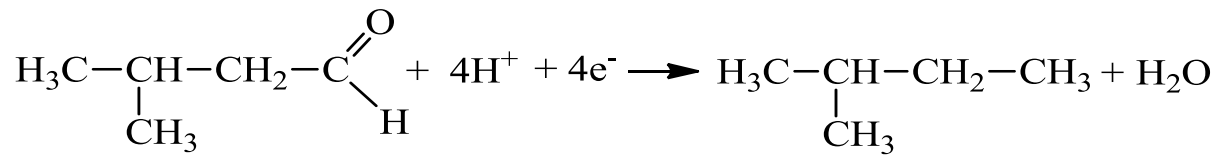


Рис. 4.14. Хроматограма продуктів електровідновлення розчину 0,5 моль/дм³ петанону-2 у сульфатнокислому спирто-водному розчині при постійному контрольованому потенціалі ($E = -0,6$ В) на Al-електроді: 1 – ізопропіловий спирт (розчинник); 2 – пентанон-2, 3 – пентан; 4 – пентен.

Утворення продуктів катодного відновлення ізовалеріанового альдегіду на Al-електроді за робочого потенціалу $-0,6$ В можна подати рівняннями:



При виконанні катодного відновлення карбонільної сполуки на Al-катоді при зниженому потенціалі $-0,75$ В основним продуктом є тільки насичений вуглеводень.

Отже одержані експериментальні дані показали, також, відмінності у процесах електровідновлення альдегіду на алюмінії та на типових металах з високою перенапругою гідрогену. При дослідженні електровідновлення одного й того ж самого альдегіду і за однакових умов у продуктах електролізу на Al-катоді були визначені тільки корисні вуглеводні, в той час як на Cd-електроді утворюється також відповідний спирт та гідродимер пінакової

структури. Ми вважаємо, що в цьому виявляється електрокаталітичний ефект металу електрода.

4.2. Електрохімічна регенерація карбонових кислот

Наступним етапом дисертаційної роботи було дослідження анодного декарбоксілювання карбонових кислот, як найбільш шкідливих та корозійно-агресивних сполук деградації відпрацьованих олив.

Для дослідження процесу анодного окиснення карбонових кислот знімали потенціостатичні поляризаційні криві на анодах із платини, графіту та природнього шунгіту з одночасним вимірюванням рН у фоновому водному розчині (рис. 4.15а) та в розчинах бутанової (4.15б) та гексанової кислот (4.15а) з концентраціями 0,5 моль/дм³ та різними рН середовища.

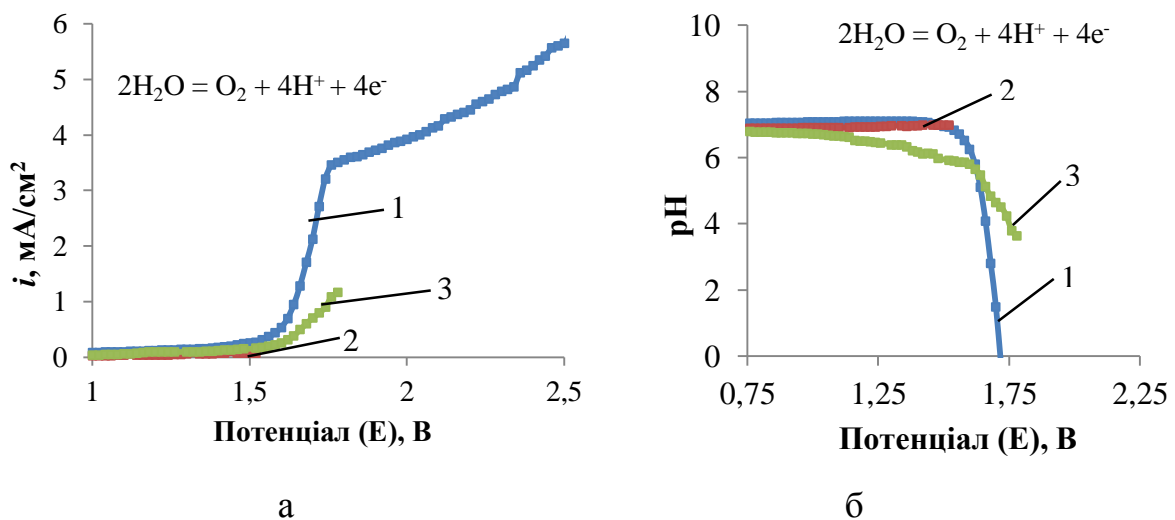
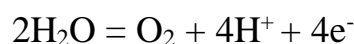


Рис. 4.15. Потенціостатичні поляризаційні криві різних анодів (а) та залежність рН від потенціалу (б) у фоновому водному нейтральному розчині (рН=7): 1 - платини; 2 – графіту; 3 – шунгіту.

На потенціостатичних поляризаційних кривих у фоновому розчині (рис. 4.15а) присутні області електроокиснення води, які в нейтральних розчинах розташовані за потенціалів, вищих за 1,23 В, за електродною реакцією, яка спричиняє підкиснення аналіту (рис. 4.15б):



На рис. 4.16, 4.17 відповідно наведені потенціостатичні поляризаційні криві шунгіту, графіту та платини в розчині 0,5 моль/дм³ відповідно гексанової і бутанової кислоти та зміну рН аналіту під час отримання кривих.

На кривих (рис. 4.16) присутня лише одна ділянка граничного струму, яка відповідає процесу окиснення гексанової або бутанової кислоти за потенціалів 2,0 – 2,5 В. Одночасне вимірювання рН показали (рис. 4.17), що за цих потенціалів у розчинах карбонових кислот окиснення води не перебігає, криві рН – Е розташовані практично горизонтально і показують відсутність підкислення розчину. Це свідчить про переважання адсорбції на поверхні електроду органічних кислот порівняно з молекулами води і перебіг тільки процесу їх окиснення.

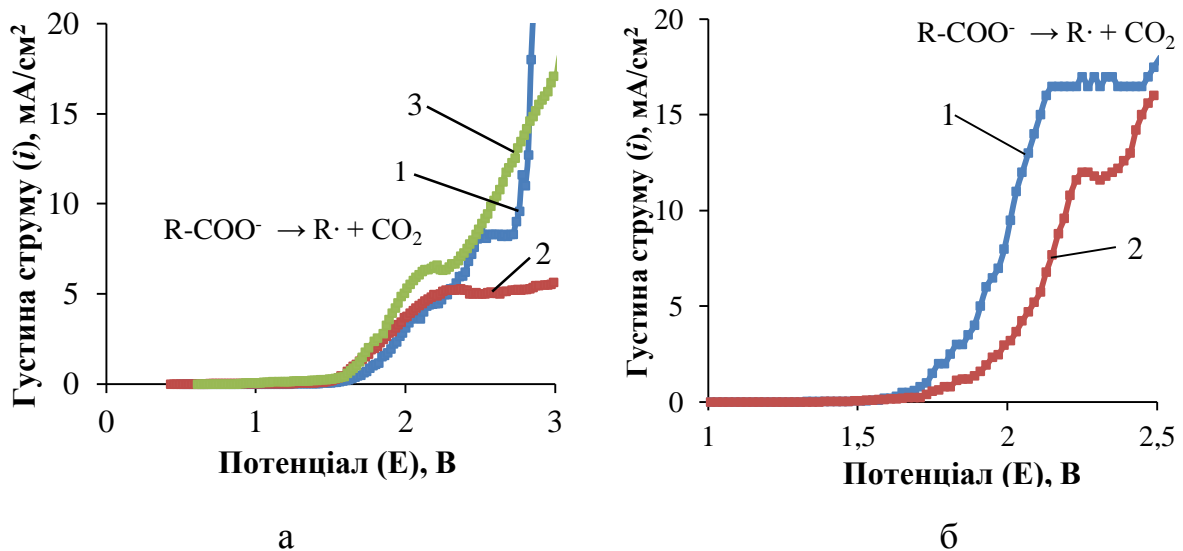


Рис. 4.16. Потенціостатичні поляризаційні криві різних анодів у водному розчині гексанової (а) та бутанової (б) кислот (рН=7) з концентраціями 0,5 моль/дм³: 1 – платина; 2 – графіт; 3 – шунгіт.

У згоді з цим при виконанні поляризаційних вимірювань у повільному режимі (рис. 4.17) наочно прослідковується конкурентний характер адсорбції і окиснення води і карбонової кислоти за анодних потенціалів $E_a > 2,0$ В. Спостерігається характерне утворення «полички» кривої рН, яка відповідає процесу анодного окиснення карбонової кислоти за $E_a > 2,0$ В.

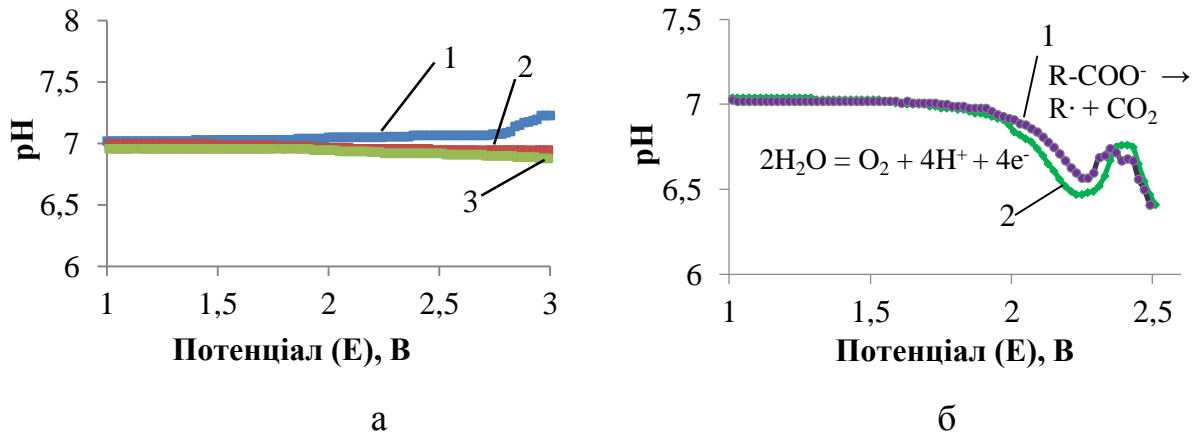


Рис. 4.17. Залежність величини рН водних розчинів (рН=7) 0,5 моль/дм³ гексанової (а) та бутанової (б) кислот від потенціалу різних анодів під час зняття потенціостатичних поляризаційних кривих: 1 – платина; 2 – графіт; 3 – шунгіт.

Для оцінки швидкості електроокиснення карбонових кислот виконували препаративний електроліз їх розчинів при потенціалах 2,0 В, 2,4 В та 2,8 В, за температури 10 °С. Для прикладу на рис. 4.18а наведено характерне спадання струму електроокиснення гексанової кислоти в часі при проведенні електролізу за потенціалу 2,0 В на різних анодних матеріалах, що свідчить про швидке зменшення концентрації досліджуваної органічної кислоти за рахунок процесу її окиснення. В процесі електролізу окиснення води не відбувається, і не спостерігається підкиснення розчину (4.18б).

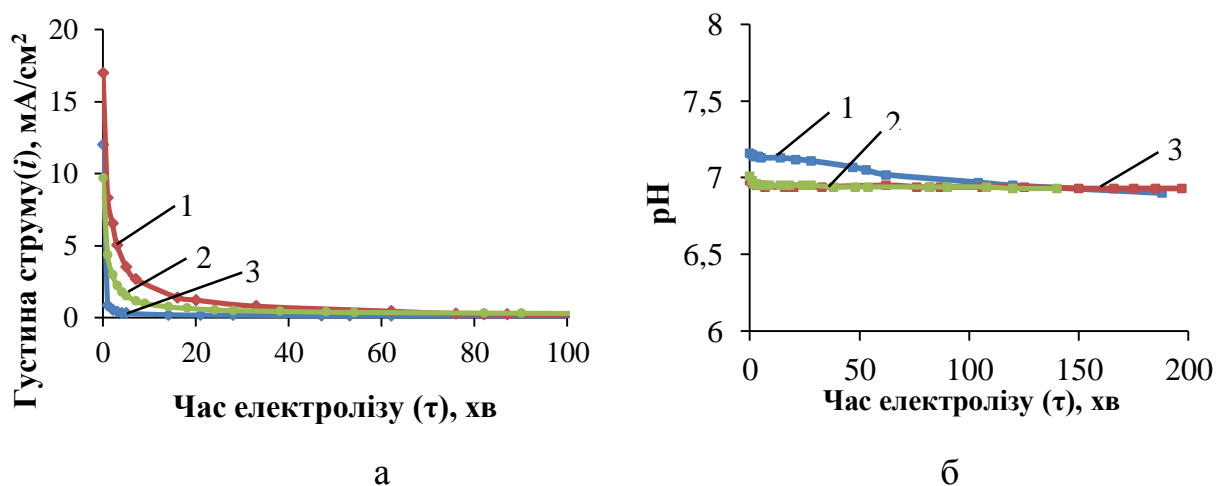


Рис. 4.18. Залежність струму електроокиснення (а) та величини рН (б) гексанової кислоти на різних анодах від часу електролізу за потенціалу 2,0 В (рН=7): 1 – графіт; 2 – шунгіт; 3 – платина.

Продукти анодного окиснення карбонових кислот, після електролізу їх розчинів екстрагували етанонним ізооктаном і піддавали хроматографічному аналізу. На рис. 4.19 подана типова хроматограма продуктів електроокиснення гексанової кислоти за потенціалу 2,0 В.

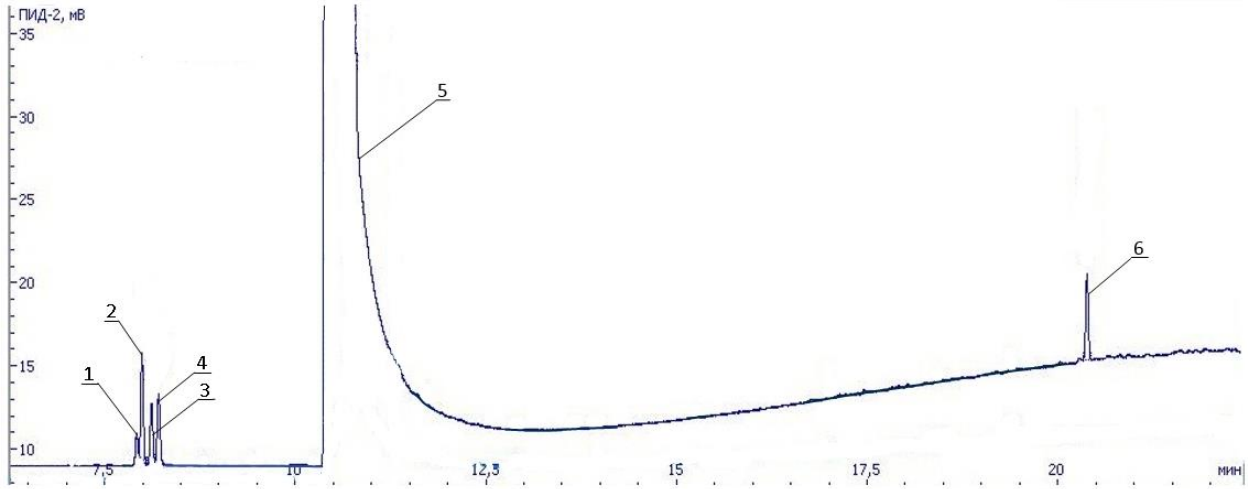


Рис. 4.19. Хроматограма ізооктанового екстракту продуктів електроокиснення гексанової кислоти $0,5 \text{ моль/дм}^3$ ($\text{pH}=7$) на шунгітовому електроді за $E=2,0 \text{ В}$: 1 – н-пентан; 2 – пентен; 3 – ізопентан; 4 – 2-метил-2-бутен; 5 – ізооктан (розчинник-екстрагент); 6 – н-декан.

Продукти електровідновлення гексанової кислоти ($E_a=2,0 \text{ В}$) можна подати у вигляді наступної схеми:

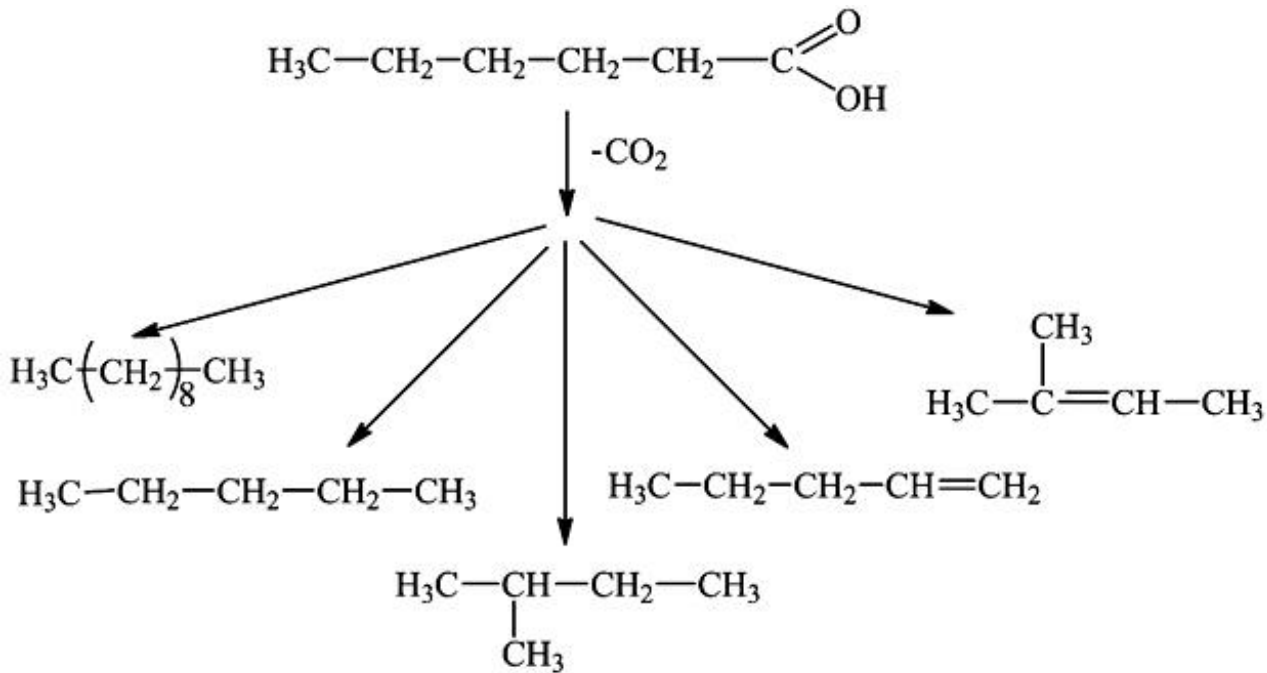


Рисунок 4.20 ілюструє співвідношення виходу продуктів перетворення карбонових кислот при електролізі їх розчинів.

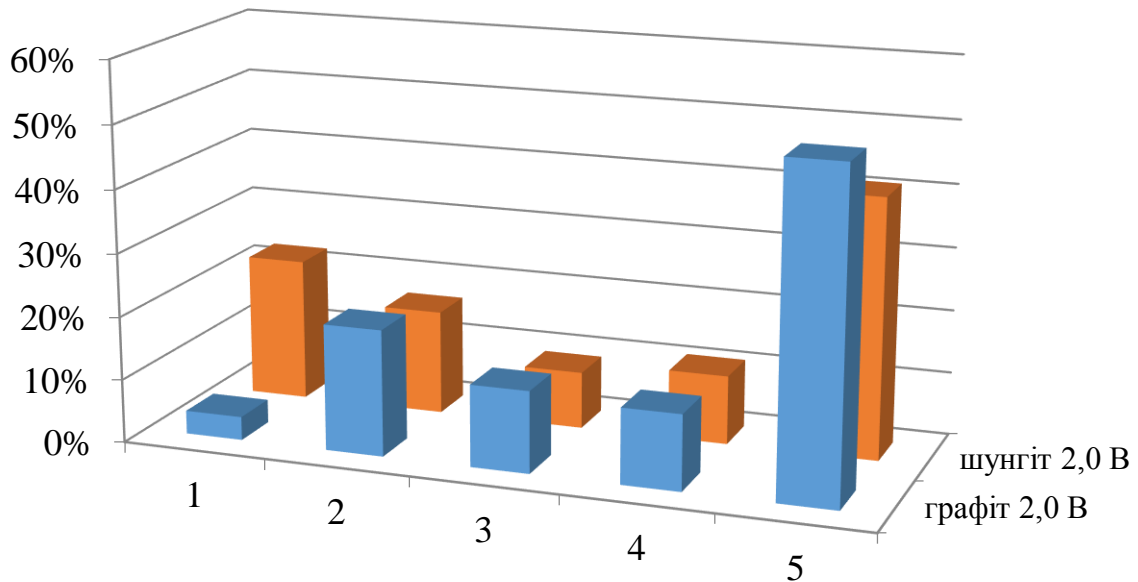


Рис. 4.20. Діаграма співвідношення виходу продуктів окиснення розчину $0,5 \text{ моль/дм}^3$ гексанової кислоти ($\text{pH}=7$) під час електролізу на графітовому та шунгітовому електроді за потенціалу $2,0 \text{ В}$: 1 – н-пентан; 2 – пентен; 3 – ізопентан; 4 – 2-метил-2-бутен; 5 – н-декан.

Основним продуктом перетворення гексанової кислоти на графітовому та шунгітовому анодах при потенціалі $2,0 \text{ В}$ є н-декан – продукт димеризації вуглеводневого радикалу за реакцією Кольбе. Однак вихід димерного вуглеводню на шунгіті дещо менший ніж на графіті. Відмінності у співвідношенні виходів продуктів електроокиснення гексанової кислоти, можна пояснити більшою пористістю графіту як анодного матеріалу, що сприяє кращій адсорбції в порах речовин та сприяє перебігу реакцій подальшого окиснення вуглеводневого радикалу до карбкатионів. Разом з цим хроматографічний аналіз продуктів анодного окиснення карбонової кислоти при потенціалі $2,0 \text{ В}$ не виявив характерних продуктів для перебігу таких реакцій.

Для визначення впливу потенціалу на перебіг процесу електроокиснення карбонових кислот проводили електроліз їх розчинів за потенціалів 2,4 В та 2,8 В на графіті, шунгіті та платині за температури 10 °С.

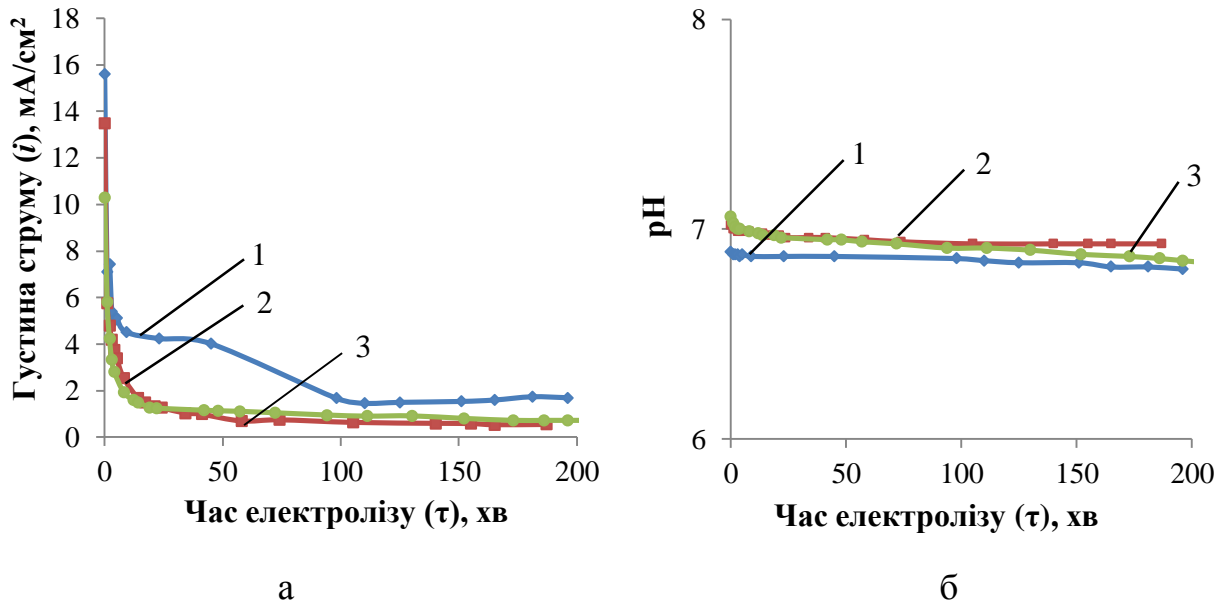


Рис. 4.21. Залежність густини струму електроокиснення (а) та величини рН (б) від часу електролізу розчину (рН=7) гексанової кислоти 0,5 моль/дм³ при потенціалі 2,4 В за температури 10 °С. Електроди: 1 – платина; 2 – графіт; 3 – шунгіт.

Як і під час електролізу розчинів кислоти за потенціалу 2,0 В (рис. 4.21а) можна бачити досить швидке спадання граничного струму електроокиснення карбонової кислоти. Під час процесу не відбувається побічна реакція окиснення води, що супроводжувалася б підкисненням реакційного середовища (рис. 4.21б).

На рис. 4.22 наведена типова хроматограма продуктів електроокиснення гексанової кислоти на різних анодах при робочому потенціалі 2,4 В.

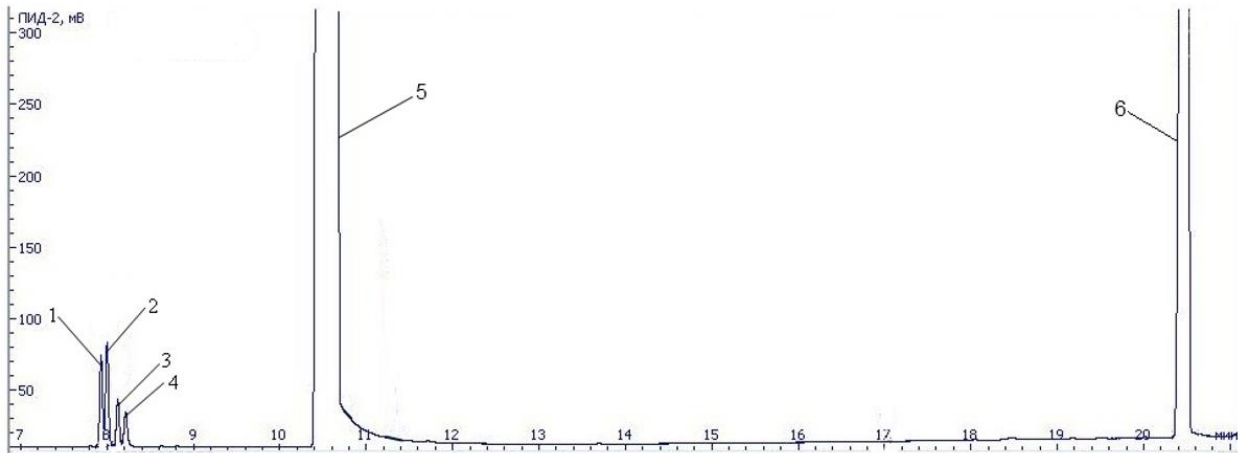


Рис. 4.22. Хроматограма ізооктанового екстракту продуктів електроокиснення гексанової кислоти $0,5 \text{ моль/дм}^3$ ($\text{pH}=7$) на шунгітовому електроді при робочому потенціалі $2,4 \text{ В}$: 1 – н-пентан; 2 – пентен; 3 – ізопентан; 4 – 2-метил-2-бутен; 5 – ізооктан (розчинник-екстрагент); 6 – н-декан.

Співвідношення одержаних продуктів електролізу на шунгітовому, графітовому і платиновому анодах наведено на рис. 4.23.

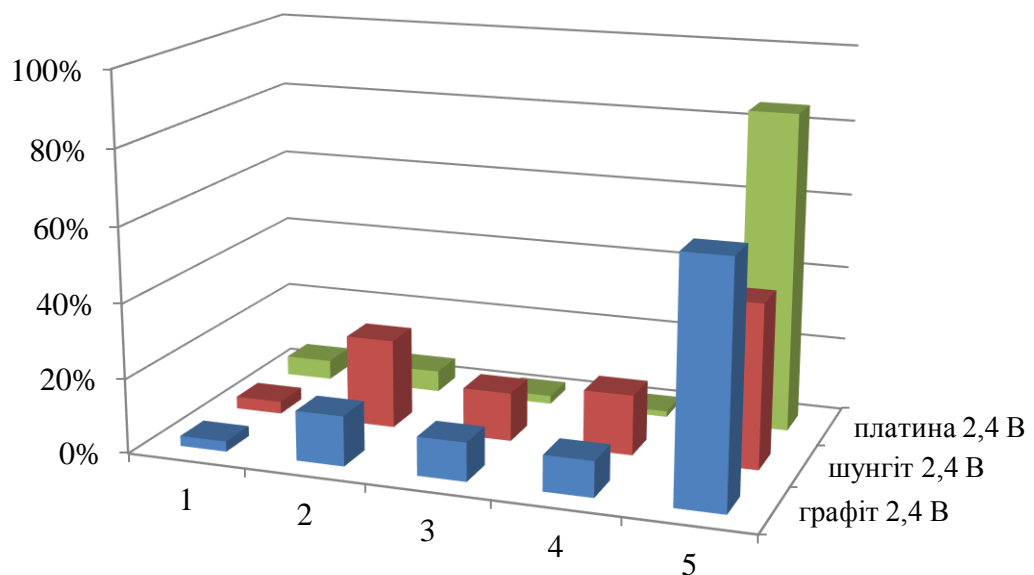


Рис. 4.23. Діаграма співвідношення виходів продуктів окиснення розчину $0,5 \text{ моль/дм}^3$ гексанової кислоти ($\text{pH}=7$) під час електролізу на графітовому та шунгітовому електроді при потенціалі $2,4 \text{ В}$: 1 – н-пентан; 2 – пентен; 3 – ізопентан; 4 – 2-метил-2-бутен; 5 – н-декан.

Вихід продуктів анодного окиснення гексанової кислоти на платиновому аноді є достатньо великим (рис. 4.23). Основним продуктом електроокиснення гексанової кислоти є н-декан (85%) – димерний вуглеводень. При переході до карбонвмісних анодів спостерігається зміна виходу продуктів в сторону утворення мономерних вуглеводнів. Так на графіті вихід н-декану складає вже 64%, а на шунгіті вже 44%.

Хроматограми ізооктанових екстрактів продуктів анодного окиснення гексанової кислоти на різних електродах наведено на рис. 4.24 – 4.26.

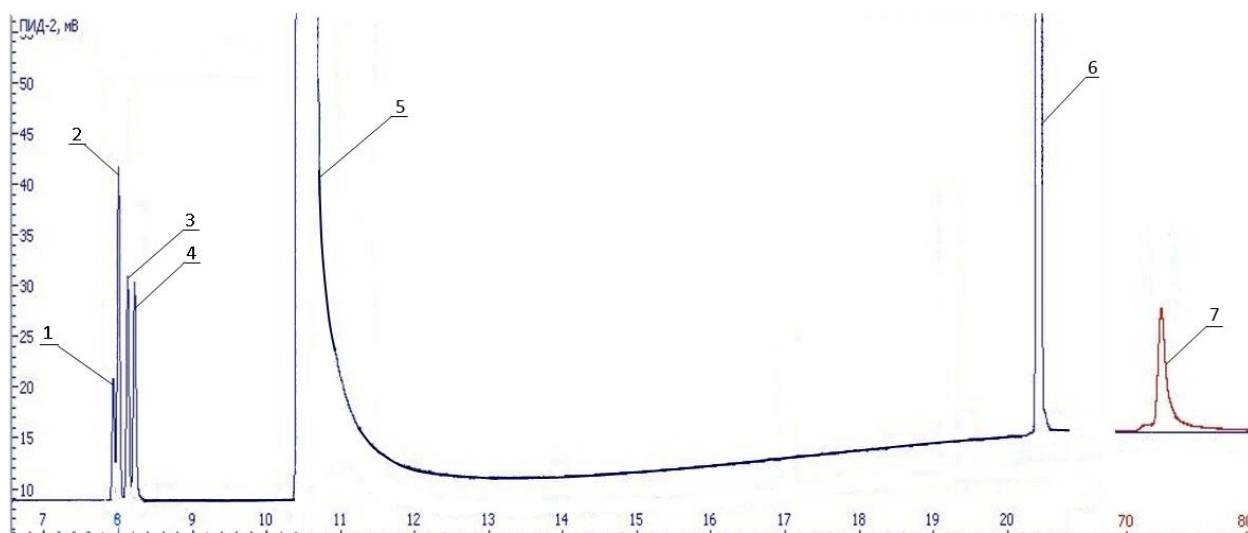


Рис. 4.24. Хроматограма ізооктанового екстракту продуктів електроокиснення гексанової кислоти $0,5 \text{ моль/дм}^3$ ($\text{pH}=7$) на графітовому електроді при робочому потенціалі 2,8 В: 1 – н-пентан; 2 – пентен; 3 – ізопентан; 4 – 2-метил-2-бутен; 5 – ізооктан (розчинник-екстрагент); 6 – н-декан; 7 – пентиловий естер гексанової кислоти.

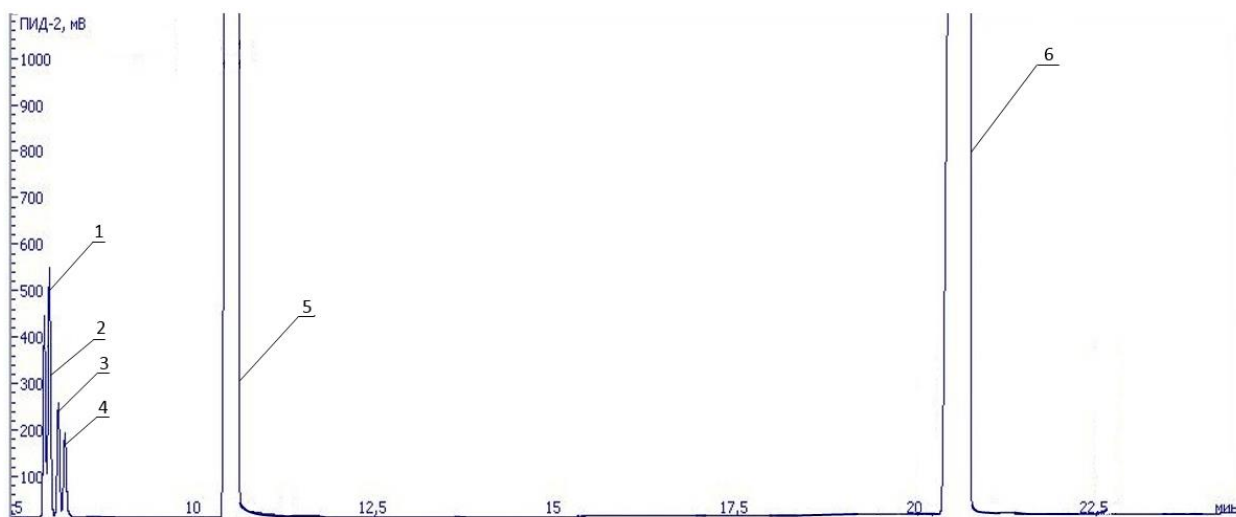


Рис. 4.25. Хроматограма ізооктанового екстракту продуктів електроокиснення гексанової кислоти $0,5 \text{ моль/дм}^3$ ($\text{pH}=7$) на платиновому електроді при робочому потенціалі $2,8 \text{ В}$: 1 – н-пентан; 2 – пентен; 3 – ізопентан; 4 – 2-метил-2-бутен; 5 – ізооктан (розчинник-екстрагент); 6 – н-декан.

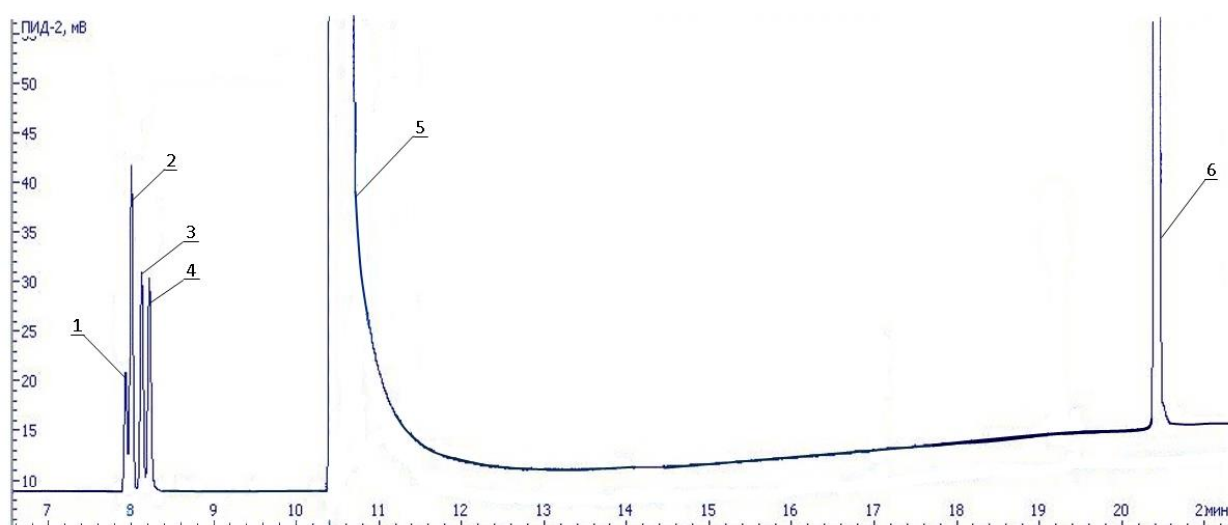


Рис. 4.26. Хроматограма ізооктанового екстракту продуктів електроокиснення гексанової кислоти $0,5 \text{ моль/дм}^3$ ($\text{pH}=7$) на шунгітовому електроді при робочому потенціалі $2,8 \text{ В}$: 1 – н-пентан; 2 – пентен; 3 – ізопентан; 4 – 2-метил-2-бутен; 5 – ізооктан (розчинник-екстрагент); 6 – н-декан.

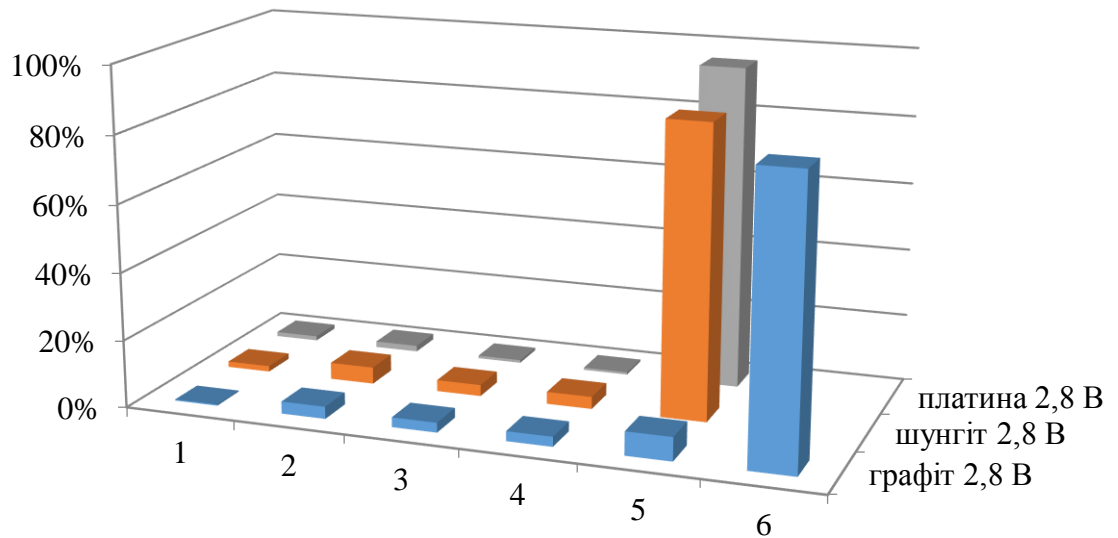


Рис. 4.27. Діаграма співвідношення виходу продуктів електроокиснення 0,5 моль/дм³ розчину гексанової кислоти (рН=7) під час електролізу на графітовому, шунгітовому та платиновому електроді при робочому потенціалі 2,8 В: 1 – н-пентан; 2 – пентен; 3 – ізопентан; 4 – 2-метил-2-бутен; 5 – н-декан, 6 – пентилловий естер гексанової кислоти.

Дослідження показали (рис. 4.24-4.27), що при збільшенні анодного потенціалу електролізу розчину гексанової кислоти до 2,8 В співвідношення продуктів та їх загальний вихід відчутно змінюється. Електроокиснення на платиновому аноді перебігає з утворенням н-декану із виходом (відносно всіх одержаних продуктів) 95%. При переході від платини до шунгіту, вихід н-декану складає 86 %. Анодне окиснення гексанової кислоти на графіті при потенціалі 2,8 В взагалі вийшло за межі типового, основним продуктом (83%) є пентилловий естер гексанової кислоти, в той час як декану (7%). Дані результати свідчать про проміжне положення шунгітового аноду між платиною та графітом

При перемішуванні розчинів майже не змінюється характер анодного декарбоксілювання карбонових кислот, криві анодної поляризації мають схожий вигляд (рис. 4.16а і 4.28а), процес відбувається швидко (рис. 4.18а і 4.29а), а рН середовища практично не змінюється протягом поляризаційних

вимірювань (рис. 4.17а і 4.28б), що свідчить про відсутність побічної реакції окиснення води.

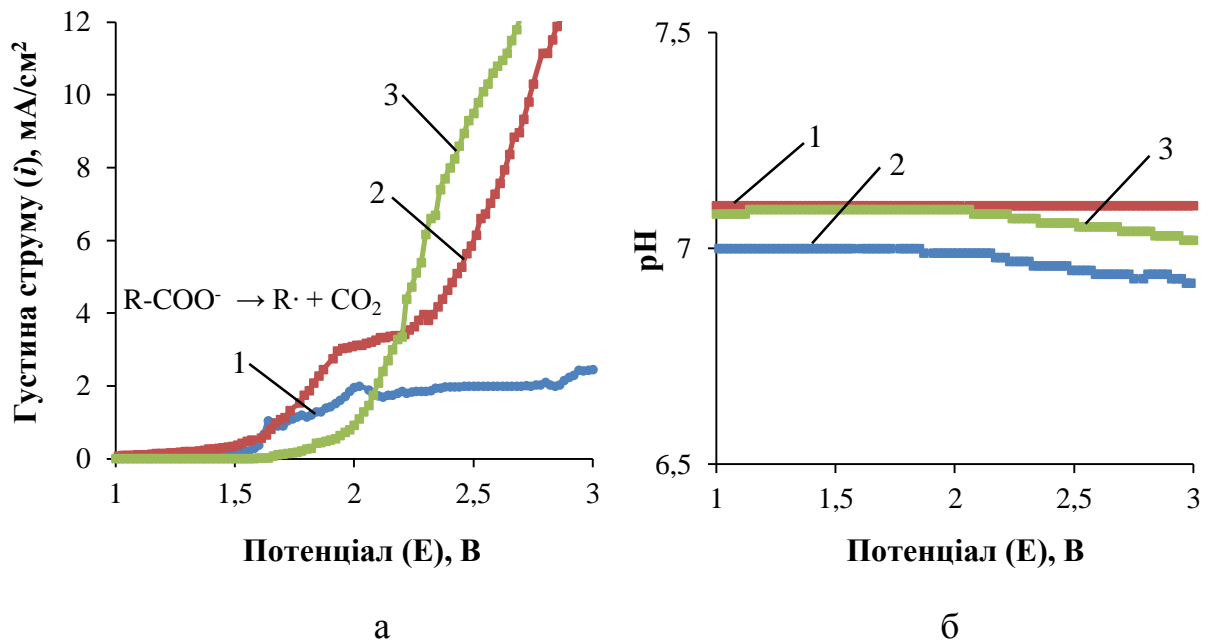


Рис. 4.28. Потенціостатичні поляризаційні криві різних анодів (а) та залежність величини рН від потенціалу (б) у водному розчині гексанової кислоти 0,5 моль/дм³ (рН=7) з перемішуванням за температури 10°C: 1 – графіту; 2 – шунгіту; 3 – платини.

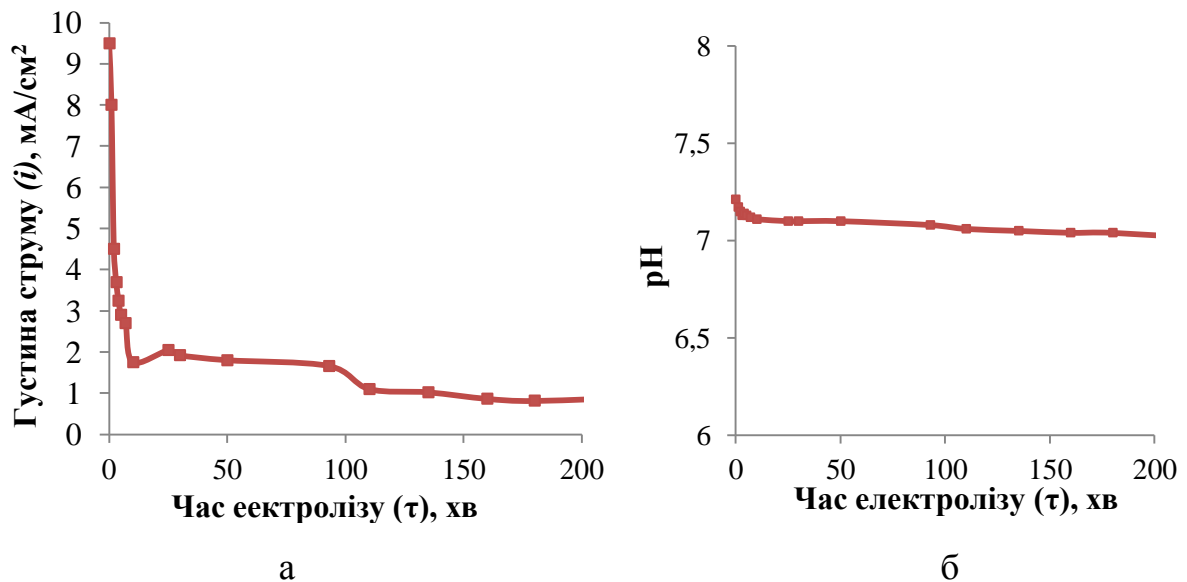


Рис. 4.29. Залежність струму (а) та величини рН середовища (б) під час анодного окиснення гексанової кислоти від часу електролізу на графітовому аноді розчину (рН=7) гексанової кислоти 0,5 моль/дм³ за потенціалу 2,4 В з перемішуванням за температури 10 °С.

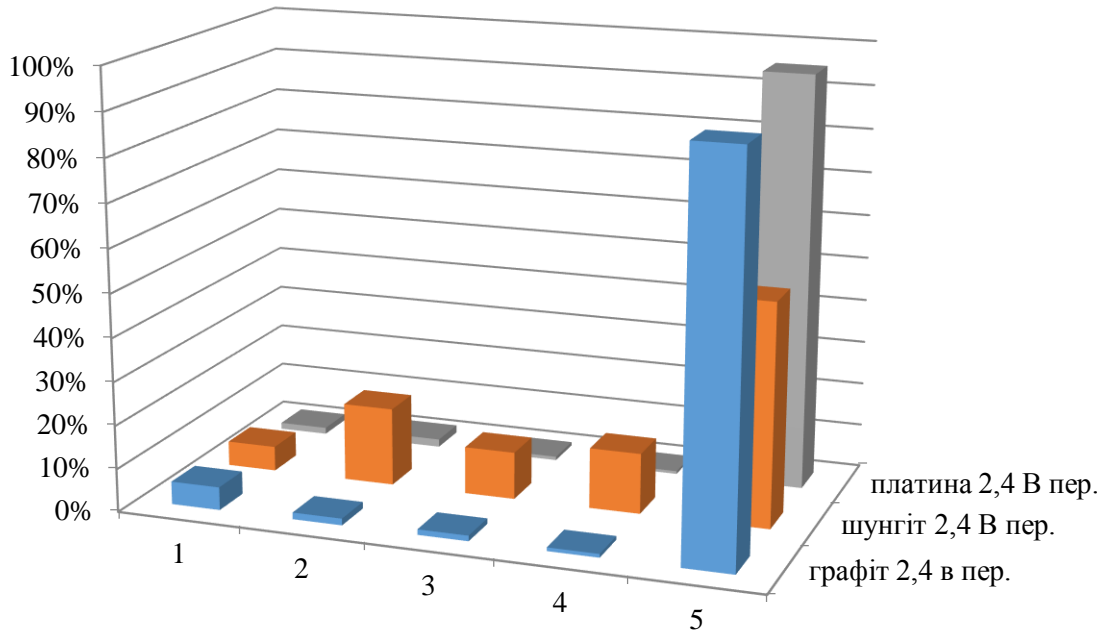


Рис. 4.30. Діаграма співвідношення виходу продуктів окиснення розчину $0,5 \text{ моль/дм}^3$ гексанової кислоти ($\text{pH}=7$) під час електролізу на платиновому, графітовому та шунгітовому електроді при потенціалі $2,4 \text{ В}$ з перемішуванням електролізного розчину: 1 – н-пентан; 2 – пентен; 3 – ізопентан; 4 – 2-метил-2-бутен; 5 – н-декан.

Для дослідження впливу pH розчину на перебіг процесу анодного окиснення карбонових кислот досліджували розчини з $\text{pH}=5,3; 9,3; 11$ та 13 .

Для встановлення меж pH в яких перебігає окиснення карбонових кислот знімали потенціостатичні поляризаційні криві шунгітового аноду у фонових розчинах та розчинах гексанової кислоти $0,5 \text{ моль/дм}^3$ з $\text{pH} 9,3; 11$ та 13 .

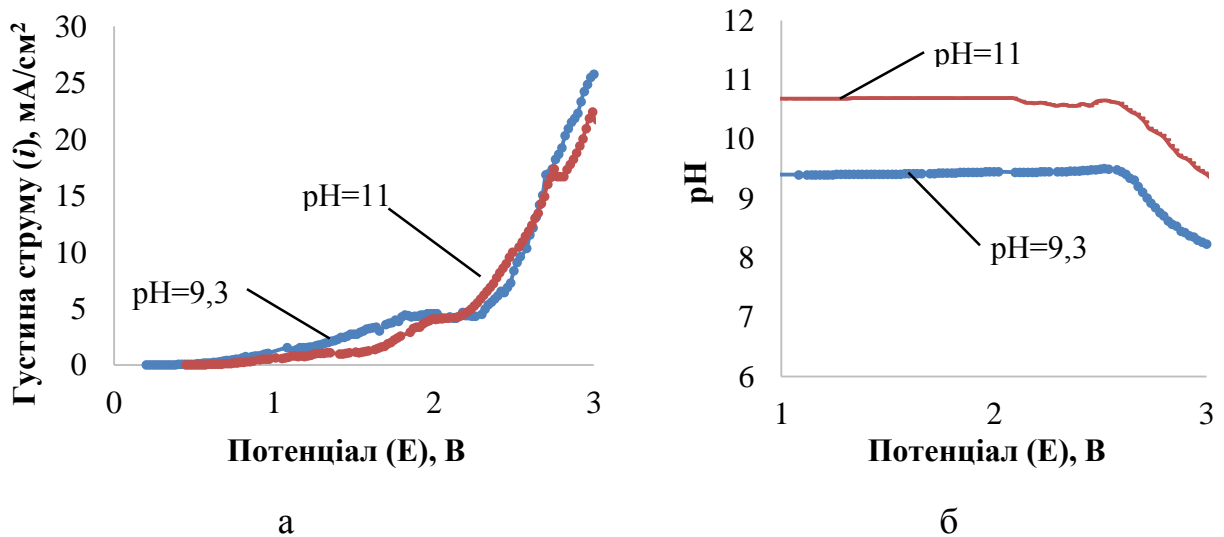


Рис. 4.31. Потенціостатичні поляризаційні криві (а) та залежність рН середовища (б) від потенціалу шунгітового аноду в розчині 0,5 моль/дм³ гексанової кислоти.

З даних поляризаційних кривих видно, що як в нейтральному середовищі так і в слабо лужному та лужному середовищах при потенціалах більших за 2,0 В спостерігається ділянка граничного струму (рис. 4.31а), яка характерна для процесів анодного декарбоксілювання карбонових кислот, що підтверджується одночасним вимірювання рН розчину (рис. 4.31б).

Для дослідження процесу електроокиснення гексанової кислоти на шунгітовому аноді проводили електроліз її розчину з концентрацією 0,5 моль/дм³ та рН=9,3 і рН=11 при контрольованому потенціалі 2,4 В. Залежність рН середовища від часу електролізу наведено на рис. 4.32.

При рН=9,3 і рН=11, процес анодного окиснення гексанової кислоти також відбувається з досить високою швидкістю. Під час електролізу за робочого потенціалу 2,4 В спостерігається характерне зменшення рН середовища, що можна віднести за рахунок перебігу процесу декарбоксілювання карбонової кислоти з виділенням СО₂ і відповідно, нейтралізацією лужного середовища з утворенням карбонату калію.

Для оцінки продуктів електроокиснення гексанової кислоти на рис. 4.33 наведена діаграма співвідношення виходу продуктів на шунгітовому аноді при різних значеннях рН.

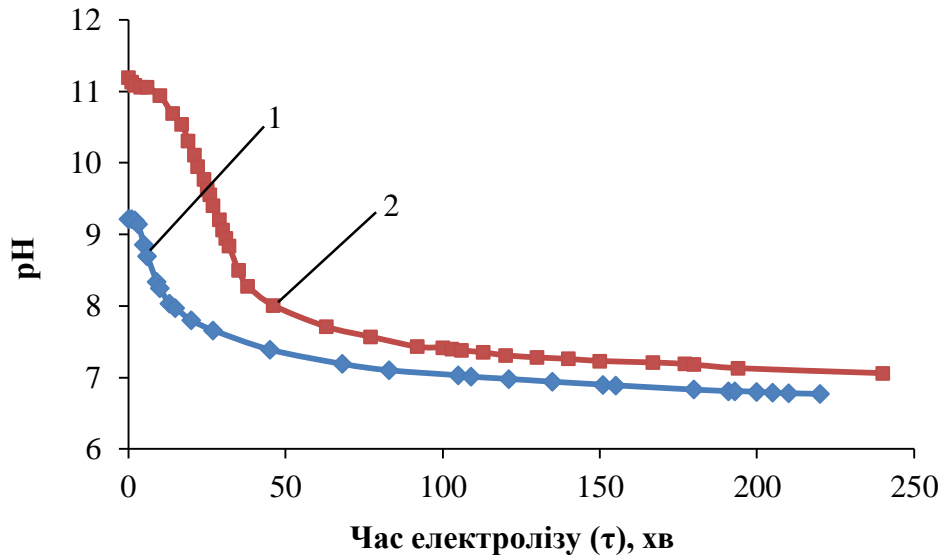


Рис. 4.32. Залежність рН середовища, від часу електролізу на шунгітовому аноді в розчині гексанової кислоти $0,5 \text{ моль/дм}^3$ з рН=9,3 (1) та рН=11 (2).

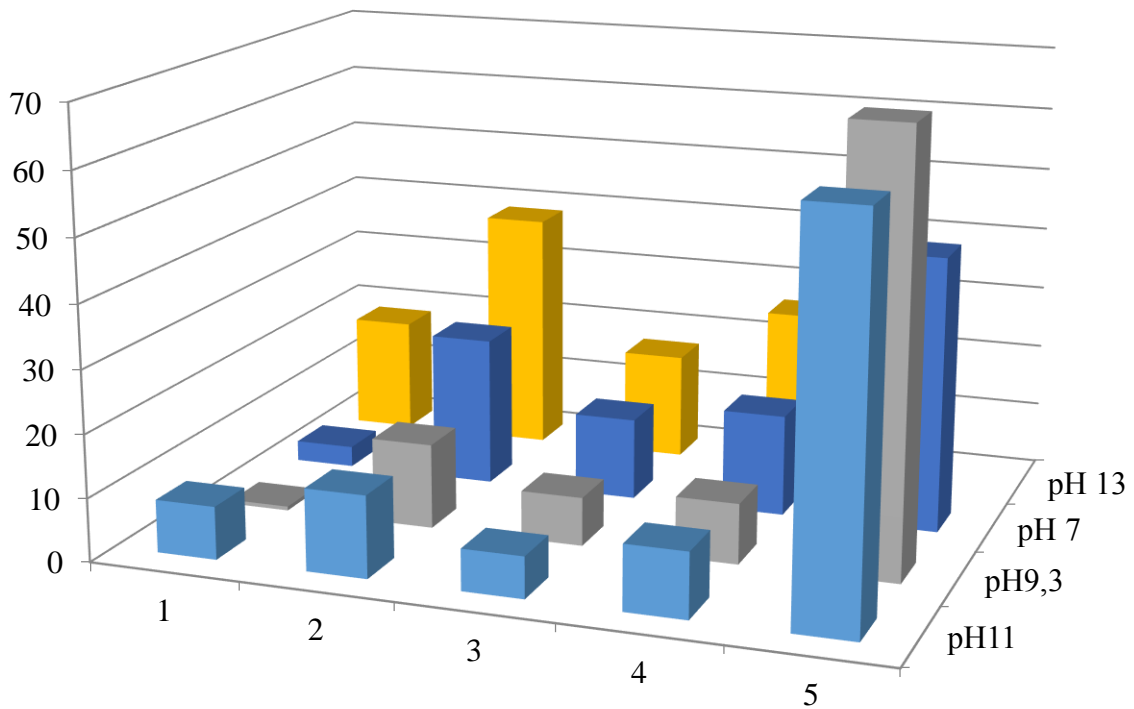


Рис. 33. Діаграма співвідношення виходів продуктів (%) окиснення розчину $0,5 \text{ моль/дм}^3$ гексанової кислоти (рН=7; 9,3; 11 та 13) під час електролізу на шунгітовому електроді при потенціалі 2,4 В: 1 – н-пентан; 2 – пентен; 3 – ізопентан; 4 – 2-метил-2-бутен; 5 – н-декан.

За результатами хроматографічного аналізу продуктів величина рН розчину карбонової кислоти також досить сильно впливає на співвідношення виходу продуктів анодного окиснення кислоти на шунгітовому аноді. Найбільший вихід продуктів електроокиснення гексанової кислоти спостерігається при електролізі її розчину з рН=9,3. При електролізі цього ж розчину спостерігався також максимальний вихід димерного вуглеводню за реакцією Кольбе (н-декану) по відношенню до решти вуглеводнів (69%), при рН= 7, частка його складає 44%, при рН=11 – 62%, при рН=13 н-декан взагалі не утворюється. Тобто при збільшенні рН розчину карбонової кислоти в лужну сторону спостерігається збільшення частки димерного вуглеводню в продуктах реакції анодного окиснення карбонових кислот.

Визначену у даній роботі сукупність продуктів електроперетворення гексанової кислоти можна пояснити на підставі уявлень двохелектронної схеми їх анодного декарбоксілювання, яка передбачає електрохімічне окиснення початково утвореного алкільного радикалу у карбкатион і наступну його трансформацію у відповідні насичені і ненасичені вуглеводні нормальної та ізомерної структури. Ця точка зору узгоджується із загальними уявленнями органічної хімії щодо перегрупування гіперкоординованого атому карбону у термokatалітичних процесах [14].

Загальний механізм електроперетворення карбонових кислот при їх анодному окисненні у середовищах, близьких до нейтральних, може бути поданий схемою наведеною на рис. 4.34.

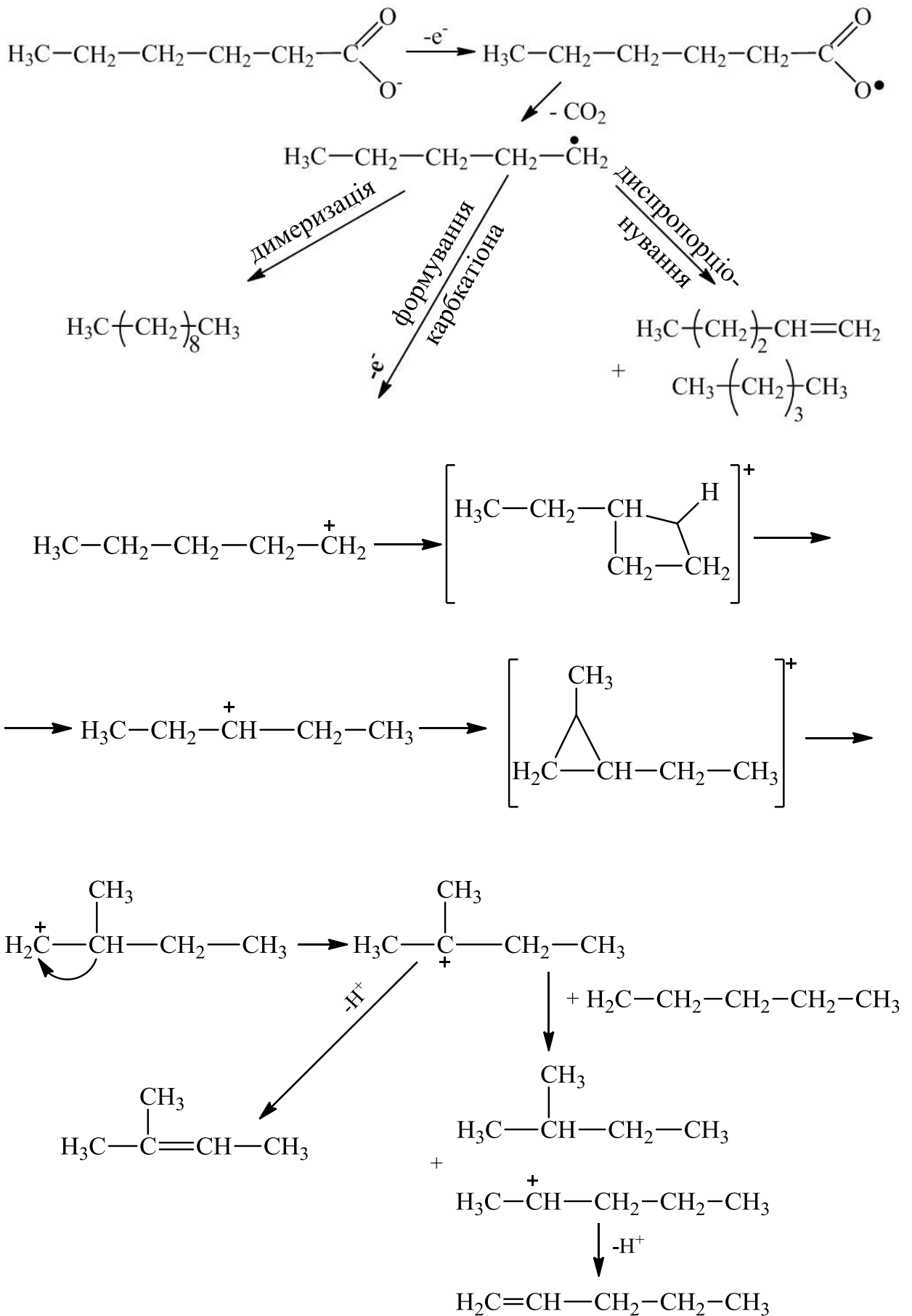


Рис. 4.34. Механізм анодного окиснення гексанової кислоти у водному розчині.

Запропонований механізм утворення вуглеводнів пояснює утворення продуктів електроперетворення карбонових кислот як за одноелектронною так і за двоелектронною схемою, яка включає стадію зародження та трансформацію карбкатионів.

4.3. Електрохімічна регенерація водних екстрактів після хімічних стадій оброблення відпрацьованих олив

Запропонована нами хімічна регенерація відпрацьованої оливи (розділ 3) передбачає на останній стадії її нейтралізацію лугом і безперервну рідинно-фазову екстракцію водою, що забезпечує практично повне вилучення оксигенвмісних та інших забруднень, насамперед карбонових кислот.

Для запобігання утворення відходів виробництва та підвищення виходу регенованої оливи нами на основі наведених вище модельних досліджень (4.8, 4.9) показана можливість електрохімічного перетворення шляхом електролізу екстрактів карбонових кислот, а також альдегідів і кетонів назад у корисні вуглеводні.

Електроліз водних екстрактів виконували в електролізі без розділення катодного і анодного просторів за робочих потенціалів, визначених в модельних експериментах. Катодами слугували алюміній або дюралюміній, анодами шунгіт або графіт. Для прикладу на рис. 4.35а наведена кінетична крива, яка демонструє спадання струму електролізу при сталому анодному потенціалі 2,4 В, що свідчить про високу швидкість одночасного перебігу реакцій на електродах: окиснення карбонових кислот до вуглеводнів на аноді і відновлення альдегідів і кетонів також до відповідних вуглеводнів. При цьому, як і в модельних експериментах, за робочих потенціалів не відбувається окиснення на аноді і відновлення на катоді молекул води, рН середовища залишається практично сталим (рис. 4.35 б).

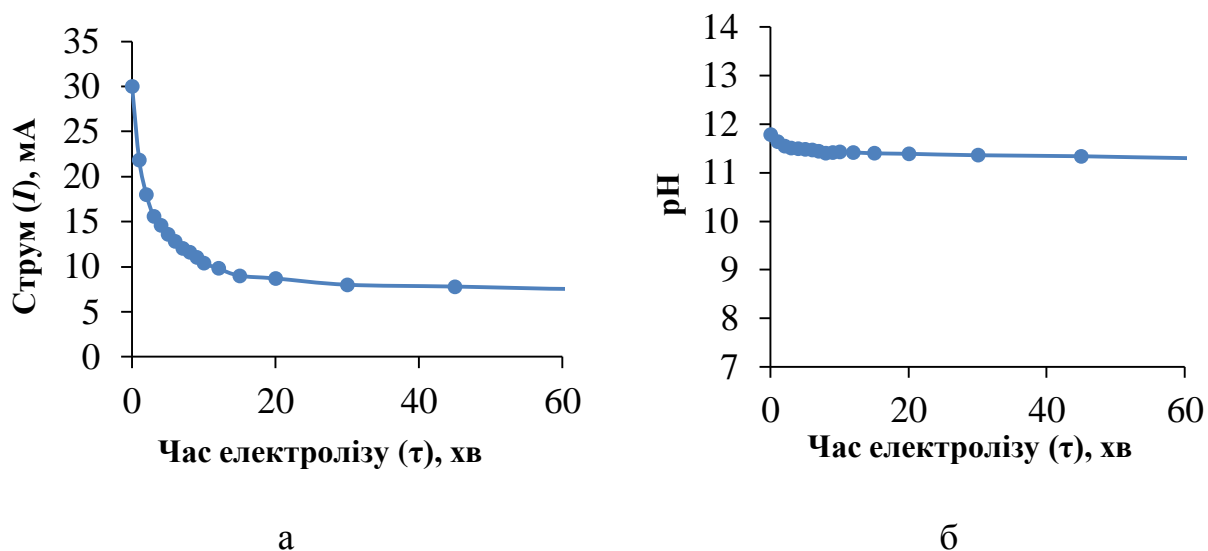


Рис. 4.35. Залежність спадання струму електролізу (а) та величини рН (б) водного екстракту після хімічної регенерації мінеральної оливи М6_з/10В (анод – графіт, катод – алюміній) в часі, при робочому анодному потенціалі 2,4 В.

Висновки по розділу 4

У результаті проведених досліджень, описаних в даному розділі:

- розроблено метод електрохімічного перетворення водних екстрактів відпрацьованих олив після стадії їх хімічної регенерації, який дозволяє усунути відходи технологічного процесу, та збільшити вихід регенованого продукту;

- встановлено, що токсичні катодні метали – Hg, Cd, Pb, на яких продуктами електровідновлення карбонільних сполук є спирти та гідродимери пінаконового типу, можна замінити на доступний, екологічно безпечний алюміній, який також має достатньо високу перенапругу водню, а продуктами електроперетворення є цінні вуглеводні;

- встановлено, що типові платинові аноди для процесів анодного декарбоксилювання можна замінити на доступні анодні матеріали з графіту та природного шунгіту, які в свою чергу проявляють електрокаталітичний ефект та спрямовують анодне декарбоксилювання в бік утворення суміші вуглеводнів, а не тільки в бік класичної реакції Кольбе;

- запропоновано механізм анодного електроокиснення карбонових кислот на основі уявлень перебігу термokatалітичних процесів перетворення вуглеводнів та їх похідних, яка пояснює утворення вуглеводнів ізомерної будови через стадію зародження та перегрупування карбкатионів;

- встановлено робочі потенціали та значення рН середовища для проведення електролізних процесів катодного відновлення карбонільних сполук і анодного окиснення (декарбоксілювання) карбонових кислот, що дозволяє спрямовувати перебіг процесів регенерації в бік утворення найбільш бажаних продуктів – вуглеводнів.

РОЗДІЛ 5

ЕКСТРАКЦІЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНА РЕГЕНЕРАЦІЯ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ОЛИВ

Відпрацьована олива не може далі застосовуватися в транспортних засобах, насамперед через підвищене кислотне число та її корозійну агресивність. Ми припустили, що якщо вилучати зі відпрацьованих олив карбонові кислоти та карбонільні сполуки то можна продовжити ресурс роботи оливи, зменшити витрати та періодичність її заміни.

Вилучати карбонові кислоти з відпрацьованих олив можна шляхом екстракції водним лужним розчином [28]. Лужне очищення зазвичай застосовують як кінцеву стадію в технологіях регенерації відпрацьованих олив після сульфатокислотного очищення для вилучення залишків непрореагованої сульфатної кислоти, нафтових та карбонових кислот.

Однак альдегіди і кетони, а особливо вищі карбонільні та карбоксильні сполуки – продукти окиснення вуглеводнів є малорозчинними у воді.

Найбільш доступним та ефективним для вилучення карбонільних та карбоксильних сполук зі відпрацьованих олив є ізопропіловий спирт, який утворює азеотропну суміш з водою (87,9% пропанолу-2 та 12,1% води), однак оброблення відпрацьованої оливи азеотропною сумішшю показала часткову розчинність оливи в ньому та перехід її в екстракт. Наші дослідження показали, що найбільш доцільним є використання водно-спиртової суміші в співвідношенні 1:1, яка забезпечує ефективну розчинність альдегідів, кетонів та солей карбонових кислот і не викликає втрати оливи.

Для перевірки ефективності процесу водно-спиртової екстракції та можливості електрохімічного перетворення оксигеновмісних сполук, досліджували модельні розчини карбонільних та карбоксильних сполук у водно-спиртовому розчині (1:1).

5.1. Дослідження електрохімічних процесів перетворення карбонільних і карбоксильних сполук у модельних водно-ізопропанольних розчинах

Потенціостатичні поляризаційні вимірювання електровідновлення ізовалеріанового альдегіду на алюмінієвому (дюральалюмінієвому) катоді у водно-ізопропанольному розчині (1:1) показали перебіг процесу, швидкість якого зростає при перемішуванні середовища (рис. 5.36).

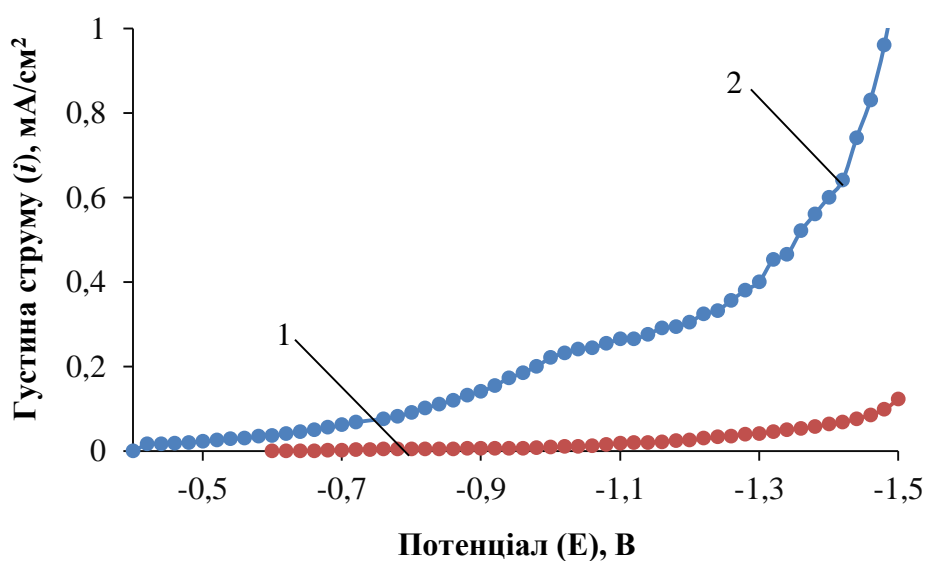


Рис. 5.36. Потенціостатичні поляризаційні криві електровідновлення 0,3 моль/дм³ водно-ізопропанольного розчину (1:1) на алюмінії (дюральюмінії) (рН=5,3; t=10°C): 1 – у спокійному розчині; 2 – у розчині з перемішуванням.

Нами показано, що при електролізі водно-спиртових розчинів карбонільних сполук процес їх відновлення до вуглеводнів і спиртів відбувається швидко і знижує значну глибину перетворення.

Для дослідження ходу процесу електроокиснення карбонових кислот у водно-спиртових розчинах у порівнянні з результатами перебігу процесу у водних розчинах проводили електроліз водно-ізопропанольного (1:1) розчину гексанової кислоти 0,5 моль/дм³ на графітовому аноді за потенціалу 2,4 В. На рис. 5.37а наведено спадання струму електроокиснення кислоти в процесі електролізу.

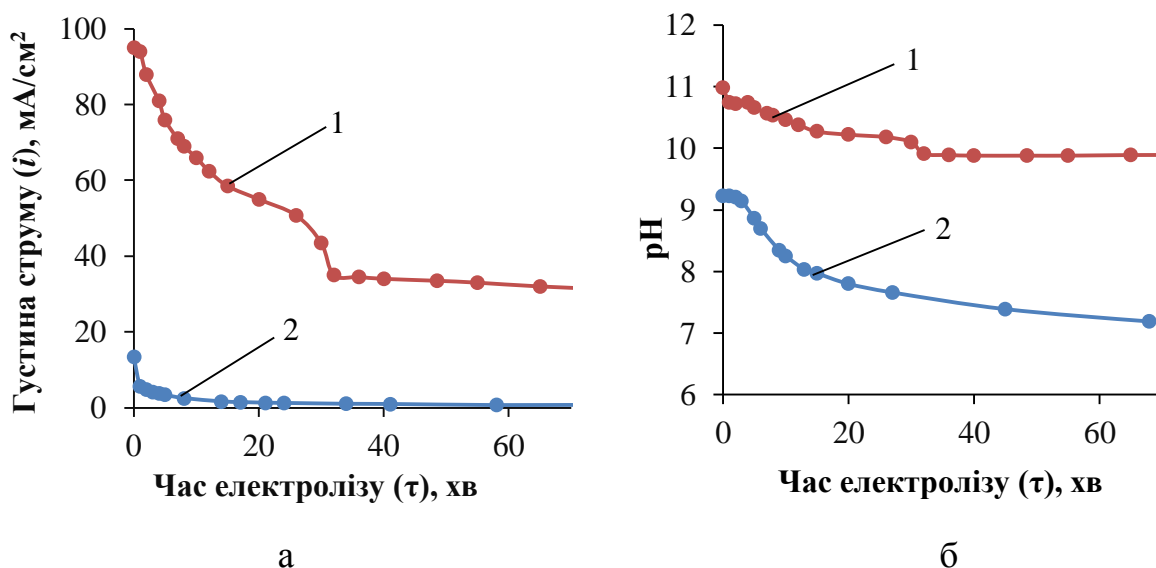


Рис. 5.37. Залежність густини струму (а) та величини рН середовища (б) електроокиснення гексанової кислоти 0,5 моль/дм³ від часу електролізу на графітовому аноді та алюмінієвому катоді за потенціалу $E_a=2,4$ В (температура 10°C): 1 – у водно-ізопропанольному розчині (1:1); 2 – у водному розчині.

Із рис. 5.37а видно, що величина густини струму електроокиснення гексанової кислоти у водно-спиртовому розчині більша в 10 разів порівняно із густиною струму при виконанні процесу у водному розчині. Дане явище можна пояснити збільшенням розчинності продуктів анодного окиснення, що призводить до інтенсифікації процесу. Фактично за 30 хв основна маса речовини окиснюється і електроліз припиняється. Про відсутність побічних процесів можна судити по кривій залежності рН середовища під час електролізу (рис. 5.37б)

Залежність рН від часу електролізу розчинів кислоти (рис. 5.37б) нагадує криві спадання струму (рис. 5.37а), що можна пояснити утворення карбонату калію при виділенні молекул CO_2 під час реакції анодного декарбоксілювання. Після завершення електролізу (30 хв) спостерігається стабілізація рН, що свідчить про завершення реакції електроокиснення карбонової кислоти та відсутністю побічної реакції окиснення води, яка спричинила б підкислення середовища.

Для визначення продуктів та їх співвідношення між собою, розчин після електролізу екстрагували ізооктаном та піддавали хроматографічному аналізу

на хроматографі «Кристал 5000.2» (рис. 5.38) наведено хроматограму продуктів електроокиснення гексанової кислоти.

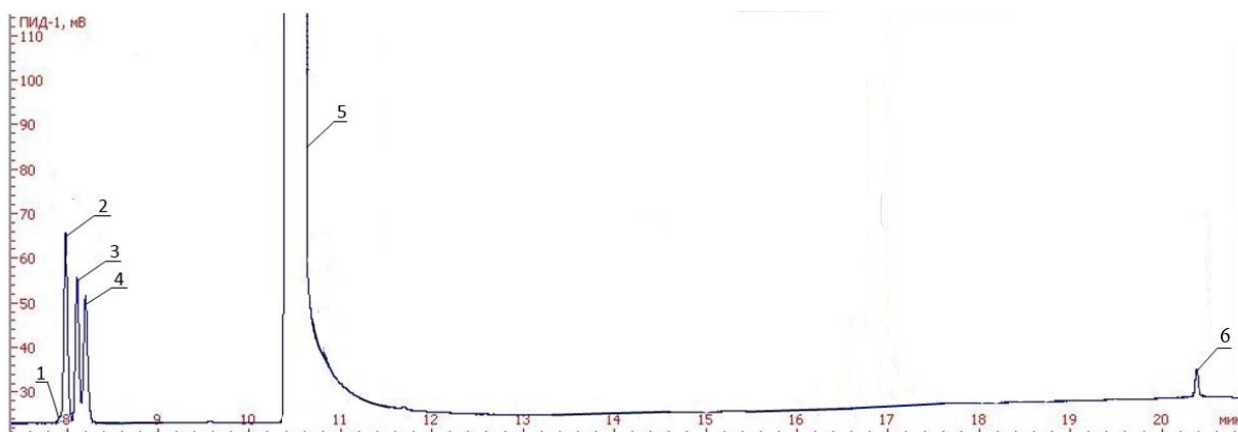


Рис. 5.38. Хроматограма ізооктанового екстракту продуктів електроокиснення водно-спиртового (1:1) розчину гексанової кислоти 0,5 моль/дм³ (рН=9,3) на графітовому аноді та алюмінієвому катоді при анодному потенціалі $E_a=2,4$ В (температура 10°C): 1 – н-пентан; 2 – пентен; 3 – ізопентан; 4 – 2-метил-2-бутен; 5 – ізооктан (розчинник-екстрагент); 6 – н-декан.

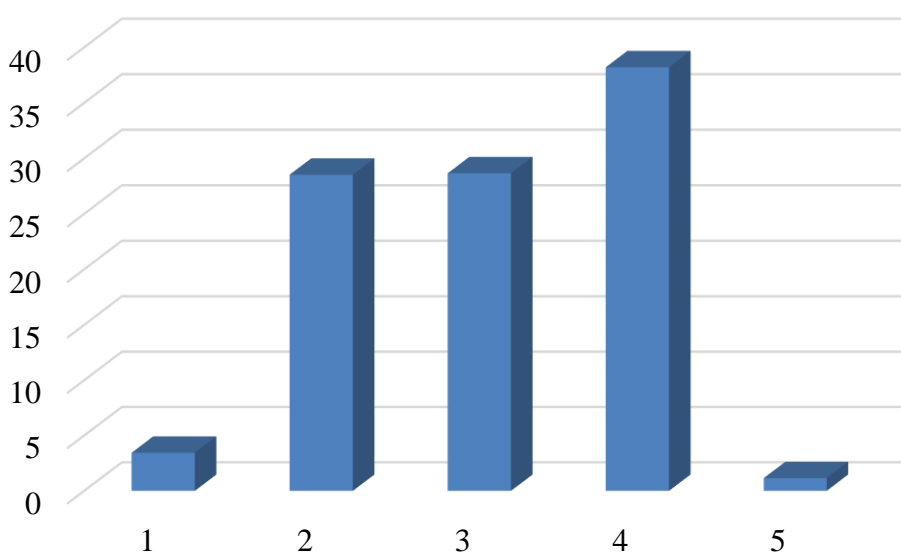


Рис. 5.39. Співвідношення виходів продуктів електроокиснення гексанової кислоти 0,5 моль/дм³ у водно-спиртовому (1:1) розчині (рН=9) на графітовому аноді та алюмінієвому катоді при анодному потенціалі $E_a=2,4$ В: 1 – декан; 2 – 2-метил-2-бутен; 3 – ізопентан; 4 – пентен; 5 – пентан.

З рис. 5.39 видно, що під час проведення електроокиснення гексанової кислоти у водно-спиртовому розчині (1:1) за потенціалу $E_a=2,4$ В, утворення димерного вуглеводню за реакцією Кольбе, майже не спостерігається. Це

можна пояснити тим, що при переході від водних до водно-спиртових розчинів, змінюється розчинність та рухливість як карбоксилат іонів так продуктів їх перетворення. Утворені вуглеводневі радикали не встигають накопичуватися на поверхні електроду, що призводить до сильного зниження виходу димерного продукту. З діаграми також видно, що значна частина продуктів електроперетворення утворюється за рахунок перебігу реакції двохелектронного окиснення із утворенням та трансформацією карбокатионів, що призводить до ізомерних насичених та ненасичених вуглеводнів.

Проведення процесу електроокиснення карбонових кислот за різних потенціалів, величин рН та середовищ дозволили впливати на характер та вихід продуктів їх окиснення, залежно від потреби в тих чи інших продуктах.

Для дослідження процесу електроокиснення карбонових кислот та відновлення карбонільних сполук у водно-спиртових розчинах, проводили електроліз водно-спиртового (1:1) розчину суміші гексанової кислоти 0,5 моль/дм³ та ізовалеріанового альдегіду 0,5 моль/дм³ (рис. 5.40).

З рис. 5.40а видно, що при сталому робочому потенціалі струм процесу анодного окиснення гексанової кислоти та катодного відновлення ізовалеріанового альдегіду закономірно спадає. Варто відмітити той факт, що струму процесу майже в 10 разів більший, ніж при виконанні анодного окиснення гексанової кислоти у водному середовищі, це може свідчити про кращу розчинність продуктів реакції у водно-спиртовому розчині та більш швидкій їх десорбції з поверхні електроду. На відсутність побічного процесу окиснення води вказує стає значення рН розчину протягом всього часу електролізу (рис. 5.40б).

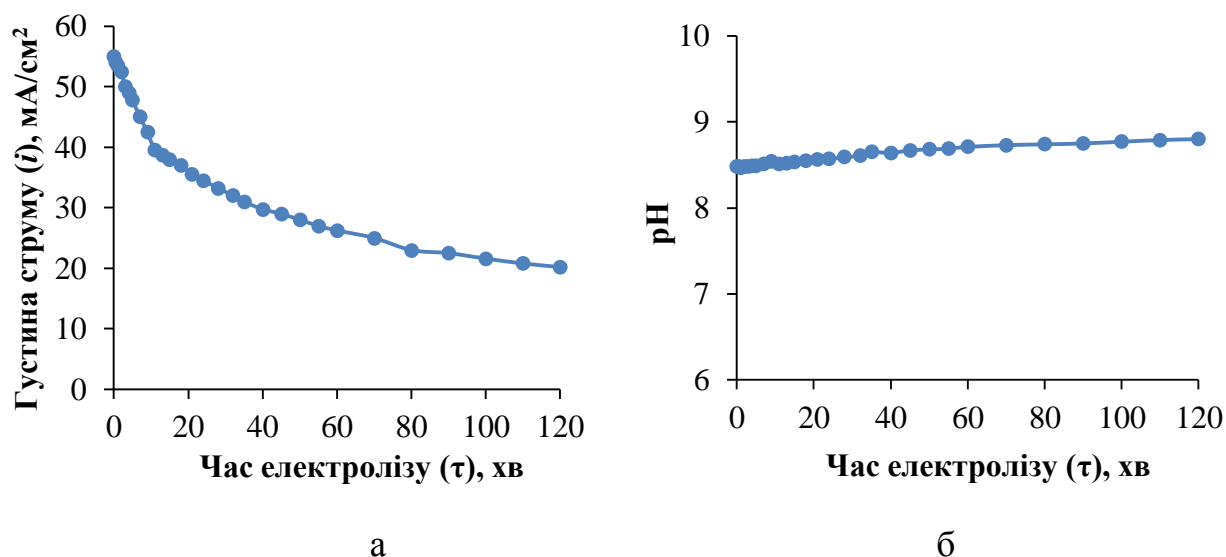


Рис. 5.40. Спадання густини граничного струму (а) та залежність величини рН (б) електроокиснення гексанової кислоти 0,5 моль/дм³ (рН=9) і електровідновлення ізовалеріанового альдегіду 0,5 моль/дм³ при постійному контрольованому анодному потенціалі $E_a=2,4$ В на графітовому аноді та алюмінієвому катоді.

Для визначення продуктів перетворення гексанової кислоти та ізовалеріанового альдегіду, розчин після електролізу екстрагували еталонним ізооктаном та піддавали хроматографічному аналізу на хроматографі «Кристал 5000.2» (рис. 5.41).

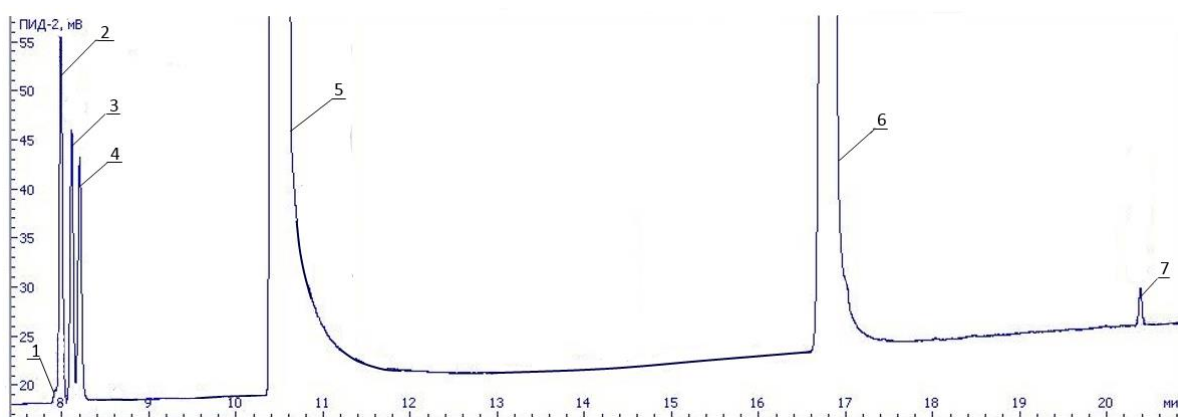


Рис. 5.41. Хроматограма продуктів електролізу водно-спиртового розчину суміші капронової кислоти 0,5 моль/дм³ та ізовалеріанового альдегіду 0,5 моль/дм³ на графітовому аноді та алюмінієвому катоді (при контрольованому потенціалі $E_a=2,4$ В): 1 – н-пентан; 2 – пентен; 3 – ізопентан; 4 – 2-метил-2-бутен; 5 – ізооктан (розчинник-екстрагент); 6 – ізовалеріановий альдегід; 7 – н-декан.

Співвідношення виходу продуктів електроперетворення наведено на рис. 5.42.

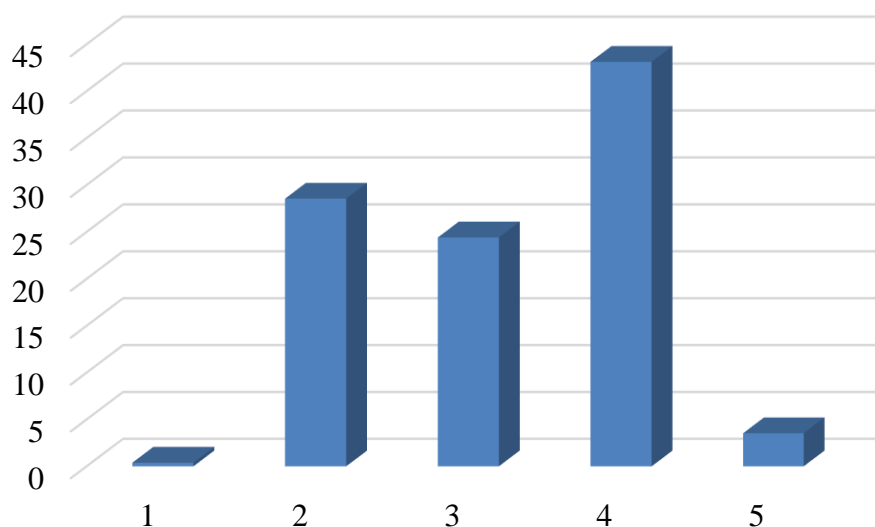


Рис. 5.42 Співвідношення виходу продуктів електроперетворення суміші гексанової кислоти ($0,5 \text{ моль/дм}^3$) та ізовалеріанового альдегіду ($0,5 \text{ моль/дм}^3$) після проведення електролізу їх розчину ($\text{pH}=9$) з графітовим анодом та алюмінієвим катодом при потенціалі $E_a=2,4 \text{ В}$: 1 – декан 2 – 2-метил-2-бутен; 3 – ізопентан; 4 – пентен; 5 – пентан.

Як можна бачити з рис. 5.42, утворення декану – димерного вуглеводню, практично не спостерігається, як і при проведенні процесу без участі ізовалеріанового альдегіду. Разом з цим є відмінності у виході інших продуктів. Спостерігається збільшення виходу пентену та пентану – продуктів відновлення ізовалеріанового альдегіду та зменшення виходу ізопентану та декану.

Проведення електролізу карбонових кислот та карбонільних сполук без розділення катодного та анодного простору на доступних і безпечних електродах із графіту (шунгіту) та катодах із алюмінію за різних величин pH та в різних середовищах дозволило одержувати вуглеводні різної будови. Зміною цих параметрів, досягали утворення потрібних вуглеводнів (розгалужених, насичених, тощо).

5.2. Електрохімічна регенерація водно-спиртових екстрактів відпрацьованих олив

При дослідженні реальних відпрацьованих олив проводили екстракцію оксигеновмісних продуктів деградації водно-ізопропанольним розчинами. Після розділення водно-спиртового шару та відпрацьованої оливи нижній шар (водно-ізопропанольний екстракт) зливали в окрему місткість.

Такий екстракційний метод очищення є особливо доцільним коли відпрацьована олива має запас якості та не відповідає за показником «кислотне число».

Наші дослідження показали, що запропонований екстракційний метод дозволяє виконувати вичерпане вилучення оксигеновмісних продуктів, а кислотне число знижується майже до нуля.

Для проведення електрохімічної регенерації екстракту, проводили поляризаційні дослідження для визначення робочих потенціалів проведення електролізних процесів. Поляризаційні вимірювання виконували без розділення катодного та анодного простору. На рис. 5.43 наведена потенціостатична поляризаційна крива алюмінієвого катоду в екстракті відпрацьованої оливи.

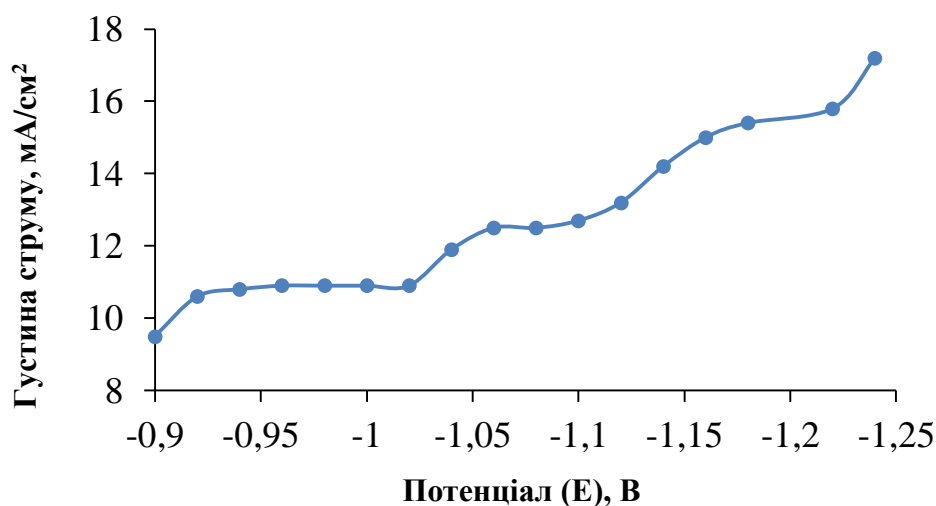


Рис. 5.43. Потенціостатична поляризаційна крива алюмінієвого електроду у водно-ізопропанольному екстракті відпрацьованої оливи.

З даної кривої видно, що катодний процес відновлення карбонільних сполук перебігає за потенціалів $-0,9 - (-1,2)$ В та має кілька хвиль, які належать процесу відновлення, наявність можна пояснити присутністю ароматичних та аліфатичних карбонільних сполук, які мають різні потенціали відновлення.

pH середовища практично не змінюється в процесі зняття поляризаційної кривої. Якби основним катодним процесом було відновлення водню, на кривій залежності pH – спостерігалось б підлучення середовища викликане відновленням води: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + \text{OH}^-$.

Спостерігається схожість між перебігом катодного відновлення карбонільних сполук в модельних розчинах та водно-спиртових екстрактах відпрацьованих олив.

Для дослідження перебігу процесів анодного окиснення карбонових кислот на реальних об'єктах, проводили поляризаційні вимірювання на шунгітовому електроді в екстрактах відпрацьованих олив та визначали робочі потенціали електроокиснення речовин.

Для дослідження впливу потенціалу на процес анодного окиснення карбонових кислот у водно-спиртових розчинах, проводили електроліз водно-спиртового (1:1) розчину гексанової кислоти $0,5$ моль/дм³ (pH=9) на графітовому аноді та алюмінієвому катодів при анодному потенціалі $2,2$ В.

З рис. 5.44 видно, що при проведенні електроокиснення гексанової кислоти у водно-спиртовому розчині за потенціалу $2,2$ В, що спадання струму йде досить швидко, однак час самого електролізу збільшується в кілька разів в порівнянні з кривою спадання струму під час електролізу за потенціалу $2,4$ В.

З рис. 5.45 можна бачити, що при електролізі водно-спиртового розчину гексанової кислоти при потенціалі $2,2$ В, після 20 хв електролізу спостерігається досить різке підвищення pH розчину, що може свідчити про перебіг побічного процесу. Для виконання електроокиснення карбонових кислот більш доцільно застосовувати більш високий потенціал для електролізу (не нижче $2,4$ В).

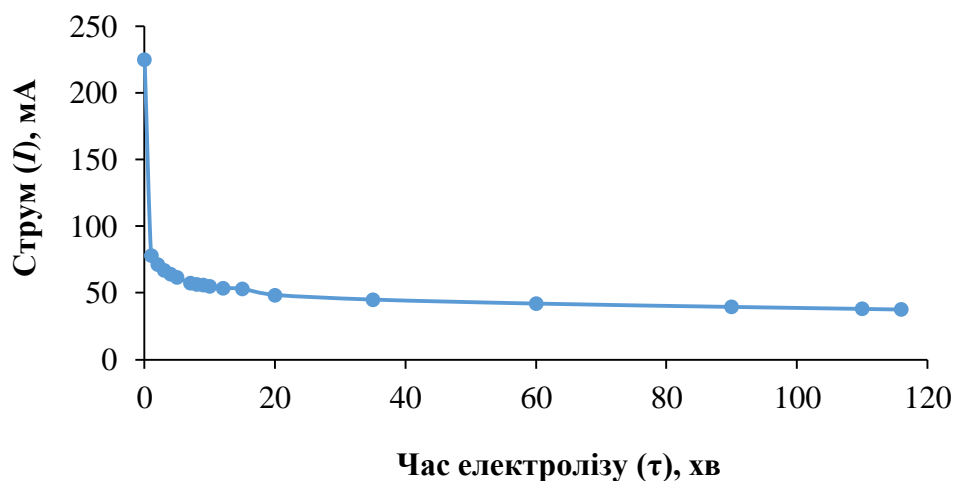


Рис. 5.44. Спадання граничного струму електроокиснення гексанової кислоти $0,5 \text{ моль/дм}^3$ у водно-спиртовому розчині (1:1) з $\text{pH}=9$ на графітовому аноді та алюмінієвому катоді при потенціалі електролізу $2,2 \text{ В}$ та за температури 10°C .

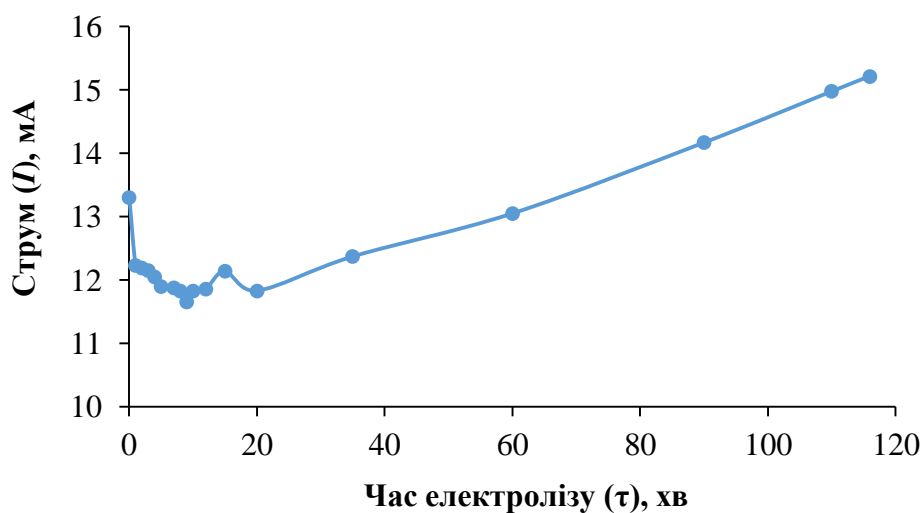


Рис. 5.45. Залежність величини pH від часу електролізу водно-спиртового розчину (1:1) гексанової кислоти на алюмінієвому катоді та графітовому аноді при анодному потенціалі $2,2 \text{ В}$ при температурі 10°C .

На рис. 5.45 наведено співвідношення виходів продуктів електроокиснення гексанової кислоти між собою.

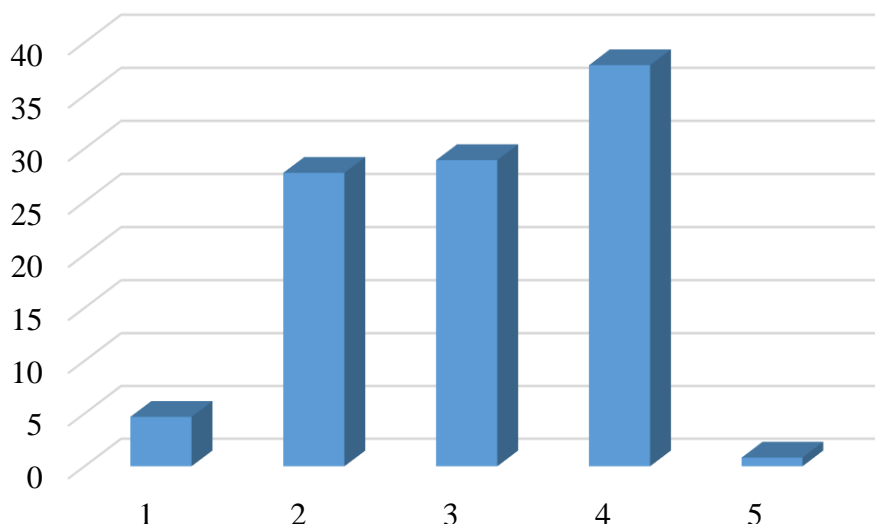


Рис. 5.46. Співвідношення виходу продуктів електроокиснення гексанової кислоти (рН=9) на графітовому аноді та алюмінієвому катоді, при анодному потенціалі 2,2 В та температури 10°C: 1 – декан; 2 – 2-метил-2-бутен; 3 – ізопентан; 4 – пентен; 5 – пентан.

Під час проведення процесу при потенціалі 2,2 В спостерігається незначна зміна у співвідношенні продуктів електроокиснення. Деяко збільшується вихід димерного вуглеводню (майже на 1%) і одночасно спостерігається зменшення продуктів диспропорціонування вуглеводневого радикалу (пентену та пентану також майже на 1 %).

Проведення процесу електроокиснення карбонових кислот за різних потенціалів, величин рН, та середовищ дозволяє впливати на характер та вихід продуктів їх окиснення, в залежності від потреби в тих чи інших продуктах.

Щоб дослідити процеси анодного окиснення карбонових кислот та катодного відновлення альдегідів і кетонів, утворених під час використання моторної оливи, проводили електроліз екстрактів відпрацьованої мінеральної оливи (М6_з/10В) без розділення анодного та катодного простору. На рис. 5.47 наведено залежність струму (а) процесу та рН (б) від часу електролізу.

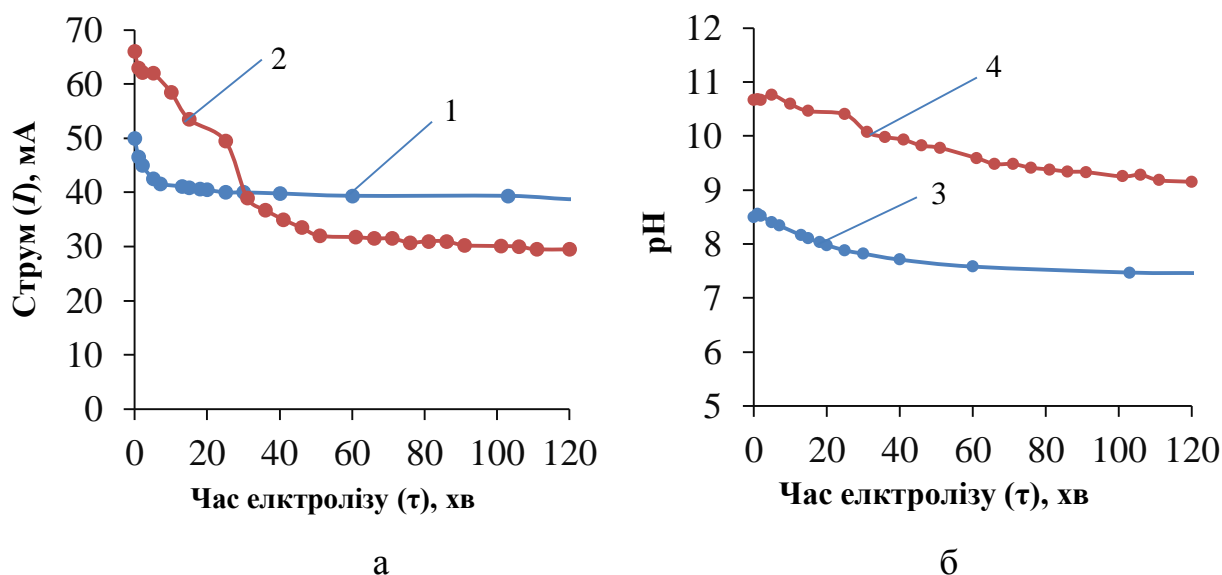


Рис. 5.47. Залежність струму (а) та величини рН (б) від часу електролізу екстракту відпрацьованої оливи при потенціалі 2,4 В: 1, 3 – шунгітовий анод і алюмінієвий катод; 2, 4 – графітовий анод та алюмінієвий катод.

Дані криві залежностей струму від часу в процесі електролізу показують досить активне зниження струму з початку електролізу. Також можна бачити, що оптимальний час електролізу складає 30-40 хв. Одночасні вимірювання рН (рис.5.47) показують відповідне зниження рН-середовища, що пояснюється поступовою нейтралізацією розчину молекулами CO_2 , які утворюються під час реакції анодного декарбоксілювання карбонових кислот.

5.3. Технологічна схема процесу хімічної та електрохімічної регенерації відпрацьованих олив.

Наші дослідження дали змогу розробити принципову технологічну схему комбінованої хімічної та електрохімічної регенерації відпрацьованих олив (рис. 5.48). Процес запропоновано проводити наступним чином: відпрацьована олива подається на фільтр-сепаратор 1 в якому відбувається відділення основної маси води та механічних домішок після чого вона подається в мішалку-коагулятор 2, до якої із місткості 3 насосом 4 дозується H_2SO_4 із місткості 3. Після осадження частини забруднень, олива подається до колони 5 в яку через озонатор 6 подається слабо озоноване повітря. Оброблену оливу подають в апарат з мішалкою 7 для розкладання озонідів

гідроген пероксидом який дозувальним насосом 8 подається із місткості 9 та інтенсивно перемішують до утворення емульсії. Далі дозувальним насосом 10 із місткості 11 подають концентрований розчин лугу (KOH) для нейтралізації утворених карбонових кислот не припиняючи перемішування. Одержану суміш направляють в екстрактор безперервної дії 12 для видалення солей карбонових кислот водою, яка постійно регенерується через випаровувач 13 постійно промиваючи оливу свіжим погоном.

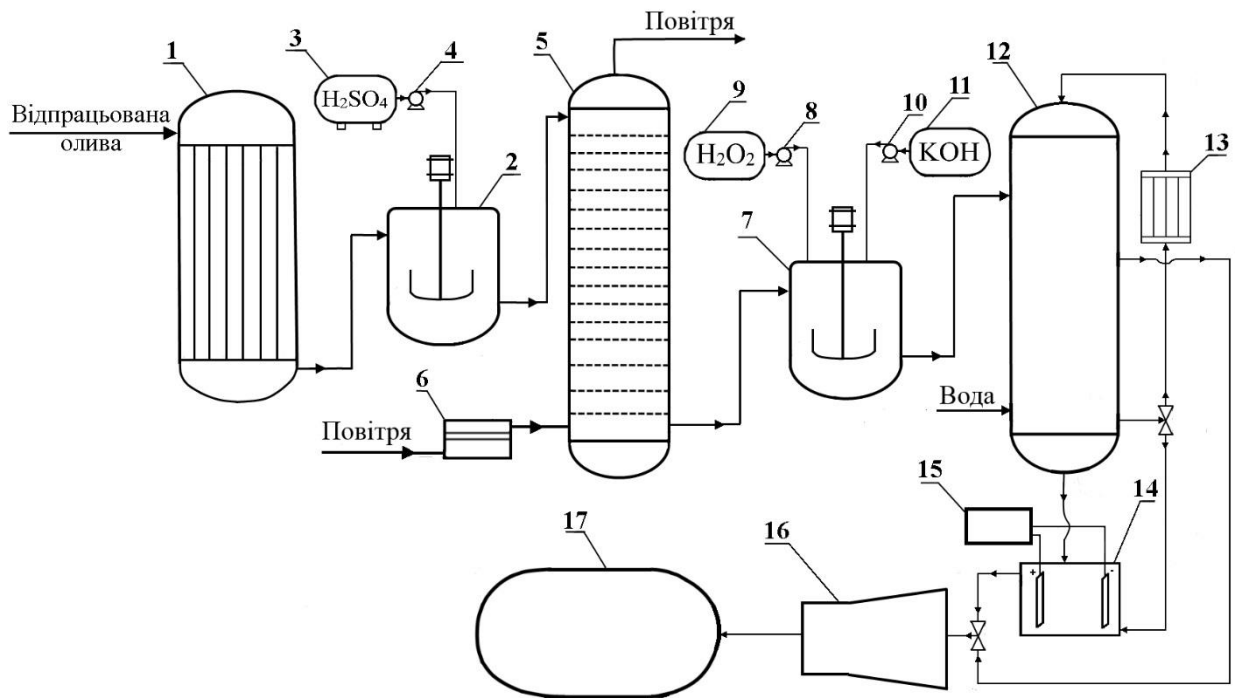


Рис. 5.48. Принципова технологічна схема регенерації відпрацьованих олив: 1 – фільтр-сепаратор; 2 – мішалка-коагулятор; 3 – місткість з концентрованою сульфатною кислотою; 4, 8, 10 – насос-дозатор; 5 – колона оброблення відпрацьованої оливи озono-повітряною сумішшю; 6 – генератор озono-повітряної суміші; 7 – апарат з мішалкою; 9 – місткість з розчином пероксиду водню 10%; 11 – місткість з концентрованим розчином гідроксиду калію; 12 – екстрактор безперервної дії; 13 – випаровувач; 14 – електролізер; 15 – джерело струму; 16 – центрифуга; 17 – збірна місткість для очищеної регенованої оливи.

Водний екстракт подають в електролізер 14 де за допомогою джерела струму 15 створюється відповідна різниця потенціалів для

електроперетворення утворених оксигенвмісних продуктів назад у вуглеводні, які разом з оливою очищеною в екстракторі 12 доочищують від води та погано розчинних солей карбонових кислот на центрифугі 16, після чого одержана регенована олива подається в збірну місткість 17.

5.4. Техніко-економічний розрахунок розробленого способу регенерації відпрацьованих олив

Для порівняння економічної ефективності розробленого способу регенерації відпрацьованих олив були обрані загальновідомі промислові технології регенерації, а саме: кислотно-адсорбційне очищення та гідроочищення.

1. Розрахунок витрати на реагенти, ресурси та матеріали для регенерації 1 т відпрацьованої оливи:

а) Кислотно адсорбційне очищення*:

Електроенергія: 163,41 грн.

Паливо: 706,44 грн.

Пар: 201,12 грн.

Реагенти: 623,47 грн.

Загальні витрати: 1694, 44 грн.

* - кількість необхідних реагентів та ресурсів необхідних для регенерації 1 т відпрацьованої оливи та їх вартість взято з джерела [19].

б) Гідроочищення*:

Електроенергія: 150,84 грн.

Паливо: 995,54 грн.

Пар: 289,11 грн.

Реагенти: 183,53 грн.

Загальні витрати: 1619,02 грн.

* - кількість необхідних реагентів та ресурсів необхідних для регенерації 1 т відпрацьованої оливи та їх вартість взято з джерела [36]

в) розроблений спосіб регенерації відпрацьованих олив шляхом їх оброблення озонованим повітрям, окиснювальним розкладом утворених озонідів в присутності гідроген пероксидом та наступною нейтралізацією карбонових кислот та вилученням безперервною екстракцією водою:

Вартість сульфатної кислоти:

$$B_1 = C_1 * M_1,$$

де C_1 - ціна 1 кг H_2SO_4 , грн;

M_1 - кількість H_2SO_4 , яка необхідна для регенерації 1 т відпрацьованої оливи, кг.

$$B_1 = 18 * 20 = 360 \text{ грн.}$$

Вартість луку (KOH):

$$B_2 = C_2 * M_2,$$

де C_2 - ціна 1 кг KOH, грн;

M_2 - кількість KOH, яка необхідна для регенерації 1 т відпрацьованої оливи, кг.

$$B_2 = 33,92 * 3 = 101,76 \text{ грн.}$$

Вартість 10%-го розчину гідроген пероксиду (H_2O_2):

$$B_3 = C_3 * M_3,$$

де C_3 - ціна 1 кг 10%-го розчину H_2O_2 , грн;

M_3 - кількість H_2O_2 , яка необхідна для регенерації 1 т відпрацьованої оливи, кг.

$$B_3 = 3 * 200 = 600 \text{ грн.}$$

Вартість електроенергії для генерації озону повітряної суміші для оброблення 1 т відпрацьованої оливи:

$$B_4 = C_4 * K * M_4,$$

де C_4 - ціна 1 кВт·год, грн;

K - кількість електроенергії необхідної для генерації 1 кг O_3 , кВт·год;

M_4 - кількість O_3 , яка необхідна для регенерації 1 т відпрацьованої оливи, кг.

$$B_4 = 1,81 * 6 * 15 = 173,76 \text{ грн.}$$

Вартість електроенергії для здійснення технологічних операцій в розрахунку на регенерацію 1 т відпрацьованої оливи:

$$B_5 = C_4 * M_5,$$

де C_4 - ціна 1 кВт·год;

M_5 - усереднена кількість електроенергії необхідної для здійснення технологічних операцій в процесі регенерації 1 т відпрацьованої оливи;

$$B_5 = 1,81 * 50 = 90,5 \text{ грн}$$

Вартість електродних матеріалів для електролізу екстрактів відпрацьованих олив:

$$B_6 = \frac{C_5}{K_1} + \frac{C_6}{K_1}$$

де C_5 ціна аноду з графіту масою 1 кг, грн;

C_6 - ціна катоду з алюмінію масою 1 кг, грн;

K_1 - кількість відпрацьованої оливи необхідної для зношення 1 кг електродного матеріалу, т;

$$B_6 = \frac{90}{50} + \frac{125}{65} = 3,72 \text{ грн}$$

Тоді загальна вартість реагентів, матеріалів та електроенергії для здійснення регенерації 1 т відпрацьованої оливи складає:

$$B = B_1 + B_2 + B_4 + B_4 + B_5 + B_6$$

$$B = 360 + 101,76 + 600 + 173,76 + 90,5 + 3,72 = 1329,74 \text{ грн.}$$

В таблиці 5.10 наведено порівняння економічних показників відомих способів з розробленим способом регенерації відпрацьованих олив

Таблиця 5.10.

Порівняння економічної ефективності методів кислотно-адсорбційного очищення та гідроочищення з розробленим способом регенерації відпрацьованих олив

Параметр	Кислотно-адсорбційне очищення	Гідроочищення	Розроблений спосіб регенерації відпрацьованих олив
Електроенергія, грн/т відпрацьованої оливи	163,41	150,84	90,5 + 173,76
Паливо, грн/т відпрацьованої оливи	706,44	995,54	—
Пар, грн/т відпрацьованої оливи	201,12	289,11	—
Хімічні речовини, реагенти та матеріали, грн/т відпрацьованої оливи	623,47	183,53	1065,48
Затратна частина по необхідним матеріалам та регентам, грн/т відпрацьованої оливи	1694,44	1619,02	1329,74
Загальний вихід продуктів регенерації, %	68	78	90
Продукти, що одержуються в процесі регенерації (та їх вихід, %)	Базова олива (60%); Дизельне паливо (6%);	Базова олива (70%); Дизельне паливо (6%);	Базова олива (90%)

	Залишок (2%)	Залишок (2%)	
Вартість продуктів одержаних після регенерації 1 т відпрацьованої оливи, грн	9176,1	10282,26	13801,86
Прибуток до відрахування податків одержаний від продажу продуктів регенерації 1 т відпрацьованої, грн	7481,66	8939,78	12472,12
Ефективність розробленого способу регенерації по відношенню до відомих, разів	1,67	1,4	—

З даних таблиці 5.10 можна бачити очевидну економічну перевагу яка досягається за рахунок використання розробленого способу регенерації відпрацьованих олив. Разом з тим, в даному розрахунку не враховані додаткові економічні переваги, які досягаються за рахунок того, що в розробленому способі регенерації відсутня необхідність витрат на утилізацію відходів, що утворюються в процесі застосування відомих технологій регенерації відпрацьованих олив.

Висновки по розділу 5

- встановлено, що водно-ізопропанольний (1:1) розчин забезпечує практично повне вилучення зі відпрацьованих олив оксигенвмісних продуктів деградації, а залишковий вміст карбонових кислот, визначених за ГОСТ 11362, наближається до нуля.

- шляхом потенціостатичних поляризаційних вимірювань показано, що на алюмінієвому катоді і на графітовому або шунгітовому анодах при електролізах ефективно перебігають процеси, відповідно електровідновлення карбонільних і електроокиснення карбонових кислот до сумішей корисних вуглеводнів.

- визначені робочі потенціали перебігу електрохімічних процесів регенерації оксигеновмісних продуктів деградації олив.

- показано, що як в модельних дослідженнях, так і у водно-ізопропанольних екстрактах відпрацьованих олив процеси регенерації оксигеновмісних продуктів відбуваються швидко і практично повністю, а продуктами переважно є вуглеводні.

- запропоновано принципову технологічну схему регенерації відпрацьованих олив, яка не потребує використання високовартісного обладнання, необхідності застосування каталізаторів, адсорбентів, розчинників та витрат на їх утилізацію.

- техніко-економічних розрахунків розробленого способу регенерації відпрацьованих олив показав, що він є в 1,67 разів економічно вигіднішим ніж класичне кислотно-адсорбційне очищення та в 1,4 рази ніж класичне гідроочищення, що демонструє не тільки більшу екологічність, а й економічну дохідність в порівннні з відомими способами регенерації відпрацьованих олив.

ВИСНОВКИ

Одержані в дисертаційній роботі наукові та експериментальні результати дозволили вирішити науково-технічну задачу регенерації відпрацьованих олив з утворенням мінімальної кількості відходів, що характеризується науковою новизною, має практичне значення та полягають в розробленні способу регенерації відпрацьованих олив, що включає оброблення відпрацьованої оливи озонованим повітрям, перетворення озонідів до переважно карбонових кислот в присутності окиснювального агенту та їх вилучення безперервною рідинно-фазовою екстракцією з отриманням основної маси оливи світлого кольору і подальшим електрохімічним перетворенням екстрагованих оксигеновмісних компонентів до вуглеводнів на доступних і екологічно безпечних електродах.

1. Встановлено, що оброблення відпрацьованих олив слабко озонованим повітрям (близько 0,01% O_3), дозволяє ефективно окиснювати забруднення, смолисто-асфальтенові речовини, продукти розкладу присадок, а також їх залишки. Доведено, що через таке окиснення можна досягти значного освітлення оливи та відновлення їх основних фізико-хімічних характеристик.

2. Доведено, що утворені озоніди доцільно розкладати гідролізом в присутності не відновників, як було відомо раніше, а ефективного окисника – гідроген пероксиду, що дозволяє отримувати стійкі продукти окиснення альдегідів і кетонів – карбонові кислоти. Процес перебігає швидко без виникнення карбонільних сполук, що схильні до альдольно-кетонової конденсації з утворенням значної кількості конденсованих ненасичених сполук та різким погіршенням якості оливи та кольору.

3. Показано, що для вилучення солей карбонових кислот після хімічного оброблення відпрацьованих олив ефективною є безперервна рідинно-фазова екстракція водою, що забезпечує майже повне вилучення карбоксильних та інших оксигеновмісних сполук з отриманням якісних продуктів регенерації, що відповідають за кольором та іншим фізико-хімічним показникам товарним оливам.

4. Показано, що для збільшення виходу регенованої оливи та мінімізації відходів виробництва був розроблений електрохімічний метод, який базується на катодному відновленні альдегідів і кетонів та одночасному анодному окисненні (декарбоксілюванні) карбонових кислот назад у вуглеводні в їх екстрактах.

5. Показано, що для виконання електрохімічних процесів можуть бути застосовані нетоксичні і доступні електродні матеріали – алюміній (дюралюміній) як катодний матеріал і графіт (шунгіт) як анодний матеріал, які забезпечують високу швидкість і глибину перебігу процесів.

6. Доведено, що розроблені електрохімічні процеси дозволяють спрямувати перетворення оксигеновмісних продуктів деградації олив в напрямку утворення вуглеводнів нормальної та ізомерної будови.

7. Запропонований механізм анодного електроокиснення (декарбоксілювання) карбонових кислот, який передбачає утворення вуглеводневого радикалу, його диспропорціонування та димеризацію, а також подальше окиснення до карбкатионів і їх трансформацію до суміші корисних вуглеводнів. Показано, що ці уявлення узгоджуються з механізмом перебігу перетворення вуглеводневих радикалів та їх карбкатионів у термokatалітичних процесах.

8. Показано, що для практичного повного вилучення агресивних карбонових кислот і подовження ресурсу використання олив, запропонований метод прямої екстракції оксигеновмісних сполук водно-ізопропанольними розчинами з наступною їх електрохімічною регенерацією у вуглеводні.

9. Запропонована принципова технологічна схема хімічної та електрохімічної комплексної регенерації відпрацьованих олив та підтверджена їх ефективність для виробництва якісного цільового продукту з високим виходом (більше 90%) без утворення важко утилізованих відходів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ЛІТЕРАТУРИ

1. Джерихов В. Б. Автомобильные эксплуатационные материалы. Часть 2. Масла и смазки. 2009 г.
2. Ковальский, Б. И., Безбородов, Ю. Н., Фельдман, Л. А., Юдин, А. В., Петров, О. Н. Современные методы очистки и регенерации отработанных смазочных масел. Препринт. Красноярск, Сиб. федер. ун-т, 2011. 104 с.
3. Верещагин, В. И., Рунда, М. М., Ковальский, Б. И., Безбородов, Ю. Н. Методы контроля и результаты исследования состояния моторных масел двигателей внутреннего сгорания в условиях длительного хранения и эксплуатации. Красноярск. Сиб. федер. ун-т, 2016. 188 с.
4. Кузнецов А. В. Топливо и смазочные материалы. — М.: КолосС, 2007. — 199 с.
5. Ковальский, Б. И., Безбородов, Ю. Н., Малышева, Н. Н. Методы контроля смазочных материалов для машин и механизмов различной степени нагруженности. Красноярск, Сиб. федер. ун-т, 2011. 132 с.
6. Безбородов, Ю.Н., Ковальский, Б.И., Малышева, Н.Н., Сокольников, А.Н., Мальцева, Е.Г. Методы контроля и диагностики эксплуатационных свойств смазочных материалов по параметрам термоокислительной стабильности и температурной стойкости. Красноярск. Сиб. федер. ун-т, 2011. 366 с.
7. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник / И.Г. Анисимов, К.М. Бадыштова, С.А. Бнатов и др.; Под ред. В.М. Школьников. Изд. 2-е перераб. и доп. – М.: Издательский центр «Техинформ», 1999. – 596 с.: ил.
8. Черножуков Н И. Химия минеральных масел : [монография] / Н. И. Черножуков, С. Э. Крейн, Б. В. Лосиков. - 2-е изд., перераб. - М. : Гостоптехиздат, 1959. - 416 с.
9. Казакова Л. П. Физико-химические основы производства нефтяных масел / Казакова Л. П., Крейн С. Э. М.: Химия, 1978. – 320 с.

10. Owrang, F.; Mattsson, H.; Olsson, J.; Pedersen, J. Investigation of oxidation of a mineral and a synthetic engine oil. *Thermochim. Acta*, 2004, 413, 241–248.

11. Maduako, A.U.C.; Ofunner, G.C.; Ojinnaka, C.M. The role of metals in the oxidative degradation of automotive crankcase oils. *Tribol. Int.* 1996, 29, 153–160.

12. Aucelio, R.Q.; de Souza, R.M.; de Campos, R.C.; Miekeley, N.; Da Silva, C.L.P. The determination of trace metals in lubricating oils by atomic spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 2007, 62, 952–961.

13. Lowry, T. H. and Richardson, K. S., *Mechanism and Theory In Organic Chemistry*, Harper and Row Publishers, New York, 1976, p. 472.

14. Gatto, V. J., Grina, M. A., Tat, T. L., and Ryan, H. T., “The Influence of Chemical Structure on the Physical Properties and Antioxidant Response of Hydrocracked Base Stocks and Polyalphaolefins,” *Journal of Synthetic Lubrication*, Vol. 19, 2002, pp. 1–18.

15. Rasberger, M. *Oxidative Degradation and Stabilization of Mineral Oil Based Lubricants*. *Chemistry and Technology of Lubricants*. R. M. Motier and S. T. Orszulik, Eds. Blackie Academic and Professional, London, 1997, pp. 98–143.

16. Osawa, Z. *Metal Catalyzed Oxidation and Its Inhibition*. *Atmospheric Oxidation and Antioxidants Volume II*, G. Scott, Ed., Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1993, pp. 327–362.

17. А. В. Григоров Комплексная переработка отработанных моторных масел Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит №5 (2012). С. 40-44 (14)

18. Abdulkareem, A.S., Afolabi, A.S., Ahanonu, S.O., Mokrani, T. Effect of treatment methods on used lubricating oil for recycling purposes. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2014, 9 (36), 966–973. DOI: [10.1080/15567036.2010.549920](https://doi.org/10.1080/15567036.2010.549920)

19. Chari, K.R., et al. (2012). *Compendium of Recycling and Destruction Technologies for Waste Oils*. United Nations Environment Programme, USA.

20. Hsu, Y. L., Liu, C. C. Evaluation and selection of regeneration of waste lubricating oil technology. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2011, 1–4 (176), 197–212. DOI: [10.1007/s10661-010-1576-3](https://doi.org/10.1007/s10661-010-1576-3)

21. Jafari, A.J., Hassanpour, M. Analysis and comparison of used lubricants, regenerative technologies in the world. *Resources, Conservation and Recycling*, 2015, 103, 179–191. DOI: [10.1016/j.resconrec.2015.07.026](https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.07.026)

22. Kanokkantapong, V., Kiatkittipong, W., Panyapinyopol, B., Wongsuchoto, P., Pavasant, P. (2009). Used lubricating oil management options based on life cycle thinking. *Resources, Conservation and Recycling*, 53(5), 294–299. DOI: [10.1016/j.resconrec.2009.01.002](https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2009.01.002)

23. Kupareva, A., Mäki-Arvela, P., Murzin, D.Y. Technology for rerefining used lube oils applied in Europe: A review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2013, 10 (88), 1780–1793. DOI: [10.1002/jctb.4137](https://doi.org/10.1002/jctb.4137)

24. Kannan, C. Sh., Kumar, K. S. M., Sakeer, M. H., Deepa, P. N. Saravanan, K. Studies on Re use of Re-refined used automotive lubricating oil. *Research Journal of Engineering Science*. 2014, 3 (6), 8–14.

25. Abu-Elella, R., Ossman, M. E. Farouq, R., Abd-Elfatah, M. Used motor oil treatment: turning waste oil into valuable products. *International Journal of Chemical and Biochemical Sciences*. 2015, 7, 57–67.

26. Danane, F., Ahmia, A., Bakiri, A., Lalaoui, N. Experimental regeneration process of used motor oils. *Revue Des Energies Renouvelables*. 2014, 2 (17), 345–351.

27. Isah, A. G., Abdulkadir, M., Onifade, K. R., Musa, U., Garba, M. U., Bawa, A. A., Sani, Y. Regeneration of used engine oil. *Proceedings of the World Congress on Engineering*. 2013, 1, 54–76.

28. Шашкин П.И., Брай И.В. Регенерация отработанных нефтяных масел. – М.: Химия, 1970. – 303 с.

29. Чайка О.Г. Порівняльний аналіз методів очищення відпрацьованих олив на Україні та за її межами / О.Г. Чайка, Ю.А. Чайка // Вісник Національного університету.

30. Пат. UA 81723 МПК C10M 175/00 Спосіб регенерації відпрацьованого масла.

31. Abo-Dief, H. M., Altalhi, A. A., Mohamed, A. T. Waste oil recycling using microwave pyrolysis reactors. *Journal of Industrial and Intelligent Information*. 2014, 2 (4), 314-319.

32. Lam, S. S., Russell, A. D., Lee, C. L., Lam, S. K., Chase, H. A. Production of hydrogen and light hydrocarbons as a potential gaseous fuel from microwave-heated pyrolysis of waste automotive engine oil. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012, 37 (6). 5011-5021. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2011.12.016](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.016)

33. Lam, S. S., Russell, A. D. Chase, H. A. Microwave pyrolysis, a novel process for recycling waste automotive engine oil. *Energy*. 2010, 35 (7), 2985-2991. DOI: [10.1016/j.energy.2010.03.033](https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.03.033)

34. Abou El Naga, H.H., Salem, A.E.M. Effect of worn metals on the oxidation of lubricating oils. *Wear*. 1984, 96 (3). 267-283. DOI: [10.1016/0043-1648\(84\)90041-3](https://doi.org/10.1016/0043-1648(84)90041-3)

35. Compendium of Used Oil Regeneration Technologies F. D. Giovanna, O. Khlebinskaia, A. Lodolo, S Miertus. Trieste, 2003, 210 p.

36. Speight, J. G., Exall, D. I. Refining used lubricating oils. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2014. 466 p.

37. Segueira, A. Jr. Lubricant base oil and wax processing. Marcel Dekker, Inc. 1994. 302 p.

38. Audibert, F. Waste engine oils. Rerefining and Energy Recovery Elsevier Amsterdam, 2006. 322p.

39. Маркелов А. В. Баромембранный процесс регенерации отработанных минеральных масел строительных машин методом ультрафильтрации : дис. канд. техн. наук : 05.02.13 / Маркелов Александр Владимирович – Иваново, 2015. – 172 с.

40. Tung, S., Kinker, B., Woydt, M. Automotive lubricant testing and additive developmen. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2008. 143 p.

41. Singh, H.; Gulati, I.B. Influence of base oil refining on the performance of viscosity index improvers. *Wear* 1987, 118, 33–56.
42. Shakirullah, M., Ahmed, I., Saeed, M., Khan, M.A., Rehman, H., Ishaq, M., Shah, A.A. Environmentally friendly recovery and characterization of oil from used engine lubricants. *J. Chin. Chem. Soc.* 2006, 53, 335–342. DOI: 10.11648/j.ogce.20170505.11
43. Пат. UA 56110 МПК C10M 175/00 Спосіб очищення відпрацьованого моторного масла.
44. Пат. РФ 2106398 Хафизов А.Р., Ишмаков Р.М. Способ регенерации отработанных масел.
45. Salem, S., Salem, A., Babaei, A. A. Application of Iraniannano-porous Ca-bentonite for recovery of waste lubricant oil by distillation and adsorption techniques, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015, 23, 154–162. DOI: [10.1016/j.jiec.2014.08.009](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.08.009)
46. Udonne, J. D., Efeovbokhan, V. E., Ayoola, A. A., Babatunde, D. E. Recycling used lubricating oil using untreated, activated and calcined clay methods, *J. Eng. Appl. Sci.* 2016, 6 (11), 1396–1401.
47. Assunção Filho J. L. Liquid-Liquid Extraction and Adsorption on Solid Surfaces Applied to Used Lubricant Oils Recovery / J. L. Assunção Filho, L. G. M. Moura, A. C. S. Ramos. // *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. – 2010. – Vol. 27. – Is. 4. – PP. 687–697.
48. Emam, E. A., Shoaib, A. M. Re-refining of used lube oil, I-by solvent extraction and vacuum distillation followed by hydrotreating. *Journal Petroleum & Coal*. 2013, 3 (55), 179-187.
49. Emam, E. A. ;Shoaib; A. M. (2013). Re-refining of used lube oil, I- by solvent extraction and vacuum distillation followed by hydrotreating. *Journal Petroleum & Coal* ,55 (3), 179-187
50. Dang, G.S., Rerefining of used oils: a review of commercial process. *Journal of Wiley Inter Science*. 2006, 3 (4), 445-457.

51. Wang, X. L., Zhang, G. N., Zhang, J. Y., Yin, Y. L., Xu, Y. Failure analysis and regeneration performances evaluation on engine lubricating oil. *Physics Procedia*. 2013, 50, 473 – 479
52. Wang, X. L., Xu, B. S., Xu, Y. Research on failure and regeneration of equipment lubricating oil. *Journal of Academy of Armored Force Engineering*. 2010, 2 (24), 73-78.
53. Stan, C., Andreescu, C., Toma, M. Some aspects of the regeneration of used motor oil. *Procedia Manufacturing*. 2018, 22, 709–713.
54. F.D. Giovanna, O. Khlebinskaia, A. Lodolo, S. Miertus, *Compendium of Used Oil Regeneration Technologies*, International Centre for Science and Technology, 2003.
55. Bhushan, Z. K., Anil, S. M., Sainand, K., Shivkumar, H. Comparison between different methods of waste oil recovery. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. 2016, 5 (11), 20001-20009.
56. Durrani, H.A. Re-Refining Recovery Methods of Used Lubricating Oil, *International Journal of Engineering Sciences & Research Technology*. 3(3)(2014) 1216-1220.
57. Kannan, C. Sh., Kumar, K.S. Mohan, M. Sakeer Hussain, N. Deepa Priya, K.Saravanan. Studies on Reuse of Re-refined used automotive lubricating oil, *Research Journal of Engineering Sciences*, 3(6) (2014) 8-14.
58. Bridjanian, H., Sattarin, M. Modern recovery methods in used oil re-refining. *Petroleum & Coal*. 2006, 1 (48), 40-43.
59. Critical review of existing studies and life cycle analysis on the regeneration and incineration of waste oils, European Commission DG Environment, Final Report, 2001.
60. Haycock, R., Caines, A., Hillier, J. *Automotive lubricants reference book*, second edition, SAE International and Professional Engineering Publishing, 2004.
61. Хафизов А. Р., Сайфуллин Н. Р., Ишмаков Р. М., Абызгильдин А. Ю. Утилизация отработанных масел – Уфа: Государственное издательство научно-технической литературы «Реактив», 1996 – 260 с. 24

62. Eman, E.A., Shoaib, A.M. Re-refining of used lube oil, ii-by solvent/clay and acid/clay-percolation processe. ARPN Journal of Science and Technology, vol. 2, no. 11, pp 1034 – 1041, 2012.

63. Udonne, J. D., Bakare, O. A. Recycling of used lubricating oil using three samples of acids and clay as a method of treatment. International Archive of Applied Sciences and Technology IAAST. 2013, 2 (4), 08–14.

64. Haque, M. N., Miahb, M. Y., Ashrufb, S. A., Islamb, M. R., Dasb, A. K. Effects of acid washing and additives on qualities of waste lubricating oil, Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research. 2008, 4 (43), 529-536.

65. Katiyar, V., Husain, S. Recycling of used lubricating oil using 1-butanol. Int. J. Chemical Science-Royal Society of Chemistry. 2010, 3 (8), 1999-2012.

66. Haque, M. N., Miahb, M. Y., Ashrufb, S. A., Islamb, M. R., Dasb, A. K. Effects of acid washing and additives on qualities of waste lubricating oil, Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research. 2008, 4 (43), 529-536.

67. Durrani, H. A., Panhwar, M. I., and Kazi, R. A. Impact of operating variables on re-refining of vehicle waste oil to base-oil by acid clay process. Mehran University Research Journal of Engineering and Technology. 2009, 4 (28), 485-490.

68. Пат. РФ 2094450 Способ очистки отработанного индустриального масла. Дмитриева З.Т., Каштыкин С.И., Зеленский М.И., Тихонова Л.Д., Смирнов П.Л., Горбунова Е.А.

69. Червінський, О.Б. Грнишин, Б.О. Корчак. Нафтогазова галузь України, №2. 2016 р. С.32-34.

70. Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механизм). Разумовский С. Д., Заиков Г. Е., М., Наука, 1974. 322 с.

71. Озонолиз компонентов нефти. Часть 1. Теоретические предпосылки и перспективы использования. В. Ф. Камьянов, А. К. Лебедев. Томск 1987 г. Препринт №27.

72. Гарифулина Л. Р. Превращения пероксидных продуктов озонолиза Δ^3 -карена, α -пинена, (s)-лимонена под действием гидрохлоридов

семикарбазида и гидроксилamina: дис. канд. хим. наук: 02.00.03 / Гарифулина Лилия Рашидовна – Уфа, 2015. – 117 с.

73. Назин А. В. Получение кислородсодержащих продуктов озонирования нефтяного сырья: дис. канд. хим. наук : 05.17.04 / Назин Александр Владимирович – Москва, 2003. – 118 с.

74. Облагораживание дистиллятных фракций и остатков нефтяного и газоконденсатного сырья / Г. В. Тараканов, А. Р. Рамазанова, Н. Г. Ионов, Н. Г. Руднев. // Вестник АГТУ. – 2014. – №58. – С. 42–47.

75. Пат. 2004584С1 РФ МПК С10М 175/00 Способ очистки отработанного моторного масла / И. В. Мухортов. Заявитель и патентосодержатель Мухортов И. В., № 5044254/04. Заявл. 26.05.92 опубл. 15.12.93. Бюл. 45-46.

76. Ставицкая А. В. Разработка методов окислительного модифицирования нефти и продуктов ее переработки : дис. канд. техн. наук : 02.00.13 / Ставицкая Анна Вячеславовна – Москва, 2015. – 135 с.

77. Казаков, А.А. О Возможности использования озона для облагораживания тяжелого нефтяного и газоконденсатного сырья / А.А. Казаков, Г.В. Тараканов // Вестник Астраханского государственного технического университета. – 2011. – Т. 52 – № 2. - С. 65-68.

78. Лихтерова, Н.М. Особенности озонирования средних дистиллятов нефти / Н.М. Лихтерова и др. // Химия и технология топлив и масел. – 2006. – № 4. – С. 18-21.

79. Камьянов, В.Д. Озонолиз нефтяного сырья / В.Д. Камьянов, А.К. Лебедев, П.П. Сивирилов – Томск, 1997. – 271 с.

80. Антонова Т. В. Превращение нефтяных компонентов при озонолизе : дис. канд. хим. наук : 02.00.13 / Антонова Татьяна Валерьевна – Томск, 1999. – 128 с.

81. Хейнс А. Методы окисления органических соединений: Алканы, алкены, алкины и арены: Пер. с англ. – М. Мир, 1988. – 400 с.

82. Campos-Martin, J. m. Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels / J.m.Campos-Martin [et al.] // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. –2010. – Vol. 85. – № 7. – P. 879-890.

83. Zhang, G. Research advances in oxidative desulfurization technologies for the production of low sulfur fuel oils / G. Zhang, F. Yu, R. Wang // Petroleum and Coal.–2009. – Vol. 51. – № 3. – P. 196-207.

84. Байманова, А.Е. Серосодержащие соединения нефти и основные методы очистки нефти и нефтяных фракций от них: Учебное пособие / А.Е. Байманова, Г.Ж. Жакупова – Актобе, 2010. – 36 с.

85. Патраков Ю. Ф., Семенова С. А., Клейн М. С., Вахонина Т. Е. Использование озонированных отработанных масел для флотационного обогащения углей // Кокс и химия 2017. №4. С. 22-26.

86. Семенова С. А., Патраков Ю. Ф., Клейн М. С. Выбор оптимальных режимов озонирования отработанных моторных масел для улучшения их флотационных свойств // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2017. № 6, с.212-217.

87. Mohammed, R.R., Ibrahim, I.A.R., Taha, A.H., McKay, G. Waste lubricating oil treatment by extraction and adsorption. Chemical Engineering Journal. 2013, 220, 343-351. DOI: [10.1016/j.cej.2012.12.076](https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.076)

88. Durrani, H.A., Panhwar, M.I., Kazi, R.A. Re-refining of waste lubricating oil by solvent extraction. Mehran University Research Journal of Engineering & Technology. 2011, 2 (30), 237 – 246.

89. Oladimeji, T. E., Sonibare, J. A., Omoleye, J. A., Adegbola, A. A., Okagbue, H. I. Data on the treatment of used lubricating oil from two different sources using solvent extraction and adsorption. Data in Brief. 2018, 19, 2240–2252.

90. Osman, D. I., Attia, S. K., Taman, A. R. Recycling of used engine oil by different solvent. Egyptian Journal of Petroleum. 2018, 27, 221–225.

91. Al-Zahrani, S. M., Putra, M. D. Used lubricating oil regeneration by various solvent extraction techniques. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2013, 2 (19), 536–539.

92. Rincón, J., Cañizares, P., García, M.T. Regeneration of used lubricant oil by ethane extraction. *Journal of Supercritical Fluids*. 2007, 3 (39), 315–322. DOI: [10.1016/j.supflu.2006.03.007](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.03.007)

93. Hussein, M., Amer, A.A. Used lubricating oils re-refining by solvent extraction, *Am. J. Eng. Sci.* 2014 1 (3) 44–50.

94. Gul, S., Irfan, M., Bilal, H., Khan, U., Khan, S. U. Recycling of used engine oil using solvent extraction and distillation. *J. Eng. Appl. Sci.* 33(2).

95. Abro, R., Chen, X., Harijan, K., Dhakan, Z. A., Ammar, M. A. Comparative study of recycling of used engine oil using extraction by composite solvent, Single solvent and acid treatment methods, *ISRN Chemical Engineering Volume*, , p.1-5, 2013.

96. Chementator, *Solvent Extraction Process Recycles Waste Oil*, Chemical Engineering, , 1996.

97. Elbashir, N. O., Al-Zahrani, S. M., Mutalib, A. M. I., Abasaeed, A. E. A method of predicting effective solvent extraction parameters for recycling of used lubricating oils. *Chemical Engineering and Processing*. 2002, 41, 765-769.

98. Martins, J.P. The extraction-flocculation re-refining lubricating oil process using ternary organic solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 3854–3858. DOI: [10.1021/ie960593f](https://doi.org/10.1021/ie960593f)

99. Rincon, J.; Canizares, P.; Garcia, M.T.; Gracia, I. Regeneration of used lubricant oil by propane extraction. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 4867–4873. DOI: [10.1016/j.supflu.2006.03.007](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.03.007)

100. Rincon, J.; Canizares, P.; Garcia, M.T. Waste oil recycling using mixtures of polar solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 7854–7859. DOI: [10.1021/ie0580452](https://doi.org/10.1021/ie0580452)

101. Manuel, A. Waste Lubricating Oil Rerefining by Extraction-Flocculation. 3. A Pilot Plant Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1991. 30 (11). 2449-2456

102. Reis, M.A.R.; Jeronimo, M.S. Waste lubricating oil rerefining by extraction-flocculation. 2. A method to formulate efficient composite solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1990, 29(3), 1222–1228. DOI: [10.1021/ie00099a019](https://doi.org/10.1021/ie00099a019)
103. Lee, L.P., Ripin, A., Rosli, M.Y., Yee, F.C. Re-Refining of base oil from used lubricant oil: A method to formulate efficient potassium hydroxide (KOH) effect, 2004.
104. Durrani, H. A., Panhwar, M. I., Kazi, R.A. Recycling of lubricating oil by using potassium hydroxide efficiently. *Mehran University Research Journal of Engineering and Technology.* 2010, 1 (29), 129-136.
105. Thrash, L.A. Annual refining survey. *Oil and Gas J.* 1991, 84-105
106. Vaughn, S. K. Waste oil recovery and disposal. Noyes data corporation, London, 1975.
107. Saunders, J. Used Oil Refining Revolution? *Lubricants World*, 1996.
108. Puerto-Ferre, E.; Kajdas, C. Clean technology for recycling waste lubricating oils. In *Proceedings of 9th International Colloquium, Ecological and Economic Aspects of Tribology*, Esslingen, Germany, 14–16 January 1994.
109. Havemann, R. The KTI used oil re-refining process. In *Proceedings of the 3rd International Conference of Used Oil Recovery & Reuse*, Houston, TX, USA, 16–18 October 1978.
110. Durrani, H. A. Re-Refining Recovery Methods of Used Lubricating Oil. *International journal of engineering sciences & research technology* 3 (3). 2014, 1216-1220.
111. Boadu, K. O., Joel, O. F., Essumang, D. K., Evbuomwan B. O. A Review of Methods for Removal of Contaminants in Used Lubricating Oil. *Chemical Science International Journal* 26 (4): 2019. 1-11. DOI: [10.9734/CSJI/2019/v26i430101](https://doi.org/10.9734/CSJI/2019/v26i430101)
112. Francois, A. *Waste Engine Oils Refining and Energy Recovery*, 1st ed.; Elsevier Science and Technology Books: Amsterdam, The Netherlands, 2006, 340.

113. Diphare, M.J., Muzenda, E., Pilusa, T.J., Mollagee, M. A. Comparison of Waste Lubricating Oil Treatment Techniques, 2nd International Conference on Environment, Agriculture and Food Sciences, Malaysia, 2013.

114. Diphare, M.J., Muzenda, E., Pilusa, T.J., Mollagee, M. A. Comparison of Waste Lubricating Oil Treatment Techniques, 2nd International Conference on Environment, Agriculture and Food Sciences, Malaysia, 2013.

115. Вольцов А.А. Новые технологии подготовки нефти / А. А. Вольцов, В. А. Крюков // Материалы IV междунар. конф. «Химия нефти и газа». – Том 1. – Томск: «СТТ». – 2000. – С. 535–538.

116. Kulkarni S. J. Re-refining of Used Oil an Insight. International Journal of Petroleum and Petrochemical Engineering. – Vol. 27. – Is. 3. – 2017. – PP. 37–40.

117. Каменчук Я. А. Отработанные нефтяные масла и их регенрация (на примере трансформаторных и промышленных масел) : автореф. дис. на соискание уч. степени канд. техн. наук: спец. 02.00.13 "нефтехимия" / Каменчук Яна Александровна – Томск, 2007. – 23 с.

118. Lam, S.S., Liewa, K. K., Jusoh, A. A., Chong, C. T., Ani, F. N., Chase, H. A. Progress in waste oil to sustainable energy, with emphasis on pyrolysis techniques. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016, 53, 741–753. DOI: [10.1016/j.rser.2015.09.005](https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.005)

119. Bhaskar, T., Uddin, M.A., Muto, A., Sakata, Y., Omura, Y., Kimura, K., Kawakami, Y. Recycling of waste lubricant oil into chemical feedstock or fuel oil over supported iron oxide catalysts. Fuel. 2004, 1 (83), 9–15.

120. Kamal, A., Khan, F. Effect of extraction and adsorption on refining of used lubricating oil. Oil gas science technology. 2009, 2 (64), 191–197.

121. Hamad, A., Al-zubaidy, E., Fayed, M. E. Used lubricating oil recycling using hydrocarbon solvent. Journal of Environmental Management. 2005, 2 (74), 153–159. DOI: [10.1016/j.jenvman.2004.09.002](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2004.09.002)

122. Sherman, J.H. Removal Transition metals from motor oil using ion exchange resins. *Environmental technology*. 1993, 11 (14), 1097–1100. DOI: [10.1080/09593339309385387](https://doi.org/10.1080/09593339309385387)

123. Grimes, S.M., Thompson, F. Recovery of lubricant base oils using ionic liquid processes. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers – Waste and Resource Management*. 2016, 2 (169), 73–82. DOI: [10.1680/jwarm.15.00018](https://doi.org/10.1680/jwarm.15.00018)

124. Патраков Ю. Ф., Семенова С. А., Клейн М. С. Расширение сырьевой базы флотореагентов за счет использования озонированных отработанных моторных масел // *Вестник Кузбасского государственного технического университета*. 2017. № 1, с.164-168.

125. Пат. 1442537 SU МПК C10M 175/02 Способ регенерации отработанного моторного масла / В. С. Елисеев, И. У. Нуманов Заявитель и патентосодержатель Иститут химии им. В. И. Никитина. № 4056353/31-04. Заявл. 16.04.86 опубл. 07.12.88. Бюл. 45.

126. ГОСТ 21046-89 “Нефтепродукты отработанные. Общие технические условия”.

127. Стан і тенденції ринку моторних масел України [Електронний ресурс] // Pro Consulting, Аналітика ринків. Фінансовий консалтинг. – 2017. – Режим доступу до ресурсу: <https://pro-consulting.ua/ua/pressroom/sostoyanie-i-tendencii-rynka-motornyh-masel-ukrainy>. Дата доступу 09.04.19 р.

128. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия / Лев Иванович Антропов. – 4-е изд. Переработ. И доп. – Москва: Высшая школа, 1984. – 519 с.

129. Томилов А. П., Майрановский С.Г., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимия органических соединений. Л.: Химия, 1986 г. 592.

130. Lund, H., Hammerich O. (eds.). 2001. *Organic Electrochemistry*. 4th ed., rev. and exp. Dekker. 1406 p. (in English).

131. Органическая электрохимия: В двух книгах.: Кн. 1/Под ред. М. Бейзера и Х. Лунда. – Пер. с англ./Под ред. В. А. Петросяна и Л. Г. Феоктистова. – М.; Химия, 1988. 469 с.

132. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. М., Химия, 1977 г. 264 с.

133. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности. ГОСТ 3900-85. Действующий от 01.01.1987., М.: ИПК «Издательство стандартов», 1985. – 36 с.

134. Нафтопродукти. Прозорі і непрозорі рідини. Визначення кінематичної в'язкості і розрахунок динамічної в'язкості (ГОСТ 33-2000 (ИСО 3104-94), ІДТ) – ДСТУ ГОСТ 33-2003 – Діючий від 01.07.2003. К.: ДП «УкрНДНЦ», 2003. – 26 с.

135. Нафтопродукти. Розрахунок індексу в'язкості за кінематичною в'язкістю (ГОСТ 25371-97 (ИСО 2909-81), ІДТ; ISO 2909-81, MOD) – Діючий від 01.01.2007. К.: ДП «УкрНДНЦ», 2006. – 14 с.

136. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды ГОСТ 2477-65 Действующий от 01.01.1966., М.: ИПК «Издательство стандартов», 1965. – 11 с.

137. Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания. ГОСТ 20287-91. Действующий от 01.01.1992., М.: ИПК «Издательство стандартов», 1991. – 11 с.

138. Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле. ГОСТ 4333-87. Действующий от 01.07.1988., М.: ИПК «Издательство стандартов», 1987. – 6 с.

139. Нефтепродукты. Определение коксуемости методом Конрадсона. ГОСТ 19932-99. Действующий от 01.07.2001., М.: ИПК «Издательство стандартов», 2000. – 14 с.

140. Нефть и нефтепродукты. Метод определения зольности. ГОСТ 1461-75. Действующий от 01.07.1976., М.: ИПК «Издательство стандартов», 1975. – 8 с.

141. ASTM D 6481-14 Standard test method for determination of phosphorus, sulfur, calcium and zinc in lubrication oils by energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (Стандартный метод определения фосфора, серы,

кальция и цинка в смазочных маслах методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии). 5 р.

142. Масла и присадки. Метод определения коррозионного воздействия на металлы. ГОСТ 2917-76. Действующий от 01.01.1979., М.: ИПК «Издательство стандартов», 1976. – 5 с.

143. Нефтепродукты. Метод определения цвета. ГОСТ 20284-74. Действующий от 01.01.1976., М.: ИПК «Издательство стандартов», 1974. – 8 с.

144. Нефтепродукты и смазочные материалы. Число нейтрализации. Метод потенциметрического титрования: ГОСТ 11362-96- ИСО 6619-88. Действующий от 12.01.1996.-12с.

145. Ксилол нефтяной. Технические условия. ГОСТ 9410-78. Действующий от 01.01.1980., М.: ИПК «Издательство стандартов», 1978. – 9 с.

146. Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия. ГОСТ 24363-80 Действующий от 01.01.1980., М.: ИПК «Издательство стандартов», 1978. – 9 с.

147. Фримантл М. Химия в действии / Майкл Фримантл. – Москва: Мир, 1998. – 620 с. – (т. 2).

148. Фьюзон Р. Реакции органических соединений/ . - Углублённый курс для студентов. — Пер. с англ. — М.: Мир, 1966. — 648 с.

149. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968. — 944 с.

150. Беккер Х. и др. Органикум. Практикум по органической химии. Том 1. Пер. с нем. — В двух томах. Т. 1: М.: Мир, 1979. - 456 с.

151. Черных В.П., Зименковский Б.С., Гриценко И.С. Органическая химия. Под общ. ред. В.П. Черных. — 2-е изд., испр. и доп. — Харьков: Изд-во НфаУ; Оригинал, 2007. — 776 с.

152. Физер Л., Физер М. Органическая химия. Углубленный курс. Том 1. Пер. с англ. под ред. докт. хим. наук Н.С. Вульфсона — М.: Химия, 1966. — 682 с.

ДОДАТКИ

УКРАЇНА



ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

№ 130976

СПОСІБ РЕГЕНЕРАЦІЇ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ОЛИВ

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі 10.01.2019.

Заступник міністра економічного розвитку і торгівлі України

Ю.П. Бровченко



ЗАТВЕРДЖУЮ



Директор
ТОВ «КСМ ПРОТЕК»
Юрчук О. А.
2019 р.

АКТ

випробувань регенованих олив одержаних за хімічно-електрохімічним способом регенерації спрацьованих олив

Даним актом підтверджується, що спеціалістами заводу з виробництва мастильних матеріалів ТОВ «КСМ ПРОТЕК» було проведено експериментальне дослідження зразків регенованих олив одержаних в результаті проведення процесів хімічної і електрохімічної регенерації спрацьованих олив. Роботи проведені на основі Патенту 130976 України МПК С10М 175/00 Спосіб регенерації відпрацьованих олив / В. М. Ледовських, О. М. Давиденко. Заявник та патентовласник НАУ, № U 2018 02892; заявл. 22.03.2018; опубл. 10.01.2019, Бюл. №1. одержаний Національним авіаційним університетом.

Одержані результати показали, що застосування послідовних хімічних, екстракційних та електрохімічних процесів регенерації спрацьованих олив дозволяє одержувати оливу високої якості, яка задовольняє основним вимогам нормативних документів на базові та товарні оливи.

Порівняльні дослідження різних зразків спрацьованих олив показали, що первинна коагуляція малою кількістю 2-4 % (мас.) H_2SO_4 дозволяє полегшити доступ озону до продуктів деградації вуглеводнів та присадок олив, що викликає сильне погіршення їх якості, та зменшити інтенсивність

забарвлення. Послідовне застосування процесів гідролізу і розкладу озонідів та окиснення карбонільних сполук з наступною безперервною екстракцією утворених переважно карбоксильних сполук дозволяє одержувати світлу оливу без неприємного запаху. Відповідність одержаної регенованої оливи основним вимогам нормативних документів підтверджена випробуваннями в лабораторії ТОВ «КСМ ПРОТЕК». В таблиці 1 наведені результати випробувань зразків спрацьованих та регенованих олив.

Таблиця 1

Фізико-хімічні показники зразків олив до та після регенерації

Фізико-хімічні показники	Спрацьована мінеральна олива (М-63/10В)	Мінеральна олива після регенерації	Спрацьована напівсинтетична олива	Напівсинтетична олива після регенерації	Метод контролювання
Індекс в'язкості	127	109	97	101	ДСТУ ГОСТ 25371
В'язкість кінематична при 40°C, мм ² /с	51,37	54,56	60,87	52,77	ДСТУ ГОСТ 33
В'язкість кінематична при 100°C, мм ² /с	7,96	7,83	8,00	7,42	ДСТУ ГОСТ 33
Коксивність, %	1,35	0,47	1,57	0,24	ГОСТ 19932
Зольність, %	6,322	0,226	1,009	0,095	ГОСТ 1461
Кислотне число мг КОН/г	1,76	0,04	1,35	0,02	ГОСТ 11362
Колір на колориметрі ЦНТ, не більше: без розведення з розведенням «15:85»	більше 8 більше 8	4,5 1,5	більше 8 більше 8	5,5 2	ГОСТ 20284
Корозійна дія на метали:					
Мідь, бал	2с	1а	1в	1а	ГОСТ 2917
сталь 08кп	Витримує	Витримує	Витримує	Витримує	

З даних табл. 1 видно, що в результаті регенерації спрацьованих олив спостерігається значне покращення їх фізико-хімічних властивостей у тому числі спостерігається сильне зменшення їх коксивності та зольності, а кислотне число зменшується практично до 0.

Для перевірки впливу озону на присадки та їх залишки проводили визначення елементного складу спрацьованих та регенованих олив за допомогою методу енергодисперсійної рентенофлуоресцентної спектроскопії (ASTM D 6481 - 14), результати якого наведені в табл. 2.

Таблиця 2.

Елементний склад вихідних відпрацьованих олив та олив після регенерації.

Елемент	Вихідна мінеральна відпрацьована олива, ppm	Регенована мінеральна олива, ppm	Вихідна напівсинтетична олива, ppm	Регенована напівсинтетична олива, ppm
Mo	2,4	1,8	<2,3	2,1
Sn	1,3	4,9	<0,1	0,5
Pb	73,6	14,9	179,9	<2,6
S	0,441%	0,186 %	0,807 %	0,324 %
Ca	1428,8	278,6	316,3	7,0
Ti	8,2	<17,3	11,5	<16,3
V	<4,6	4,4	<5,1	5,2
Cr	12,0	<0,1	<0,1	<0,1
Mn	3,1	1,0	1,9	<1,5
Fe	271,6	27,4	105,2	4,7
Ni	2,6	<0,1	4,7	0,8
Cu	19,1	1,7	16,5	1,1
Zn	862,6	90,3	322,2	8,0
Ba	55,3	7,1	128,2	7,1

За результатами елементного аналізу можна бачити, що у зразках спрацьованих олив спостерігався значний вміст продуктів зношування металевих поверхонь, що свідчить про незадовільні експлуатаційні характеристики двигуна. Після регенерації зразки олив характеризувалися

значним зменшенням вмісту сірки та металів, що є важливим позитивним показником даного способу регенерації.

Використання електрохімічних процесів регенерації екстрактів оксигенвмісних продуктів дозволяє збільшити вихід регенованої оливи і мінімізувати відходи виробництва.

Висновки

Одержані експериментальні результати свідчать про високу ефективність та перспективність застосування даного способу хімічної та електрохімічної регенерації спрацьованих олив, який дозволяє не тільки безпечно утилізувати спрацьовані оливи, але й розширити вітчизняну сировинну базу для виробництва мастильних матеріалів на території України.

Головний технолог
ТОВ «КСМ ПРОТЕК»


Артемук С. І.

Начальник випробувальної
лабораторії ТОВ «КСМ ПРОТЕК»


Іванченко О. В.

“УЗГОДЖЕНО”

Проректор з навчальної роботи

А. Г. Гудманян

“22” 05 2019 р.

“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Проректор з наукової роботи

В. П. Харченко

05 2019 р.



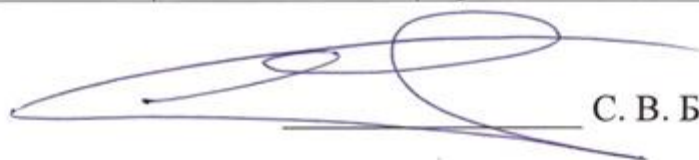
про упровадження виконаної науково-дослідної та дослідно-конструкторської роботи у навчальний процес Національного авіаційного університету

Ми, що нижче підписалися, декан Факультету екологічної безпеки, інженерії та технологій, доктор техн. наук, професор Бойченко С. В., завідувач кафедри хімії і хімічної технології, доктор хім. наук, професор Чумак В. Л., доктор хім. наук, професор хімії і хімічної технології Ледовських В. М. старший викладач кафедри хімії і хімічної технології Полякова О. В., інженер-технолог ТОВ «Екоресурс Трейдинг» Давиденко О. О., склали цей акт про те, що результати дисертаційної роботи Давиденка Олександра Миколайовича на тему «Розроблення процесів хімічної та електрохімічної регенерації спрацьованих олив» використовуються в навчальному процесі на кафедрі хімії і хімічної технології Факультету екологічної безпеки Національного авіаційного університету при викладанні дисциплін: «Загальна та неорганічна хімія», «Корозія матеріалів» та «Технологія виробництва мастильних матеріалів»

Назва розділів дисертаційної роботи, що упроваджується	Форма упровадження	Результати упровадження
1. Розробка та використання нових хімічних методів перетворення шкідливих продуктів окиснення вуглеводневих середовищ, у напрямку їх регенерації та відновлення експлуатаційних властивостей	Лекції, курсове та дипломне проектування	Забезпечує розширення знань та вмінь студентів стосовно розробки новітніх хімічних методів регенерації окиснених вуглеводнів в тому числі спрацьованих олив
2. Дослідження процесів електровідновлення карбонільних сполук на електродах з високою перенапругою водню та електроокиснення карбоксильних сполук на	Лекції, курсове та дипломне проектування	Забезпечує отримання нових наукових знань в області електровідновлення карбонільних та карбоксильних сполук на нових електродних матеріалах в процесах

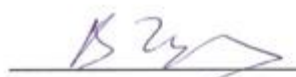
шунгітовому і графітовому електродах		регенерації спрацьованих олив
3. Напрявлене електроперетворення карбонільних та карбоксильних сполук до вуглеводнів в процесах регенерації спрацьованих олив	Лекції, практичні заняття, курсове та дипломне проектування	Дозволяє поглибити процес наукового пізнання та сутність процесів цілеспрямованого проведення електрохімічних процесів з утворенням вуглеводнів
4. Розробка комбінованих методів хімічної та електрохімічної регенерації спрацьованих олив.	Лекції, курсове та дипломне проектування	Дає можливість цілісного вирішення проблеми регенерації спрацьованих олив новими та ефективними методами

Декан ФЕБІТ,
д. т. н., професор



С. В. Бойченко

Завідувач кафедри хімії і
хімічної технології,
д. х. н., професор



В. Л. Чумак

Професор кафедри хімії і
хімічної технології,
д. х. н., професор



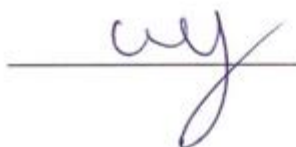
В. М. Ледовських

Старший викладач кафедри хімії і
хімічної технології



О. В. Полякова

Інженер-технолог
ТОВ «Екоресурс Трейдинг»



О. М. Давиденко

**ТОВ «ЛЕБЕДИНСЬКИЙ
НАФТОМАСЛОЗАВОД»**

42200 УКРАЇНА, Сумська обл.,
м. Лебедин, вул. 19 Серпня, 8
р/р UA96337546000026004060499516 в
Сумській філії ПАТ КБ «Приватбанк»,
МФО 337546 код 22589938



**Lebedin Oil Processing
Plant LTD, Ukraine**

42200 UKRAINE, SUMY REGION,
Lebedin, st. August 19, 8
р / р UA96337546000026004060499516 in the
Sumy branch of PJSC CB "Privatbank", Sumy
MFO 337546 code 22589938

Тел/факс: (05445) 2-00-19, 2-27-16, 2-34-66.

E-mail: lebedinleolmarket@gmail.com

Web: www.leol.ua

№44/03 від 26 березня 2020р.



Затверджую
Генеральний директор

ТОВ "Лебединський нафтомаслозавод"

Жданов С. О.

2020 р.

АКТ

впровадження результатів науково-дослідної роботи

Ми, що нижче підписалися, цим актом засвідчуємо впровадження результатів дисертаційного дослідження Давиденка Олександра Миколайовича на тему: «Розроблення процесів хімічної та електрохімічної регенерації відпрацьованих олів» в технологічному процесі регенерації відпрацьованих олів.

Назва упровадженого результату	Досягнутий фактичний результат	
	Соціальний, технічний, організаційний та інший	Економічний (грн./рік)
Спосіб регенерації відпрацьованих олив Патент України №130976	Модернізація технологічного процесу регенерації відпрацьованих олів, з отриманням базових олів та одночасною утилізацією одержаних відходів	Не розраховувався

Головний технолог

Заступник генерального
директора

Михайлик А.В.

Валух Г.М.