

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

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

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата технічних наук

Київ - 2020

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі хімії і хімічної технології Національного авіаційного університету Міністерства освіти та науки України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Ледовських Володимир Михайлович,
Національний авіаційний університет
професор кафедри хімії і хімічної технології

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Гринишин Олег Богданович,
Національний університет «Львівська політехніка»,
професор кафедри хімічної технології переробки нафти і газу

кандидат технічних наук, доцент
Гордієнко Ольга Анатоліївна,
Вінницький національний технічний університет,
доцент кафедри хімії та хімічної технології

Захист відбудеться «30» червня 2020 року о 14³⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.062.09 у Національному авіаційному університеті за адресою: проспект Любомира Гузара, 1, корпус 12, ауд. 211, м. Київ, Україна, 03058.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного авіаційного університету за адресою: проспект Любомира Гузара, 1, м. Київ, Україна, 03058 і на сайті: www.nau.edu.ua.

Автореферат розісланий «__» _____ 2020 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 26.062.09, к.т.н., доцент



Л.М. Черняк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. На сьогодні використання нафтових олив набуло великих масштабів. Їх світове виробництво в 2014 році склало 38,6 млн. т, в 2019 році відбулося збільшення потреби в оливах до 42,8 млн. т, що склало приріст в 2,1%. Мінеральні оливи складають 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%.

Використання 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, можуть 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 і миюча здатність та потребують заміни, що приводить 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, процесах оброблення олив сульфатною кислотою і гідроочищенні. Зазначені методи досить ефективні, але спричиняють утворення нових високотоксичних і важко утилізованих відходів. Тому розроблення 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 та хімічної технології факультету екологічної безпеки, інженерії та технологій Національного авіаційного університету в межах науково-дослідних проектів №46/10.02.02 «Електрохімічна регенерація окиснених вуглеводневих середовищ» і №99/10.02.02 «Екстракційно-електрохімічна регенерація окиснених вуглеводневих середовищ та відпрацьованих олив» (державний реєстраційний номер 0117U006930).

Мета та завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є розроблення хімічного способу регенерації відпрацьованих моторних олив з наступним електрохімічним перетворенням продуктів деградації олив назад до вуглеводнів.

Для досягнення поставленої мети вирішувались 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 регенованих 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 регенованого 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 хімічного оброблення.

Методи дослідження. Для процесів хімічної і електрохімічної регенерації відпрацьованих олив були розроблені методи їх оброблення озонованим повітрям з низьким вмістом озону (одержаним на озонаторі ХЖН-F5), безперервна рідинно-фазова екстракція продуктів окиснювального розкладу озонідів і продуктів деградації олив. Для визначення фізико-хімічних показників відпрацьованих і регенованих олив застосовували стандартні методи контролю якості.

Поляризаційні дослідження електрохімічних реакцій анодного окиснення (декарбоксилування) карбонових кислот і катодного відновлення карбонільних сполук, а також електролізні процеси регенерації проводили відповідно на графітових (шунгітових) та алюмінієвих (дюралюмінієвих) електродах в термостатованих комірках в потенціостатичному режимі, швидкість електрохімічних реакцій визначали за зміною густини граничного дифузійного струму їх перебігу (потенціостат П-5827 М).

Для контролю кислотного числа олив, рН-середовищ, а також визначення спиртовмісних продуктів електролізів використовували потенціометричний метод в режимах кислото-основних і окисно-відновних взаємодій (рН-метр марки рН-150МИ).

Для оцінювання впливу озонування, наприклад, визначали елементний склад відпрацьованих і регенованих олив методом енергодисперсійної рентгенофлуоресцентної спектроскопії (спектрометр ElvaX).

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% O_3) 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 декарбоксилування 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.

6. 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 одержаних результатів. Розроблено комбінований хімічний та електрохімічний метод регенерації відпрацьованих моторних олив, що базується на знешкодженні забруднюючих домішок обробкою озono-повітряною сумішшю (0,01 % O_3), 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 брав 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 декарбоксилювання 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 (152 найменувань) та 4 додатка. Загальний обсяг дисертації – 147 сторінок. Додатки викладені на 8 сторінках. Дисертація містить 10 таблиць, 48 рисунків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, визначені її мета та завдання, що необхідно вирішити для її досягнення; перелічено найважливіші теоретичні положення та закономірності, одержані автором, що мають наукове та практичне значення. Наведено дані щодо апробації роботи та публікації, а також дані щодо особистого внеску автора.

У **першому розділі** систематизована, узагальнена та проаналізована науково-технічна інформація, присвячена розробленню варіантів регенерації відпрацьованих олив, визначені їх переваги та недоліки. Багаторічні дослідження процесів регенерації відпрацьованих олив показали велику варіативність технологій, які базуються на фізичних, фізико-хімічних та хімічних процесах, а також їх поєднанні. Серед технологій, що базуються на фізичних процесах найбільш відомими є ULTRAFILTRATION компанії GERTH (Франція), де відбувається фільтрування відпрацьованої оливи через фільтруючі мембрани та багаторазове випарювання оливи та її фракцій. Процес TRAILBALZER компанії TEXACO (США) засновані на фільтруванні відпрацьованої оливи, продуванні її нагрітим повітрям для видалення води і бензинових фракцій та вакуумній дистиляції на паливні та оливні фракції. Звичайними фізичними методами регенерації відпрацьованих олив не вдається усувати негативний вплив процесів їх деградації, тому використовується комбінація різних методів.

Фізико-хімічні процеси покладені в основу технологій ZIMMARK (Канада), REVIVOIL (Італія), GARAP (Франція), MEINKEN (Німеччина) та інші. В основу яких покладена вакуумна розгонка відпрацьованих олив з одержанням оливних фракцій та їх адсорбційному доочищенні відбілюючими глинами. До найбільш широко розповсюджених промислових технологій можна віднести технології, які базуються

на поєднанні фізичних, хімічних та фізико-хімічних процесів регенерації відпрацьованих олив. До них належать технології MOHAWK (США), SOTULUB (Туніс), VAXON (США) та інші. Однак, незважаючи на велике різноманіття запропонованих технологій регенерації відпрацьованих олив повністю вирішити проблему їх утилізації не вдавалося. Найбільш ефективними є процеси які базуються на фізичному очищенні від домішок, вакуумному розділенні на відповідні фракції та очищенні адсорбентами, сульфатною кислотою, гідроочищенні. Розглянуто фізико-хімічні властивості олив та причини їх погіршення під час використання. Визначено перспективні напрямки досліджень. Обґрунтовано доцільність використання озону для процесів хімічної регенерації відпрацьованих олив та безперервної рідинно-фазової екстракції продуктів розкладу озонідів в присутності окисників і електрохімічних методів.

У другому розділі наведено інформацію про досліджувані матеріали, методики проведення експериментів та зміст їх виконання як на модельних, так і на реальних об'єктах.

Вихідні відпрацьовані оливи та одержані продукти регенерації аналізували за стандартизованими методиками: густина (ГОСТ 3900-85), в'язкість кінематична (ДСТУ ГОСТ 33-2003), індекс в'язкості (ДСТУ ГОСТ 25371:2006); масова частки води (ГОСТ 2477-65); температуру застигання (ГОСТ 20287-91); температуру спалаху у відкритому тиглі (ГОСТ 4333-87); коксівність (ГОСТ 19932-99); загальну зольність (ГОСТ 1461-75); вміст сірки та металів (ASTM D6481-14), корозійну дію на пластинках зі свинцю, міді та сталі (ГОСТ 2917-76); колір на колориметрі ЦНТ (ГОСТ 20284-74); кислотне число (ГОСТ 11362-96).

Електрохімічні дослідження модельних розчинів, водних та водно-спиртових екстрактів регенерованих олив виконували на потенціостаті П-5827М із застосуванням трьохелектродної комірки з одночасним вимірюванням величини рН реакційного середовища рН-метром рН-150МИ за сталої температури в термостаті ELMІ 2.03.

Електродними матеріалами для електрохімічних вимірювань слугували катоди з кадмію (Cd) та алюмінію (Al) і аноди з платини (Pt), графіту та шунгіту (гірська порода з високим вмістом карбону 35%).

Дослідження впливу озонованого повітря на присадки та їх елементний склад у зразках відпрацьованих та регенерованих оливах визначали методом енергодисперсійної рентгенофлуоресцентної спектроскопії (спектрометр ElvaX).

Якісний склад і співвідношення виходів продуктів електрохімічного перетворення оксигеновмісних сполук визначали за допомогою хроматографічного аналізу. Продукти катодного відновлення карбоксильних сполук визначали на хроматографі ЛХМ-8МД, а анодного окиснення на хроматографі «Кристал 5000.2».

Третій розділ присвячено розробленню та дослідженню процесів хімічної регенерації відпрацьованих олив озонованим повітрям, руйнуванню утворених озонідів в присутності окисного агента – гідроген пероксиду, вилученню карбонових кислот – продуктів розкладу озонідів за допомогою безперервної рідинно-фазової екстракції та визначенню основних фізико-хімічних показників якості відпрацьованих і регенерованих олив.

Підготовку відпрацьованої оливи до хімічного оброблення слабо озонованим повітрям здійснювали шляхом коагуляції забруднень та залишків диспергуючих присадок сульфатною кислотою (2-4% об.) з наступним осадженням та видаленням шламу.

Хімічне оброблення підготовлених зразків відпрацьованих олив здійснювали шляхом пропускання через керамічний розпилювач озono-повітряної суміші (вміст зону 0,01%) в об'єм оливи. Оброблення здійснювали з розрахунку 7,5 г озону на 100 г відпрацьованої оливи. Якісними характеристиками завершення процесу озонування слугували: знебарвлення піни; відновлення кольору відпрацьованої оливи (значне освітлення); появу чорного осаду на дні місткості для озонування. За результатами дослідження встановлено, що додавання невеликої кількості сульфатної кислоти дозволяє нейтралізувати дію диспергуючих присадок та запустити процес коагуляції забруднень відпрацьованих олив різного походження, а також доступ озону до всього об'єму оливи.

Встановлено, що на відміну від звичайного методу відновного руйнування озонідів найбільш ефективним є їх окиснювальний розклад гідроген пероксидом (рис. 1), який перебігає до утворення переважно стійких карбонових кислот, і знижує вміст реакційно-здатних карбонільних сполук (альдегідів і кетонів), схильних до конденсацій (альдольної та кротонової):

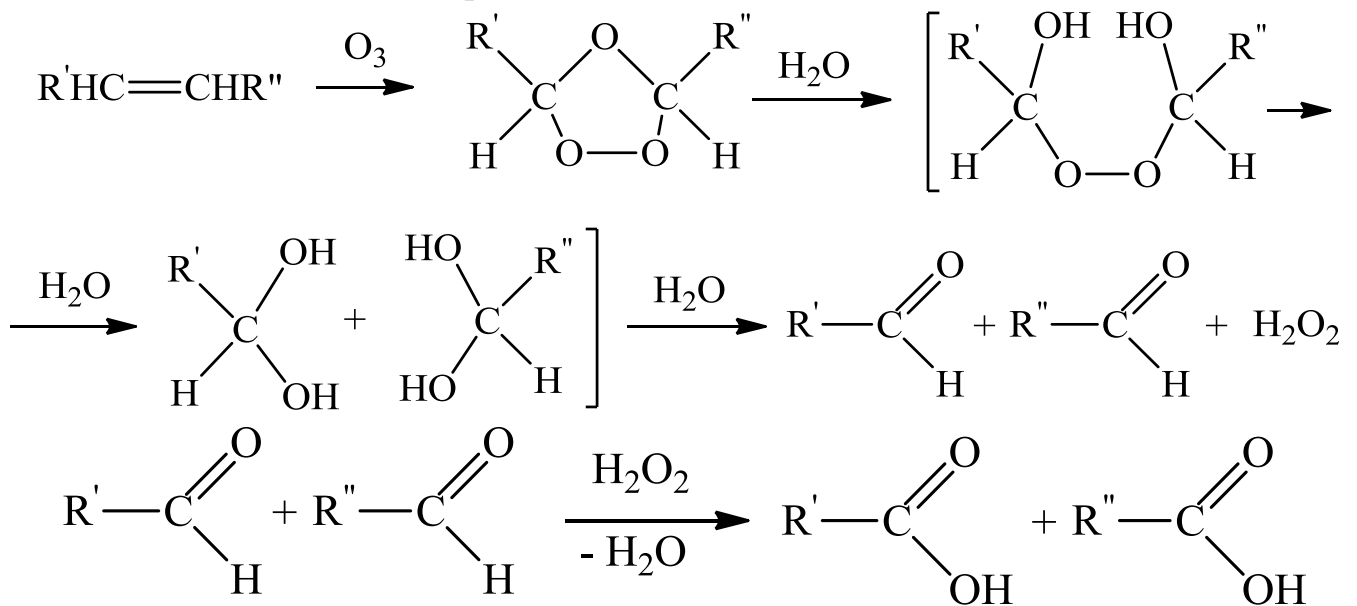


Рис. 1. Схема утворення озонідів та подальшого їх розкладу в окиснювальному середовищі гідроген пероксиду.

Наступне додавання еквівалентної кількості лугу дозволяє нейтралізувати утворені органічні кислоти до їх солей, які є добре розчинними у воді. Для ефективного видалення солей карбонових кислот застосовували метод безперервної рідинної екстракції водою, що дозволило повністю їх вилучати із регенованого продукту. Для видалення нерозчинних у воді забруднень та залишків води використовували метод відцентрового очищення на центрифугі зі швидкістю обертання 3000 об/хв від 3 до 8 годин.

Запропоноване очищення відпрацьованих олив дозволило значно покращити їх якість та забезпечити відповідність базовим (товарним) олівам і вимогам стандартів (табл. 1).

Таблиця 1

Фізико-хімічні показники якості вихідних відпрацьованих і регеноерованих олив

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 за температури 20°С	885,3	880,4	890,0	887,3	905	890	900	–
В'язкість кінематична при 40°С, мм ² /с	51,37	54,56	60,87	52,77	–	–	40–60	41–51
В'язкість кінематична при 100°С, 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	–	–	–	–
Загальна 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 більше 8	4,5 1,5	більше 8 більше 8	5,5 2	– 3,5	– 3,0	–	2,5 –
Температура спалаху у	215	205	194	224	207	190	170	210

відкритому тиглі, не нижче °С								
Корозійна дія на метали: мідь, бал свинець, бал сталь 08кп, бал	2с	1а	1в	1а	—	—	—	—
	3в	1а	2с	1а	—	—	—	—
	1а	1а	1а	1а	—	—	—	—

Результати визначення основних фізико-хімічних характеристик зразків відпрацьованих та регенованих олив показують, що відпрацьовані оливи не відповідають вимогам нормативних документів на товарні оливи за багатьма показниками, а саме кінематичною в'язкістю при 100 °С, зольністю, коксівністю, кислотним числом, кольору на колориметрі ЦНТ, корозійною дією на метали та інші. З порівняння даних наведених в таблиці 1 можна бачити, що при застосуванні запропонованого способу регенерації більшість із зазначених показників олив повертається в норму, а одержана олива характеризується високою якістю та відсутністю неприємного запаху.

В результаті оброблення слабо озонованим повітрям відбулося зменшення індексу в'язкості та кінематичної в'язкості, що можна пояснити взаємодією озону із полімерними в'язкістими присадками.

З метою визначення впливу оброблення олив озонованим повітрям на присадки та їх залишки проводили визначення елементного складу у відпрацьованих та регенованих зразках методом енергодисперсійної рентгенофлуоресцентної спектроскопії (табл. 2).

Таблиця 2

Елементний склад вихідних відпрацьованих і регенованих олив

Елемент	Вихідна мінеральна відпрацьована олива, мг/кг	Регенована мінеральна олива, мг/кг	Вихідна напівсинтетична відпрацьована олива, мг/кг	Регенована напівсинтетична олива, мг/кг
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

Одержані експериментальні дані свідчать про невідповідність відпрацьованих олив вимогам нормативних документів на вихідні товарні оливи за багатьма показниками. Також у зразках відпрацьованих олив спостерігався значний вміст продуктів зношування (за даними рентгенофлуоресцентного аналізу табл. 2), що свідчить про незадовільні експлуатаційні характеристики двигуна. Разом з цим застосування озону дозволило видалити не тільки продукти зношування (Pb, Cr, Fe, Ni, Cu), а також продукти деградації присадок та їх залишки, про що свідчить сильне зменшення вмісту елементів (Ca, Zn, Ba) в металовмісних присадках (табл. 2).

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

Про високу окиснювальну здатність озону по відношенню до гетероорганічних сполук і високу очисну дію свідчить також значне зменшення вмісту сірки в регенованих оливах більше ніж на 60 %, що є позитивним фактом для одержання екологічно чистого продукту.

Слід відзначити, що 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 та стійкість до деформації зсуву. Гідрокрекінгові оливи за своїми властивостями наближаються до синтетичних на основі поліальфаолефінів та поліестерів, і навіть дещо їх перевершують в протизносному 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 утворенням озонідів і практично не змінює решту компонентів, що знаходяться у відпрацьованій оливі (за виключенням більшості присадок, гетероорганічних та сульфурвмісних сполук). Разом з цим видалення поліароматичних вуглеводнів значно підвищує індекс в'язкості регенованих (оброблених олив), що є неодмінною умовою виробництва високоякісних товарних олив.

У **четвертому розділі** висвітлено результати розроблення електрохімічних процесів для регенерації відпрацьованих олив, які полягають в дослідженні електрохімічних перетворень карбоксильних та карбонільних сполук як найбільш небезпечних продуктів деградації вуглеводнів олив на електродах. Перевагою даного методу є його висока ефективність та без застосування додаткових хімічних речовин та інших високовартісних процесів. Подальші дослідження і розроблення даного

методу спрямовані на підвищення виходу продуктів регенерації та запобігання відходів виробництва.

Типовими катодними матеріалами для електроперетворення карбонільних сполук є токсичні метали з високою перенапрягою водню – Hg, Cd, Pb, застосування яких в промислових процесах небажане, оскільки вони негативно впливають на навколишнє середовище. Крім того типовими продуктами катодного відновлення карбонільних сполук на таких металах є спирти та гідродимери пінаконового типу, що для способу регенерації відпрацьованих олив є небажаним оскільки призводять до утворення відходів та потребують застосування процесів для їх видалення та утилізації.

Нетоксичним та доступним катодним матеріалом для електровідновлення карбонільних сполук з достатньо високою перенапрягою водню може бути алюміній. Дослідження процесу електровідновлення карбонільних сполук на алюмінії були проведені в порівнянні з перебігом процесу на типовому кадмієвому катоді. Для визначення можливості та потенціалів перебігу катодного відновлення карбонільних сполук проводили поляризаційні дослідження Cd та Al-електродів в їх розчинах (рис. 2).

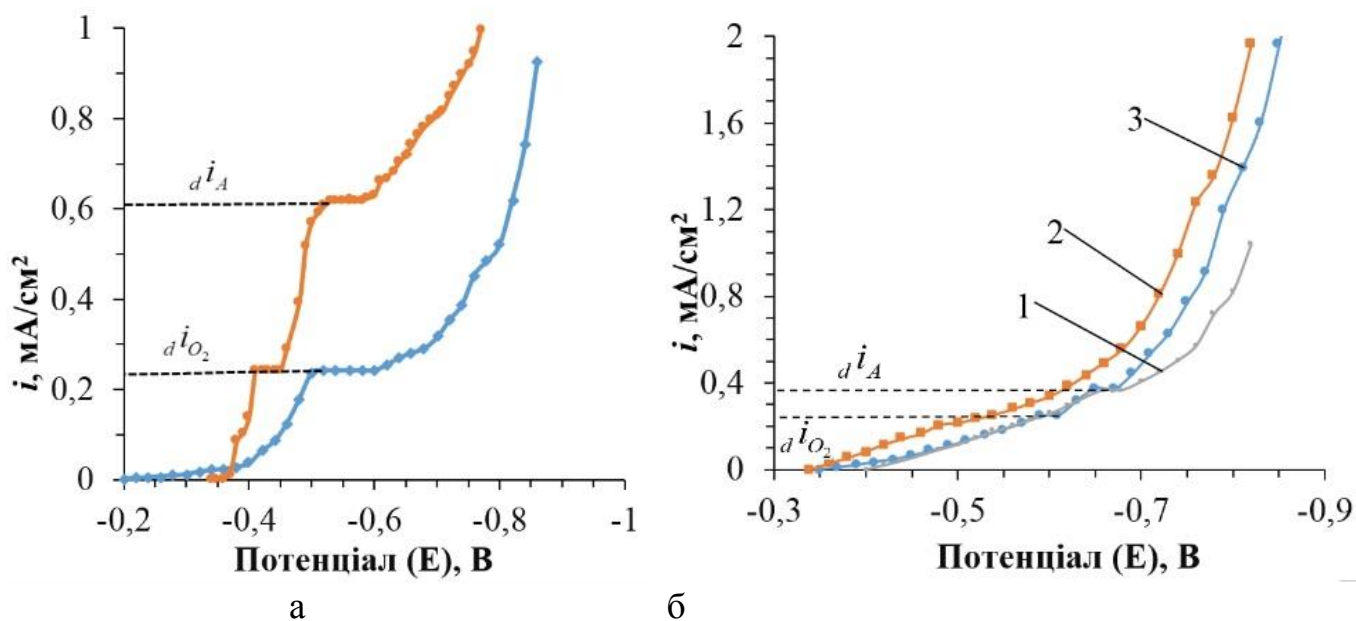


Рис. 2. Катодні поляризаційні криві Cd- (а) та Al-електрода (б): 1 – у фоновому спирто-водному сульфатнокислому розчині; 2 – в присутності ізовалеріанового альдегіду (0,5 моль/дм³) та 3 - 0,5 моль/дм³ пентанону-2.

Як можна бачити з рис. 2 потенціал відновлення альдегіду (карбонільної сполуки) складає -0,5 – (-0,6) В, в той час як для алюмінію потенціал відновлення альдегіду та кетону знаходиться в межах -0,65 – (-0,75) В, що пояснюється особливостями алюмінію, який характеризується середньою перенапрягою водню. Хроматографічний аналіз спирто-водних розчинів карбонільних сполук після електролізу показав, що продуктами їх електровідновлення на Cd-катоді є відповідний спирт та двохатомний спирт – продукт пінакон-пінаколінового перегрупування, в той час як на запропонованому Al-електроді продуктами є суміш насичених і ненасичених вуглеводнів, при чому проведення електролізу за більш високих від'ємних потенціалів (-0,7 В) призводить до збільшення виходу корисних

насичених вуглеводнів. Електрохімічні дослідження показали, що застосування екологічно безпечного та доступного алюмінію для процесів електровідновлення карбонільних сполук не тільки дозволяє замінити токсичні кадмієві катооди, а й спрямувати хід процесу в бік утворення цінних вуглеводнів на відміну небажаних для олив спиртів та гідродимерів (рис. 3).

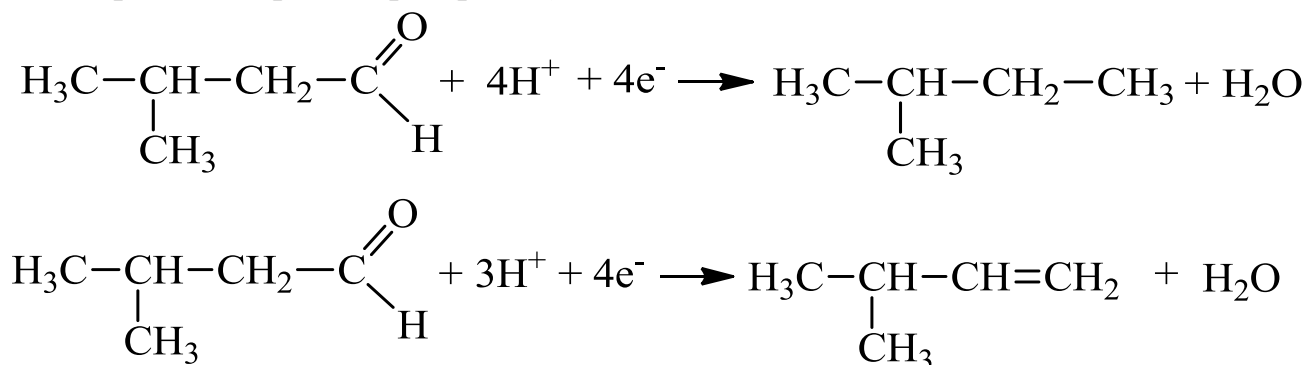


Рис. 3. Схема електровідновлення ізовалеріанового альдегіду на кадмієвому катоді.

Найбільш корозійно-агресивними продуктами деградації вуглеводнів є карбонові кислоти, присутність яких призводить до корозії деталей двигуна та оливної системи. Вони разом з переважними продуктами окиснювального розкладу озонідів складають найбільш небезпечні компоненти олив тому було доцільно розробити електрохімічний метод їх перетворення у вуглеводні. Типовими електродним матеріалом для електроокиснення карбоксильних сполук є платина (Pt), а основним продуктом перетворення є вуглеводні подвоєної молекулярної маси за реакцією Кольбе. Однак застосування Pt-анодів для промислових процесів регенерації відпрацьованих олив є економічно невиправданим, тому наш вибір зупинився на графіті та природній гірській породі – шунгіті.

На рис. 4 наведені поляризаційні криві різних анодів у фоновому розчині (рис. 4а) та в розчинах карбонічних кислот (рис. 4б).

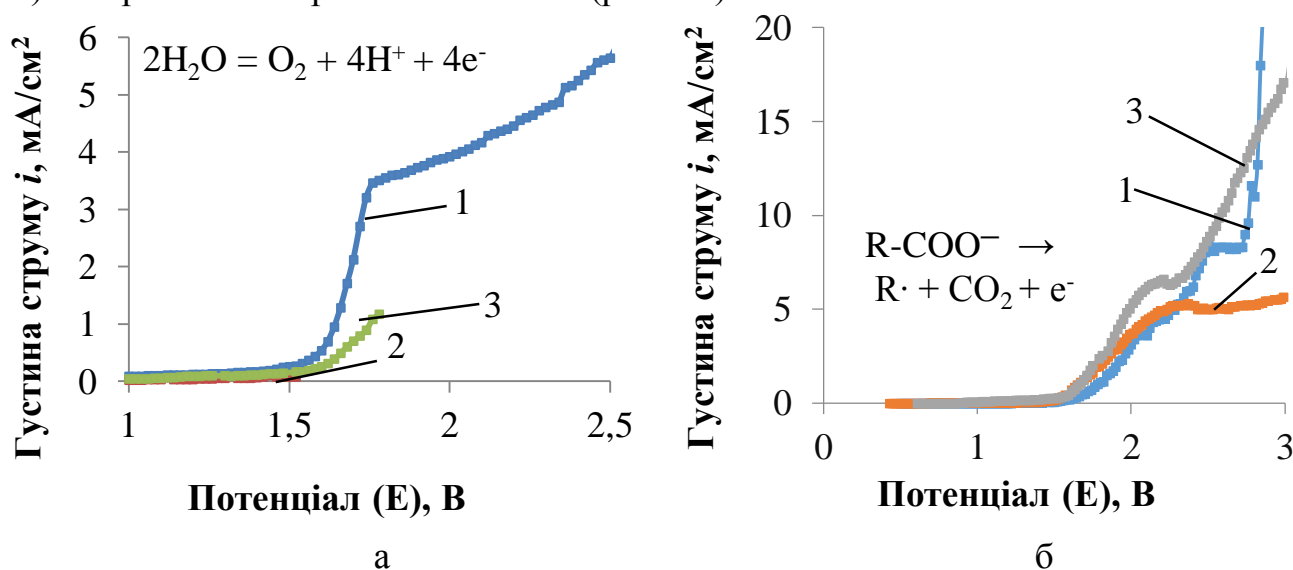


Рис. 4. Потенціостатичні поляризаційні криві різних анодів у фоновому водному розчині (а) та (б) в розчині гексанової кислоти 0,5 моль/дм³: 1 – платина; 2 – графіт; 3 – шунгіт.

З рис. 5 позиції (а) можна бачити, що при досягненні потенціалів близьких 1,2 В відбувається процес окиснення води, що підтверджується падінням величини рН розчину (5а) внаслідок перебігу процесу окиснення води. Разом з цим в розчинах карбонових кислот процес окиснення води не спостерігається (рис. 5 позиція б) внаслідок конкурентної адсорбції карбоксилат іонів та початку їхнього окиснення за потенціалів більше 2,0 В.

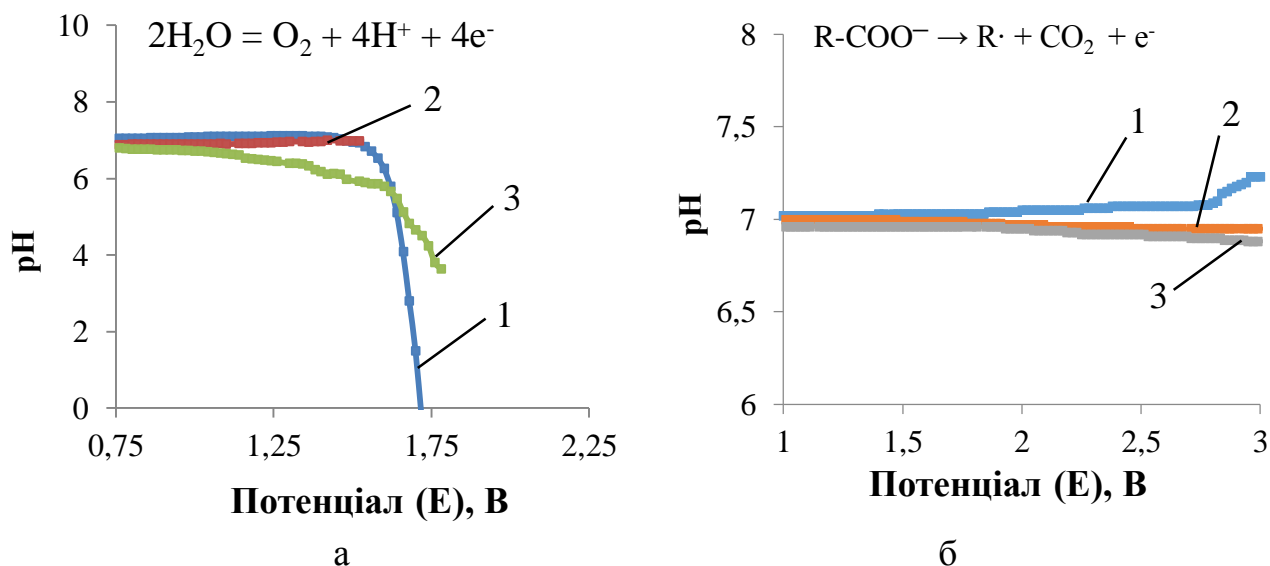


Рис. 5. Залежність рН середовища фонового (а) та робочих розчинів гексанової кислоти $0,5 \text{ моль/дм}^3$ (б) від потенціалу різних анодів під час зняття потенціостатичних поляризаційних кривих: 1 – платини; 2 – графіту; 3 – шунгіту.

Кінетику перебігу процесів окиснення карбонових кислот оцінювали шляхом проведення електролізів їх розчинів. Для прикладу на рис. 6 наведено залежність густини струму електролізу від часу проведення процесу.

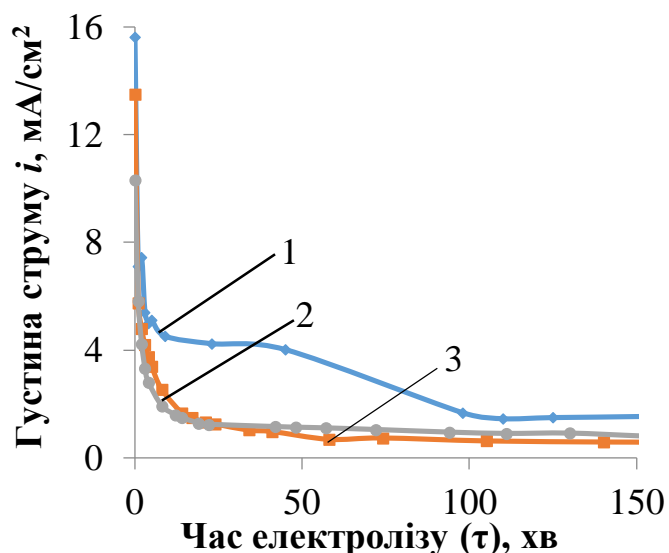


Рис. 6. Залежність густини струму електроокиснення від часу електролізу розчину ($\text{pH}=7$) гексанової кислоти $0,5 \text{ моль/дм}^3$ при потенціалі 2,4 В за температури 10°C . Електроди: 1 – платина; 2 – графіт; 3 – шунгіт.

Із залежностей, наведених на рис. 6, можна бачити, що на всіх анодах процес анодного декарбоксілювання карбонових кислот до вуглеводнів перебігає досить швидко та практично закінчується за 20-30 хв. Про відсутність побічних процесів (окиснення води) свідчать також незмінне значення рН середовища протягом всього електролізу (рис. 5б). Для визначення продуктів електроперетворення карбонових кислот, реакційну масу після електролізу

екстрагували ізооктаном та піддавали хроматографічному аналізу. Рис. 7 ілюструє типову хроматограму продуктів електроокиснення карбонових кислот.

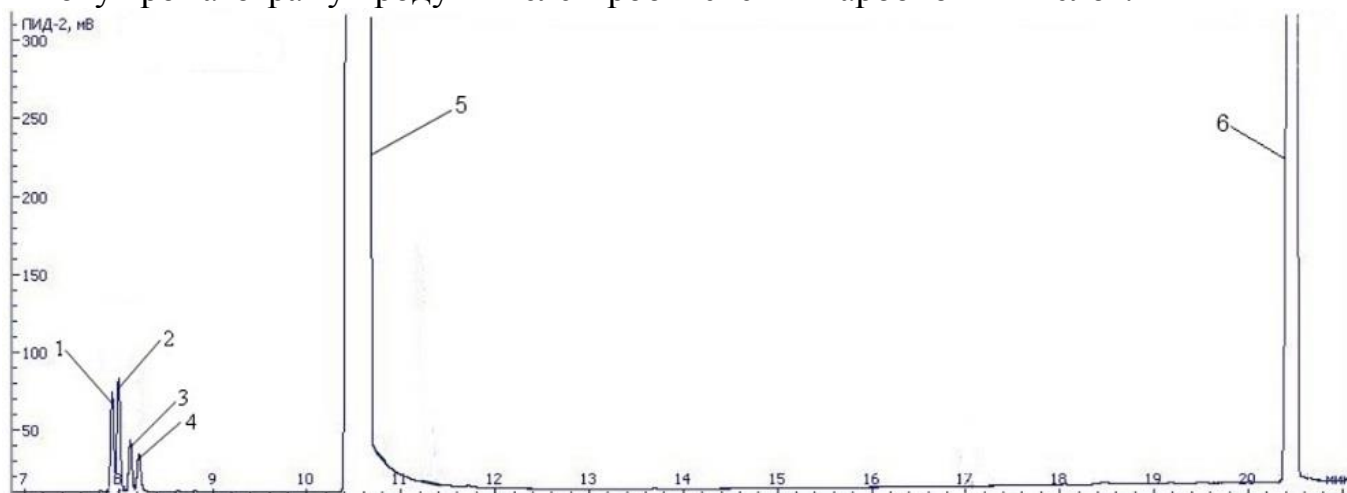


Рис. 7. Хроматограма ізооктанового екстракту продуктів електроокиснення гексанової кислоти $0,5 \text{ моль/дм}^3$ ($\text{pH}=7$) на шунгітовому електроді при робочому потенціалі $2,4 \text{ В}$: 1 – н-пентан; 2 – пентен; 3 – ізопентан; 4 – 2-метил-2-бутен; 5 – ізооктан (розчинник-екстрагент); 6 – н-декан.

Співвідношення одержаних продуктів електролізу на шунгітовому, графітовому і платиновому анодах наведено на рис. 8.

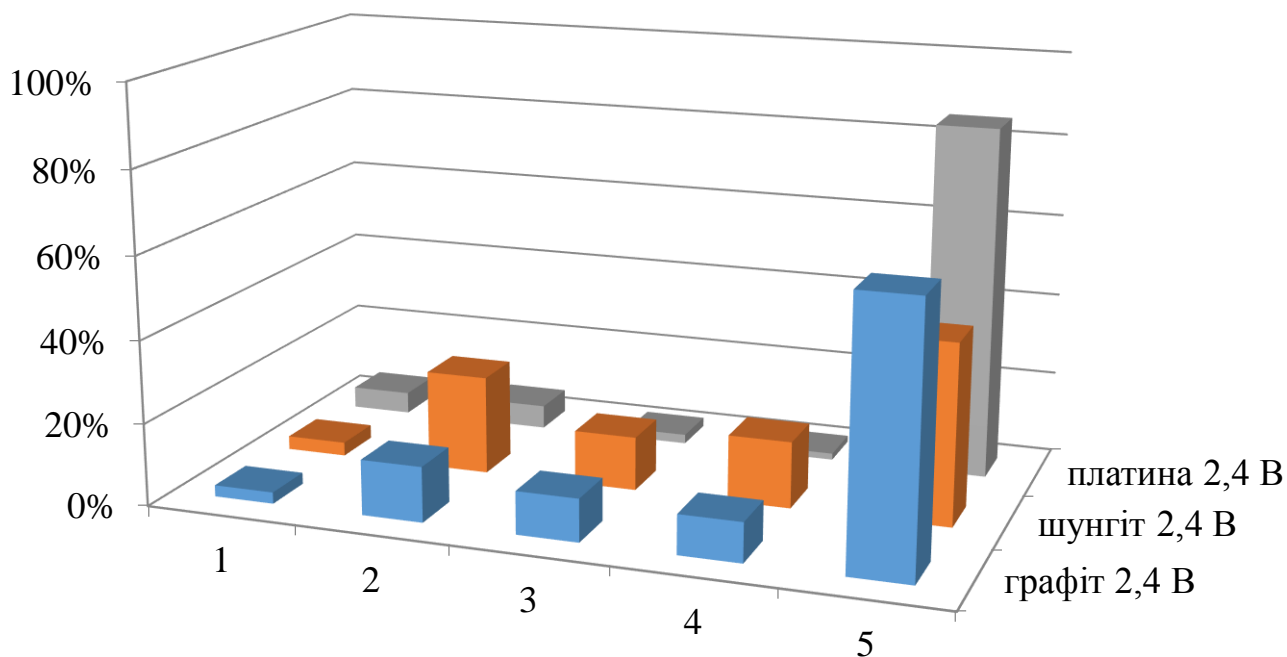


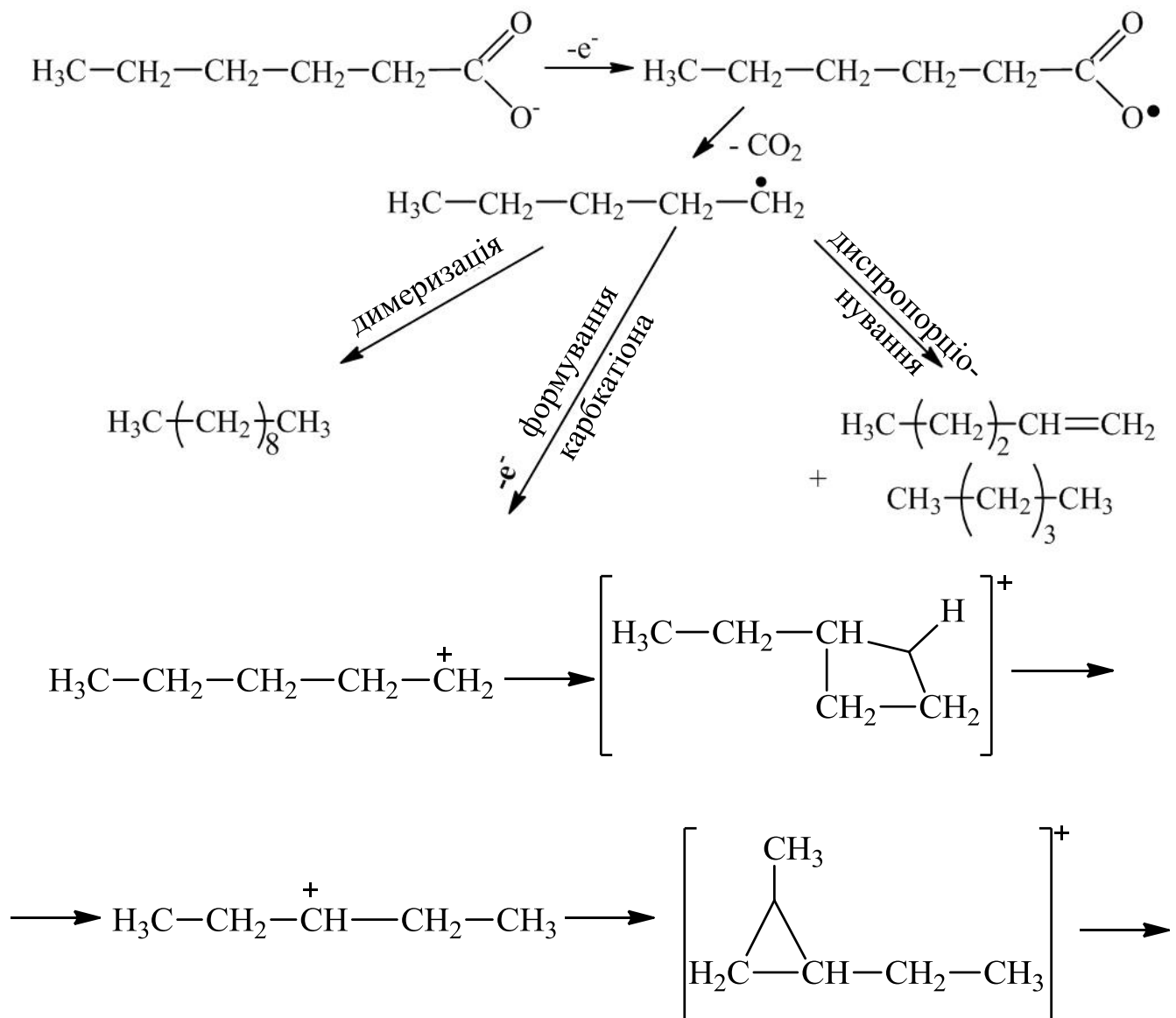
Рис. 8. Діаграма співвідношення виходів продуктів окиснення розчину $0,5 \text{ моль/дм}^3$ гексанової кислоти ($\text{pH}=7$) під час електролізу на графітовому та шунгітовому електроді при потенціалі $2,4 \text{ В}$ (температура 10°C): 1 – н-пентан; 2 – пентен; 3 – ізопентан; 4 – 2-метил-2-бутен; 5 – н-декан.

Вихід продуктів анодного окиснення гексанової кислоти на платиновому аноді є достатньо великим (рис. 8). Основним продуктом електроокиснення гексанової кислоти є н-декан (85%) – димерний вуглеводень. При переході до карбонвмісних

анодів спостерігається зміщення виходів продуктів в сторону утворення мономерних вуглеводнів. Так на графіті вихід н-декану складає вже 64%, а на шунгіті взагалі 44%.

Дослідження складу продуктів електроокиснення карбонових кислот за різних умов дозволило скласти двохелектронну схему їх анодного окиснення, 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 уявленнями органічної хімії щодо перегрупування атому карбону у термокаталітичних процесах.

Загальний механізм електроперетворення карбонових кислот при їх анодному окисненні у середовищах, близьких до нейтральних, може бути представлений схемою наведеною на рис. 9, яка описує отримані експериментальні результати роботи.



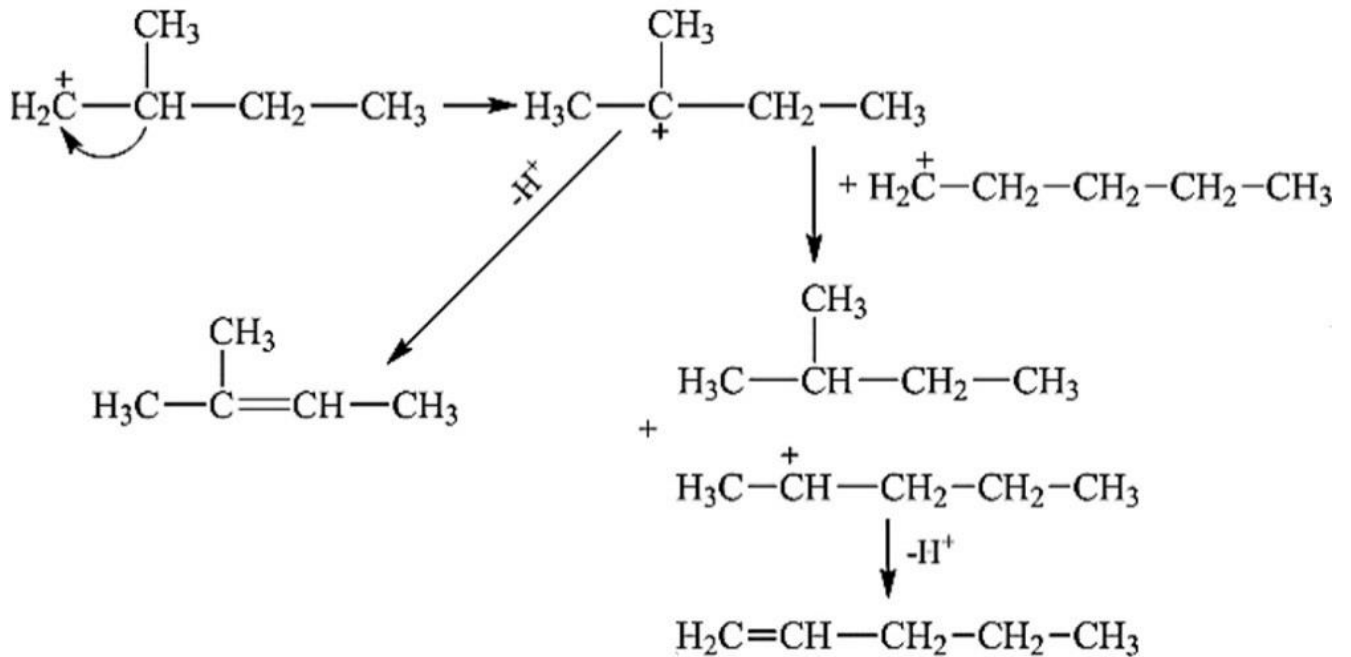


Рис. 9. Загальна схема анодного окиснення карбонових кислот в середовищах близьких до нейтральних.

П'ятий розділ присвячений розробленню процесу прямого вилучення з відпрацьованих олив шкідливих та корозійно агресивних кисневмісних продуктів деградації, насамперед карбонових кислот, за допомогою їх екстракції водно-ізопропанольним розчинами з наступною електрохімічною регенерацією у відповідні вуглеводні. Метод призначений для подовження експлуатаційного ресурсу олив.

Електрохімічні дослідження модельних водно-ізопропанольних розчинів карбоксильних та карбонільних сполук показали, що процес перебігає подібно водним розчинам, за виключенням співвідношення виходів продуктів. Основними продуктами електроокиснення гексанової кислоти на графітовому електроді є продукти диспропорціонування – пентен та пентан, разом з цим вихід ізопентану зменшується, а утворення декану майже не спостерігається.

Поляризаційні вимірювання водно-ізопропанольних екстрактів відпрацьованих олив показали, що їх електроліз перебігає досить швидко, а величина рН середовища дещо знижується за рахунок зв'язування гідроксиду калію молекулами CO_2 з утворенням карбонатів.

На основі одержаних експериментальних даних було запропоновано принципову технологічну схему виробництва (рис. 10), яка забезпечує повний цикл регенерації відпрацьованих олив з одночасною утилізацією більшої частини відходів – розчинів кисневмісних сполук з їх електрохімічним перетворенням у цінні вуглеводні, яке в свою чергу збільшує вихід регенованого продукту. Одержані зразки регенованих олив піддавали лабораторним випробуванням згідно стандартних методів, результати випробування підтверджують, що вони відповідають основним вимогам нормативних документів на базові оливи.

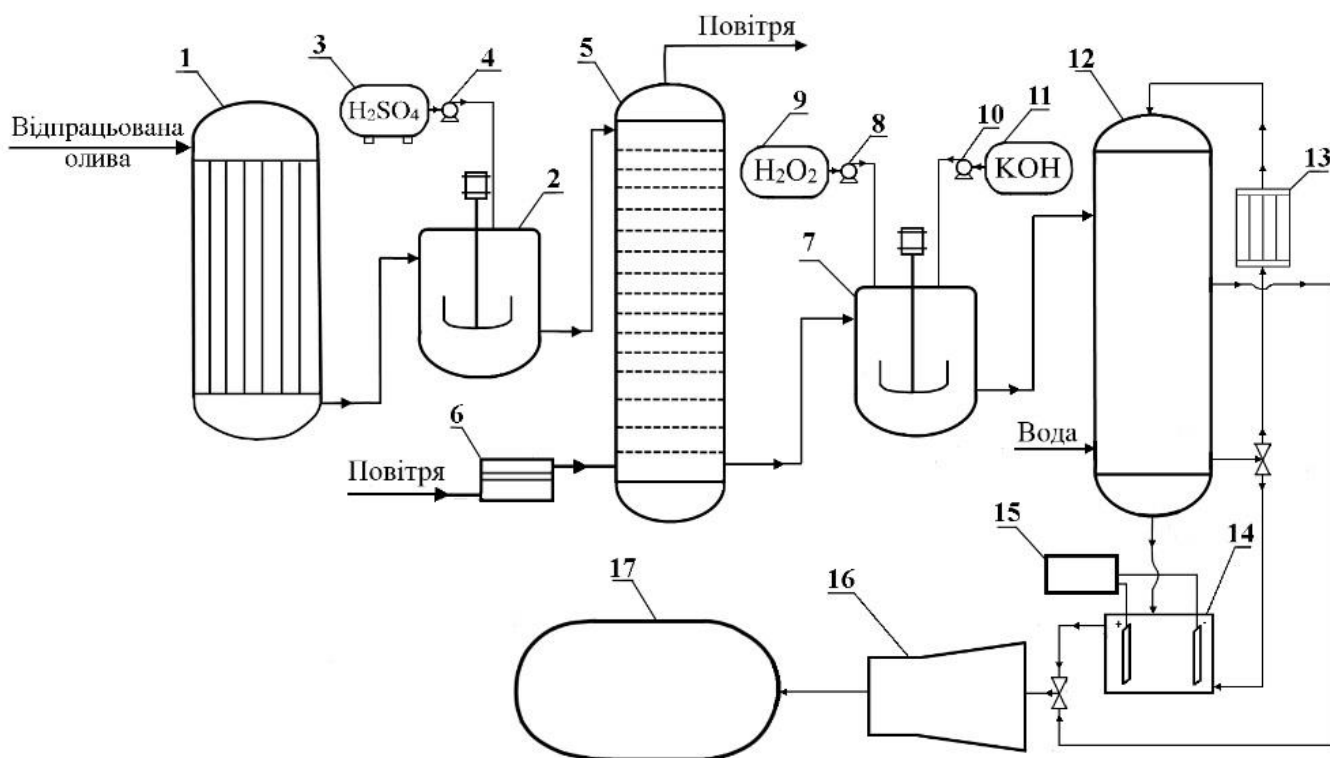


Рис. 10. Принципова технологічна схема регенерації відпрацьованих олив:

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 регенерованої оливи.

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 . 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. 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 центрифугу 16, після чого одержана регенерована олива подається в збірну місткість 17.

Результати техніко-економічного розрахунку показали, що розроблений спосіб регенерації відпрацьованих олив в 1,67 разів економічно вигідніший ніж класичне кислотно-адсорбційне очищення та в 1,4 рази вигідніше ніж гідроочищення відпрацьованих олив. Економічний ефект від продажу базової оливи регенованої за розробленим способом складає близько 12 тис. грн на 1 т відпрацьованої оливи.

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 слабо 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 розкласти 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-кратонової 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 комплексної хімічної та електрохімічної регенерації відпрацьованих олив та підтверджена їх ефективність для виробництва якісного цільового продукту з високим виходом (більше 90%) без утворення важко утилізованих відходів.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації у наукових фахових виданнях України

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.*

Розділ монографії

5. Застосування карбонвмісних анодів для окиснення карбонових кислот у процесах регенерації відпрацьованих олив / **Олександр Давиденко**, Володимир Ледовських // Проблеми хіммотології. 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.*

Публікації у фахових виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз даних

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. (входить до переліку міжнародної науково-метричної бази даних “Scopus”). *Особистий внесок здобувача: проведено безперервну екстракцію оксигенвмісних продуктів та їх електрохімічне перетворення на електродах, Оброблено та підготовлено матеріали до друку.*

Патент України

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 регенерованої оливи. Оброблено та підготовлено матеріали до друку.*

Матеріали і тези доповідей на науково-практичних конференціях

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 обробка 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, обробка 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, обробка 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, обробка 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, обробка 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, обробка 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 досліджень, обробка результатів, формулювання висновків.*

15. **Давиденко О. М.** Ледовських В. М. Електрохімічні процеси в технології регенерації відпрацьованих нафтових олив / 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, обробка результатів, формулювання висновків, написання тез.

16. **Давиденко О. М.,** Ледовських В. М. Електрохімічна регенерація спрацьованих олив. 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, обробка результатів, формулювання висновків.

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 розробленню хімічного та електрохімічного методу регенерації відпрацьованих олив.

Вивчені основні закономірності перебігу процесів попередньої підготовки та хімічних стадій процесу регенерації. Визначено умови проведення озонування, розкладу озонідів та безперервної рідинно-фазової екстракції оксигеновмісних забруднень.

Для підтвердження високої якості регенованих олив, одержаних шляхом послідовних стадій хімічної оброблення, проводили визначення їх фізико-хімічних показників на відповідність нормативним документам на товарні та базові оливи.

Експериментальними дослідженнями показано, що найбільш ефективним методом руйнування озонідів є їх окиснювальний розклад гідроген пероксидом, продуктами якого є переважно карбонові кислоти.

Показано, що ефективним методом вилучення солей карбонових кислот та інших оксигеновмісних продуктів є безперервна екстракція водою, яка забезпечує їх ефективне видалення, яке підтверджується визначенням фізико-хімічних показників.

Вивчено основні закономірності перебігу електрохімічних реакцій катодного відновлення карбонільних сполук та анодного окиснення карбоксильних сполук, на основі яких запропоновано нові доступні та екологічно безпечні електродні матеріали, продуктами перетворення на яких утворюються відповідні вуглеводні.

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

Випробовування одержаних регенованих олив показали їх високу якість, яка свідчить про ефективність застосування запропонованого хімічного і електрохімічного способу регенерації відпрацьованих олив.

Ключові слова: відпрацьована олива, окиснення, регенерація, катодне відновлення, анодне окиснення, озон, екстракція, поляризаційні криві, регенована 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 development of chemical and electrochemical method of regeneration of worked oils.

The basic regularities of the process of preliminary preparation and the chemical stages of the regeneration process are studied. The conditions of ozonation and ozone depletion are determined.

To confirm the high quality of regenerated oils obtained through successive stages of chemical treatment, determination of their physical and chemical indices for the compliance of regulatory documents with commodity and base oils.

Experimental studies have shown that the most effective method for the destruction of ozonides is their oxidation decomposition hydrogen peroxide, whose products are predominantly carboxylic acids.

It has been shown that the effective method of extracting salts of carboxylic acids and other oxygen-containing products is the continuous extraction with water, which ensures their effective removal, which is confirmed by the definition of physico-chemical parameters.

The main regularities of the course of electrochemical reactions of cathode reduction of carbonyl compounds and anodic oxidation of carboxylic compounds were studied, on the basis of which new available and environmentally safe electrode materials with products of transformation on which hydrocarbons are proposed.

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 studied.

Testing of the obtained regenerated oils showed their high quality, which testifies to the effectiveness of the application of the chemical and electrochemical method of regeneration of the worked oils.

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