

КИНЕТИКА АДСОРБЦИОННО-ЩЕЛОЧНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННОГО ТУРБИННОГО МАСЛА МАРКИ ТП-22С

О. В. Черникова, А. В. Рухов, Е. Ю. Образцова✉, Р. Ю. Павлинов

*Кафедра «Химия и химические технологии», nikif83@mail.ru;
ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия*

Ключевые слова: адсорбционно-щелочная регенерация; гидродинамика; концентрация; отработанное масло; температура; энергия активации.

Аннотация: Рассмотрено влияние температуры, концентрации, частоты вращения мешалки на кинетику регенерации отработанного турбинного масла марки ТП-22С предложенным адсорбционно-щелочным методом в емкостном аппарате с перемешивающим устройством. Оценено среднее значение энергии активации в процессе регенерации турбинного масла, что позволило рассчитать температурный коэффициент скорости химической реакции (коэффициент Вант-Гоффа). Показано, что в условиях реализации процесса регенерации турбинного масла наблюдается диффузионная область контроля. Установлено существенное влияние на кинетику регенерации турбинного масла частоты вращения перемешивающего устройства, что позволяет сделать вывод о внешнедиффузионной области контроля процесса.

Введение

Усиление требований к экологической безопасности и охране окружающей среды диктует все более жесткие стандарты качества современных смазочных материалов и методов их производства. В условиях ресурсосбережения ведущие мировые производители смазочных материалов интенсивно разрабатывают инновационные технологии регенерации отработанных нефтепродуктов.

Процесс регенерации отработанных масел – экологически безопасный метод переработки отходов в ценный ресурс. Для российской нефтеперерабатывающей отрасли наиболее актуальными являются следующие вопросы:

- создание стимулирующих механизмов для производителей, направленных на поддержку и развитие их деятельности в сфере таможенного регулирования;
- внедрение экономического регулирования, призванного способствовать ресурсосбережению и экологизации существующих производственных процессов;
- формирование благоприятных условий для замещения импортных дорогостоящих синтетических и полусинтетических товарных масел отечественными аналогами [1].

В целом потребление масел в РФ растет приблизительно на 1 % ежегодно. К 2030 году ожидается рост потребления масел на 18 % (до 1,6 млн т) по сравнению с объемом потребления 2012 г. [2]. По мнению авторов [3, 4], в целях сохранения энергобезопасности страны и насыщения российского рынка собственными маслами необходимо организовывать собственное производство масел для импортозамещения смазочных материалов, а также активное использование отработанных масел [5]. Организация и содержание пунктов сбора масла, хранение,

транспортировка, переработка – все это требует финансовых затрат. В реальности отработанное масло экономичнее регенерировать, чем утилизировать.

На современном этапе развития российской промышленности весьма важным и актуальным является вопрос вовлечения в производство вторичного сырья, а именно, отработанных масел, которые представляют собой сырьевую базу для получения ценных нефтепродуктов при надлежащей переработке. Выбор метода очистки отработанных масел определяется характером содержащихся в них загрязнений и продуктов старения: для одних масел достаточно простой очистки от механических примесей, для других – необходима глубокая переработка, иногда с использованием химических реагентов и сорбентов [6, 8]. К тому же при разработке способа очистки масел следует стремиться к внедрению малоотходных или безотходных технологий, так как необходимость утилизации отходов создает проблемы для предприятий [7].

Задачи исследования

Разработка промышленных процессов регенерации турбинного масла адсорбционно-щелочным методом и аппаратного оформления для их реализации требует понимания механизма, области контроля и наличия информации о кинетике лимитирующей стадии. В связи с этим необходимо провести экспериментальное исследование влияния температуры и гидродинамики на процесс адсорбционно-щелочной регенерации отработанного турбинного масла марки ТП-22С с использованием цеолита NaX с нанесенным на его поверхность гидроксида калия концентрацией 0; 0,1; 0,5; 1,0; 5,0 масс. % от массы цеолита.

Методика эксперимента

Отработанное турбинное масло в количестве 150 г помещалось в химический стакан В-1-250 объемом 250 мл, установленный в жидкостный термостат LOIP LT-108, с точностью поддержания температуры 0,1 °С. После прогрева масла до рабочей температуры в него добавляли 15 г комплексного поглотителя. Перемешивание в стакане осуществлялось при помощи двухлопастной мешалки диаметром 55 мм, изготовленной из нержавеющей стали с верхним приводом ИКА 20 digital. Экспериментальное исследование влияния концентрации КОН на кинетику изменения кислотного числа отработанного турбинного масла в процессе регенерации проводилось в пять серий при частоте вращения привода мешалки 50 об/мин. Концентрация КОН в комплексном поглотителе от массы цеолита 5; 1; 0,5; 0,1 и 0 масс. %. Каждый эксперимент для индивидуального значения концентрации КОН воспроизводился 3 раза с последующим усреднением результатов.

При исследовании адсорбционно-щелочной регенерации образцы отбирались через 15, 30, 60, 90, 120 мин в зависимости от времени прибавления комплексного поглотителя. Кислотное число определяли по ГОСТ 5985–2022. Исходное значение кислотного числа отработанного турбинного масла ТП-22С – 0,36 мг КОН/г.

Исследование влияния температуры на процесс регенерации масла проводилось при концентрации КОН в комплексном поглотителе в зависимости от массы сорбента (1 масс. %) при температурах 25, 28, 32 и 35 °С. Воспроизведение осуществлялось по двум независимым экспериментам с последующим усреднением.

Исследование влияния частоты вращения привода мешалки на кинетику процесса регенерации отработанного турбинного масла проводилось для комплексного поглотителя с содержанием КОН, равным 1 масс. % от массы сорбента, при температуре 25 °С. Воспроизведение осуществлялось по двум независимым экспериментам с последующим усреднением.

Сорбент готовился по следующей методике. Исходный цеолит NaX с размером сферических гранул 1,6...2,5 мм, средним размером пор 0,9...1,0 нм, средней удельной поверхностью по методу БЭТ 1030 м²/г прокаливался при температуре 450 °С в течение 4 ч, после чего охлаждался до комнатной температуры в эксикаторе. На следующем этапе по 50 г цеолита засыпали в галтовочную машину барабанного типа КТ-6808 с добавлением 2,5; 0,5; 0,25; 0,05 г КОН для получения модифицированного сорбента, содержащего 5; 1; 0,5; 0,1 масс. % щелочи. Диаметр призматического барабана 150 мм, время обработки 10 мин, реверс каждые 30 с. Полученный сорбент хранили в плотно закрывающихся полиэтиленовых контейнерах.

Диаметр зерна адсорбента приняли равным $d_{\text{ср}} = 2,00$ мм. При этом известно, что если диаметр зерен $d_{\text{ср}}$ менее 3 мм, то процесс лимитируется в области внешней диффузии [9, 10].

Данные для определения пористости и порозности сорбента – цеолита марки NaX, представлены ниже.

Диаметр частиц $d_{\text{ср}}$, мм.....	2,00
Объем цеолита насыпной $V_{\text{нас}}$, м ³	2,496·10 ⁻⁵
Объем пор $V_{\text{пор}}$, м ³	4,511·10 ⁻⁵
Объем цеолита $V_{\text{ц}}$, м ³	8,181·10 ⁻⁹

Коэффициенты пористости ξ и порозности ε равны соответственно:

$$\xi = V_{\text{пор}} / V_{\text{ц}} = 5,51 \cdot 10^{-5};$$

$$\varepsilon = V_{\text{пор}} / V_{\text{нас}} = 2,21 \cdot 10^{-5}.$$

Результаты исследования и их обсуждение

В результате экспериментальных исследований установили зависимость изменения среднего значения кислотного числа отработанного турбинного масла от времени для сорбентов с разным содержанием щелочи КОН (рис. 1). Как видно, на начальном этапе (время обработки до 30 мин) кислотное число меняется поступательно, что подтверждает внешнедиффузионный процесс. Затем на следующем шаге (время обработки до 90 мин) разница в применяемых сорбентах практически отсутствует. При дальнейшей обработке модифицированные сорбенты показывают лучшую эффективность по удалению низкомолекулярных продуктов окисления.

Изучена кинетика изменения кислотного числа в процессе регенерации турбинного масла. Исследования проведены при четырех значениях температур (25, 28, 32 и 35 °С), что позволило оценить значения энергии активации процесса. Кинетические зависимости раскисления отработанного масла при температуре процесса (25...35 °С) представлены на рис. 2.

Также установлена зависимость энергии активации от температуры (рис. 3) проведения процесса. Энергия активации определена для начального периода (15 мин от начала). Рассчитано среднеарифметическое значение по всем моментам времени забора проб ($E_{\text{а ср}} = 6,68$ кДж/моль). Полученные значения нехарактерны для реакций, протекающих в кинетической области, для которых $E_{\text{а}}$ должна находиться в пределах 50...150 кДж/моль.

Рассчитан температурный коэффициент скорости химической реакции (коэффициент Вант-Гоффа), который составил $\gamma \approx 1,2$. Это говорит о том, что диапазон экспериментальных температур 25...35 °С не оказал заметного влияния на процесс и скорость реакции в целом (рис. 4).

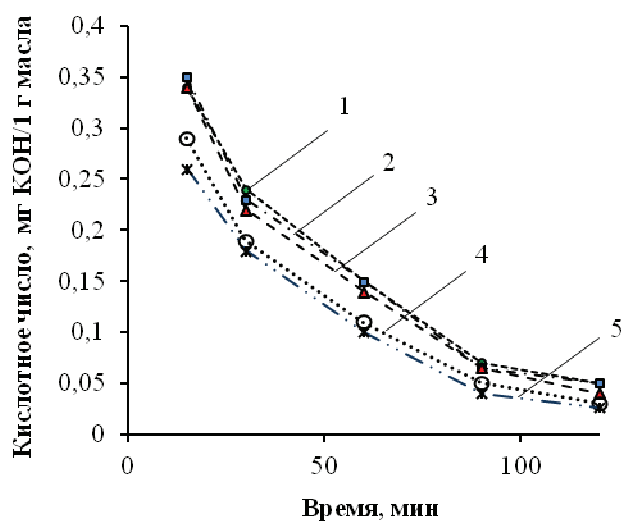


Рис. 1. Кинетика процесса регенерации отработанного турбинного масла ТП-22С (частота вращения привода мешалки 50 об/мин) в зависимости от концентрации модифицированного сорбента – цеолита С, %:
1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 5,0

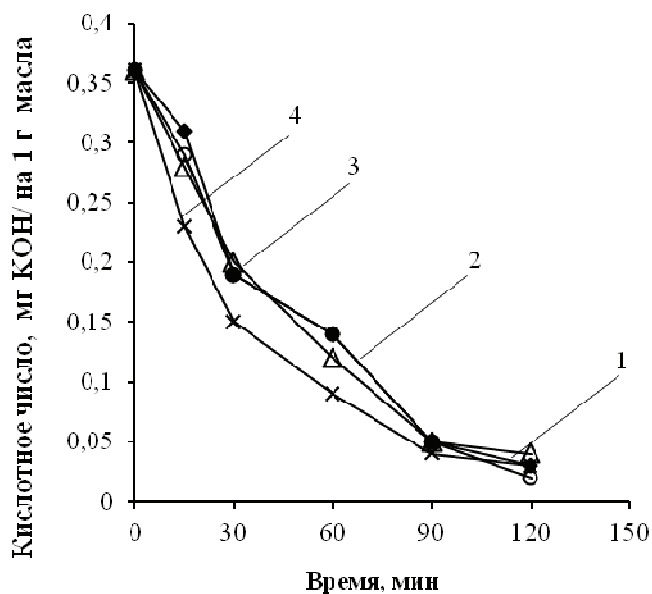


Рис. 2. Кинетика процесса раскисления отработанного турбинного масла ТП-22С при температуре процесса, °С:
1 – 25; 2 – 28; 3 – 32; 4 – 35

Расчет температурного коэффициента скорости химической реакции позволил установить следующее: процесс регенерации турбинного масла протекает при диффузионном контроле и его скорость преимущественно определяется гидродинамикой процесса. Следующим этапом работы было определение лимитирующей стадии процесса.

Для установления лимитирующей стадии диффузионного процесса изучали влияние частоты вращения привода мешалки на кинетику процесса адсорбционно-щелочной регенерации (рис. 5). Принято считать, что интенсивное перемешивание сорбционного раствора уравнивает роль внешнего массопереноса из объема к поверхности зерна сорбента [11 – 13]. Полученная зависимость при назначенных частотах перемешивания позволила оценить вклад диффузии в кинетику процесса.

Как видно из графика (см. рис. 5), уменьшение кислотного числа зависит от интенсивности перемешивания потока жидкости, что приводит к возрастанию скорости обтекания каждой частицы сорбента маслом. Это происходит, когда общая скорость процесса определяется внешним массопереносом, который зависит от гидродинамического режима движения жидкости (турбулентности в потоке).

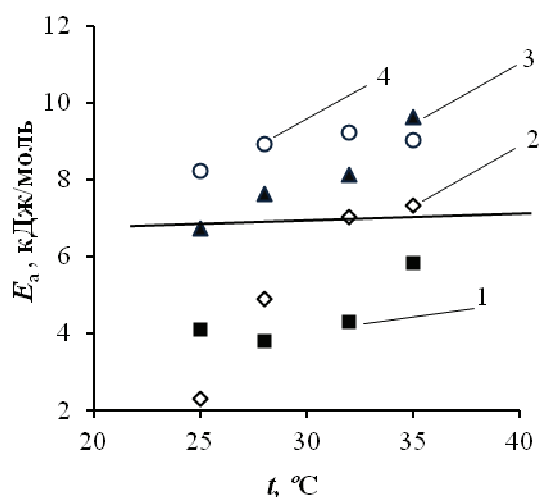


Рис. 3. Зависимость энергии активации от температуры процесса при концентрации модифицированного сорбента – цеолита С, %:
1 – 0,1; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 5

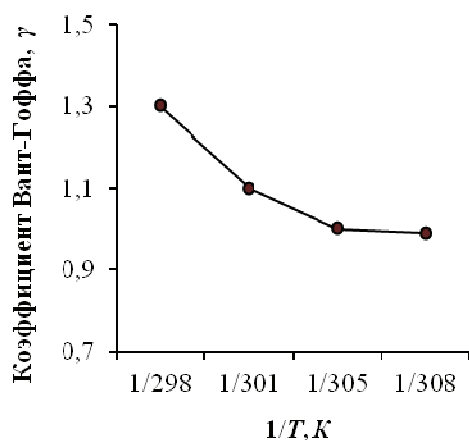


Рис. 4. Зависимость коэффициента Вант-Гоффа γ от температуры T

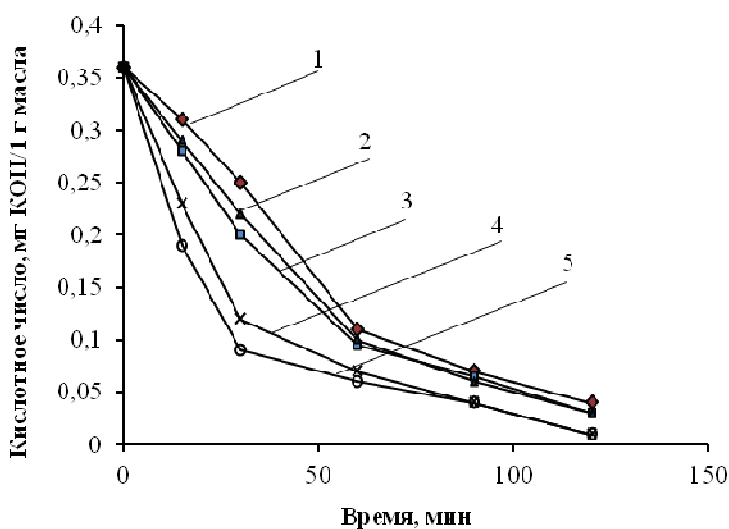


Рис. 5. Зависимость изменения кислотного числа при скоростях перемешивания, об/мин:
 1 – 50; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 250; 5 – 400

В таком случае процесс можно интенсифицировать, увеличивая турбулентность перемешивания [14]. Рациональная частота перемешивания в данном случае будет равна 250 об/мин при концентрации сорбента 1,0 %.

Заключение

Использование оригинального и достаточно простого метода регенерации отработанного турбинного масла дает возможность эффективно восстановить его функциональные характеристики. Экспериментальным способом показано, что при добавлении в качестве сорбента цеолита (модифицированного 1 масс. % КОН) в количестве 10 масс. % от массы регенерируемого масла нормативные показатели кислотного числа для турбинного масла ТП-22С достигаются при обработке в течение 90 мин. Установлено, что для цеолитов, модифицированных гидроксидом калия, процесс регенерации турбинного масла ТП-22С идет при диффузионном контроле.

Перспективным направлением продолжения данного исследования является определение влияния гидродинамической обстановки на скорость удаления низкомолекулярных органических кислот в процессе регенерации турбинного масла ТП-22С. Полученные экспериментальные данные позволят рассчитать значения коэффициента эффективной массоотдачи и определить коэффициент критериального уравнения при других концентрациях КОН.

Список литературы

1. Красиков, С. Б. Повышение эффективности использования топливно-энергетических ресурсов / С. Б. Красиков, Н. В. Оболенский. – Княгинино : НГИЭИ, 2014. – 158 с.
2. Масла и топлива СНГ : II ежегодная Международная конференция (Москва, Россия, 27 – 29 мая 2014). – URL : <https://ngv.ru/ic/ii-ezhegodnaya-mezhdunarodnaya-konferentsiya-masla-i-topliva-sng/> (дата обращения: 14.01.2025).

3. Технология производства смазочных масел и спецпродуктов : учеб. пособие / В. А. Тыщенко, И. А. Агафонов, А. А. Пимерзин [и др.]. – М. : ЛЕНАНД, 2014. – 234 с.
4. Азиева, Р. Х. Разработка механизма управления нефтяным комплексом на мезоуровне / Р. Х. Азиева. – Нальчик : Кабардино-Балкарский науч. центр РАН, 2010. – 149 с.
5. Кожевников, В. А. Возможности и перспективы использования отработанных нефтепродуктов как топлива / В. А. Кожевников, С. К. Попов, К. В. Строгонов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333, № 8. – С. 192 – 204. doi: 10.18799/24131830/2022/8/3613
6. Адсорбционно-щелочной метод регенерации машинных масел на примере комплексной переработки отработанных синтетических моторных и турбинных масел / А. В. Рухов, А. Ю. Осетров, Н. М. Аль-Амери Саджа, О. В. Черникова, А. П. Спиридонова // Бутлеровские сообщения. – 2023. – Т. 73, № 3. – С. 46 – 53. doi: 10.37952/ROI-jbc-01/23-73-3-46
7. Шашкин, П. И. Регенерация отработанных нефтяных масел / П. И. Шашкин, И. В. Брай. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1970. – 304 с.
8. Пат. 2769605 Российская Федерация. МПК С10М 175/02. Способ регенерации отработанного масла / Рухов А. В., Бакунин Е. С., Образцова Е. Ю., Жабкина И. А., Рухов Ан. В., Аль-Амери С. Н. М., Истомин А. М. ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «ТГТУ»; заявл. 17.03.2021 ; опубл. 04.04.2022. Бюл. № 10. – 5 с.
9. Дубинин, М. М. Адсорбция и пористость : учеб. пособие / М. М. Дубинин. – М. : ВАХЗ, 1972. – 124 с.
10. Сорбционная очистка. Сорбция и адсорбция // ARGEL. – URL : <https://www.vo-da.ru/articles/sorbcionnaya-ochistka/sorbciya-adsorbciya> (дата обращения: 24.12.2024).
11. Плановский, А. Н. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии / А. Н. Плановский, П. И. Николаев. – М. : Химия, 1972. – 496 с.
12. Стренк, Ф. Перемешивание и аппараты с мешалками : пер. с польск. / под ред. И. А. Щупляка. – Л. : Химия, Ленингр. отд-ние, 1975. – 384 с.
13. Гельферих, Ф. Иониты. Основы ионного обмена / Ф. Гельферих. – М. : Изд-во иностр. лит., 1962. – 490 с.
14. Машины и аппараты химических производств: Основы теории и расчета / И. И. Чернобыльский, А. Г. Бондарь, Б. А. Гаевский [и др.]; под ред. И. И. Чернобыльского. – М. ; Киев : Машгиз. [Юж. отд-ние], 1959. – 464 с.

Kinetics of Adsorption Alkaline Regeneration of Spent Turbine Oil of TP-22S Brand

O. V. Chernikova, A. V. Rukhov, E. Yu. Obratsova✉, R. Yu. Pavlinov

*Department of Chemistry and Chemical Technology, nikif83@mail.ru;
TSTU, Tambov, Russia*

Keywords: adsorption alkaline regeneration; hydrodynamics; concentration; spent oil; temperature; activation energy.

Abstract: The influence of temperature, concentration, and stirrer rotation frequency on the kinetics of regeneration of spent turbine oil of TP-22S brand by the proposed adsorption alkaline method in a capacitive apparatus with a stirrer is considered. The average value of activation energy in the process of turbine oil

regeneration was estimated, which allowed calculating the temperature coefficient of chemical reaction rate (Van't Hoff coefficient). It was shown that under the conditions of the process of turbine oil regeneration, a diffusion control region is observed. A significant effect of the rotation frequency of the mixing device on the kinetics of turbine oil regeneration was established, which allows us to draw a conclusion about the external diffusion control region of the process.

References

1. Krasikov S.B., Obolenskiy N.V. *Povysheniye effektivnosti ispol'zovaniya toplivno-energeticheskikh resursov* [Increasing the efficiency of fuel and energy resources use], Knyaginino: NGIEI, 2014, 158 p. (In Russ.)
2. available at: <https://ngv.ru/ic/ii-ezhegodnaya-mezhdunarodnaya-konferentsiya-masla-i-topлива-sng/> (accessed 14 January 2025).
3. Tyshchenko V.A., Agafonov I.A., Pimerzin A.A. [et al.]. *Tekhnologiya proizvodstva smazochnykh masel i spetsproduktov: ucheb. posobiye* [Technology of production of lubricating oils and special products: textbook], Moscow: LENAND, 2014, 234 p. (In Russ.)
4. Aziyeva R.Kh. *Razrabotka mekhanizma upravleniya neftyanykh kompleksom na mezourovne* [Development of a mechanism for managing the oil complex at the mesolevel], Na'chik: Kabardino-Balkarskiy nauch. tsentr RAN, 2010, 149 p. (In Russ.)
5. Kozhevnikov V.A., Popov S.K., Strogonov K.V. [Possibilities and Prospects for Using Waste Oil Products as Fuel], *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov* [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Georesources Engineering], 2022, vol. 333, no. 8, pp. 192-204. doi: 10.18799/24131830/2022/8/3613 (In Russ., abstract in Eng.)
6. Rukhov A.V., Osetrov A.Yu., Al'-Ameri Sadzha N.M., Chernikova O.V., Spiridonova A.P. [Adsorption-alkaline method of regeneration of machine oils on the example of integrated processing of waste synthetic motor and turbine oils], *Butlerovskiyе soobshcheniya* [Butlerov communications], 2023, vol. 73, no. 3, pp. 46-53. doi: 10.37952/ROI-jbc-01/23-73-3-46 (In Russ., abstract in Eng.)
7. Shashkin P.I., Bray I.V. *Regeneratsiya otrabotannykh neftyanykh masel* [Regeneration of waste petroleum oils], Moscow: Khimiya, 1970, 304 p. (In Russ.)
8. Rukhov A.V., Bakunin Ye.S., Obratsova Ye.Yu., Zhabkina I.A., Rukhov An.V., Al'-Ameri S.N.M., Istomin A.M. *Sposob regeneratsii otrabotannogo masla* [Method for regenerating waste oil], Russian Federation, 2022, Pat. 2769605 (In Russ.)
9. Dubinin M.M. *Adsorbtsiya i poristost': ucheb. posobiye* [Adsorption and porosity: textbook], Moscow: VAKhZ, 1972, 124 p. (In Russ.)
10. available at: <https://www.vo-da.ru/articles/sorbtsionnaya-ochistka/sorbtsiya-adsorbtsiya> (accessed 24 December 2024).
11. Planovskiy A.N., Nikolayev P.I. *Protsessy i apparaty khimicheskoy i neftekhimicheskoy tekhnologii* [Processes and apparatuses of chemical and petrochemical technology], Moscow: Khimiya, 1972, 496 p. (In Russ.)
12. Strenk F.; Shchuplyak I.A. (Ed.). *Peremeshivaniye i apparaty s meshalkami* [Mixing and apparatuses with stirrers], Leningrad: Khimiya, Leningr. otdeleniye, 1975, 384 p. (In Russ.)
13. Gel'ferikh F. *Ionity. Osnovy ionnogo obmena* [Ionites. Fundamentals of ion exchange], Moscow: Izdatel'stvo inostrannoy literatury, 1962, 490 p. (In Russ.)
14. Chernobyl'skiy I.I. (Ed.), Bondar'A.G., Gayevskiy B.A. [et al.]. *Mashiny i apparaty khimicheskikh proizvodstv: Osnovy teorii i rascheta* [Machines and apparatus for chemical production: Fundamentals of theory and calculation], Moscow; Kiyev: Mashgiz [Yuzhnoe otdeleniye], 1959, 464 p. (In Russ.)

Kinetik der adsorptions-alkalischen Regeneration von verbrauchtem Turbinenöl der Marke TP-22C

Zusammenfassung: Es ist der Einfluss von Temperatur, Konzentration und Rührerdrehzahl auf die Kinetik der Regeneration von Altturbinenöl der Marke TP-22S durch die vorgeschlagene alkalische Adsorptionsmethode in einem kapazitiven Apparat mit Rührer betrachtet. Der Durchschnittswert der Aktivierungsenergie im Prozess der Turbinenölgeneration ist geschätzt, wodurch der Temperaturkoeffizient der chemischen Reaktionsrate (Van't Hoff-Koeffizient) berechnet werden konnte. Es ist gezeigt, dass unter den Bedingungen der Durchführung des Turbinenölgenerationsprozesses ein Diffusionskontrollbereich beobachtet wird. Es ist ein signifikanter Einfluss der Rotationsfrequenz der Mischeinrichtung auf die Kinetik der Turbinenölgeneration festgestellt, was eine Schlussfolgerung über den externen Diffusionsbereich der Prozesskontrolle zulässt.

Cinétique de la régénération adsorbante-alkaline d'huile de turbine usagée de marque TP-22C

Résumé: Est examinée l'influence de la température, de la concentration, de la vitesse de rotation de l'agitateur sur la cinétique de régénération de l'huile de turbine usagée de la marque TP-22C par la méthode d'adsorption-alkalin proposée dans un appareil capacitif avec un dispositif d'agitation. Est estimée la valeur moyenne de l'énergie d'activation dans le processus de régénération de l'huile de turbine, ce qui a permis de calculer le coefficient de température de la vitesse de réaction chimique (coefficient de van't Hoff Haunt). Est démontré que dans les conditions de la mise en œuvre du processus de régénération de l'huile de turbine, une zone de contrôle de diffusion est observée. Est établi un effet significatif sur la cinétique de régénération de l'huile de turbine de la vitesse de rotation du dispositif d'agitation, ce qui permet de conclure sur la zone de diffusion externe du contrôle du processus.

Авторы: *Черникова Ольга Вячеславовна* – аспирант кафедры «Химия и химические технологии»; *Рухов Артем Викторович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия и химические технологии»; *Образцова Елена Юрьевна* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химия и химические технологии»; *Павлинов Роман Юрьевич* – аспирант кафедры «Химия и химические технологии», ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия.