

А. В. Рухов (д.х.н., проф.), О. В. Черникова (асп.), Е. Ю. Образцова (к.т.н., доц.)

МОДИФИЦИРОВАННОЕ КРИТЕРИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ КОНВЕКТИВНОЙ МАССООТДАЧИ В ПРОЦЕССЕ АДСОРБЦИОННО-ЩЕЛОЧНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ ТУРБИННОГО МАСЛА

*Тамбовский государственный технический университет, кафедра «Химии и химической технологии»,
392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106/5; e-mail: nikif83@mail.ru*

A. V. Rukhov, O. V. Chernikova, E. Yu. Obratsova

MODIFIED CRITERION EQUATION OF CONVECTIVE MASS TRANSFER IN THE PROCESS OF ADSORPTION- ALKALINE REGENERATION OF TURBINE OIL

*Tambov State Technical University
106/5 Sovetskaya Str., Tambov, 392000, Russia; e-mail: nikif83@mail.ru*

Исследована кинетика процесса массообмена в процессе регенерации отработанного турбинного масла марки ТП-22С эффективным адсорбционно-щелочным методом в емкостном аппарате с перемешивающим устройством с использованием комплексного поглотителя на основе цеолита NaX. Экспериментально определены зависимости коэффициента эффективной массоотдачи от условий механического перемешивания и концентрации гидроксида калия в составе комплексного поглотителя. Установлен вид и определены коэффициенты критериального уравнения для расчета коэффициента эффективной массоотдачи процесса регенерации отработанного турбинного масла в аппарате с механическим перемешивающим устройством адсорбционно-щелочным методом. Проведена модернизация полученного критериального уравнения, позволяющая учитывать вклад химической реакции нейтрализации продуктов окисления при регенерации отработанного турбинного масла при контроле внешнEDIффузионной области процесса. Сравнение результатов расчета коэффициента эффективной массоотдачи по предложенному критериальному уравнению показывает хорошее согласование с результатами экспериментальных исследований, расхождение не превышает 10.4%. Полученное критериальное уравнение может быть использовано для выполнения технологических и оптимизационных расчетов процессов и аппаратов регенерации отработанного турбинного масла адсорбционно-щелочным методом.

Ключевые слова: конвективный массообмен; кинетика; коэффициент эффективной массоотдачи; критериальное уравнение; турбинное масло

The kinetics of the mass transfer process during the regeneration of TP-22C brand spent turbine oil by an effective adsorption-alkaline method in a capacitive apparatus with a mixing device using a complex absorber based on NaX zeolite is studied. The dependences of the effective mass transfer coefficient on the conditions of mechanical mixing and the concentration of potassium hydroxide in the composition of the complex absorber have been experimentally determined. The type and coefficients of the criterion equation for calculating the effective mass transfer coefficient of the spent turbine oil regeneration process in an apparatus with a mechanical mixing device by the adsorption alkaline method are established. The obtained criterion equation has been upgraded to take into account the contribution of the chemical reaction of the neutralization of oxidation products during the regeneration of spent turbine oil during external diffusion process control. A comparison of the results of calculating the effective mass transfer coefficient according to the proposed criterion equation shows good agreement with the results of experimental studies, the discrepancy does not exceed 10.4%. The obtained criterion equation can be used to perform technological and optimization calculations of processes and devices for the regeneration of spent turbine oil by the adsorption-alkaline method.

Key words: convective mass transfer; kinetics; effective mass transfer coefficient; criterion equation; turbine oil

Дата поступления 25.04.25

Адсорбция находит широкое применение в химической технологии, в частности, в очистке отработанного масла от примесей¹. Качество масла имеет большое значение для функционирования оборудования, механизмов и для здоровья человека, поэтому большое внимание уделяется повышению эффективности очистки. Из множества методов очистки отработанного масла наиболее распространенными и эффективными являются сорбционные. Эффективность адсорбционной очистки достаточно высока и зависит от химической природы адсорбента, его структуры и величины адсорбционной поверхности. Большое значение в последние годы для очистки масла придает синтетическим сорбентам.

Актуальность изучения кинетики процесса сорбции для расчета аппарата обусловлена тем, что изменение концентрации, температуры и других параметров оказывает непосредственное влияние на качественные показатели адсорбционного процесса². Для расчета динамики адсорбции с помощью уравнений сорбции нужно знать параметры, которые определяются в ходе трудоемких экспериментов. Поэтому более простым и доступным подходом считается расчет на базе параметров кинетики адсорбции, в частности, диффузионных и массообменных характеристик процесса^{3,4}.

Общее сопротивление массопереносу определяется процессом внешней массоотдачи или процессом внутренней диффузии от поверхности гранулы в ее центр и обратно. Кинетика внешней массоотдачи зависит от площади поверхности контакта фаз, условий на границе раздела фаз (на поверхности гранулы) и описывается коэффициентом массоотдачи. Кинетика внутридиффузионного переноса определяется коэффициентом внутренней диффузии, который в зависимости от условий осуществления процесса может рассматриваться как коэффициент нормальной (кнудсеновской), поверхностной, а также активированной диффузии^{5,6}.

Кинетику процесса адсорбции между жидкой и твердой фазами, отражающих процесс конвективной диффузии, невозможно рассчитать без кинетических коэффициентов. При конвективной диффузии количество переносимого вещества из фазы, отдающей вещество, к поверхности раздела фаз пропорционально поверхности фазового контакта, времени, частной движущей силе, т.е. разности концентрации распределяемого вещества в фазе и у поверхности раздела. Коэффициент массоотдачи является не физической константой, а кинетической характеристикой, зависящей от физических свойств фазы (плотности, вязкости и др.) и гидродинамических условий в ней (ламинарный или турбулентный режим течения), связанных

с физическими свойствами фазы, а также с геометрическими факторами, определяемыми конструкцией и размерами массообменного аппарата⁷.

Экспериментальное определение коэффициентов массоотдачи является достаточно сложной задачей, поскольку трудно ослабить влияние внутренней диффузии извлекаемого компонента в адсорбенте (для этого необходимо использовать слой адсорбента с максимальной поверхностью и минимальной толщиной) и необходимо измерять значения искомых параметров на границе раздела фаз. Поэтому на практике широко используют критериальные уравнения для соответствующих условий осуществления процесса адсорбции⁸⁻¹⁰.

Основное требование, выдвигаемое при моделировании с помощью теории подобия - это подобие дифференциальных уравнений, описывающих процесс, при выполнении условий, характеризующих определенное явление. Проведенный анализ литературы по моделированию адсорбционных процессов показал, что в рассмотренных моделях принимаются различные допущения. В неравновесных изотермических моделях принимается, что процесс сорбции определяется равновесной емкостью адсорбента и кинетическим параметром (коэффициентом) массоотдачи¹⁰. В работе¹¹ принимается, что скорость сорбции лимитируется механизмом внешней диффузии (адсорбция молекул адсорбтива осуществляется на поверхности и в объеме пор адсорбента). В работе¹² учитывается диффузия в твердой фазе, однако, необходимость ее учета не обосновывается.

Решение математической модели заключается в подборе соответствующих уравнений для описания рабочего режима процесса адсорбции. Элементарным законом, которому подчиняется перенос распределяемого вещества из одной фазы в другую, является закон массоотдачи (закон Шукарева)¹³.

При разработке адсорбционных установок требуются достоверные данные по физико-механическим и массообменным характеристикам объекта исследования, в частности, коэффициента внешней массоотдачи. Для расчета коэффициента массоотдачи β необходимо, чтобы процесс лимитировался внешней диффузией и была известна концентрация распределяемого вещества у поверхности сорбента.

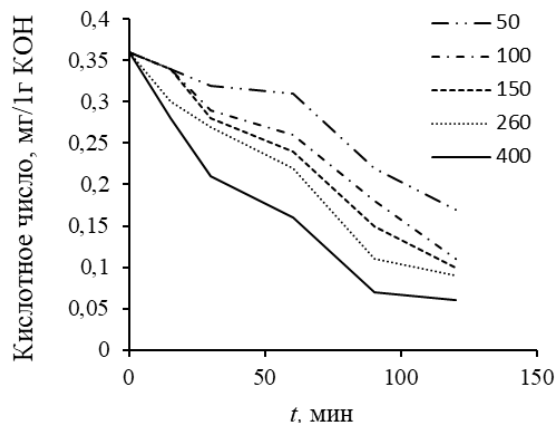
Материалы и методы

Необходимо провести экспериментальное исследование кинетики процесса регенерации турбинного (ТП-22С) масла комбинированным адсорбционно-щелочным методом с использованием цеолита NaX с нанесенным на его поверхность гидроксидом калия концентрацией 0.1; 0.5;

1.0; 5.0 % мас. от массы цеолита. Провести исследование влияния типа сорбента на изменение кислотного числа.

Сорбент готовился по следующей методике. Исходный цеолит NaX с размером сферических гранул от 1.6 до 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 засыпалось в галтовочную машину барабанного типа КТ-6808 с добавлением 2.5; 0.5; 0.25; 0.05 г КОН для получения модифицированного сорбента, содержащих 5, 1, 0.5, 0.1 % мас. щелочи. Барабан призматический с диаметром 150 мм. Время обработки 10 мин с реверсом каждые 30 с. Полученный сорбент хранили в плотно закрывающихся полиэтиленовых контейнерах.

Отработанное турбинное масло в количестве 150 г наливалось в химический стакан объемом 250 мл, а стакан устанавливался в жидкостный термостат. После прогрева масла до рабочей температуры в него прибавлялось 15 г сорбента. Перемешивание в стакане осуществлялось при помощи двухлопастной мешалки диаметром 55 мм с верхним приводом. Частота перемешивания 50, 100, 150, 250 и 400 об/мин. Исследование проводилось в пять серий по 3 эксперимента в серии. Четыре серии с модифицированным сорбентом, содержащим 5, 1, 0.5, 0.1% мас. КОН, от массы сорбента. Пятая серия – контрольная с не модифицированным сорбентом. В моменты времени 15, 30, 60, 90, 120 мин от момента прибавления сорбента, отбирались пробы для измерения кислотного числа. Кислотное число определяли по ГОСТ 5985-2022. Исходное значение кислотного числа отработанного турбинного масла ТП-22С составляет 0.36 мг/1 г КОН. Исследование кинетики для каждой серии проводилось 2 раза при температуре термостата 25, 28, 32 и 35 °С. Результаты измерений по сериям усреднялись по методу среднеарифметического.



Зависимость изменения среднего значения кислотного числа турбинного масла от времени для сорбента не модифицированного щелочью представлена на рис. 1.

Далее провели серию экспериментальных исследований с использованием модифицированных сорбентов (5, 1, 0.5, 0.1 % мас. КОН), получив зависимости кислотного числа от процесса перемешивания в тех же условиях (рис. 2).

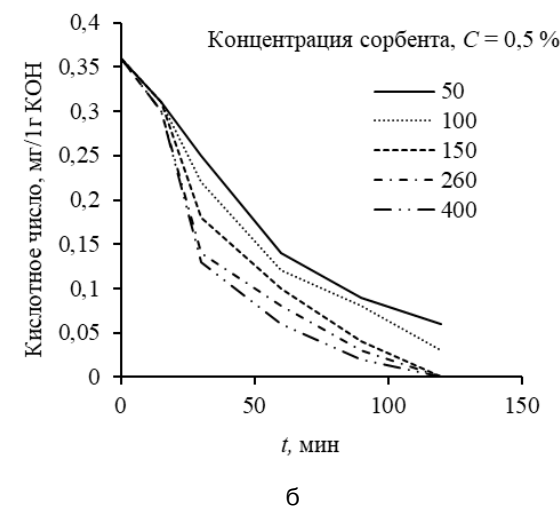
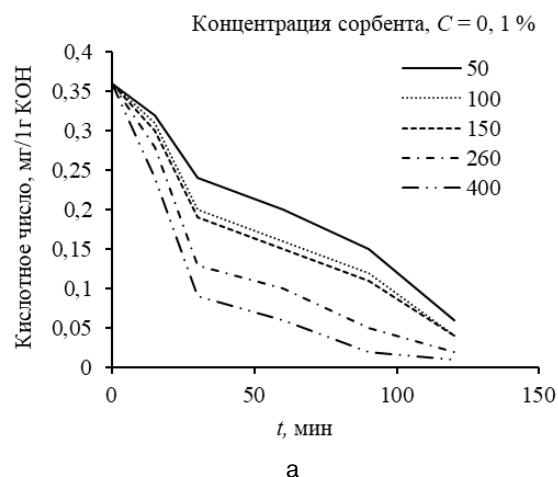


Рис. 1. Кинетика процесса раскисления отработанного турбинного масла (без учета концентраций)

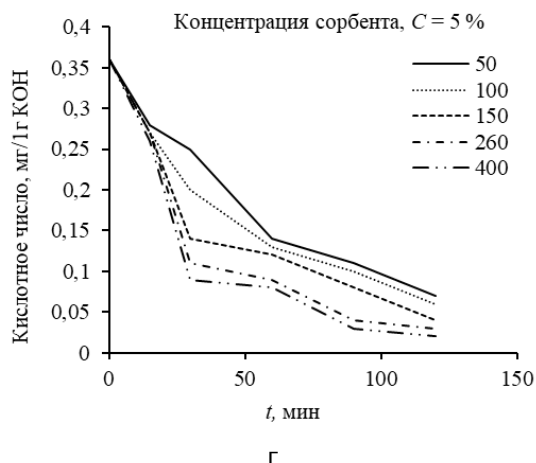


Рис. 2. Кинетика процесса раскисления отработанного турбинного масла при различной частоте перемешивания, об/мин с учетом концентрации: *a* – 0.1%; *b* – 0.5%; *в* – 1%; *г* – 5% соответственно

Результаты и их обсуждение

На основании ранее проведенных экспериментальных исследований регенерации отработанного турбинного масла марки ТП-22С установлено, что скорость процесса лимитируется внешней конвективной диффузией.

Как видно из графика (рис. 1), наблюдается монотонная зависимость снижения кислотного числа с применением немодифицированного сорбента (частота вращения 50, 100, 150, 250 и 400 об/мин). С увеличением частоты перемешивания процесс снижения кислотного числа повышается, но не значительно.

Как видно из графика (рис. 2), на начальных этапах (время обработки до 30 мин) разница в применяемых сорбентах практически отсутствует. Даже сорбенты с содержанием гидроксида натрия 0.1 и 0.5 % мас. показывают незначительные результаты, которые можно объяснить капсулированием поверхности цеолита гидроксидом калия, для других модифицированных образцов данный эффект компенсируется значительным содержанием КОН. При дальнейшей обработке модифицированные сорбенты показывают лучшую эффективность по удалению низкомолекулярных продуктов окисления. Для образцов, содержащих 1 и 5 % мас. КОН, на этапе 30 мин перемешивания идет стремительное уменьшение кислотного числа, что говорит о выходе процесса раскисления на равновесное состояние. Анализ данной зависимости позволяет сделать вывод, что применение на практике концентрации гидроксида более 1 % мас. не целесообразно из-за невыгодного перерасхода щелочи. Рекомендуемое время обработки 120 мин.

Установили, что скорость массопереноса возрастает с увеличением частоты вращения мешалки.

Причем на скорость влияет только перемешивание. Лимитирующей стадией, определяющей скорость кинетики процесса, является диффузия (внешняя конвективная). Оценить вклад диффузионного процесса в кинетику сорбции возможно, проведя серию экспериментов. Так как кинетику процесса возможно описать внешней массоотдачей, то для решения этой задачи необходимо разработать математическую модель процесса конвективной диффузии.

Поскольку количество вещества, перемещающегося из фазы к границе раздела фаз, определяется уравнением:

$$dM = -D \frac{\partial C}{\partial \tau} dF d\tau \quad (1)$$

где M – количество продиффундировавшего вещества, кг;

$\frac{\partial C}{\partial \tau}$ – градиент концентрации в направлении

диффузии, $(\text{кг}/\text{м}^3)/\text{м}^2$;

F – площадь слоя, через который происходит диффузия вещества, м^2 ;

τ – время, ч;

D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{ч}$,

то у поверхности раздела фаз это же количество вещества перемещается в другую фазу за счет внешней диффузии и определяется уравнением:

$$dM = \beta dF d\tau \Delta c \quad (2)$$

где F – поверхность фазового контакта, м^2 ;

c – частная движущая сила процесса, $\text{кг}/\text{м}^3$;

β – коэффициент массоотдачи, $\text{м}/\text{с}$.

Математическую формулировку граничных условий можно записать в виде (3):

$$\beta(C_{zp} - C_0) = D \frac{\partial C}{\partial \tau} \quad (3)$$

где C_{zp} – концентрация компонента на границе раздела фаз, $\text{кг}/\text{м}^3$;

C_0 – концентрация компонента в основной массе потока-носителя, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Преобразование уравнения (3) и замена неизвестного значения производной на пропорциональное отношение разности концентраций $(C_{zp} - C_0)$ к характерному геометрическому размеру системы l приводит к уравнению (4), результатом которого является диффузионный критерий Шервуда:

$$\beta(C_{zp} - C_0) = D \frac{\partial C}{\partial \tau} \sim \frac{\beta(C_{zp} - C_0)}{D(C_{zp} - C_0)} = \frac{\beta l}{D} = Sh_D, \quad (4)$$

где Sh_D – мера отношения интенсивности массоотдачи от поверхности к интенсивности диффузионного переноса.

Экспериментальные данные по определению коэффициентов массоотдачи обрабатывали и представили в виде зависимости диффузионного критерия Шервуда от определяющих критериев Рейнольдса и Шмидта.

$$Sh_D = f(Re, Sc); \quad (5)$$

$$Re = \frac{d_m^2 \cdot n}{\nu}; \quad (6)$$

$$Sc = \frac{\nu}{D}, \quad (7)$$

где d – диаметр мешалки, м;
 n – частота вращения мешалки, с⁻¹;
 ν – кинематическая вязкость среды, Н·с/м².

Зависимость может быть представлена в степенной форме в виде критериального уравнения:

$$Sh_D = a Re^b Sc^c; \quad (8)$$

Так как предлагаемое критериальное уравнение выводится для постоянного размера сферических частиц комплексного поглотителя, можно принять допущение о пропорциональности Re и критериального числа Рейнольдса. А ввиду того, что средняя окружная скорость в аппарате, определяемая частотой вращения привода, связана с диаметром мешалки через гидродинамический критерий подобия, можно допустить, что $Re \sim Re_u$ и переходя к тождеству, получить:

$$Re = x Re_u^b Sc^c. \quad (9)$$

В этом случае уравнение (8) примет вид:

$$Sh_D = a' Re_u^b Sc^c, \quad (10)$$

где $a' = ax$.

Значения коэффициентов критериального уравнения a' , b , c определены в результате обработки экспериментальных данных, представленных на рис. 3. Обработка осуществлялась с использованием метода наименьших квадратов с использованием математического пакета MathCad.

В результате математической обработки экспериментальных данных было получено критериальное уравнение:

$$Sh = 0.0052 Re_u^{0.808} Sc^{0.038}. \quad (11)$$

Критерий Шервуда характеризует подобие процессов массообмена вблизи границы раздела фаз и показывает соотношение между потоком вещества, переносимым совместно конвекцией и диффузией в ядре потока, и молекулярной диффузией в пограничном слое.

Для учета влияния концентрации гидроксида калия в составе комплексного поглотителя нами предлагается следующий вид критериального уравнения:

$$Sh = 0.0052 Re_u^b Sc^c (1 + dC^e), \quad (12)$$

где C – концентрация КОН, % мас.

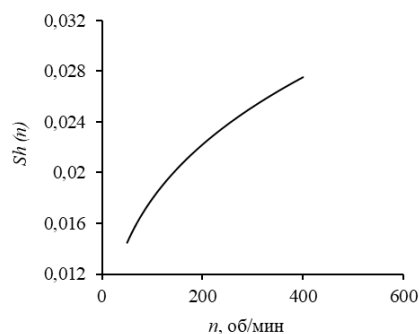


Рис. 3. Зависимость критерия Шервуда от частоты вращения мешалки, об/мин

Значения коэффициентов критериального уравнения d , e определены в результате обработки экспериментальных данных, представленных на рис. 4. Обработка осуществлялась с использованием метода наименьших квадратов с использованием математического пакета MathCad:

$$Sh' = 0.0052 Re_u^{0.808} Sc^{0.038} (1 + 1.429 C^{0.104}). \quad (13)$$

Результаты экспериментального исследования, представленные в виде обобщенных переменных $Sh(C, n)$ (рис. 4), указывают на рост критериев Шервуда и Рейнольдса с увеличением частоты перемешивания и концентрации сорбента:

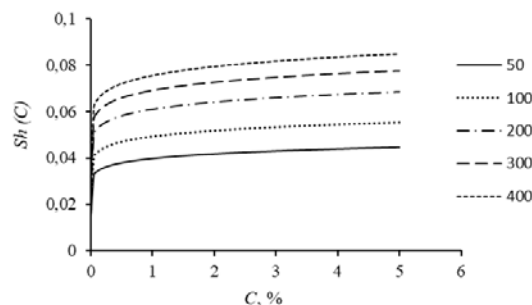


Рис. 4. Зависимость критерия Шервуда (Sh) от концентрации сорбента (%) и частоты вращения мешалки (об/мин)

На рис. 5 в логарифмических координатах представлено сравнение расчетных и экспериментальных данных.

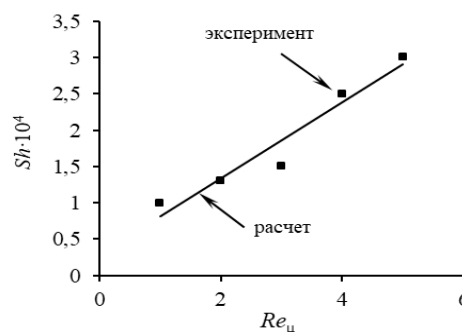


Рис. 5. Зависимость критерия Шервуда от числа Re_u

В ходе работы были получены и сравнены расчетные и экспериментальные данные, которые показали хорошую согласованность. Это подтвердило возможность использования обобщенного критериального уравнения для процесса конвективного массообмена. Расхождение между рассчитанными по уравнению (13) значениями и экспериментальными данными не превышает 10.4%.

Литература

1. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1973. – 752 с.
2. Никифоров И.А. Адсорбционные методы в экологии. – Саратов: СГУ им.Н.Г Чернышева, 2011. – 120 с.
3. Матвейкин В.Г., Погонин В.А., Путин С.Б., Скворцов С.А. Математическое моделирование и управление процессом короткоциклового безнагревной адсорбции. – М.: Машиностроение, 2007. – 140 с.
4. Ешова Ж.Т., Акбаева Д.Н. Основные процессы и аппараты химической технологии. – Алматы: Казак университети, 2017. – 392 с.
5. Ruthven D. M. Pressure swing adsorption. – New Brunswick : VCH, 1994. – 352 p.
6. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
7. Романков П.Г., Фролов В.Ф., Флисюк О.М. Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии. – Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2009. – 544 с.
8. Гладышева Т.В., Гладышев С.И., Дворецкий Н.Ф. Системы и средства регенерации и очистки воздуха обитаемых герметичных объектов. – М.: Спектр, 2016. – 204 с.
9. Путин С.Б. Математическое моделирование и управление процессом регенерации воздуха. – М.: Машиностроение, 2008. – 176 с.
10. Дворецкий С.И., Дворецкий Д.С., Авцинов И.А., Акулинин Е.И. Новый подход к разработке методологии интегрированного проектирования циклических адсорбционных процессов и установок разделения многокомпонентных газовых смесей // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2024. – №2. – С.184-195.
11. Yavary M., Ebrahim H.A., Falamaki C. The effect of number of pressure equalization steps on the performance of pressure swing adsorption process // Chemical Engineering and Processing – Process Intensification. – 2015. – V.87. – Pp.35-44.
12. Delahaye A., Aoufi, A. Gicquel A., Pentchev I. Improvement of hydrogen storage by adsorption using 2-D modeling of heat effects // The American Institute of Chemical Engineers Journal. – 2002. – V.48, №9. – Pp. 2061-2073.
13. Biegler, L., Jiang L., Fox V. Recent advances in simulation and optimal design of pressure swing adsorption systems // Separation and Purification Reviews. – 2004. – V.33, №1. – Pp.1-39.

Полученное критериальное уравнение рекомендуется использовать для расчета β при конвективном массообмене.

Таким образом, перемешивание способствует более результативному массообмену, увеличивает эффективный коэффициент диффузии за счет конвективной составляющей, что отражается на повышении критерия Шервуда и Рейнольдса.

References

1. Kasatkin A.G. *Osnovnye protsessy i apparaty khimicheskoy tekhnologii* [Basic processes and devices of chemical technology]. Moscow, Khimiya Publ., 1973, 752 p.
2. Nikiforov I.A. *Adsorbtsionnye metody v ekologii* [Adsorption methods in ecology]. Saratov, SSU N.G Chernysheva Publ., 2011, 120 p.
3. Matveykin V.G., Pogonin V.A., Putin S.B., Skvortsov S.A. *Matematicheskoe modelirovanie i upravlenie protsessom korotkotsiklovoy beznagrevnoy adsorbtsii* [Mathematical modeling and control of the process of short-cycle heat-free adsorption]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2007, 140 p.
4. Eshova Zh.T., Akbaeva D.N. *Osnovnye protsessy i apparaty khimicheskoy tekhnologii* [Basic processes and devices of chemical technology]. Almaty, Kazak universiteti Publ., 2017, 392 p.
5. Ruthven D. M. [Pressure swing adsorption]. New Brunswick, VCH Publ., 1994, 352 p.
6. Kel'tsev N.V. *Osnovy adsorbtsionnoy tekhniki* [Fundamentals of adsorption technology]. Moscow, Khimiya Publ., 1984, 592 p.
7. Romankov P.G., Frolov V.F., Flisyuk O.M. *Metody rascheta protsessov i apparatov khimicheskoy tekhnologii* [Calculation methods of processes and devices of chemical technology]. Saint Petersburg, KhIMIZDAT Publ., 2009, 544 p.
8. Gladysheva T.V., Gladyshev S.I., Dvoretzkiy N.F. *Sistemy i sredstva regeneratsii i ochistki vozdukha obitaemykh germetichnykh ob'ektov* [Systems and means of regeneration and purification of air, inhabited hermetic objects]. Moscow, Spektr Publ., 2016, 204 p.
9. Putin S.B. *Matematicheskoe modelirovanie i upravlenie protsessom regeneratsii vozdukha* [Mathematical modeling and control of the air regeneration process]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2008, 176 p.
10. Dvoretzkiy S.I., Dvoretzkiy D.S., Avtsinov I.A., Akulinin E.I. *Novyi podkhod k razrabotke metodologii integrirovannogo projektirovaniya tsiklicheskiykh adsorbtsionnykh protsessov i ustanovok razdeleniya mnogokomponentnykh gazovykh smesey* [A new approach to the development of integrated design methodology for cyclic adsorption processes and separation plants for multicomponent gas mixtures]. *Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of Tambov State Technical University], 2024, no.2, pp.184-195.
11. Yavary M., Ebrahim H.A., Falamaki C. [The effect of number of pressure equalization steps on the performance of pressure swing adsorption process]. *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*, 2015, no.87, pp.35-44.
12. Delahaye A., Aoufi, A. Gicquel A., Pentchev I. [Improvement of hydrogen storage by adsorption using 2-D modeling of heat effects]. *The American Institute of Chemical Engineers Journal*, 2002, no.9, pp.2061-2073.
13. Biegler, L., Jiang L., Fox V. [Recent advances in simulation and optimal design of pressure swing adsorption systems]. *Separation and Purification Reviews*, 2004, no.1, pp.1-39.