ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

**МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Перспективные материалы с иерархической структурой
для новых технологий и надежных конструкций»**

**X МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Химия нефти и газа»**

Томск

Издательский Дом ТГУ

2018

DOI: 10.17223/9785946217408/389

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭКСТРАГЕНТА С ИСПОЛЬЗОВАННЫМ МАСЛОМ

Дмитриева З.Т.

ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

Перспектива применения жидкостной экстракции в промышленной регенерации углеводородного сырья очевидна. Она подтверждается не только совершенствованием техники процесса [1], но и научным прогнозированием экстракционной способности систем с помощью квантово-химических расчётов [2]. В данной статье приведены результаты исследования механизма взаимодействия ортофосфорной кислоты (экстрагента) с использованным в шарикоподшипниковом производстве индустриальным маслом при разных объёмных соотношениях экстрагент : масло (Э : М), разных концентрациях экстрагента в реакционной системе, температурах 293 – 333 К в условиях экстракционной динамической регенерации углеводородной основы масляных отходов. Методом микрокалориметрии получены термокинетические зависимости межфазного взаимодействия Э : М, определены термодинамические и кинетические параметры экстракционного процесса очистки отработанного масла. Взаимодействие ортофосфорной кислоты с использованным маслом осуществляется через переходное состояние (эмульсию), в котором происходит сложный комплекс физико-химических процессов. Действие H_3PO_4 направлено прежде всего на реакционноспособные вещества, такие как смолы и асфальтены, карбоновые и оксикарбоновые кислоты, фенолы и другие продукты окисления, находящиеся в использованном масле. Анализ ИК – спектров стандартного, использованного и очищенного масел даёт информацию о том, что вода, окисленные и смолистые вещества поглощаются экстрагентом и выводятся из реакционной среды в виде тяжёлой вязкой массы, основная же часть углеводородной основы масла остаётся без изменения [3]. Межфазное взаимодействие Э : М сопровождается исключительно выделением теплоты (рис.1).

Рис. 1. Термокинетические кривые взаимодействия Э : М = 1 : 20, T = 293 К при концентрации экстрагента, масс. %: 1 – 87; 2 – 70; 3 – 60; 4 – 40; 5 – 20; 6 – 10.

Степень рафинирования масла определяется структурой эмульсии, которая формируется в зависимости от концентрации и объёма экстрагента, температуры, интенсивности и

Секция 10. Материалы и реагенты для повышения нефтеотдачи, транспортировки нефти и переработки углеводородного сырья

продолжительности смешения фаз. После завершения экстракции экстракт не растворяется в рафинаде и не смешивается с ним. Основное количество теплоты выделяется в течение 10 – 15 минут для концентрированных водных растворов H_3PO_4 и 30 – 50 минут при 10 – 40 мас. % кислоты в растворе.

В результате анализа термокинетических параметров выявлено, что процесс экстракции реализуется в две стадии в широком интервале объёмных соотношений $\text{Э} : \text{М} = 1 : 1 - 1 : 60$. С увеличением объёмной доли масла в соотношении $\text{Э} : \text{М}$ величины констант скоростей процесса экстракции уменьшаются. Зависимости констант скоростей от объёмного соотношения $\text{Э} : \text{М}$ для всех концентраций ортофосфорной кислоты в водном растворе изменяются в мультиэкстремальной форме. Скорость межфазного взаимодействия в исследованных системах лимитируется первой стадией, включающей массовое распределение фаз между собой для формирования максимальной межфазной поверхности, т.е. макроструктуры эмульсии. Этот факт подтверждает значительную роль структуры, размера и поверхности капель эмульсии в механизме экстракционной очистки использованного индустриального масла.

Энтальпия (ΔH) реакционной среды в противоположность константам скоростей увеличивается при разбавлении экстрагента маслом и имеет аналогичную мультиэкстремальную зависимость от объёмного соотношения $\text{Э} : \text{М}$ и концентрации экстрагента в межфазной системе (табл. 1).

Таблица 1.
Энергетические параметры межфазного взаимодействия экстрагент – масло

Объёмное соотношение $\text{Э} : \text{М}$	Концентрация Э , моль/ см^3	293 К	303 К	313 К	323 К	333 К
		ΔH , кДж/моль Э	ΔH , кДж/моль Э	ΔH , кДж/моль Э	ΔH , кДж/моль Э	ΔH , кДж/моль Э
1:1	7.57	0.365	0.306	0.299	0.430	0.310
1:5	2.53	2.562	1.445	1.581	1.304	1.352
1:10	1.38	3.280	3.161	2.973	2.797	2.910
1:15	0.95	4.055	-	3.898	4.780	4.970
1:20	0.72	6.593	5.084	5.343	5.143	5.475

Период экстремальной трансформации зависимостей констант скоростей и энтальпии от объёмного соотношения экстрагент:масло примерно равен 10 объёмным частям очищаемого масла. Если с разбавлением экстрагента маслом ΔH поверхностного взаимодействия в экстракционной системе увеличивается в интервале 293 – 333 К, то с повышением температуры в этом же интервале для каждого соотношения $\text{Э} : \text{М}$ энтальпия уменьшается экстремально (табл. 1). Уменьшение констант скоростей и увеличение ΔH при сильном разбавлении экстрагента маслом до $\text{Э} : \text{М} = 1 : 60$ соответствует принципу, в котором экстрагент «работает» как транспортирующее средство, он селективно образует комплекс с загрязнениями, переносит их в экстракт и снова возвращается в процесс экстракции до полного переноса загрязнений из масла в экстракт. Экстрагент наиболее эффективно очищает использованное масло при 293 К.

Литература

1. Jesusa R., Canizares P. Regeneration of used lubricant oil by propane extraction // Ind. and Eng. Chem. Res. 2003. V. 42. P. 4867-4873.
2. Лившиц Б.А. Молекулярная упорядоченность и динамика на межфазных границах эмульсий масло – вода // Журн. Физ. Химии. 1994. Т. 68. С. 1650-1657.
3. Дмитриева З.Т. Образование смол в использованных маслах как результат конформационно-структурного изменения их углеводородов // ХТТМ. 2015. № 5. С. 24-27.