

Plazminio metodo taikymas formuojant nanoplaušą iš naftos produktų gamybos proceso atliekų (ceolitų)

Mindaugas Milieška¹,

Romualdas Kėželis¹,

Regina Kalpokaitė-Dičkuvienė²,

Jūratė Čėsniėnė²,

Kristina Brinkienė²,

Vladas Mėčius¹

Lietuvos energetikos institutas

1 Plazminių technologijų laboratorija

2 Medžiagų tyrimų ir bandymų laboratorija, Breslaujos g. 3,

LT-44403 Kaunas

El. paštas: milieska@mail.lei.lt;

kezelis@mail.lei.lt

Šiame darbe nagrinėjama galimybė panaudoti plazmocheminį reaktorių su 120 kW galingumu plazmotronu formuoti nanoplaušui iš naftos pramonėje katalitinio krekingo metu susidarančių katalizatoriaus atliekų. Tuo tikslu buvo suprojektuoti ir pagaminti trys eksperimentiniai tiesiaroviai kintamo ilgio plazmocheminiai reaktoriai, kurių vidinis skersmuo buvo 0,007, 0,015 ir 0,04 m. Reaktoriai sukonstruoti iš vandeniu aušinamų 0,05 m ilgio sekcijų. Reaktoriaus ilgis buvo reguliuojamas keičiant sekcijų kiekį, o maksimalus reaktoriaus ilgis buvo 0,3 m. Gauto plaušo struktūra tirta skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM).

Parodyta, kad parinkus optimalius plazmos srauto parametrus ir reaktoriaus ilgį, ceolitus plazmocheminiame reaktoriuje galima išlydyti bei išplaušinti. Nustatyta, kad vienalytis plaušas suformuojamas, kai reaktoriaus ilgio ir skersmens santykis (x/d) lygus 15. Kai (x/d) didesnis nei 20 – ant plaušo kaupiasi nano- ar mikrolygio dalelių aglomeratai. Pateikti plazminiu būdu gautų ceolitų granulių ir plaušo SEM analizės rezultatai.

Raktažodžiai: ceolilai, plazma, plaušas, SEM, katalizatorius

1. ĮVADAS

Įvairiose pramonės šakose (šiluminės elektrinės, metalurgija, chemijos pramonė) gamybinių procesų metu į atmosferą ir vandenį išmetama daug toksiškų medžiagų. Gamtiniai ceolilai pasižymi absorbcijos proceso selektyvumu CO_2 , SO_2 atžvilgiu, o tai leidžia juos naudoti pramoninių dujų, taip pat oro izoliuotose sistemose valymui. Ceolitas – gamtinis vulkaninės kilmės klinoptilolitinio tipo mikroaktytų karkasinių aliumosilikatų klasės mineralas tufas, kurio vidinėje kristalų erdvėje yra išsidėstę apykaitiniai šarminių ir žemės šarminių metalų katijonai ir vandens molekulės. Ceolitų kristalinė struktūros savybė yra tai, kad kristalų ertmės ir angelės, leidžiančios patekti į jas, išdėstytos tolygiai kaip ir atomai kristalinėje gardelėje. Jeigu per ceolitą keliauja skirtingo dydžio ir konfigūracijų molekulės, tai molekulės, kurių dydis neatitinka ceolito angelės parametru, atsijojamos. Kristalinės gardelės patvarumas temperatūrų poveikiui ženkliai didina jų kaip adsorbentų, katalizatorių ir nešėjų, radioaktyvių spindulių šaltinių ir kt. efektyvumą [1].

Kaip katalizatoriai ceolilai naudojami naftos perdirbimo įmonėse. Jie užima apie penktadalį pasaulinės katalizatorių rinkos [2]. Katalitinio krekingo metu atidirbęs katalizatorius pu-

siausvyrininiu pakeitimo būdu arba elektrostatiškai nusodinant cikloniniame skirstytuve yra surenkamas ir tampa atlieka. Vien Lietuvos įmonėje AB „Mažeikių nafta“ per metus susidaro apytikriai 200 tonų katalizatoriaus atliekų, kurių utilizacija yra aktuali tiek ekologiniu, tiek ekonominiu požiūriu [1, 3]. Atliekų realizacijos problemas sprendžiama įvairiai. Vieni šias atliekas naudoja gaminant asfaltą, cementinį klinkerį, kiti autoriai siūlo jas bei kitus pucolaninius priedus, kaip pelenai, SiO_2 mikrodulkės, metalkoalinas ir kt., naudoti ugniai atsparių, cementinių statybinių medžiagų gamyboje [4–7]. Naftos pramonės katalizatoriaus atliekų naudojimas betonuose siejamas su galimybe pakeisti brangiai kainuojančius betono priedus ir gauti geresnių termomechaninių, eksploatacinių savybių medžiagas. Pastarosios savybės labai priklauso nuo naudojamų priedų dalelių dydžio bei formos [8]. Katalizatoriaus atliekų perdirbimui gali būti panaudotos plazminės technologijos, kadangi plazma pasižymi didelia entalpija, kuri padidina reakcijos kinetiką. Lietuvos energetikos instituto Plazminių technologijų laboratorijoje atlikti tyrimai parodė, kad elektrolankiniu kaitintuvu [9, 10] įkaitinto iki aukštos temperatūros (3500 K) oro srauto kinetinė energija gali būti sėkmingai naudojama plaušo gamybai iš stiklo atliekų. Šiuo atveju stiklo atliekų lydymas ir lydalo plaušinimas buvo sujungti

į vieną procesą [11, 12]. Gautų stiklo plaušelių skersmuo siekia 100–1000 nm. Ši nauja technologija gali būti sėkmingai taikoma ir aukštos kokybės plaušui gaminti iš keraminių medžiagų su aukšta lydymosi temperatūra [13, 14].

Šiame darbe siekta pritaikyti naują technologiją nanoplaušo gamybai iš naftos pramonės katalizatoriaus atliekų. Išplaušinant sunkiai lydžias medžiagas (pvz., ceolitus) svarbu parinkti optimaliausią plazmocheminio reaktoriaus geometriją ir srauto parametrus (temperatūrą, greitį), kad įvestos į jį keraminės dalelės visiškai išsilydytų. Lydalo klampumas turi būti toks, kad aukštos temperatūros oro srauto kinetinė energija galėtų jį išplaušinti. Toks plaušas gali būti naudojamas kaip armuojanti medžiaga arba užpildas šiuolaikinėse statybinėse medžiagose.

2. METODIKA

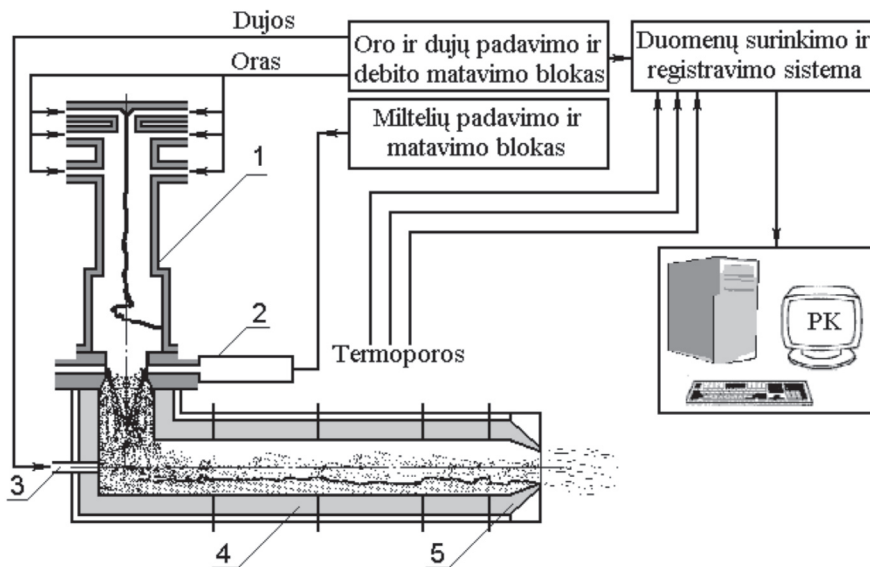
Ekperimentams buvo naudotos katalizatoriaus atliekos – ceolitus, kurių dalelės ne didesnės kaip 60 μm . Cheminė sudėtis (masė %): Al_2O_3 – 40,9; SiO_2 – 55,2; Fe_2O_3 – 0,9; TiO_2 – 1,4; CaO – 0,5; MgO – 0,49; Na_2O – 0,2. Piltinis tankis – 630 kg/m^3 .

Tyrimams buvo sukonstruoti kelių konstrukcijų plazmocheminiai reaktoriai su elektrolankiniu dujų kaitinimu. Vienas iš jų – tai plazmocheminis reaktorius su 120 kW galingumo plaz-

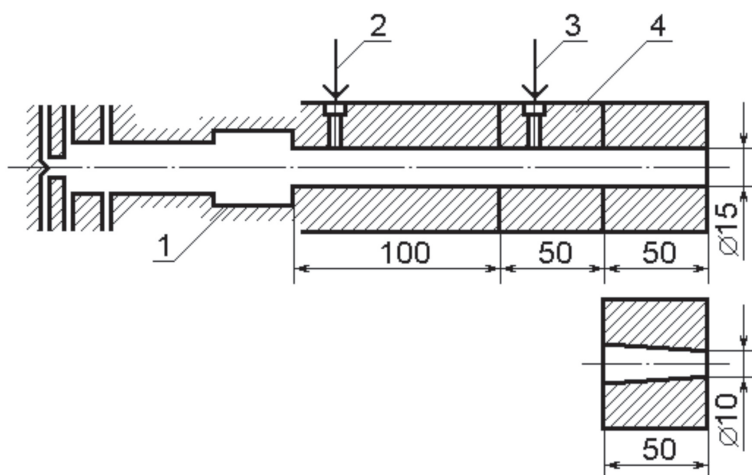
motronu (1 pav.). Jis pagamintas iš atskirų 0,04 m skersmens ir 0,2 m ilgio sekcijų. Tokia išardoma reaktoriaus konstrukcija leidžia keisti jo ilgį ir tokiu būdu reguliuoti miltelių buvimo trukmę jame. Vidinis reaktoriaus kanalo paviršius yra padengtas aukštai temperatūrai atsparia iškloja šilumos nuostoliams sumažinti. Reaktorius pagamintas su 90° posūkiu tam, kad suintensyventų miltelių ir srauto sąveiką. Reaktoriaus gale buvo prijungta 0,025 m ilgio lydalo išpluoštinimo sekcija. Ekperimentinio stendo pagalbinė įranga ir elektrolankinis dujų kaitintuvas, tyrimų metodika detalai aprašyti [15–17].

Antroji konstrukcija – tai plazmocheminis reaktorius su cilindrinio kanalu (2 pav.), kuris pagamintas iš šaldomų nerūdijančio plieno sekcijų. Ekperimentams buvo naudoti du šio reaktoriaus variantai: 0,007 m ir 0,015 m skersmens reaktoriai. Šio reaktoriaus ilgį buvo galima keisti nuo 0,15 iki 0,3 m. Didensio skersmens (0,015 m) reaktoriuje srauto greičiui ištekėjime padidinti buvo prijungta siaurėjanti iki 0,01 m lydalo išpluoštinimo sekcija. Suintensyvinti šilumos mainams į reaktorių buvo tiekiamos propano–butano dujos. Joms degant pakyla srauto temperatūra, o susidarę degimo produktai labai padidina radiacinius šilumos mainus tarp srauto ir kietų keraminių dalelių [18].

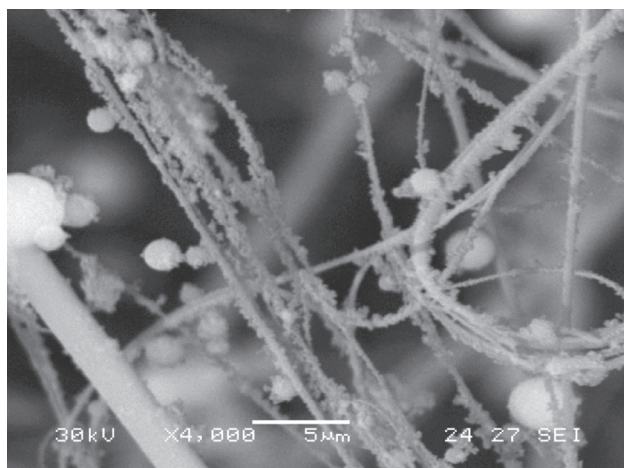
Plazminiu metodu suformuotas plaušas buvo analizuojamas skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) JEOL JSM 5600.



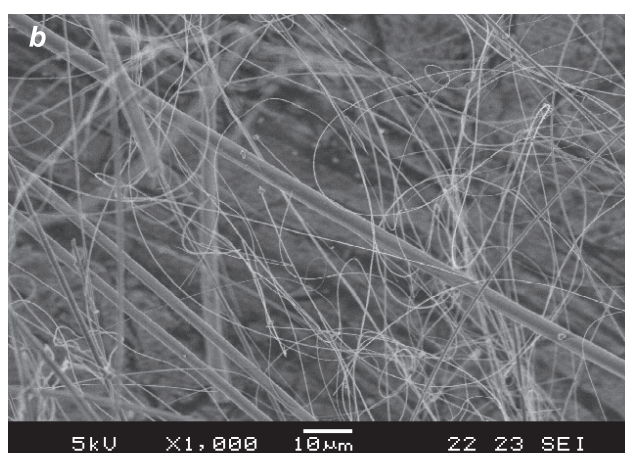
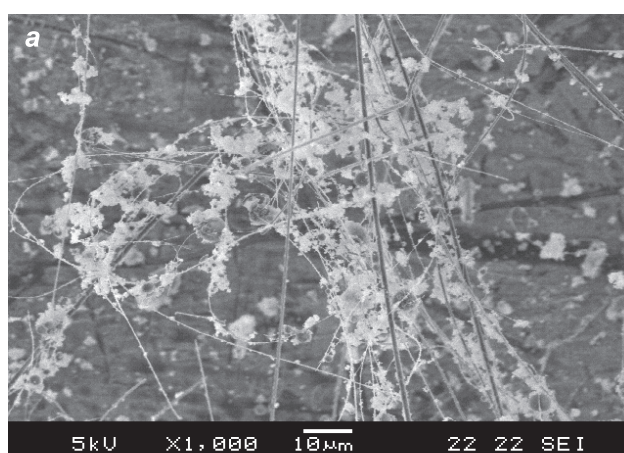
1 pav. Eksperimentinio reaktoriaus schema: 1 – plazmotronas; 2 – plazmotrono prijungimo sekcija ir žaliavos tiekimo dozatorius; 3 – anga papildomam dujų tiekimui; 4 – aušinamos sekcijos su ZrO_2 įkloja; 5 – lydalo išpluoštinimo sekcija



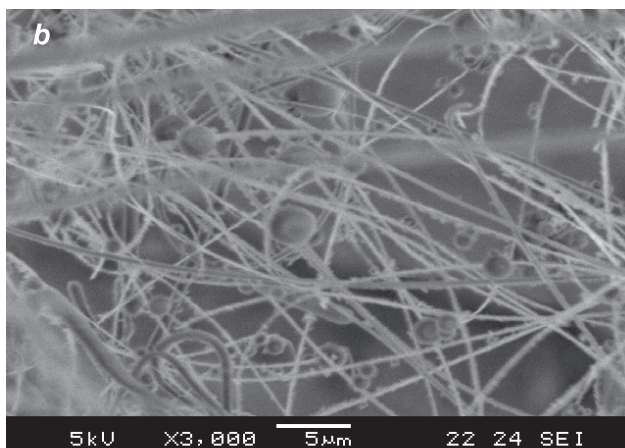
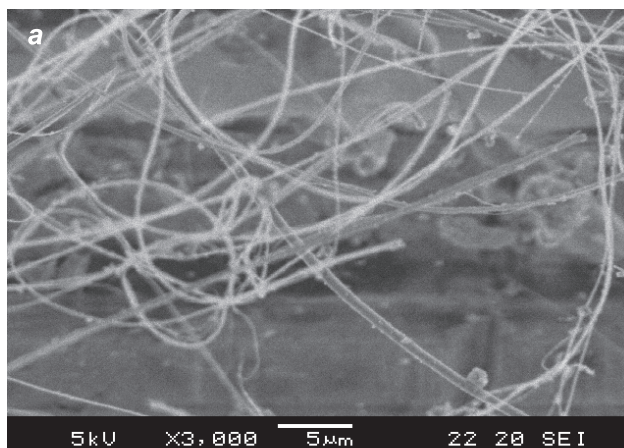
2 pav. Cilindrinio reaktoriaus schema: 1 – plazmotronas, 2 – žaliavos tiekimas, 3 – papildomas dujų tiekimas, 4 – reaktoriaus sekcijos



3 pav. Išplaušintų ceolitų SEM nuotrauka



4 pav. Plaušo SEM nuotrauka, esant 1 (a) ir 4 (b) darbo režimui (žr. lentelę)



5 pav. Plaušo SEM nuotrauka: a – „2“ režimas, b – „3“ režimas

Lentelė. Plazmocheminio reaktoriaus darbo režimai

Režimas	1	2	3	4
Plazmotrono galia (kW)	50,09	59,40	70,68	67,40
Oro kiekis (g/s)	4,96	13,21	15,55	14,58
Papildomos dujos (g/s)	0,118	0,93	0,86	0,82
Temperatūra (K)	3890	4010	3170	3207
Srauto greitis (m/s)	1452	914	1837	765
Kanalo skersmuo (mm)	7	15	15	40
Kanalo išėjimo skersmuo (mm)	7	15	10	25
Kanalo ilgis (mm)	150	250	250	600

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Svarbiausi pluošto gamybos technologijos procesai yra žalia-
vos išlydimas ir pluoštinimas. Plazminė keraminių medžiagų
apdirbimo technologija iš principo skiriasi nuo tradicinės. Čia
keraminių dalelių su aukšta lydymosi temperatūra išlydymui ir
lydalo išplaušinimui naudojama elektrolankiniu dujų kaitintu-
vu generuojamo aukštos temperatūros srauto kinetinė energija.
Taikant šią technologiją, dėl perdirbamų medžiagų pagrindi-
niais tampa tokie parametrai, kaip naudojamos darbinės dujos,
jų temperatūra ir greitis, keraminių medžiagų buvimo sraute
laikas, jų dydis, plazmocheminio reaktoriaus geometrija. Iš ka-
talinio krekimo metu susidarančių katalizatoriaus atliekų
formuojant plaušą panaudoti trys plazmocheminio reaktoriaus
konstrukcijos variantai. Po daugelio eksperimentų buvo pasiek-

ti optimaliausi darbo parametrai, kuomet įvesti į srautą ceolitų milteliai, pasiekus jų lydymosi fazę, yra išplaušinami (lentelė).

Mikrostruktūrinė plaušo analizė parodė, jog nepaisant plazmocheminio reaktoriaus konstrukcijos, suformuotų plaušelių skersmuo yra 0,5–4 μm. Daugiausiai vyrauja smulkūs, o stambūs – tik pavieniai. Kai kuriais atvejais, esant nepakankamam oro srauto greičiui bei temperatūrai, ne visa pradinė medžiaga išsilydo, todėl išėjime greta plaušo matyti (1–3) μm skersmens granulės (3 pav.).

Nustatyta, kad smulkesnis plaušas su ant jo susikaupusiais nano- ar mikrolygio dalelių aglomeratais (4 pav., a) gaunamas esant mažiausiam, 7 mm skersmens, kanalui (lent., 1 režimas). Šiuo atveju parametras (x/d) daugiau nei 20. Priešingai, kai plazmocheminio reaktoriaus skersmuo yra didžiausias (lentelė, 4 režimas), o (x/d) = 15, suformuojamas plaušas yra „be apnašų“ (4 pav., b). Didesnio skersmens kanale srauto temperatūra ir greitis buvo mažesni, tačiau dalelių buvimo reaktoriuje laikas ilgėsi. Tai lėmė tolygesnį pradinės medžiagos išsilydymą ir lydalo homogenizavimą. Esant optimaliam lydalo klampiui iš jo srautas „atplėšdavo“ plaušą lygiu paviršiumi.

5 paveiksle pateiktos suformuoto plaušo SEM nuotraukos, kai plazmocheminis reaktorius (2 pav.) dirbo atitinkamai 2 ir 3 darbo režimu (lentelė). Matyti, jog pirmu atveju suformuotame plauše yra neišplaušintų granuliu (5 pav., a). Naudojant siaurėjančią išplaušinimo sekciją plaušas yra apkibęs smulkiais plaušeliais arba dulkėmis (5 pav., b). Siaurėjanti sekcija dvigubai padidino srauto greitį, kuris viršijo garsinį (garso greitis esant tokiam oro debitui ir temperatūrai yra 1128 m/s). Visi šie veiksniai lėmė, jog didesnė dalis siaurėjančioje kanalo dalyje besikaupiančio lydalo buvo išplaušinta.

4. IŠVADOS

Eksperimentais nustatyta, jog plazminis metodas yra tinkamas siekiant suformuoti plaušą iš ceolitų. Išnagrinėtos trys plazmotrono konstrukcijos parodė, jog visais atvejais gaunamas plaušas, kurio dalelių skersmuo (0,05–4) μm. Tyrimai parodė, kad parinkus optimalius srauto parametrus ir plazmocheminio reaktoriaus geometriją, galima suformuoti „svarų“ nanoplaušą, plaušą su granulėmis ar iš lydalo suformuoti vien norimo dydžio granulės.

PADĖKA

Autoriai dėkoja Lietuvos valstybiniam mokslo ir studijų fondui už finansinę paramą.

Gauta 2008 09 02
Priimta 2008 09 30

Literatūra

1. Lin Y.S. Microporous and dense inorganic membranes: current status and prospective // *Separation and Purification Technology*. 2001. Vol. 25. P. 39–55.
2. Su N., Fang H.-Y., Chen Z.-H., Liu F.-Sh. Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution // *Cement and Concrete Research*. 2000. Vol. 30. P. 1773–1783.

3. Antonovič V., Goberis S., Pundienė I., Stonys R. The effect of waste oil-cracking catalyst on the properties of refractory castable // *Polish Ceramic Bulletin*. 2005. Vol. 88. P. 143–150.
4. Hsu W., Chang H., Hwang C., Liao C. Utilization of ceramics products made from waste // *Ceramics*. 1996. Vol. 15. P. 20–35.
5. Paya J., Bonilla M., Borrachero M. V., Monzo J., Peris-Mora E., Lalinde L. F. Reusing fly ash in glass fibre reinforced cement: a new generation of high-quality GRC composites // *Waste Management*. 2007. Vol. 27. P. 1416–1421.
6. Paya J., Monzo J., Borrachero M. V., Velazquez S. Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes // *Cement and Concrete Research*. 2003. Vol. 33. P. 603–609.
7. Borwankar A. D., Sanchez F. Durability of carbon nano/microfiber reinforced cement-based materials // *NSF Workshop of Nanomodification of Cementitious Materials*. Florida, 2006.
8. Sobolev K. Nanomodification of cement // *NSF Workshop of Nanomodification of Cementitious Materials*. Florida, 2006.
9. Амбразевичюс А. Теплообмен при закалке газов // *Теплофизика* 15. Вильнюс: Мокслас, 1983.
10. Vileisis A., Zukauskas A., Ambrazevicius A. // *Annals of the Lithuanian Academy of Sciences*. 1972. Vol. 6(73). P. 169–178.
11. Kėželis R., Mėčius V., Balkevičius V. Plazminės aukšta-temperatūrinės izoliacinės medžiagos plaušinimo technologijos optimizavimas // *Cheminė technologija*. 2000. Nr. 2(15). P. 45–50.
12. Kėželis R., Balkevičius V., Kaminskas A. Plazminio stiklo atraižų pluoštinimo proceso pagrindiniai dėsniumai // *Energetika*. 2000. Nr. 4. P. 110–116.
13. Kėželis R., Mėčius V., Valinčius V. Dolomitinių medžiagų lydymas aukštos temperatūros dujų sraute // *Lietuvos dolomitas*. 1994. P. 194–202.
14. Kėželis R., Mėčius V., Pranevičius L. L. Ugniai atsparių kaolino granuliu formavimo, panaudojant plazminę technologiją, tyrimas // *Šilumos energetika ir technologijos*. Kaunas, 2003. P. 88–94.
15. Valinčius V., Snapkauskienė V., Kėželis R., Valinčiūtė V., Mėčius V. Preparation of insulating refractory materials by plasma spray technology // *A High Temperature Material Processes*. 2006. Vol. 10(3). P. 365–378.
16. Valinčius V., Krušinskaitė V., Valatkevičius P., Valinčiūtė V. Electric and thermal characteristics of the linear, sectional DC plasma generator // *Plasma Sources Science and Technology*. 2004. Vol. 13. P. 199–206.
17. Valinčiūtė V., Kėželis R., Valinčius V., Valatkevičius P., Mėčius V. Heat transfer in plasma jet reactor for melting and melt fibrillation of hard ceramics // *Advances in Heat Transfer. Proceedings of the Baltic Heat Transfer Conference*. Russia, 2007. Vol. 2. P. 580–588.
18. Мосэ А., Буров И. Обработка дисперсных материалов в плазменных реакторах. Минск, 1980. С. 63–71.

Mindaugas Milieška, Romualdas Kėželis,
Regina Kalpokaitė-Dičkuvienė, Jūratė Čėsniėnė,
Kristina Brinkienė, Vladas Mėčius

APPLICATION OF PLASMA TECHNOLOGY FOR NANOFIBRE FORMATION FROM OIL REFINERY WASTE (ZEOLITE)

S u m m a r y

The study covers results of applying plasma technology for the formation of nanofibre from oil refinery catalyst waste (zeolite). Three plasma-chemical reactors were built up and studied. Each of them consists of water cooling sections 0.05 m in length and 0.0007, 0.015 and 0.04 m in diameter, the total length 0.3 m. The air plasma jet was produced using 120 kW plasma torches directly connected to a plasma chemical reactor. The bulk inlet temperature into the reactor was 4500 K, the total air flow being $(5-20) \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$. An additional gas inlet inside the reactor (hydrogen or natural gas) was used to keep the temperature constant along the reactor length. SEM was used to characterize the structure of the obtained fibre.

The fibre properties such as length and thickness were found to strongly depend on the plasma flow parameters and reactor length. A smooth nanofibre (0.05–4 μm thick) was obtained when the relationship between the reactor length and diameter was $x/d = 15$. With increasing the x/d , some amount of very small granulas of melted zeolite appears on the fibre.

Key words: zeolite, plasma, fibre, SEM, waste catalyst

Миндаугас Милешка, Ромуалдас Кежялис,
Регина Калпокайте Дичкувене, Юрате Чеснене,
Кристина Бринкене, Владас Мечюс

ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ПЛАЗМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ КАТАЛИЗАТОРА (ЦЕОЛИТОВ), ПРИМЕНЯЕМОГО В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ В НАНОВОЛОКНО

Р е з ю м е

Представлены результаты исследования возможности применять плазменную технологию для переработки катализатора (цеолитов), применяемого в процессе переработки нефти в нановолокно. Для этой цели были созданы три экспериментальных прямоточных плазмохимических реактора. Каждый из них собран из стальных водоохлаждаемых секций длиной 0,05 м и с внутренними диаметрами соответственно 0,007, 0,015 и 0,04 м. Максимальная длина реактора – 0,3 м. Для нагрева рабочего газа (воздуха) использовался плазмотрон постоянного тока мощностью до 120 кВт. Среднемассовая температура потока на входе в реактор достигала 4500 К, расход воздуха – $(5-20) \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{с}^{-1}$. Температуру потока по длине реактора поддерживали дополнительным вводом пропана–бутана в канал реактора.

Установлено, что основными факторами, влияющими на качество получаемого волокна, являются параметры высокотемпературного потока и геометрия плазмохимического реактора. Наиболее однородное волокно диаметром 0,05–4 мкм получено при соотношении длины и диаметра реактора $x/d = 15$. При увеличении x/d некоторая часть перерабатываемого материала выходит из реактора в виде мелких гранул. Представлены результаты структурного исследования полученного цеолитового волокна и гранул.

Ключевые слова: цеолиты, плазма, волокно, SEM, катализатор