

ОЧИСТКА ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЯ НА КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ РУДЫ МОНАЦИТА

Д.С. Печенникова, А.Е. Бакланов, Т.В. Новоселова

Предложено использование руды монацита в составе шихты для получения каталитических блоков нейтрализаторов отработавших газов дизелей высокотемпературным синтезом. Получены аналитические зависимости, связывающие эффективность очистки газов от оксидов азота, углеводородов, оксида углерода и твердых частиц от содержания монацита в шихте.

Ключевые слова: руда, шихта, высокотемпературный, синтез, каталитический, нейтрализатор, дизель, очистка, отработавшие газы, монацит.

Предпосылками использования руды монацита для получения каталитических материалов самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) явились следующие:

1. Монацит (МНЦ) достаточно распространен и является побочным материалом в вулканических и метаморфических породах, золотоносных жилах. Является фосфатом цериевой группы лантаноидов и обычно содержит некоторое количество тория Th (актиноида);

2. Руда монацита включает катализаторы: церий Ce, иттрий Y, ванадий V и лантан La, что позволяет исключить из технологической цепи процессы обогащения, дистилляции и другие, а использовать непосредственно в виде руды в составе шихты;

3. Использование в составе шихты Cu, Cr, Cr₂O₃ и Ni предполагает получение в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза медно-хромокислых никелидов, являющимися катализаторами окисления продуктов неполного сгорания топлива.

Необходимо отметить, что в литературе не описаны опыты по использованию руды монацита для получения композитных СВС-каталитических материалов, предназначенных для очистки отработавших газов ДВС. В связи с этим в процессе исследований представляю интерес определить влияние монацита в составе шихты на физические характеристики: средний приведенный диаметр пор d_p , извилистость пор ξ_i , удельную поверхность материала $F_{уд}$, пористость P , проницаемость по воздуху $K_{пр}$; физико-механические свойства: механическую прочность при сжатии $\sigma_{сж}$, механическую проч-

ность при изгибе $\sigma_{изг}$, ударную вязкость $V_{уд}$, коррозионную стойкость $K_{ст}$; функциональные свойства: снижение выбросов CO, NO_x, C_xH_y и твердых частиц (ТЧ).

Содержание в шихте Fe₂O₃ в количестве 47,5% по массе позволяет получать жесткую металлическую пористую матрицу. Ранее было обнаружено, что при увеличении содержания Fe₂O₃ в шихте свыше 47,5% по массе происходит резкое снижение механической прочности СВС-материала за счет снижения полноты превращения исходных компонентов [1].

Поскольку фракционный состав Fe₂O₃ во всех опытах сохранился, сохранилось отношение Al и Fe₂O₃ по массе, то вопрос оставался за выявлением влияния содержания монацита для получения необходимых качеств СВС-каталитического материала.

Характерным является увеличение пористости материала при увеличении дозирования монацита с 14 до 17% по массе (или отношением руды к Al с 1,13 до 1,37 по массе) в 1,22 раза и одновременного роста значений приведенного диаметра пор d_p в 1,37 раза (см. таблицу 1).

Обнаруженные возможности управления пористостью материала и диаметром пор дают предпосылки регулирования этими параметрами при создании новых материалов путем дозирования руды монацитов в составе шихты для получения материалов с использованием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Возможны и комплексные воздействия за счет изменения как состава, так и технологических режимов процесса.

Получена зависимость пористости СВС-каталитического материала от содержания

ОЧИСТКА ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЯ НА КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ РУДЫ МОНАЦИТА

монацита в шихте. Далее в формулах монацит будет обозначаться МНЦ. Эта зависимость была описана нами выражением:

$$P = -0,0113 \cdot C_{\text{МНЦ}}^2 + 0,383 \cdot C_{\text{МНЦ}} - 2,695 \%. \quad (1)$$

С ростом содержания монацита в шихте материалов возрастает и извилистость пор $\xi_{\text{и}}$, что важно при управлении свойствами материала на ранней стадии при определении состава шихты. По результатам экспериментальных исследований обнаружено изменение извилистости пор в зависимости от содержания монацита в шихте, откуда видно,

что при изменении дозировки монацита в шихте с 14 до 17% по массе, извилистость пор возрастает с 1,15 до 1,32 или в 1,148 раза.

Эта зависимость описана нами линейным выражением:

$$x_{\text{и}} = 0,0529 \cdot C_{\text{МНЦ}} + 0,4159. \quad (2)$$

Рассмотрено также влияние относительного содержания руды монацита в шихте по отношению к инертному Al в плане не только каталитического эффекта, но как важнейшего порообразующего в процессе высокотемпературного синтеза.

Таблица 1- Данные о составе шихты с добавлением руды монацита, функциональных свойствах пористых проницаемых СВС - материалов

Отдельные характеристики	Варианты СВС - блоков			
	М - 1	М - 2	М - 3	М - 4
Содержание компонентов шихты, в процентах по массе				
Окалина легированной стали (18ХНВА, 18-ХНМА, 40ХНМА и др.)	47,5	47,5	47,5	47,5
Оксид хрома	12,0	11,5	11,0	10,5
Хром ПХ-1 по ТУ 882-76	6,0	5,6	5,4	5,2
Никель ПНК-ОТ-1 по ГОСТ 9722-79	6,1	6,0	5,7	5,4
Алюминий по ТУ 485-22-87 марки АСД-1	12,4	12,4	12,4	12,4
Руда монацита	14	15	16	17
Медь	2,0	2,0	2,0	2,0
Физические характеристики				
Средний приведенный диаметр пор, мкм	123	130	142	168
Извилистость пор при $\delta_{\text{см}}=10$ мм	1,15	1,21	1,27	1,32
Удельная поверхность, м ² /г	86	94	107	126
Пористость	0,45	0,50	0,54	0,55
Проницаемость по воздуху $\times 10^{-12}$, м ²	1,32	1,42	1,71	2,13
Физико - механические свойства				
Механическая прочность при сжатии, МПа	10,5	8,3	6,4	4,5
Механическая прочность при изгибе, МПа	8,0	6,5	5,0	3,5
Ударная вязкость, Дж/м ²	0,282	0,275	0,260	0,235
Коррозионная стойкость, %	13,5	14,8	15,2	16,4
Функциональные свойства				
Снижение концентраций СО, %	62	68	64	80
Снижение концентраций NO _x , %	42	49	55	67
Снижение концентраций С _x Н _y , %	62	68	73	84
Снижение концентраций ТЧ, %	90	91,5	94,8	99

Рост извилистости пор при увеличении дозировки монацита в шихте объясняется увеличением доли инертных материалов, как участвующих в высокотемпературном синтезе, так и выгорающих в его процессе. При этом извилистость пор начинает проявляться как за счет образования "гrotовых" пустот, так и за счет увеличения внутренней шероховатости пор. Однако, во всех случаях остается

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3/1 2012

практически неизменной слоистая структура каркаса материала с расположением извилистых пор, практически перпендикулярно фронту прохождения волны самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [2].

Зависимость извилистости пор от соотношения МНЦ/Al описана нами выражением:

$$x_{\text{и}} = 0,6611 \cdot C_{\text{МНЦ/Al}} + 0,4093. \quad (3)$$

Экспериментально были установлены зависимости между средним приведенным диаметром пор и содержанием монацита в шихте, а также между средним приведенным диаметром пор в материале и относительным содержанием монацита по отношению к алюминию. Эти зависимости имеют вид:

$$d_{\Pi} = 4,4358 \cdot C_{\text{МНЦ}}^2 - 123,24 \cdot C_{\text{МНЦ}} + 980,68, \text{ мкм}; \quad (4)$$

$$d_{\Pi} = 693,1 \cdot C_{\text{МНЦ/AL}}^2 - 1554,4 \cdot C_{\text{МНЦ/AL}} + 996,15, \text{ мкм}. \quad (5)$$

Полученные выражения дают возможность прогнозирования параметра материала при составлении шихты для его получения в СВС - процессе.

Развитие диаметра пор и их извилистости при увеличении содержания монацита в составе шихты приводит к росту удельной поверхности материала. Необходимо отметить, что в создании удельной поверхности участвуют и микропоры в материале. Монацит участвует в металлостановительных процессах с окалиной стали. Экспериментальное исследование показало, что зависимость удельной поверхности $F_{\text{уд}}$ пористых проницаемых СВС - каталитических материалов от содержания монацита в шихте имеет нелинейный характер. Из этого следует, что при увеличении концентрации монацита в шихте с 14 до 17 % по массе удельная поверхность материалов увеличивается с 86 до 126 м²/г или в 1,46 раза.

В результате математической обработки экспериментальных материалов получено выражение, описывающее зависимость удельной поверхности от концентрации монацита в шихте для получения пористого СВС - каталитического материала:

$$F_{\text{уд}} = 3,3759 \cdot C_{\text{МНЦ}}^2 - 91,018 \cdot C_{\text{МНЦ}} + 699,03, \text{ м}^2/\text{г}. \quad (6)$$

Обнаружена зависимость проницаемости пористого материала по воздуху от содержания монацита в исходном составе шихты. Обработка результатов исследования позволила получить выражение, описывающее эту функциональную связь:

$$K_{\text{пр}} = 0,0775 \cdot C_{\text{МНЦ}}^2 - 2,1292 \cdot C_{\text{МНЦ}} + 15,928 \cdot 10^{-12}, \text{ м}^2. \quad (7)$$

Увеличение содержания в шихте руды монацита в значительной мере влияет на механическую поверхность материала полученного СВ - синтезом в сложной системе. Опытно установлено, что увеличение содержания монацита в шихте с 14 до 17 % приводит к снижению механической прочности при снижении $\sigma_{\text{сж}}$ с 10,5 до 4,5 МПа или в 2,33 раза. При этом механическая прочность на изгиб $\sigma_{\text{изг}}$ снижается с 8,0 до 3,5 МПа или в 2,28 раза.

На основании результатов обработки экспериментальных данных были получены выражения, описывающие зависимости $\sigma_{\text{сж}}$ и $\sigma_{\text{изг}}$ от содержания монацита в шихте СВС - системы:

$$s_{\text{сж}} = -2,0238 \cdot C_{\text{МНЦ}} + 38,636, \text{ МПа}; \quad (8)$$

$$s_{\text{изг}} = -1,4708 \cdot C_{\text{МНЦ}} + 28,578, \text{ МПа}. \quad (9)$$

Наблюдаемое снижение $\sigma_{\text{сж}}$ и $\sigma_{\text{изг}}$ при увеличении концентрации монацита в шихте СВС - системы находит свое отражение и в изменении ударной вязкости материала.

При увеличении концентрации монацита в составе шихты с 14 до 17% по массе происходит значительное снижение ударной вязкости - с 0,282 до 0,235 Дж/м² или в 1,2 раза.

Таким образом, добиваясь роста диаметра пор, их извилистости, развития удельной поверхности материала, мы приходим к снижению его механической прочности. В частности, низкая ударная вязкость не позволяет использовать материал в условиях существования вибраций и ударов.

Получено выражение, связывающее ударную вязкость с концентрацией монацита в составе шихты СВС - системы:

$$n_{\text{уд}} = -0,0033 \cdot C_{\text{МНЦ}}^2 + 0,085 \cdot C_{\text{МНЦ}} - 0,27, \text{ Дж/м}^2. \quad (10)$$

Выявлены зависимости качества очистки газов от содержания в шихте монацита, где показана граница, в пределах которой в пористых СВС - материалах нет раковин и "свищей". Качество очистки газов от твердых частиц (ТЧ) при изменении содержания монацита с 14 до 17 % увеличивается с 90 до 99 %. Однако, ограничения по качеству каталитического материала позволяют при дозировке монацита в 16,5 % иметь качество очистки по твердым частицам 97%; по оксиду углерода - 72 %; по углеводородам - 80 %, по оксидам азота - 60 %.

ОЧИСТКА ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЯ НА КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ РУДЫ МОНАЦИТА

Проведенное экспериментальное исследование подтвердило, что наличие монацита, как смеси оксидов переходных d-металлов в составе СВС-материалов, проявляет каталитические свойства в реакциях окисления продуктов неполного сгорания: твердых частиц (сажи), оксида углерода и углеводородов, а так же в реакциях восстановления оксидов азота [3].

В результате обработки экспериментальных материалов получены аналитические зависимости, связывающие эффективность очистки газов при температуре 850 К с содержанием монацита в шихте:

$$d_{Tq} = 0,733 \cdot C_{\text{МНЦ}}^2 - 19,78 \cdot C_{\text{МНЦ}} + 223,3, \% \quad (11)$$

$$d_{CO} = 2,316 \cdot C_{\text{МНЦ}}^2 - 61,73 \cdot C_{\text{МНЦ}} + 459,5, \% \quad (12)$$

$$d_{C_{xH_y}} = 1,500 \cdot C_{\text{МНЦ}}^2 - 39,01 \cdot C_{\text{МНЦ}} + 314,9, \% \quad (13)$$

$$d_{NO_x} = 1,577 \cdot C_{\text{МНЦ}}^2 - 40,76 \cdot C_{\text{МНЦ}} + 304,0 \% \quad (14)$$

Таким образом, в результате исследований показано, что замена иридия и родия в составе шихты для каталитических материалов размолот руды монацита в пределах 16,5% по массе дает возможность сохранить высокую степень очистки отработавших газов от вредных веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Евстигнеев, В.В. Повышение прочности пористых материалов, полученных СВС-методом в системе оксиды железа - оксид алюминия - алюминий - ферросилиций / В.В. Евстигнеев, Н.П. Тубалов, О.А. Лебедева // Перспективные материалы. - 2005. - №6. - С. 70.
2. Мельберт, А.А. Эффективность СВС-каталитических блоков в нейтрализаторах для дизелей / А.А. Мельберт, А.А. Новоселов // Вестник АлтГТУ им. И. И. Ползунова. - 1999. - №2. - С. 157-158.
3. Пролубников, В.И. Тонкая очистка газовых и жидкостных сред металлокерамическими СВС-фильтрами / В.И. Пролубников, А.А. Гайнеман, А.Л. Новоселов, А.В. Маецкий // Повышение экологической безопасности автотракторной техники: Сб. статей / Под ред. д.т.н., профессора, академика РАТ А.Л. Новоселова / Российская академия транспорта, АлтГТУ им. И.И. Ползунова. - Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2007. - С. 66-76.

Печеникова Д.С., аспирант кафедры Автомобили и тракторы

Бакланов А.Е., к.т.н., докторант кафедры Автомобили и тракторы

Новоселова Т.В., аспирант кафедры Автомобили и тракторы

ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»,
656038, Барнаул, просп. Ленина, 46,

e-mail: at-05@list.ru,

тел. (83852) 290815