

ПРИМЕНЕНИЕ РУДЫ БАСТНЕЗИТА В КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЕЙ

Д.Н. Титов, А.Л. Новоселов, Д.С. Печенникова

Предложено использование руды бастнезита 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 бастнезита в шихте.

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

Предпосылками использования руды бастнезита (БСН) в шихте для получения каталитических материалов самораспространяющимся высокотемпературным синтезом явилось следующее [1]:

1. Бастнезит $\text{Ce}[\text{CO}_3]$ (F, OH) является фторкарбонатом церия, распространен в вулканических горных породах и золотоносных жилах, гидротермальных месторождениях;

2. Бастнезит содержит церий, являющийся катализатором в процессах окисления и восстановления;

3. Руда бастнезита содержит кремний, и в ряде случаев оксиды металлов, такие как Al_2O_3 , CuO .

Экспериментальными исследованиями на образцах пористого проницаемого каталитического СВС - материала обнаружен целый ряд закономерностей изменения физических и физико - механических, характеристик и функциональных свойств, сведения по которым сведены в таблицу 1. В целях обеспечения обозначений на графиках в данной статье введено сокращение названия руды бастнезита на БСН.

Компоненты руды бастнезита, активно участвующие в структурообразовании пористого проницаемого СВС - материала, оказывают значительное влияние на его физико - структурные свойства. При увеличении концентрации бастнезита с 14 до 17% происходит увеличение среднего приведенного диаметра пор в 1,32 раза, пористости материала в 1,38 раза.

На основании полученных и обработанных результатов исследований были получены выражения, описывающие зависимости пористости материала от содержания баст-

незита в шихте и относительного содержания бастнезита к алюминию в шихте по массе:

$$\Pi = -0,0233C_{\text{БСН}}^2 + 0,7766C_{\text{БСН}} - 5,8958, \%; (1)$$

$$\Pi = -3,638C_{\text{БСН/Al}}^2 + 9,7801C_{\text{БСН/Al}} - 5,9932, \%. (2)$$

Извилистость пор в процессе очистки отработавших газов в СВС - материале способствует турбулизации потоков газа, дает возможность организации движения газов таким образом, чтобы как можно большая их часть приходила в соприкосновение с катализаторами, представляющими собой стенки или покрытия на стенках [2].

Представляют собой интерес данные об изменении извилистости пор в СВС - материале при увеличении соотношения БСН/Al в составе шихты. Обнаружено, что с ростом соотношения в шихте БСН/Al с 1,13 до 1,37 извилистость пор в материале возрастает в 1,44 раза.

Таким образом, подбором соотношения БСН/Al по массе в составе шихты можно регулировать извилистость пор в СВС - каталитическом материале. Обработка экспериментальных данных позволила получить аналитическую зависимость извилистости пор в СВС - каталитическом материале от соотношения по массе БСН/Al в составе шихты:

$$x_{\Pi} = 0,718C_{\text{БСН/Al}} + 0,295. (3)$$

Согласно измерениям предельного насыщения пор жидкостью, величины пористости каталитического СВС - материала изменялась при увеличении соотношения содержания в шихте БСН/Al. При изменении значе-

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 3/1 2012

ПРИМЕНЕНИЕ РУДЫ БАСТНЕЗИТА В КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЕЙ

ния БСН/АI с 1,13 до 1,37 значение пористости материала изменялась с 0,42 до 0,58. Это объясняется тем, что частицы АI выгорают в процессе высокотемпературного синтеза, в то время как частицы бастнезита переходят в расплав и заполняют полости между тугоплавкими материалами в скелетной структуре.

Обращает на себе внимание и увеличение извилистости пор. При увеличении концентрации бастнезита в выше названных пределах извилистость пор возрастает в 1,14 раза.

На основании обработки данных исследований были получено следующее выражения, связывающие извилистость пор материала с содержанием бастнезита в шихте:

$$x_{II} = 0,057C_{\text{БСН}} + 0,304. \quad (4)$$

Выявлена зависимость среднего приве-

денного диаметра пор в материале в зависимости от дозировки бастнезита в шихте. Так, при увеличении дозировки бастнезита с 14 до 17% происходит рост среднего приведенного диаметра пор в 1,315 раза.

$$d_{II} = 2,7703C_{\text{БСН}}^2 - 71,823C_{\text{БСН}} + 591,78, \text{ мкм}; \quad (5)$$

Это явление объясняется тем, при увеличении содержания бастнезита относительно содержания АI в шихте в процессе горения в период оплавления АI способен растворить и превратить в расплав весь перечень присутствующих компонентов в промежутках между частицами более тугоплавких металлов, а диаметры пор при этом увеличиваются.

При изменении соотношения содержания БСН/АI с 1,13 до 1,37 приводит к увеличению среднего приведенного диаметра пор в СВС - каталитическом материале со 130 до 171 мкм.

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

Отдельные характеристики	Варианты СВС - блоков			
	Б - 1	Б - 2	Б - 3	Б - 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 бастнезита	14	15	16	17
Медь	2,0	2,0	2,0	2,0
Физические характеристики				
Средний приведенный диаметр пор, мкм	130	138	152	171
Извилистость пор при $\delta_{cm}=10 \text{ мм}$	1,11	1,18	1,22	1,27
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	83	86	95	112
Пористость	0,42	0,51	0,56	0,58
Проницаемость по воздуху $\times 10^{-12}, \text{ м}^2$	1,25	1,36	1,50	1,71
Физико - механические свойства				
Механическая прочность при сжатии, МПа	10,8	9,0	7,5	5,7
Механическая прочность при изгибе, МПа	7,2	6,4	5,3	4,2
Ударная вязкость, Дж/м ²	0,274	0,268	0,254	0,234
Коррозионная стойкость, %	12,2	13,8	15,0	16,5
Функциональные свойства				
Снижение концентраций CO, %	46	51	60	72
Снижение концентраций NO _x , %	38	43	52	64
Снижение концентраций C _x H _y , %	57	61	68	78
Снижение концентраций ТЧ, %	89,3	90,5	92,8	95,9

В результате проведения экспериментальных исследований было обнаружено, что изменение содержания в шихте бастнезита для получения пористого СВС - каталитического материала влияет на величину удельной поверхности. Обнаружено, что при увеличении относительного содержания БСН/АI в шихте с 1,13 до 1,37 удельная поверхность

Ползуновский Вестник № 3/1 2012

пористого материала увеличивается с 86 до 112 м²/г или в 1,35 раза. Это объясняется тем, что увеличение доли бастнезита в расплаве приводит не только к увеличению пористости и среднего приведенного диаметра пор, но и удельной поверхности ввиду насыщения скелетной структуры материала твердым раствором интерметаллических соединений [3].

Из полученных данных следует, что в целях увеличения удельной поверхности СВС - каталитического материала необходимо увеличить содержание бастнезита по отношению к содержанию Al, однако в границах, не противоречащих изменению физико-механических и функциональных свойств материалов.

Удельная поверхность во многом определяет каталитические свойства материала, так как процессы каталитического окисления и восстановления идут вблизи поверхности пор в материале.

Обработка результатов экспериментальных исследований позволила получить аналитическую зависимость, связывающую величину удельной поверхности с содержанием БСН в материале:

$$F_{уд} = 3,6714 \cdot C_{БСН}^2 - 103,65 \cdot C_{БСН} + 814,79, \text{ м}^2/\text{г}. \quad (6)$$

Проницаемость по воздуху при увеличении концентрации бастнезита в шихте с 14 до 17 % изменяется с $1,25 \cdot 10^{-12}$ до $1,72 \cdot 10^{-12}$ м² или в 1,37 раза. Проницаемость пористого СВС - каталитического материала, предназначенного для очистки отработавших газов тепловых двигателей функционально связывает увеличение противодавления с топливной экономичностью [3].

Поэтому проницаемость материалов является одной из основных их характеристик и знания ее величины необходимо проектировщикам устройств очистки отработавших газов. Проницаемость СВС - материалов определяет применимость их для очистки отработавших газов, так как дает возможность при конструировании каталитических нейтрализаторов и сажевых фильтров определяется с расчетными площадями поверхностей фильтрующих блоков. Зависимость $K_{пр}$ от содержания бастнезита в шихте носит нелинейный характер

Обработка результатов исследования позволила получить выражение, описывающее эту функциональную связь:

$$K_{пр} = 0,0281 \cdot C_{БСН}^2 - 0,708 \cdot C_{БСН} + 5,653 \cdot 10^{-12}, \text{ м}^2. \quad (7)$$

Исследования влияния концентрации бастнезита на механическую прочность материалов показало, что она существенно влияет на величины механической прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ и изгибе $\sigma_{изг}$.

Механическая прочность при сжатии $\sigma_{сж}$ полученных пористых проницаемых каталитических материалов при увеличении содержания бастнезита в шихте с 14 до 17% по массе снижается с 10,80 до 5,70 МПа или в 1,895 раза, что свидетельствует о снижении механической прочности.

Механическая прочность при изгибе $\sigma_{изг}$ полученных пористых проницаемых материалов, как и $\sigma_{сж}$, зависит от массового содержания бастнезита в шихте. С увеличением содержания бастнезита в шихте с 14 до 17% по массе механическая прочность при изгибе $\sigma_{изг}$ снижается с 7,40 до 4,3 МПа или в 1,714 раза, что согласуется с представлениями, изложенными в [4].

Зависимости величин $\sigma_{сж}$ и $\sigma_{изг}$ от содержания бастнезита в СВС - материалах были описаны следующими выражениями:

$$\sigma_{сж} = -1,6817 \cdot C_{БСН} + 34,229, \text{ МПа}; \quad (8)$$

$$\sigma_{изг} = -1,0129 \cdot C_{БСН} + 21,489, \text{ МПа}. \quad (9)$$

Ударная вязкость материала является одной из определяющих характеристик при его выборе.

При рассмотрении выявленной зависимости ударной вязкости материала $\nu_{уд}$ от содержания в составе шихты бастнезита необходимо отметить нелинейность функций, резкое возрастание зависимости. Если рассматривать представленные данные по отдельным участкам, можно отметить, что при росте концентрации бастнезита от 14 до 17 % снижение ударной вязкости происходит в 1,71 раза.

Зависимость описана выражением:

$$\nu_{уд} = -0,0034 \cdot C_{БСН}^2 + 0,092 \cdot C_{БСН} - 0,349, \text{ Дж/м}^2. \quad (10)$$

Основными показателями, характеризующими полученные СВС - каталитические материалы, являются степени окисления выбросов оксидов азота - δ_{NOx} ; оксида углерода - δ_{CO} ; углеводородов - δ_{CxHy} ; твердых частиц - $\delta_{ТЧ}$. Эти показатели и характеризуют функциональные свойства материалов.

В результате проведения экспериментальных исследований образцов материалов в изделиях, входящих в устройства для очистки реальных отработавших газов, получены

ПРИМЕНЕНИЕ РУДЫ БАСТНЕЗИТА В КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЕЙ

данные, характеризующие влияние содержания бастнезита (в % по массе) на проявление функциональных свойств.

Обнаружено, что увеличение содержания бастнезита с 14 до 17 % по массе приводит к повышению качества очистки газов от твердых частиц с 89,3 до 95,9% или только в 1,07 раза (за счет роста извилистости пор). При этом повышение качества очистки от оксида углерода происходит с 47 до 71% или в 1,56 раза, от углеводородов - с 58 до 78 % или в 1,37 раза, от оксидов азота - с 38 до 64% или в 1,68 раза.

Зависимости качества очистки газов в СВС - каталитических материалах от содержания бастнезита в шихте были описаны выражениями (11) - (14).

В результате обработки экспериментальных материалов получены аналитические зависимости, связывающие эффективность очистки газов при реальных температурах 700...703 К с содержанием бастнезита в шихте:

$$d_{TC} = 0,5307 \cdot C_{БЧ}^2 - 14,182 \cdot C_{БЧ} + 183,84, \% \quad (11)$$

$$d_{CO} = 8,6493 \cdot C_{БЧ} - 77,228, \% \quad (12)$$

$$d_{C_2H_4} = 1,6444 \cdot C_{БЧ}^2 - 43,65 \cdot C_{БЧ} + 346,01, \% \quad (13)$$

$$d_{NOx} = 1,8214 \cdot C_{БЧ}^2 - 46,654 \cdot C_{БЧ} + 332,5, \% \quad (14)$$

Все это свидетельствует об участии бастнезита в процессах окисления и восстановления, а материал обладает каталитическими свойствами и согласуется с представлениями, изложенными в [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юсупов, Р.А. СВ-синтез пористых керамических материалов с использованием природного сырья / Р.А. Юсупов, А.И. Кирдяшкин, Ю.М. Мак-

симова и др // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: материалы и технологии: Сб. научн. трудов / Под ред. доктора ф.-м. наук, проф. В.В. Евстигнеева, к. ф.-м. наук В.М. Белова. - Новосибирск: Наука, 2001. - С. 61-66.

2. Евстигнеев, В.В. Изучение некоторых свойств материала СВС-фильтров. / В.В. Евстигнеев, В.Н. Краснов, Н.П. Тубалов, О.А. Лебедева, Г.Ю. Филиппов / Сб. научн. тр. АлтГТУ им. И. И. Ползунова: «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: материалы и технологии». - Новосибирск: Наука, 2001. - С. 40-43.

3. Новоселов, А.Л. Требования к материалам, применяемым при производстве каталитических нейтрализаторов и сажевых фильтров/А.Л. Новоселов, А.А. Жуйкова, Н.Д. Новоселова, Ю.В. Большанина// 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. 5 - 8.

4. Шевченко, А.А. Физикохимия и механика композиционных материалов: Учебное пособие для вузов. - СПб: ЦОП «Профессия», 2010. - 224 с.

5. Новоселов, А.Л. Совершенствование очистки отработавших газов дизелей на основе СВС-материалов/ А.Л. Новоселов, В.И. Пролубников, Н.П. Тубалов. - Новосибирск: Наука, 2002. - 96 с.

Титов Д.Н., к.т.н., докторант кафедры Автомо-
били и тракторы

Новоселов А.Л., д.т.н., проф., Зав. каф. Автомо-
били и тракторы

Печенникова Д.С., аспирант кафедры Автомо-
били 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