

ТЕПЛОВАЯ НАПРЯЖЕННОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОРДИЕРИТА В НЕЙТРАЛИЗАТОРАХ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЕЙ

Л.С. Александрова, А.А. Новоселов, Н.П. Тубалов, А.Л. Новоселов

В работе авторами были определены основные характеристики и свойства материалов на основе руд кордиерита, полученных высокотемпературным синтезом. Были проведены работы по определению теплопроводности пористых проницаемых каталитических материалов, полученных высокотемпературным синтезом на основе руды кордиерита.

Ключевые слова: композиционные материалы, очистка отработавших газов, эффективность очистки, каталитические свойства, шихта.

Расширение базы ресурсов для создания новых каталитических материалов привело к попыткам использования рудных компонентов в составе шихты для получения пористых проницаемых композитов самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС).

Материалы с кордиеритом используются в каталитических нейтрализаторах благодаря своему составу, т.е. наличию магния, железа, кремния, алюминия и другие элементов. Авторами были определены основные характеристики и свойства материалов на основе руд кордиерита, полученных высокотемпературным синтезом, т.к. в литературе отсутствуют данные о физических и физико-механических характеристиках, теплофизических, коррозионных и функциональных свойствах. Отсутствие данных о теплофизических свойствах затрудняет продолжение работы по получению СВС-каталитических материалов на основе руд кордиерита, установлению пределов тепловой напряженности, решению задач повышения прочности и долговечности каталитических фильтров для нейтрализаторов отработавших газов.

Учитывая данные о составах шихты, представленные в таблице 1, были экспериментально определены пределы текучести материалов условно названных К-0, К-1, К-2, К-3, К-4.

Из полученных данных видно, что с увеличением содержания руды кордиерита в шихте увеличивается предел текучести в рассматриваемом диапазоне температур от 500 до 850 К.

Закономерность влияния концентрации руды кордиерита на теплопроводность материалов говорит о том, что увеличение его

концентрации в составе шихты приводит к снижению теплопроводности.

На основании экспериментальных данных получена математическая зависимость предела текучести от температуры от содержания кордиерита в шихте (МПа)

$$\sigma_{0,2} = 1114 - 2,237T + 0,001T^2 + 2,524C_{\text{Корд}}, \quad (1)$$

где T - температура, К; $C_{\text{Корд}}$ - содержание кордиерита в шихте, в процентах по массе.

Располагая данными о пределе текучести материала, появляется возможность оценивать пластическую составляющую ε_n в общей деформации цикла и рассчитывать число циклов до разрушения материала [1]:

$$N = C_{\text{п}} / \varepsilon_{\text{п}}^2,$$

где $\varepsilon_{\text{п}} = \varepsilon - 2\sigma_{0,2} / E_{\text{тmax}}$; ε - относительная деформация, %; $E_{\text{тmax}}$ - модуль упругости при максимальной температуре материала, МПа.

Руды кордиерита ранее не использовались в составе шихты для получения материалов высокотемпературным синтезом. Проведение экспериментов дало возможность выделить состав К-2 (Таблица 1), как соответствующий выполнению функционального назначения и основных физико-механических свойств.

При создании пористых проницаемых СВС-каталитических материалов на основе руды кордиерита впервые в АлтГТУ им. И.И. Ползунова были получены первые образцы с неизвестными теплофизическими свойствами. Поскольку необходимость изучения этих свойств возникла при появлении дефицита каталитических материалов для

очистки отработавших газов, то появилась и необходимость в восполнении знаний о них.

Дальнейшее развитие работ в этом направлении потребовало в первую очередь определения теплофизических свойств, новых каталитических материалов. Поэтому

авторами были проведены работы по определению теплопроводности пористых проницаемых каталитических материалов на основе руды кордиерита, полученных высокотемпературным синтезом.

Таблица 1 – Данные о составах шихты, характеристиках и свойствах СВС-каталитических материалов на основе руд кордиерита

Отдельные характеристики	Варианты комплектации состава шихты				
	К-0	К-1	К-2	К-3	К-4
<i>Содержание компонентов шихты, в процентах по массе</i>					
Руда кордиерита, в том числе:	40,00	50,00	60,00	70,00	80,00
- магний	2,75	3,45	4,14	4,83	5,52
- железо	6,65	8,33	9,99	11,65	13,32
- кремний	6,20	7,66	9,20	10,70	12,26
- алюминий	8,00	10,00	12,00	14,00	16,00
- кислород	16,4	20,56	24,67	28,79	32,9
Окалина стали	31,4	26,2	20,5	14,75	9,2
Алюминий по ТУ 485-22-87 марки АСД-1	17,80	13,00	8,70	4,45	0,00
Хром ПХ-1 по ТУ 882-76	4,10	4,10	4,10	4,10	4,10
Никель ПНК-ОТ-1 по ГОСТ 9722-79	5,20	5,20	5,20	5,20	5,20
Медь (отходы)	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20
Церий	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
<i>Физические характеристики</i>					
Средний приведенный диаметр пор, мкм	180	171	160	140	115
Извилистость пор при $\delta_{cm}=10$ мм	1,20	1,22	1,24	1,27	1,31
Удельная поверхность материала, m^2/g	140	130	120	112	106
Пористость	0,49	0,48	0,46	0,43	0,37
Проницаемость по воздуху $\times 10^{-12}$, m^2	2,85	2,64	2,30	1,87	1,58
<i>Физико - механические свойства</i>					
Механическая прочность при сжатии, МПа	11,1	10,0	8,6	7,5	6,2
Механическая прочность при изгибе, МПа	2,8	2,6	2,5	2,3	2,2
Ударная вязкость, Дж/м ²	0,31	0,31	0,27	0,24	0,17
Модуль упругости, $E \times 10^3$, МПа (298 К)	125	132	135	140	150
Предел текучести, МПа (T=798 К)	200	251	298	333	340
<i>Теплофизические свойства (T=798 К)</i>					
Теплопроводность, Вт/(м·К)	398	414	425	438	449
Температуропроводность, $\times 10^{-3}$, м ² /с	0,257	0,260	0,264	0,266	0,268
Коэффициент теплообмена, Вт/(м ² ·К)	2,160	2,140	2,100	2,050	1,990
Предельная теплонапряженность, $\times 10^3$, Вт·МПа/м ²	13,600	14,500	14,800	15,100	15,300
<i>Свойства коррозионной стойкости</i>					
Потеря массы в смеси кислоты, %	11,2	12,0	12,6	13,2	14,3
Газотермическая коррозия, %	16,3	14,8	12,9	11,3	10,4
Низкотемпературная коррозия, %	12,1	11,6	11,3	11,0	10,8
<i>Функциональные свойства материала</i>					
Снижение концентраций CO, %	70,8	70,9	80,0	80,1	80,1
Снижение концентраций NO _x , %	48,0	45,0	40,0	37,0	30,0
Снижение концентраций C _x H _y , %	53,0	55,0	56,0	56,0	56,0
Снижение концентраций ТЧ, %	88,2	89,2	90,0	90,7	91,1

В результате исследований было отмечено, что материалы с большим содержанием руды кордиерита в составе шихты обладают высшей теплопроводностью во всем рассматриваемом диапазоне температур [4]. Закономерность влияния концентрации руды кордиерита на теплопроводность материалов говорит о том, что увеличение его концентра-

ции в составе шихты приводит к снижению теплопроводности. Обнаруженная зависимость, после математической обработки данных была описана выражением (2)

$$\lambda = -55 + 0,775T - 2,97 \cdot 10^{-4} T^2 + 0,883C_{\text{Корд}}$$

где T- температура; C_{Корд}- концентрация руды кордиерита в шихте, % по массе.

Тепловое сопротивление материалов на основе руды кордиерита, в том числе полученных высокотемпературным синтезом, совершенно не описаны в научно-технической литературе.

Обращает на себя внимание определенная закономерность, связывающая тепловое сопротивление с толщиной стенки и температурой. При изменении толщины стенки с одинаковым шагом, приблизительно с таким же шагом изменяется и тепловое сопротивление для каждой из толщины в зависимости от температуры.

Выявленное влияние состава материалов на их тепловое сопротивление проявляется через закономерности изменения теплопроводности, которая как раз и определяется во многом сочетанием отдельных компонентов шихты. Так определено, что для стенок одинаковой толщины $\delta = 5$ мм при одинаковой температуре 800 К тепловое сопротивление составило для материалов: К-0- 12,43; К-1- 11,93; К-2- 11,57; К-3- 11,24; К-4- 10,98 $\text{м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$.

В результате обработки экспериментальных данных исследования была получена математическая зависимость, связывающая тепловое сопротивление материалов на основе руды кордиерита, полученных высокотемпературным синтезом, с толщиной стенки и её температурой ($\text{м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$):

$$\delta / \lambda = 34,2 - 0,078 T + 3,88 \cdot 10^{-5} T^2 + 2,63 \delta \quad (3)$$

где λ - теплопроводность; δ - толщина стенки, м; T - температура стенки, К.

Таким образом, для данного типа пористых проницаемых СВС-каталитических материалов получены важные теплофизические характеристики, позволяющие производить необходимые аналитические расчеты при проектировании состава материалов. В такой постановке задача рассматривается впервые, материал является новым и связывает понятия теплового сопротивления с геометрическим параметром - толщиной стенки фильтрующего элемента.

Определение теплоемкости пористых проницаемых каталитических материалов, полученных высокотемпературным синтезом на основе руды кордиерита стало необходимым ввиду отсутствия таких сведений, во вторых - из необходимости проведения расчетов теплопроводности. Следует отметить, что руда кордиерита весьма различна по соотношению в руде магния, железа, кремния, алюминия и других компонентов.

В результате исследований выявлено, что изменение содержания размола кордиерита в составе шихты для синтеза новых материалов с 40 до 80 % по массе теплоемкость их изменяется в диапазоне 500...800 К в среднем на 3,0 Дж/(кг·К). Это объясняется тем, что размол руды кордиерита использовался как замещающий компонент. Это значит, что, например, при изменении содержания размола руды в составе шихты с 50 до 70 % по массе содержания алюминия изменяется лишь с 23 до 18,45 % за счет восполнения порошками. В диапазоне изменения температур 500-800 К теплоемкость также изменяется незначительно - в среднем на 35 Дж/(кг·К).

В результате обработки экспериментальных данных было получено выражение, связывающее теплоемкость материалов на основе кордиерита с его температурой и содержанием в составе шихты размола руды:

$$C_p = 533 + 0,1T, \quad (4)$$

где T - температура материала, К.

Таким образом, проведение работ по определению теплопроводности новых СВС-каталитических материалов на основе размола руды кордиерита начинается с определения теплоемкостей.

Для получения теплофизических характеристик [2] пористых проницаемых каталитических материалов на основе руды кордиерита, полученных высокотемпературным синтезом в первую очередь необходимо было определить их теплопроводность. Общей тенденцией является повышения теплопроводности пористых проницаемых СВС-каталитических материалов с увеличением температуры для всех составов шихты на основе кордиерита. Экспериментальное исследование показало, что зависимость теплопроводности от температуры имеет нелинейный характер. При изменении температуры от 520 до 820 К теплопроводность увеличивается в 1,452 раза. Последнее обстоятельство объясняется закономерностями изменения плотности пористых материалов.

Необходимо отметить, что полученные данные относятся к средним по содержанию в составе шихты руды кордиерита, а увеличение теплопроводности менее интенсивно, чем для материалов на основе окислы стали и руд ильменита.

В результате обработки экспериментальных данных получено уравнение теплопроводности пористого проницаемого каталитического материала, полученного высокотемпературным синтезом ($\text{м}^2/\text{с}$)

$$a = (44 + 0,3T) \cdot 10^{-6}, \quad (5)$$

где T - температура, К.

Таким образом, получены новые данные об изменении температуропроводности [3] пористых проницаемых СВС-каталитических материалов на основе руды кордиерита в зависимости от температуры.

Получение таких данных имеет большое практическое значение, заключающееся в следующем:

- при выборе характеристик разрабатываемых каталитических материалов появляется возможность дополнительной оценки теплофизических свойств;

- при проведении прочностных расчетов полученных материалов появилась возможность учитывать теплофизические свойства, в том числе, тепловой напряженности.

Выявленные закономерности способствует развитию науки о предпусковой подготовке каталитических блоков нейтрализаторов за счет использования температуропроводности при подогреве их от посторонних или внутренних источников тепла.

Для определения показателя тепловой напряженности пористых проницаемых материалов, полученных на основе руды кордиерита самораспространяющимся высокотемпературным синтезом, оказалось недостаточно сведений, касающихся коэффициентов теплообмена в зависимости от материала. Недостаток таких знаний был ограничен тем, что полученные ранее материалы на основе кордиерита не подлежали полному исследованию. О теплонапряженности изделий из материалов на основе кордиерита, как причине разрушения знали, но оценкой предельных величин не занимались.

В связи с возникшей необходимостью выявления знаний по величинам коэффициента теплообмена для вновь полученных материалов, был проведен комплекс исследований. В результате обработки данных было получено выражение ($\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$)

$$\alpha = -1,32 + 6,8 \cdot 10^{-3} T - 3,0 \cdot 10^{-6} T^2, \quad (6)$$

где T - температура материала, К.

Характерным для материалов на основе руды кордиерита является значительное увеличение коэффициента теплообмена пористого проницаемого СВС- каталитического материала на основе руды кордиерита при росте температуры. Так рост температуры с 520 до 820 К сопровождается для материала из шихты К-2 ростом коэффициента теплообмена в 1,63 раза.

Определение зависимости коэффициен-

та теплообмена от температуры дало возможность определять тепловую напряженность материалов не только с учетом их состава, но и температуры.

Необходимо отметить высокую предельную теплонапряженность пористых проницаемых каталитических материалов на основе руды кордиерита. Их разрушение наблюдалось при $15,650 \times 10^3$, $\text{Вт} \cdot \text{МПа}/\text{м}^2$ и температуре 820 К. Такой уровень допустимой теплонапряженности материала дает предпосылки использования его в высокотемпературных системах очистки газов, что создаст условия не только окисления продуктов неполного сгорания, но и восстановления продуктов окисления азота.

Теплонапряженность материала выступает в данном случае как комплексный показатель, которым удобно оперировать как с точки зрения надежности материала, так и обеспечения его физических, физико-механических и эксплуатационно-функциональных свойств.

В результате обработки экспериментальных данных была получена математическая зависимость теплонапряженности материала на основе руды кордиерита от температуры ($\text{Вт} \cdot \text{МПа}/\text{м}^2$)

$$\sigma_t = -14680 + 66T - 0,04T^2, \quad (7)$$

где T - температура, К.

Учитывая, что термические нагрузки и деформация в каталитических нейтрализаторах отработавших газов обусловлены высокими температурами и им подвержены фильтрующие элементы, полученные материалы на основе руды кордиерита следует признать стойкими к тепловой напряженности.

По данным исследований максимальная температура материалов на основе руды кордиерита (составы шихты К-0...К-4) допускается 810...820 К. Это объясняется значительным содержанием алюминия в шихте. Наличие высокого содержания кислорода в шихте (в составе оксидов) с одной стороны может создавать эффект тугоплавкости, с другой - приводят к разрушению структуры материала работающего в газовом потоке.

Полученные данные являются новыми и могут использоваться при создании материалов для каталитических нейтрализаторов отработавших газов.

Средний приведенный диаметр d_n - в проницаемом СВС-каталитическом материале на основе руды кордиерита в значительной степени влияет на уровни теплонапряженности. Физически это объясняется тем,

ТЕПЛОВАЯ НАПРЯЖЕННОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОРДИЕРИТА В НЕЙТРАЛИЗАТОРАХ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЕЙ

что при увеличении диаметра пор ухудшаются условия теплообмена между газом и стенками пор. С точки зрения снижения тепловой напряженности можно было рекомендовать увеличение диаметра пор. Однако вместе с увеличением диаметра пор изменяются и условия диффузионных процессов вблизи стенок пор, содержащих катализаторы, в присутствии которых протекают окислительные и восстановительные процессы при очистке газов.

В результате обработки экспериментальных данных на стандартных образцах каталитических фильтров была получена математическая зависимость, связывающая уровень тепловой напряженности и средний приведенный диаметр пор в проницаемом каталитическом материале на основе руды кордиерита, полученном высокотемпературным синтезом ($\text{Вт} \cdot \text{МПа}/\text{м}^2$)

$$\sigma_t = 11540 + 69d_{\text{п}} - 0,4d_{\text{п}}^2, \quad (8)$$

где $d_{\text{п}}$ - средний приведенный диаметр пор, мкм.

При допустимой тепловой напряженности $\sigma_t = 13,750 \times 10^3$, $\text{Вт} \cdot \text{МПа}/\text{м}^2$ диаметр пор составляет $d_{\text{п}} = 125$ мкм. Дальнейшее уменьшение среднего приведенного диаметра пор будет связано не только с торможением потока газов и увеличением тепловой напряженности материалов, но и со снижением функциональных свойств последних.

С практической точки зрения и осуществления помола руды кордиерита до более мелких фракций связано со значительным увеличением экспериментальных затрат. С точки зрения создания противодавления при очистке газового потока, казалось бы, что с уменьшением диаметра пор значительно увеличится захват твердых частиц, структурной материала.

Извилистость пор следует отнести к сугубо индивидуальным понятиям, связанным с составом шахты, технологией её подготовки и режимами обеспечения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Извилистость пор существует во всех пористых проницаемых фильтровальных материалах.

Исходя из ограничения тепловой напряженности для материала из шихты К-2, было определено, что целесообразно иметь извилистость пор в материале на основе руды кордиерита порядка 1,30...1,305. При этом будут обеспечены как условия массообмена вблизи катализаторов, так и захват твердых частиц стенками.

Учет извилистости пор в пористом про-

ницаемом СВС- каталитическом материале на основе руды кордиерита позволил найти объединения подходов при рассмотрении теплонапряженности композитных материалов.

В результате обработки экспериментальных данных на стандартных образцах каталитических фильтров была получена математическая зависимость, связывающая уровень тепловой напряженности с извилистостью пор в проницаемом материале на основе руды кордиерита ($\text{Вт} \cdot \text{МПа}/\text{м}^2$) (9)

$$\sigma_t = -108200 + 165200 \xi_{\text{И}} - 54930 \xi_{\text{И}}^2,$$

где $\xi_{\text{И}}$ - извилистость пор в материале.

Привлекательность использования руды кордиерита в составе шихты для получения пористых проницаемых СВС-каталитических материалов состоит в том, что насыщенность её магнием, кремнием и алюминием создает в условиях высокотемпературного синтеза предпосылки не только развития пор с развитой внутренней шероховатостью, но и их достаточной извилистостью.

Как было показано выше, проницаемость пористых материалов связана через уровень тепловой напряженности с прочностью и надежностью фильтрующих элементов. Увеличение проницаемости каталитических материалов приводит к увеличению тепловой напряженности материалов за счет интенсификации процесса перекоса теплоты и тепло-массообмена. Здесь достижение предельной тепловой напряженности не должно вызывать опасений ввиду того, что происходит создание условий для существования реакций окисления и восстановления.

В результате обработки экспериментальных данных на стандартных образцах фильтров, отображены из партии селективного, была получена математическая зависимость, связывающая уровень тепловой напряженности материала на основе руды кордиерита, полученного высокотемпературным синтезом с проницаемостью его.

Обнаружено, что при ограничении тепловой напряженности $\sigma_t = 13,750 \times 10^3$, $\text{Вт} \cdot \text{МПа}/\text{м}^2$, проницаемость должна составлять $K_{\text{пр}} = 2,77 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$. Получено уравнение

$$\sigma_t = 6448 + 3860 K_{\text{пр}} - 423 K_{\text{пр}}^2, \quad (10)$$

где $K_{\text{пр}}$ - проницаемость, 10^{-12} м^2 .

В настоящей работе новыми являются следующие положения, касающиеся проницаемости материалов:

- установлена аналитическая зависимость между проницаемостью СВС-каталитических материалов на основе руды

кордиерита с его тепловой напряженностью;
 - определены уровни допустимой тепловой напряженности для материалов на основе руды кордиерита;
 - определена величина проницаемости материала, соответствующая уровню допустимой тепловой напряженности.

Исходя из положений общей методики проведения исследований, следующим этапом было определение влияния пористого проницаемого СВС-каталитического материала на основе руды кордиерита на его тепловую напряженность.

Пористость проницаемых материалов в значительной мере определяет условия теплообменных процессов. В результате проведения экспериментальных исследований на стандартных образцах металлокерамических фильтров, отобранных селективно по пористости материалов, были определены уровни тепловой напряженности. Обработка материалов экспериментального исследования позволила получить зависимость, связывающую уровень тепловой напряженности с пористостью материала на основе руды кордиерита. Выражение имеет вид:

$$\sigma_t = 15540 + 18760P - 60520P^2, \quad (11)$$

где P - пористость материала.

Определено, что исходя из предела тепловой напряженности для материала на основе руды кордиерита $\sigma_t = 13750$ Вт·МПа/м², определена предельная пористость материала $P = 0,380$. Увеличение пористости в 1,263 раза приводит к снижению тепловой напряженности материала в 1,348 раза.

В научно-технической литературе нет упоминаний о связи тепловой напряженности пористых проницаемых СВС-каталитических материалов с их пористостью. Поэтому, установленные в процессе последования связи являются новыми, представляющими как научную, так и практическую ценность.

В научно-технической литературе отсутствуют сведения об изменении значения модуля упругости для пористых проницаемых каталитических материалов на основе руды кордиерита, полученных высокотемператур-

ным синтезом.

Обработкой результатов экспериментального исследования получено математическое выражение зависимости модуля упругости материала от его температуры. Это впервые полученная зависимость для пористого проницаемого материала на основе руды кордиерита, полученного высокотемпературным синтезом (МПа)

$$E = 118500 + 218T - 0,266T^2 + 278C_{\text{Корд}}, \quad (12)$$

где T - температура материала, К;
 $C_{\text{Корд}}$ - концентрация руды кордиерита в шихте в процентах по массе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арзамасов, Б.Н. *Материаловедение* / Б.Н. Арзамасов, В.Н.Макаров, Г.Г. Мухин и др./ Под общ. ред. Б.Н. Арзамасова, Г.Г. Мухина; 8-е изд. стереотип. - М.: Изд. МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2008. - 648 с.
2. Дмитриенко, Ю.И. *Механика композиционных материалов при высоких температурах*. - М.: Машиностроение, 1997.- 368 с.
3. 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.
4. Медведев, Г.В. Влияние температуры отработавших газов дизеля на качество очистки их от вредных веществ / А.Л. Новоселов, Т.В. Новоселова, А.А. Мельберт // *Ползуновский вестник*.- 2012 - № 3/1 - С. 150-154.

Александрова Л.С., аспирант кафедры "Экспериментальная физика"

Новоселов А.А., к.т.н., инженер, докторант кафедры "Автомобили и тракторы"

Тубалов Н.П., д.т.н., проф. кафедры "Экспериментальная физика"

Новоселов А.Л., д.т.н., проф., зав. каф. "Автомобили и тракторы"

ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет имени И.И. Ползунова»,
 e-mail: at-05@list.ru, тел. (83852) 290815