

ПОРИСТЫЕ ПРОНИЦАЕМЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РУД ПОЛИМЕТАЛЛОВ

М.С. Канапинов

Исследовано влияние размола полиметаллической руды бастнезита на физико-механические и функциональные свойства пористых проницаемых СВС-материалов. Показано влияние концентрации размола руды бастнезита в шихте на структуру пористого материала, в частности, на величину пор, извилистость, удельную поверхность, механическую прочность. На основе рентгенофазного анализа полученных материалов установлено содержание элементов и соединений в структуре каркаса материала, который показывает, что костяк каркаса составляет восстановленное железо и керамика на основе оксида алюминия, а атомы церия, входящие как атомы замещения, являются эффективными катализаторами при взаимодействии их с отработавшими газами дизелей. В результате проведения экспериментальных исследований получены данные по очистке отработавших газов от C_xH_y (углеводороды), CO (оксид углерода), NO_x (оксиды азота), $ТЧ$ (твёрдые частицы). Дана аналитическая зависимость качества очистки газов в СВС-каталитических материалах от содержания бастнезита в шихте.

Ключевые слова: пористые металлокерамические материалы, СВС-процессы, пористость, извилистость, коэффициент проницаемости, руда бастнезита, церий, торий, каталитический материал, отработавшие газы двигателей внутреннего сгорания.

ВВЕДЕНИЕ

Отработавшие газы двигателей внутреннего сгорания, повсеместно используемых как энергетические установки автомобилей, тракторов, судов речного и морского транспорта и энергоснабжения, содержат до 1200 различных компонентов, включающих токсичные (оксид углерода – CO , оксиды азота – NO_x , углеводороды – C_xH_y , твёрдые частицы – $ТЧ$). Учитывая, что мировой парк только автомобилей превысил 800 млн. единиц, а каждый должен оборудоваться нейтрализатором отработавших газов, увеличился и расход благородных металлов, используемых в материалах для фильтров-нейтрализаторов [1–3].

В настоящее время для очистки отработавших газов тепловых двигателей в изделиях (сажевых фильтрах и каталитических нейтрализаторах) используется четыре ведущих типа материалов, полученных на основе металлов, неорганических соединений, органических соединений и композитов. Особенностью материалов для очистки газов является наличие комплекса физических, физико-механических и функциональных свойств [1, 4–6].

В последние десятилетия несомненный интерес среди каталитических материалов для очистки отработавших газов представляет композитная металлокерамика. Пористые проницаемые композиты, получаемые по технологиям самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), описанным академиком А.Г. Мержановым и его научной школой [7, 8], относятся к металлокерамическим композитным материалам.

Привлекательность использования СВС для получения пористых проницаемых каталитических металлокерамических материалов (ППКММ) заключается прежде всего в том, что отпадает необходимость получения и очистки редкоземельных металлов (церий, торий и др.) по сложным технологиям.

Важнейшим для получения качественных ППКММ методом СВС является подбор исходных компонентов шихты. В нашей работе основу шихты для получения пористых материалов составляют промышленные отходы машиностроительных предприятий, представляющие собой оксиды металлов (окалина легированной стали), металлические порошки и руда полиметаллов – бастнезит, содержащий редкоземельный элемент церий (Ce) [9].

Цель данной работы заключается в разработке и изготовлении методом СВС ППКММ с добавками в шихту руды бастнезита взамен дорогостоящих редкоземельных элементов. Такая замена позволит обеспечить каталитическими свойствами ППКММ в качестве фильтров тонкой очистки отработавших газов на транспорте [10]. Подготовка порошков и шихты, а также получения ППКММ методом СВС-технологий описана нами в [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

1. Бастнезит (Ce , La , Y) CO_3F 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 проникаемого 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 данном разделе введено сокращение названия руды бастнезита на БСН. Микроструктура материалов с рудой бастнезита приведена на рисунке 1, рентгенограмма СВС-материала, содержащего бастнезит – на рисунке 2.

На рисунке 1 наиболее светлое включение идентифицировано как интерметаллическое соединение Cr_5Al_8 , затемненное – NiAl , темное – Fe , черное – поры.

Исходя из рисунков структура материала, содержащего бастнезит, существенно не меняется по сравнению с материалами, содержащими чистый церий и торий. При добавлении в шихту бастнезита возникает фазовое различие, обусловленное появлением оксида церия (рисунок 2).

Компоненты руды бастнезита оказывают влияние на его физико-структурные свойства (рисунок 1).

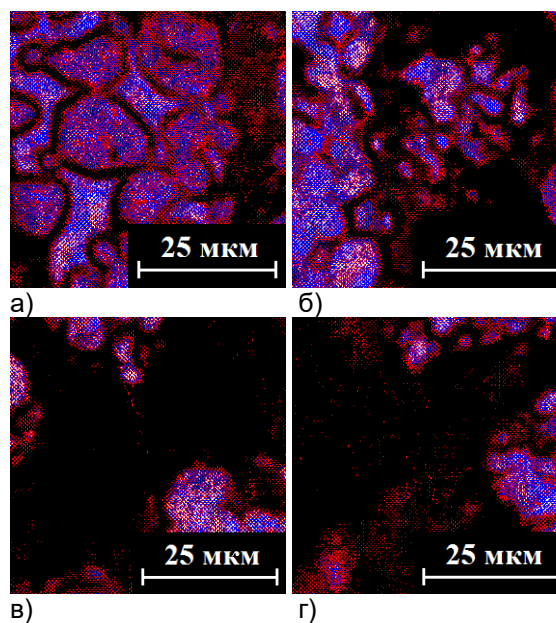


Рисунок 1 – Микроструктура СВС-материалов с рудой бастнезита

(а – состав Б-1 с содержанием руды бастнезита 14 % по массе шихты; б – состав Б-2 с содержанием руды бастнезита 15 % по массе шихты; в – состав Б-3 с содержанием руды бастнезита 16 % по массе шихты; г – состав Б-4 с содержанием руды бастнезита 17 % по массе шихты)

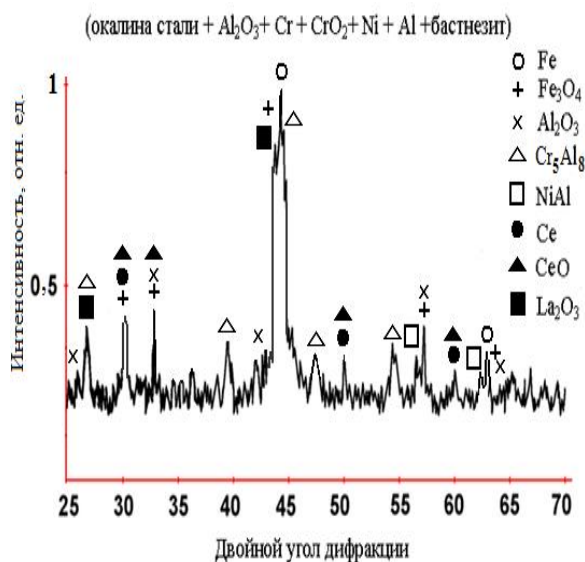


Рисунок 2 – Рентгенограмма СВС-материала, содержащего бастнезит

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, 18ХНМА, 40ХНМА и др.) и электрокорунд (α -Al ₂ O ₃) в равных количествах	49,5	49,5	49,5	49,5
Оксид хрома	12,0	11,5	11,0	10,5
Хром ПХ-1	6,0	5,6	5,4	5,2
Никель ПНК-ОТ-1	6,1	6,0	5,7	5,4
Алюминий	12,4	12,4	12,4	12,4
Руда бастнезита	14	15	16	17
Физические характеристики				
Средний приведенный диаметр пор, мкм	130	138	152	171
Извилистость пор при $\delta_{cm}=10$ мм	1,11	1,18	1,22	1,27
Удельная поверхность, м ² /г	83	86	95	112
Пористость	0,42	0,51	0,56	0,58
Проницаемость по воздуху $\times 10^{-12}$, 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	4,3
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 СО, %	46	51	60	70
Снижение концентраций NO _x , %	38	43	52	63
Снижение концентраций C _x H _y , %	57	61	68	77
Снижение концентраций ТЧ, %	89,3	90,5	92,8	94,9

Таблица 2 – Значения двойного угла дифракции 2 θ (градусы) и межплоскостных расстояний d (Å) для разных фаз СВС-продукта

Fe (6–696)			F ₃ O ₄ (3–862)			Al ₂ O ₃ (5–712)			Cr ₅ Al ₈ (29–15)		
2 θ°	d _{эт} , Å	d _{экс} , Å	2 θ°	d _{эт} , Å	d _{экс} , Å	2 θ°	d _{эт} , Å	d _{экс} , Å	2 θ°	d _{эт} , Å	d _{экс} , Å
44,673	2,027	2,03	30,167	2,962	2,96	25,584	3,479	3,48	27,610	3,219	3,22
65,021	1,433	1,43	35,451	2,530	2,53	35,136	2,552	2,56	39,818	2,262	2,26
			43,253	2,092	2,09	43,361	2,085	2,08	44,996	2,013	2,02
			57,557	1,611	1,60	57,518	1,601	1,60	47,100	1,926	1,93
			65,701	1,420	1,42	66,546	1,404	1,40	55,101	1,663	1,66

NiAl (2–126)			Ce (2–138)			CeO (33–334)			La ₂ O ₃ (4–856)		
2 θ°	d _{эт} , Å	d _{экс} , Å	2 θ°	d _{эт} , Å	d _{экс} , Å	2 θ°	d _{эт} , Å	d _{экс} , Å	2 θ°	d _{эт} , Å	d _{экс} , Å
55,476	2,023	2,02	30,063	2,970	2,97	30,399	2,938	2,93	26,997	3,320	3,32
64,98	1,433	1,43	50,077	1,821	1,82	35,250	2,544	2,52	44,832	2,020	2,02
			59,597	1,550	1,55	50,020	1,620	1,60			
						60,283	1,534	1,52			

ПОРИСТЫЕ ПРОНИЦАЕМЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РУД ПОЛИМЕТАЛЛОВ

Рентгенофазный анализ для СВС-продукта с микроструктурой (рисунок 1) для базового состава шихты с добавками проводился на основании международной базы данных PDWN. Значения двойного угла дифракции 2θ (в градусах) и межплоскостные расстояния d (в Ангстремах) ($d_{\text{эт}}$ – эталонное значение, $d_{\text{эк}}$ – экспериментальное значение) при использованном дифракционном максимуме для Fe, как равному 1, представлены в таблице 2 (для рентгенограммы с бастнезитом).

На основании полученных и обработанных результатов исследований были получены выражения, описывающие зависимости пористости материала от содержания бастнезита в шихте и относительного содержания бастнезита к алюминию в шихте по массе (рисунок 3), из которого следует, что пористость в зависимости от содержания бастнезита в интервале 14-17% быстро возрастает, а затем замедляется. Это объясняется тем, что частицы Al выгорают в процессе высокотемпературного синтеза, в то время как частицы бастнезита переходят в расплав и заполняют полости между тугоплавкими материалами в скелетной структуре.

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

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

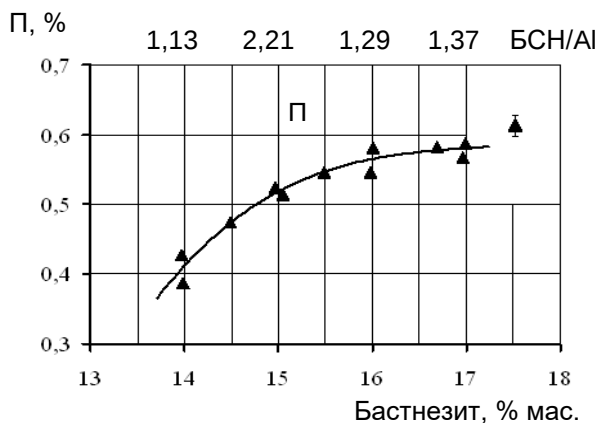


Рисунок 3 – Влияние содержания в шихте руды бастнезита на пористость СВС-материала

Извилистость пор в процессе очистки отработавших газов в СВС-материале будет способствовать 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.

Из рисунка 4 следует, что извилистость линейно зависит от содержания в шихте бастнезита.

Представляют собой интерес данные об изменении извилистости пор в СВС-материале при увеличении соотношения БСН/Al в составе шихты. Эти данные представлены на рисунке 4 в виде графика. Из графика видно, что с ростом соотношения в шихте БСН/Al с 1,13 до 1,37 извилистость пор в материале возрастает в 1,44 раза.

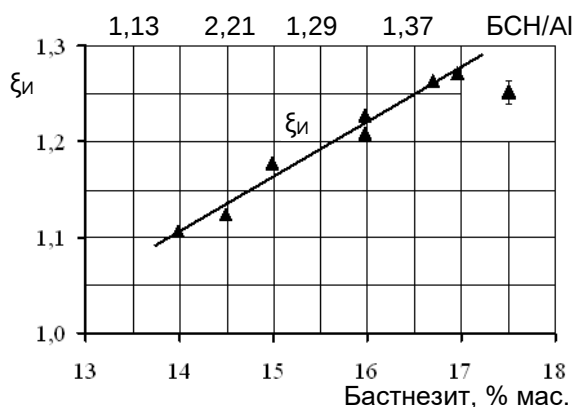


Рисунок 4 – Влияние содержания в шихте руды бастнезита на извилистость пор СВС-материала

Таким образом, содержанием в шихте БСН и 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:

$$\xi_{\text{и}} = 0,718C_{\text{БСН/Al}} + 0,295 \quad (3)$$

На основании обработки данных исследований было получено следующее выражение, связывающее извилистость пор материала с содержанием бастнезита в шихте (4):

$$\xi_{\text{и}} = 0,057C_{\text{БСН}} + 0,304 \quad (4)$$

На графике рисунка 5 представлена зависимость среднего приведенного диаметра пор в материале в зависимости от дозировки бастнезита в шихте. Как видно из графика, при увеличении дозировки бастнезита с 14 до 17% происходит рост среднего приведенного диаметра пор в 1,315 раза.

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

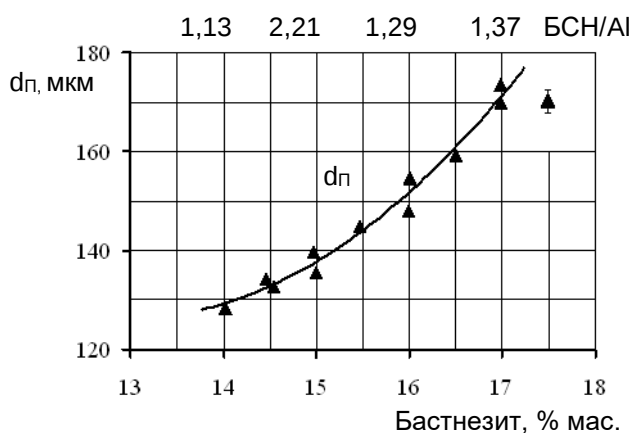


Рисунок 5 – Влияние содержания в шихте руды бастнезита на средний приведенный диаметр пор СВС-материала

Это явление объясняется тем, что при увеличении содержания бастнезита в шихте в процессе горения в период оплавления Al 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/Al с 1,13 до 1,37 (рисунок 5) приводит к увеличению среднего приведенного диаметра пор в СВС-материале с 130 до 171 мкм.

В результате проведения экспериментальных исследований было обнаружено, что изменение содержания в шихте бастнезита для получения пористого СВС-каталитического материала влияет на величину удельной поверхности. Так, согласно данным, представленным в виде графика на рисунке 6, увеличение относительного содержания БСН в шихте с 14% до 17% удельная поверхность 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.

Из полученных данных следует, что в целях увеличения удельной поверхности СВС-каталитического материала необходимо увеличить содержание бастнезита, однако в границах, не противоречащих изменению фи-

зико-механических и функциональных свойств материалов.

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

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

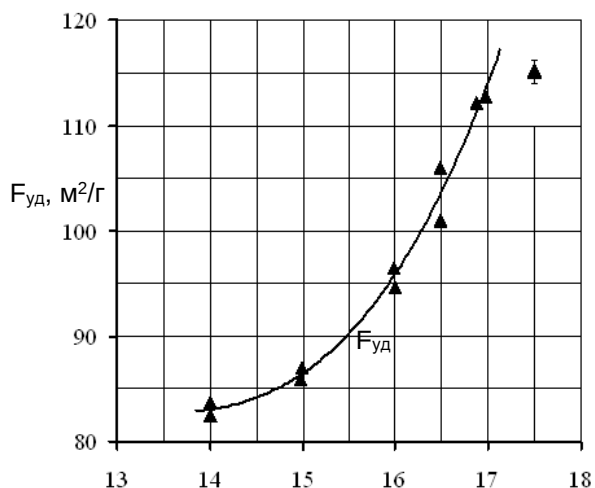


Рисунок 6 – Влияние содержания бастнезита в шихте на удельную поверхность СВС-материала

Бастнезит, % мас.

На рисунке 7 приведена зависимость проницаемости пористого материала по воздуху от содержания бастнезита в исходном составе шихты. Обработка результатов исследования позволила получить выражение, описывающее эту функциональную связь:

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

$K_{\text{пр}} \cdot 10^{-12}, \text{ м}^2$

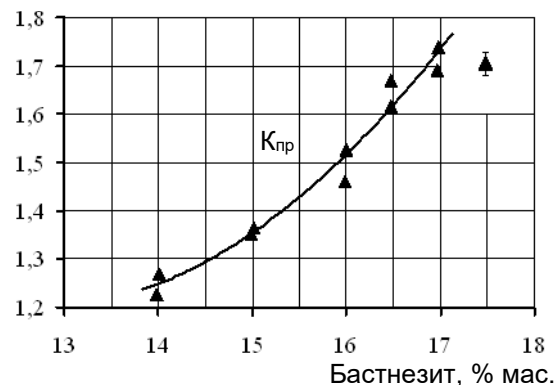


Рисунок 7 – Влияние содержания в шихте руды бастнезита на величину коэффициента проницаемости СВС-материала

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

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 определяться с расчетными площадями поверхностей фильтрующих блоков. Зависимость $K_{пр}$ от содержания бастнезита в шихте носит нелинейный характер.

Исследования влияния концентрации бастнезита на механическую прочность материалов показало, что она существенно влияет на величины механической прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ и изгибе $\sigma_{изг}$ (см. рисунок 8).

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.

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

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

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

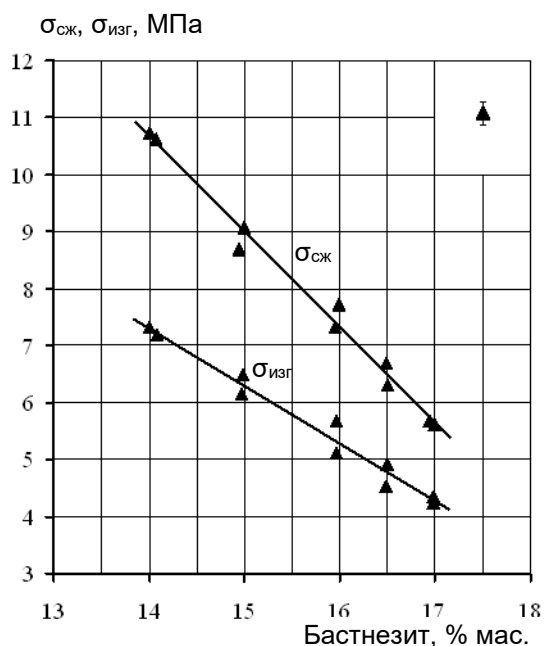


Рисунок 8 – Зависимость механической прочности СВС-материала в зависимости от содержания в шихте руды бастнезита

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

При рассмотрении зависимости ударной вязкости материала $v_{уд}$ от содержания в составе шихты бастнезита (см. рисунок 9) 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:

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

Следует отметить, что с увеличением содержания бастнезита в исходном составе шихты с 14 до 17% по массе потеря массы образца при испытаниях на коррозионную стойкость увеличивается с 12,2 до 16,5% или в 1,35 раза. А это значит, что коррозионная стойкость при этом снижается в 1,35 раза. Зависимость представлена на рисунке 10 в виде графика. Обработка результатов исследования позволила получить аналитическую зависимость:

$$K_{ст} = 1,431 \cdot C_{БСН} - 7,769, \% \quad (11)$$

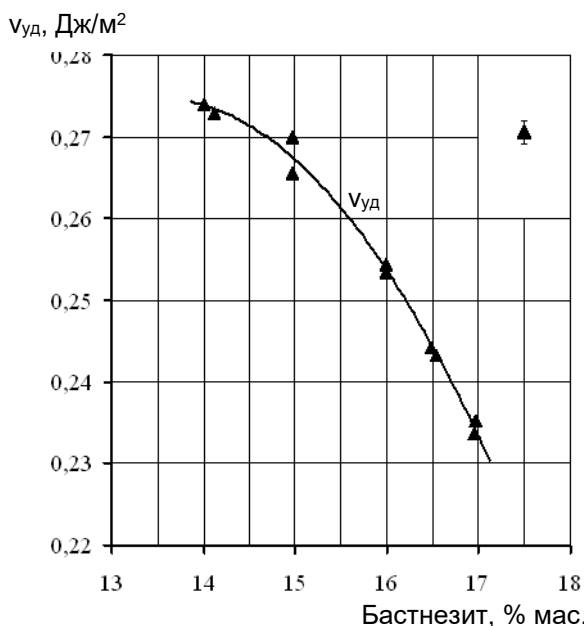


Рисунок 9 – Влияние содержания в шихте руды бастнезита на ударную вязкость СВС-материала

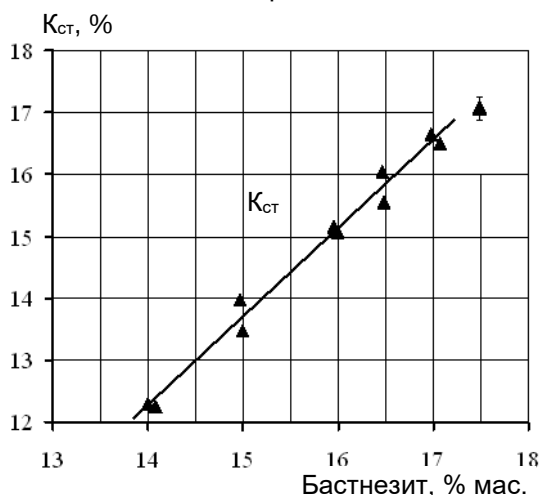


Рисунок 10 – Влияние содержания в шихте руды бастнезита на коррозионную стойкость СВС-материала

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведения экспериментальных исследований образцов материалов в изделиях, входящих в устройства для очистки реальных отработавших газов, получены данные, представленные на графиках рисунка 11, характеризующие влияние содержания бастнезита (в % по массе) на проявление функциональных свойств (C_xH_y – углеводороды (суммарно); CO – оксид углерода; NO_x – оксиды азота (суммарно); ТЧ – твёрдые частицы).

Зависимости качества очистки газов в СВС-каталитических материалах от содержания бастнезита в шихте были описаны выражениями (12–15).

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

$$\delta_{TЧ} = 0,5307 \cdot C_{БСН}^2 - 14,182 \cdot C_{БСН} + 183,84, \% \quad (12)$$

$$\delta_{CO} = 8,6493 \cdot C_{БСН} - 77,228, \% \quad (13)$$

$$\delta_{C_xH_y} = 1,6444 \cdot C_{БСН}^2 - 43,65 \cdot C_{БСН} + 346,01, \% \quad (14)$$

$$\delta_{NO_x} = 1,8214 \cdot C_{БСН}^2 - 46,654 \cdot C_{БСН} + 332,5, \% \quad (15)$$

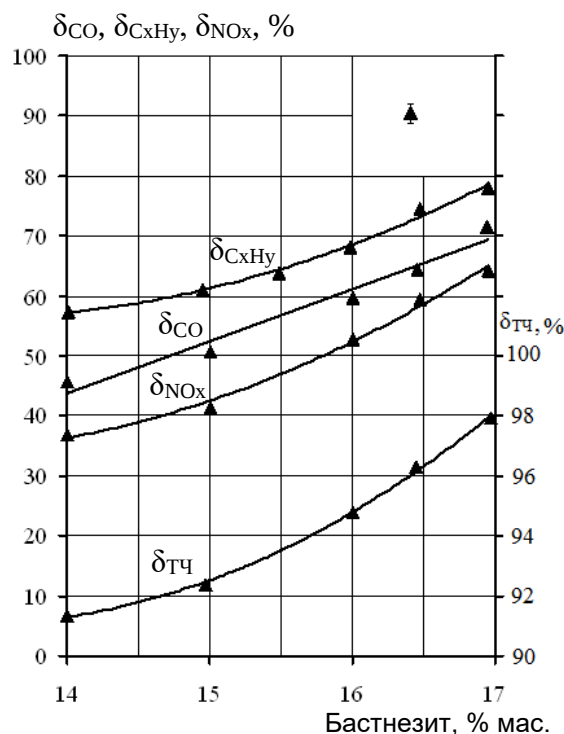


Рисунок 11 – Влияние содержания в шихте руды бастнезита на качество очистки отработавших газов при температуре 850 К в СВС-каталитическом материале

Все это свидетельствует об участии бастнезита в процессах окисления и восстановления, а материал обладает каталитическими свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Носков А.С., Пай З.П.. Технологические методы защиты атмосферы от вредных выбросов на предприятиях энергетики. Новосибирск, СО РАН, ГПНТБ, 1996, С. 156.

ПОРИСТЫЕ ПРОНИЦАЕМЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РУД ПОЛИМЕТАЛЛОВ

2. Bell, A.T. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis // Science. – 2003. – V. 299. – P. 1688-1691.
3. Новоселова Т.В., Горлова Н.Н., Медведев Г.В., Тубалов Н.П., Ситников А.А., Суржиков А.П. Использование руды монацита при получении пористых проницаемых каталитических материалов высокотемпературным синтезом, для очистки отработавших газов дизелей // Известия Томского политехнического университета. – 2015. – № 3. – С. 150-154.
4. Новоселова Т.В., Печенникова Д.С., Бакланов А.Е. Очистка отработавших газов дизеля на катализаторах на основе руды монацита // Ползуновский вестник. – 2012. – № 3/1. – С. 158-161.
5. Бакланов А.Е., Канапинов М.С., Малашина С.А., Новоселова Т.В., Ситников А.А., Тубалов Н.П. Получение пористых проницаемых металлокерамических материалов с использованием руд полиметаллов взамен редкоземельных элементов // Ползуновский вестник. – 2016. – № 2. – С. 205-212.
6. Коломеец М.А., Маецкий А.В., Новоселова Т.В., Тубалов Н.П., Яковлева О.В. Пористые СВС-материалы на основе оксида железа и алюминия с добавками легирующих элементов // Новые огнеупоры. – 2017. – № 5. – С. 37-42.
7. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: 20 лет поисков и находок. – Черногловка: ИСМАН, 1989. – 91 с.
8. Высокотемпературный синтез металлокерамического сплава в порошковой смеси механически активированных металлических компонентов / Овчаренко В.Е., Лапшин О.В., Солоненко О.П., Чесноков А.Е., Фомин В.М. // Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине: Материалы IV Всероссийской конференции. – Новосибирск, 2011. – С. 229–233.
9. Бакланов А.Е., Бакланова О.Е., Канапинов М.С., Канапинов С.Б., Маецкий А.В., Новоселова Т.В., Ситников А.А., Тубалов Н.П. СВС-материалы для очистки отработавших газов дизелей: монография. – Усть-Каменогорск, ВКГТУ. – 2016. – 131 с.
10. Яковлева О.В., Ситников А.А., Тубалов Н.П., Коломеец М.А., Новоселова Т.В., Канапинов М.С. Пористые проницаемые металлокерамические СВС-материалы с использованием руд монацита // Ползуновский вестник. – 2017. – № 2. – С. 119-128.

Канапинов Медет Серикович, аспирант кафедры наземных транспортно-технологических систем, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», Россия, г. Барнаул, пр. Ленина, 46, тел. 8(705)501-40-08.