

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РУДЫ ЛОПАРИТА В СИСТЕМАХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЕЙ

Г.В. Медведев, Н.П. Тубалов, Н.Н. Горлова

Предложено использование руды лопарита 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 лопарита в шихте.

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

Предпосылками использования руды лопарита (ЛПР), представляющей собой сложные окислы натрия Na, кальция Ca типа (Na, Ca, Ce) (Ti, Nb, Ta)O₃ в составе шихты для получения каталитических материалов самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) явились следующие:

1. В руде лопарита присутствует Ce, являющийся катализатором в процессах окисления и восстановления;

2. В качестве катализаторов выступают Nb и Ta;

3. В руде присутствует Ti, являющийся скелетообразующим в процессах синтеза.

Вопрос о предельных концентрациях в шихте размола руды лопарита, состоит прежде всего в том, что с одной стороны мы не можем вытеснять "скелетообразующие" и легирующие компоненты, компоненты образующие сложные интерметаллические каталитические соединения, с другой стороны необходимо поддерживать состав для обеспечения режима горения в СВС-процессе [1].

Кроме этого обнаружено, что увеличение соотношения лопарита к алюминию по массе является ограниченным. Далее в формулах лопарит будет обозначаться ЛПР. Так превышение соотношения свыше ЛПР/Al=1,39 по массе приводит к снижению физико-механических характеристик, что нежелательно для материалов, используемых в изделиях эксплуатируемых в условиях вибраций и ударов.

Влияние массового содержания лопарита в шихте на пористость материала показывает, что пористость СВС-материала возрастает при изменении концентрации лопарита с 14 до 17 % в 1,354 раза.

Эта зависимость может быть описана

выражением:

$$P = -0,0164 \cdot C_{\text{ЛПР}}^2 + 0,570 \cdot C_{\text{ЛПР}} - 4,306, \% \quad (1)$$

В то же время зависимость (1) носит частный характер для данных составов СВС-материалов, в виду того, что на образование пор оказывают влияние теплофизические и физико-химические условия протекания горения составов шихты. Тем не менее, наши представления о влиянии на пористость материала основного "порообразующего" компонента структуры описано. Увеличение концентрации лопарита свыше 17,5% сопровождается снижением механической прочности за счет снижения полноты превращений исходных компонентов [2].

На основе металлографического анализа установлено, что поровое пространство в исследуемых пористых проницаемых СВС-каталитических материалах представляет собой сеть каналов с геометрией, образующей внутреннюю неупорядоченную шероховатость.

Исследования влияния лопарита в шихте на извилистость пор каталитического СВС-материала показали, что при увеличении концентрации лопарита с 14 до 17% по массе извилистость пор увеличивается с 1,19 до 1,37 или в 1,15 раза, что является положительным фактором относительно условий очистки отработавших газов.

Влияние содержания руды лопарита в шихте по массе на извилистость пор и влияние относительного содержания лопарита (ЛПР/Al) в шихте на извилистость пор было описано выражениями 2 и 3:

$$x_H = 0,060 \cdot C_{\text{ЛПР}} + 0,343; \quad (2)$$

$$x_H = 0,756 \cdot C_{\text{ЛПР/Al}} + 0,336. \quad (3)$$

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РУДЫ ЛОПАРИТА
В СИСТЕМАХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ
ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЕЙ**

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

Отдельные характеристики	Варианты СВС - блоков			
	Л - 1	Л - 2	Л - 3	Л - 4
Содержание компонентов шихты, в процентах по массе				
Окалина легированной стали (18ХНВА, 18ХНМА, 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 лопарита	14	15	16	17
Медь	2,0	2,0	2,0	2,0
Физические характеристики				
Средний приведенный диаметр пор, мкм	128	137	155	178
Извилистость пор при $d_{cm}=10$ мм	1,19	1,25	1,31	1,37
Удельная поверхность, м ² /г	91	97	110	128
Пористость	0,48	0,55	0,62	0,65
Проницаемость по воздуху $\times 10^{-12}$, м ²	1,36	1,54	1,84	2,25
Физико - механические свойства				
Механическая прочность при сжатии, МПа	9,5	8,1	6,8	5,2
Механическая прочность при изгибе, МПа	7,4	6,5	5,8	5,0
Ударная вязкость, Дж/м ²	0,290	0,285	0,270	0,243
Коррозионная стойкость, %	14,2	15,2	16,0	17,0
Функциональные свойства				
Снижение концентраций СО, %	39	44	52	62
Снижение концентраций NO _x , %	32	36	41	50
Снижение концентраций С _x Н _y , %	51	55	62	70
Снижение концентраций ТЧ, %	80	91	93	96

Рост извилистости пор объясняется использованием инертных материалов руды лопарита в процессе горения СВС-система для образования пустот и каналов.

Поскольку диаметр пор в СВС-каталитических материалах определяет не только их фильтрующие свойства, но и условия протекания теплообменных и химических процессов в каналах, условия диффузионных процессов, большой интерес представило явление увеличения среднего приведенного диаметра пор при увеличении дозы лопарита в шихте [3].

Увеличение концентрации лопарита с 14 до 17% по массе привело к росту диаметра пор со 128 до 178 мкм или в 1,39 раза. Обращает внимание и зависимость среднего приведенного диаметра пор от соотношения содержания в шихте лопарита к алюминию (ЛПР/А). Эти зависимости описаны выражениями (4) и (5):

$$d_{\Pi} = 2,9008 \cdot C_{\text{ЛПР}}^2 - 73,382 \cdot C_{\text{ЛПР}} + 586,37, \text{ мкм}, \quad (4)$$

$$d_{\Pi} = 453,24 \cdot C_{\text{ЛПР/А}}^2 - 926,34 \cdot C_{\text{ЛПР/А}} + 595,59, \text{ мкм}, \quad (5)$$

Как было указано выше, развитие пористости материала вместе с увеличением содержания лопарита в шихте приводит к увеличению удельной поверхности.

Экспериментально показано, что при увеличении содержания лопарита в шихте с 14 до 17 % по массе удельная поверхность пористого проницаемого материала вырастет с 91 до 128 м²/г или в 1,41 раза.

Это очень важный факт, обнаруженный в результате экспериментальных исследований, так как эффективности каталитических пористых материалов непосредственно связана с величинами их удельных поверхностей.

Растворение металлов, несущих основной каталитический эффект в расплаве хрома дает возможность распределения катализаторов по поверхности, а пополнение СВС-систем лопаритом показало, что получаемый целевой продукт - каталитические материалы, структура и фазовый состав которых оп-

ределяются взаимодействием легирующего элемента с компонентами базовой системы и начальными параметрами процесса синтеза, существует возможность получать с заданными показателями качества [4].

Зависимость изменения удельной поверхности материала от содержания лопарита в шихте представлено выражением:

$$F_{уд} = 3,0685 \cdot C_{лп}^2 - 82,472 \cdot C_{лп} + 644,15, \text{ м}^2/\text{г}. \quad (6)$$

При изучении проницаемости пористого материала методом, предусмотренным ГОСТ 25283 - 82, было обнаружено, что при содержании в шихте лопарита 14% показатель составляет $(1,35...1,36) \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$. Исследован диапазон изменения содержания лопарита в шихте с 14 до 17%. Характер изменения проницаемости в зависимости от содержания лопарита в шихте оказался нелинейным. Увеличение проницаемости с увеличением концентрации лопарита связано с увеличением пустот от прореагировавшей породы в твердой фазе железа в пористом проницаемом каркасе СВС - материалов.

Для полученных материалов из составов шихты коэффициент проницаемости является одним из структурно зависимых показателей пористых проницаемых материалов, определяющим пригодность и эффективность данных материалов к конкретным условиям эксплуатации в системах очистки отработавших газов, как от твердых частиц, так и токсичных газообразных компонентов.

Зависимость величины коэффициента проницаемости $K_{пр}$ от дозировки лопарита в составе шихты получена в виде:

$$K_{пр} = 0,0594 \cdot C_{лп}^2 - 1,541 \cdot C_{лп} + 11,295 \cdot 10^{-12}, \text{ м}^2. \quad (7)$$

Исследования влияния концентрации лопарита на механическую прочность показала, что повышение содержания лопарита в шихте приводит к снижению интенсивности химического взаимодействия при синтезе за счет высокого содержания в шихте инертного материала, что находит свое отражение в снижении механической прочности каталитических материалов.

Механическая прочность при сжатии $\sigma_{сж}$ полученных пористых проницаемых каталитических материалов зависит от массового содержания лопарита в исходном составе шихты. Получена зависимость изменения $\sigma_{сж}$ от содержания лопарита в шихте по массе. С

увеличением содержания лопарита в составе шихты с 14 до 17% значение $\sigma_{сж}$ снижается с 9,5 МПа до 5,2 МПа, что свидетельствует об ухудшении механической прочности материала.

Механическая прочность при изгибе $\sigma_{изг}$ полученных пористых проницаемых материалов также, как и $\sigma_{сж}$, зависит от массового содержания лопарита в исходном составе шихты. Обнаружена зависимость изменения $\sigma_{изг}$ от содержания лопарита в составе шихты. С увеличением содержания лопарита в составе шихты с 14 до 17% значение $\sigma_{изг}$ снижается с 7,4 МПа до 5,0 МПа, что свидетельствует об ухудшении механической прочности материала.

Зависимость $\sigma_{сж}$ от содержания лопарита в шихте описана нами для данного материала:

$$\sigma_{сж} = -1,385 \cdot C_{лп} + 28,992, \text{ МПа}. \quad (8)$$

Зависимость $\sigma_{изг}$ от содержания лопарита в шихте имеет вид:

$$\sigma_{изг} = -0,884 \cdot C_{лп} + 19,929, \text{ МПа}. \quad (9)$$

Экспериментально на образцах получены данные о величинах ударной вязкости СВС - каталитических материалов, что позволило выявить влияние содержания лопарита в шихте на величины ударной вязкости. Обнаружено, что ударная вязкость материала при увеличении концентрации лопарита по массе в шихте резко снижается. Это объясняется тем, что в процессе горения снижается полнота превращения исходных компонентов, железо меньше выступает в роли компонента твердого раствора, остаток твердых частиц железа в системе Fe - Al увеличивается, так как растворимость в Al составляет 40...65% по массе.

Зависимость ударной вязкости от содержания лопарита в шихте описана выражением:

$$n_{уд} = -0,0041 \cdot C_{лп}^2 + 0,113 \cdot C_{лп} - 0,479, \text{ Дж/м}^2. \quad (10)$$

Качество очистки отработавших газов дизелей от вредных веществ в зависимости от содержания в составе каталитических блоков нейтрализаторов отдельных компонентов рассмотрено в работе целого ряда отечественных и зарубежных ученых, в том числе В.В. Белоусова, В.И. Верещагина, В.В. Ев-

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РУДЫ ЛОПАРИТА В СИСТЕМАХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЕЙ

стигнеева, Н.П. Тубалова, О.А. Лебедева, А.А. Жуйковой. Влиянию же лопарита в составе пористых проницаемых каталитических СВС - блоков нейтрализаторов на качество очистки отработавших газов дизелей практически не уделено внимания, и вопрос остается не исследованным, а отсутствие информации делает неопределенным перспективы их использования для снижения вредных выбросов дизелей, хотя с другой стороны большой интерес к лопариту заключается в доступности и дешевизне возможности получения каталитического СВС-материала.

Каталитические свойства исследуемых материалов оценивались на пилотной установке при температуре 850 К по качеству очистки газов от вредных примесей по показателям снижения выбросов (в процентах): δ_{NOx} - оксидов азота; δ_{CO} - оксида углерода; δ_{CxHy} - углеводородов; $\delta_{TЧ}$ - твердых частиц.

В результате проведенного исследования был сделан вывод о том, что изменение содержания лопарита в каталитических блоках значительно влияет на изменение качества очистки газов в нейтрализаторе, а наблюдаемый эффект объясняется присутствием в каталитических блоках нейтрализатора оксидов хрома, никеля, натрия, кальция, цезия и других.

Эффективность очистки отработавших газов от отдельных компонентов при изменении концентрации лопарита в шихте описаны выражениями:

$$d_{TЧ} = 0,2912 \cdot C_{\text{ЛПР}}^2 - 6,882 \cdot C_{\text{ЛПР}} + 128,58, \% \quad (11)$$

$$d_{CO} = 0,9761 \cdot C_{\text{ЛПР}}^2 - 22,706 \cdot C_{\text{ЛПР}} + 165,63, \% \quad (12)$$

$$d_{CxHy} = 6,429 \cdot C_{\text{ЛПР}} - 40,167, \% \quad (13)$$

$$d_{NOx} = 1,7539 \cdot C_{\text{ЛПР}}^2 - 48,149 \cdot C_{\text{ЛПР}} + 362,51, \% \quad (14)$$

В результате выполненных работ показано, что замещение редкоземельных элементов при олучения каталитических интерметаллидов размолами руд монацита в пре-

делах 16,5% по массе, дает возможность сохранить высокую степень очистки отработавших газов от вредных веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тубалов, Н.П. Формирование структуры и эксплуатационных свойств пористых СВС-материалов на основе бинарных и многокомпонентных соединений: дис. д.т.н. - Барнаул, 2005. - 276 с.
2. Мельберт, А.А. Перспективы применения СВС-каталитических фильтров отработавших газов автомобилей / А.А. Мельберт, А.Л. Новоселов// Вестник АлтГТУ им. И. И. Ползунова. - 1999. - №2. - С. 157-158.
3. Самораспределяющийся высокотемпературный синтез: Материалы и технологии / Под ред. В.В. Евстигнеева. - Новосибирск: Наука, 2001. - 284 с.
4. Новоселов, А.Л. Влияние характеристик пористых фильтров на качество очистки газов / А.Л. Новоселов, А.А. Мельберт, А.А. Жуйкова// Двигателестроение. - 2007. - №3 (229). - С. 39-42.

Медведев Г.В., к.т.н., доц. кафедры Автомобили и тракторы, докторант
e-mail: at-05@list.ru,
тел. (83852) 290815

Тубалов Н.П., д.т.н., проф. кафедры «Экспериментальная физика»
e-mail: a_v_orlov@mail.ru,
тел. (83852) 290926

Горлова Н.Н., к.т.н., доц. кафедры Экономики и организации производства, докторант
e-mail: at-05@list.ru,
тел. (83852) 290815

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