

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

А.А. Новоселов, А.Л. Новоселов, Н.П. Тубалов, А.А. Мельберт

Использование ильменита в качестве основы для получения пористых проницаемых СВС-каталитических материалов является весьма перспективным путем расширения ресурсной базы получения каталитических материалов на основе природных ископаемых. В работе представлены результаты по определению теплопроводности пористых проницаемых СВС-материалов на основе руды ильменита, получена математическая зависимость, связывающая тепловое сопротивление материала с толщиной пористой проницаемой стенки и её температурой. Знание температуропроводности необходимо и с точки зрения дополнительного подогрева каталитических элементов нейтрализаторов отработавших газов в целях обеспечения технологических режимов очистки их от вредных веществ.

Ключевые слова: каталитические материалы, степень очистки, очистка отработавших газов, катализатор.

Выполнение норм ЕВРО-6 затруднительно без изменения каталитической нейтрализации отработавших газов. Это создает серьезную проблему с наличием металлов платиновой группы и редкоземельными элементами, используемыми в качестве катализаторов в нейтрализаторах отработавших газов дизелей [1].

Использование ильменита в качестве основы для получения пористых проницаемых СВС-каталитических материалов является весьма перспективным путем расширения ресурсной базы получения каталитических материалов на основе природных ископаемых.

Действительно есть возможность получать высокотемпературным синтезом высокопрочные скелетные основы материалов. В то же время в литературе отсутствуют сведения о физических и физико-механических характеристиках таких материалов, теплофизических и иных свойствах. Такое положение не способствует распространению и использованию в машиностроении и иных отраслях промышленности. Отсутствие теплофизических свойств затрудняет продолжение работ по установлению пределов тепловой напряженности отдельных материалов на основе руды ильменита, решению практических задач повышения прочности и долговечности изделия для очистки газов.

Учитывая данные о составе шихты, представленные в таблице 1, были экспериментально определены пределы текучести материалов, условно названных И-0; И-1; И-

2; И-3; И-4. Обнаружено, что при изменении температуры пределы текучести для каждого из составов материалов изменяются. Следует отметить, что увеличение содержания руды ильменита в составе шихты повышает предел текучести во всем рассматриваемом диапазоне температуры от 500 до 850 К. Это отчасти объясняется наличием в руде ильменита тугоплавких элементов: оксидов железа, хрома, титана, кремния и других.

На основании экспериментальных данных получена математическая зависимость предела текучести от температуры и содержания ильменита в составе шихты:

$$\sigma_{0,2} = 791,5 - 0,524T - 0,420 \cdot 10^{-3} T^2 + 4,48 C_{Ильм}, \text{ МПа}, \quad (1)$$

где T - температура, К; $C_{Ильм}$ - содержание ильменита в % по массе шихты.

Приведенное выражение позволяет определять текучесть материала при конструировании его состава. Кроме этого, появляется возможность предварительно вести оценку числа циклов нагружения до разрушения материалов в зависимости от их температуры [2].

В результате экспериментальных исследований установлено, что наиболее приемлем вариант И-1 с содержанием руды 67 % (Таблица 1).

При создании пористых проницаемых СВС-материалов на основе руды ильменита до определенного времени оставались неизвестными их теплофизические свойства. Так

**ТЕПЛОВАЯ НАПРЯЖЕННОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ИЛЬМЕНИТА
В НЕЙТРАЛИЗАТОРАХ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЕЙ**

совершенно не было данных о величине теплопроводности и закономерностях ее измерения, что не позволяло выполнять работу по определению тепловой напряженности деталей из полученных материалов.

В АлтГТУ им. И.И. Ползунова авторами проведены работы по определению теплопроводности пористых проницаемых СВС-материалов на основе руды ильменита. В результате исследований было выявлено,

что материалы с большим содержанием в составе шихты руды ильменита обладают более высокой теплопроводностью во всем диапазоне температур от 500 до 810 К. Закономерность изменения теплопроводности от температуры имеет нелинейный характер, а с ростом температуры проявление влияния концентрации ильменита в шихте на теплопроводность материала усиливается.

Таблица 1 – Данные о составах шихты, характеристиках и свойствах СВС-каталитических материалов на основе концентратов руды ильменита

Отдельные характеристики	Варианты комплектации состава шихты				
	И-0	И-1	И-2	И-3	И-4
<i>Содержание компонентов шихты, в процентах по массе</i>					
Руда ильменита, в том числе:	52,37	57,20	62,03	66,86	71,69
- оксид железа	9,43	11,08	12,81	14,76	16,03
- оксид хрома	9,84	9,84	9,84	9,84	9,84
- титана	16,55	18,14	19,69	21,14	22,91
- оксид кремния и других	16,55	18,14	19,69	21,12	22,91
Алюминий по ТУ 485-22-87 марки АСД-1	36,83	32,00	27,17	22,34	17,51
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	164	158	149	139	125
Извилистость пор при $d_{cm}=10$ мм	1,19	1,21	1,24	1,28	1,32
Удельная поверхность материала, m^2/g	137	126	116	108	100
Пористость	0,48	0,475	0,43	0,38	0,34
Проницаемость по воздуху $\times 10^{-12}$, m^2	2,71	2,67	2,35	1,93	1,50
<i>Физико - механические свойства</i>					
Механическая прочность при сжатии, МПа	13,0	11,3	10,1	8,3	7,1
Механическая прочность при изгибе, МПа	3,3	3,0	2,9	2,8	2,6
Ударная вязкость, Дж/ m^2	0,280	0,275	0,265	0,220	0,145
Модуль упругости, $E \times 10^3$, МПа (298 К)	178	181	186	187	188
Предел текучести, МПа (T=798 К)	300	320	340	370	410
<i>Теплофизические свойства (T=798 К)</i>					
Теплопроводность, Вт/(м·К)	687	691	697	703	775
Температуропроводность, $\times 10^{-3}$, m^2/c	0,449	0,452	0,455	0,465	0,478
Коэффициент теплообмена, Вт/($m^2 \cdot K$)	2,300	2,334	2,336	2,367	2,375
Предельная теплонапряженность, $\times 10^3$, Вт·МПа/ m^2	19,000	19,100	19,250	19,300	19,450
<i>Свойства коррозионной стойкости</i>					
Потеря массы в смеси кислоты, %	11,0	11,1	11,9	12,6	13,0
Газотермическая коррозия, %	15,3	14,0	12,0	10,9	10,0
Низкотемпературная коррозия, %	11,4	10,9	10,7	10,6	10,4
<i>Функциональные свойства материала</i>					
Снижение концентраций CO, %	82,0	83,0	85,0	87,0	87,0
Снижение концентраций NO _x , %	52,0	49,0	47,0	41,0	35,0
Снижение концентраций C _x H _y , %	58,0	61,0	62,0	65,0	65,0
Снижение концентраций ТЧ, %	88,5	89,5	90,5	91,0	91,5

Следует отметить, что влияние концентрации на теплопроводность неравномерно. Увеличение концентрации в порядке: 52,37 % - 57,2 % - 62,09 % - 66,86 % и 71,69 % по массе шихты производит увеличение теплопро-

водности с увеличивающимся шагом, что имеет наиболее четкое проявление в диапазоне температур 680...810 К.

Обнаруженная закономерность описана по результатам математической обработки

экспериментальных данных выражением:

$$\lambda = 276 - 0,698T - 3,08 \cdot 10^{-4} T^2 + 0,959C_{Ильм}, \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}, \quad (2)$$

где T - температура, К; $C_{Ильм}$ - концентрация руды ильменита в шихте в процентах по массе.

Полученные данные и выявленные закономерности являются новыми, не описанными ранее. С одной стороны они дают возможность прогнозировать уровни теплопроводности уже на стадии проектирования состава материалов на основе руды ильменита, с другой - производить расчеты тепловой напряженности материалов, что является очень важным с точки зрения создания надежных и долговечных изделий. Все эти новые научные знания дают возможность вести обоснование составов шихты для получения пористых проницаемых каталитических материалов высокотемпературным синтезом.

В результате обработки экспериментальных данных исследования была получена математическая зависимость, связывающая тепловое сопротивление материала на основе руды ильменита, полученного высокотемпературным синтезом, с толщиной пористой проницаемой стенки и её температурой. Выражение имеет вид ($\text{м}^2\text{К/Вт}$):

$$\delta/\lambda = \left(\frac{7139 - 17T + 0,00907T^2 + 1534\delta}{\delta} \right) \cdot 10^{-6}, \quad (3)$$

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

Таким образом, впервые для данного типа пористых проницаемых СВС-каталитических материалов получены и описаны важные теплофизические характеристики, позволяющие производить необходимые аналитические расчеты при проектировании состава материалов.

Изучение материалов, полученных на основе руды ильменита высокотемпературным синтезом привело к необходимости определения и теплоемкостей. Отсутствие сведений о теплоемкости новых материалов не давало возможностей определять теплопроводности их. Здесь опять же необходимо отметить, что состав руд титанистого железника отличается от месторождения к месторождению. В данной работе приведены результаты определения теплоёмкостей пористых проницаемых СВС-каталитических материалов на основе размола руды ильменита лишь одного месторождения Золотушенского. Руды других месторождений отличаются соотношением содержания оксида

железа, хрома, титана, кремния и других элементов.

Необходимо отметить два обстоятельства, связанные с теплоемкостью изучаемых материалов:

- теплоемкость материалов на основе руды ильменита с изменением температуры в пределах 500-800 К возрастает только на 0,02 кДж/(кг·К);

- теплоемкость материалов при увеличении в составе шихты руды ильменита с 52,37 до 71,69 % по массе возрастает лишь на 0,04 кДж/(кг·К).

Экспериментальные данные описаны выражением, связывающим теплоемкость с температурой:

$$C_p = (704 + 0,1T) \cdot 10^{-3}, \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}, \quad (4)$$

где T - температуры материала, К.

Температуропроводность любого материала связана с его теплопроводностью и теплоемкостью. Здесь состав шихты с температуропроводностью связан через плотность материала, полученного высокотемпературным синтезом. Ранее в известной литературе не описывалось влияние температуры на теплопроводность пористых проницаемых каталитических материалов на основе руды ильменита, полученных высокотемпературным синтезом.

Знание температуропроводности необходимо и с точки зрения дополнительного подогрева каталитических элементов нейтрализаторов отработавших газов в целях обеспечения технологических режимов очистки их от вредных веществ [3], [4].

Обработка экспериментальных данных позволила получить математическую зависимость температуропроводности пористых проницаемых СВС-каталитических материалов на основе руды ильменита от температуры. Поскольку плотность материалов в зависимости от содержания руды ильменита, средние значения температуропроводности можно представить выражением 5:

$$a = (2,59 + 2 \cdot 10^{-3} T) \cdot 10^{-4}, \text{ м}^2/\text{с}, \quad (5)$$

где T - температура, К.

Если обратиться к данным таблицы 1, то можно обратить внимание что в составы шихты И-0...И-4 входит различное количество руды ильменита (от 52,3 до 71,69 % по массе). Но при этом соблюдается одинаковое содержание хрома, никеля, меди и церия. А вот соотношение оксидов железа, титана и оксида кремния, алюминия приводит к значительному изменению физических, физико-

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

механических и теплофизических свойств материалов.

Отмечено, что при изменении температуры с 520 до 820 К температуропроводность пористых проницаемых каталитических материалов на основе руды ильменита приводит в среднем к увеличению их температуропроводности в 1,186 раза.

При определении коэффициента теплообмена пористых проницаемых каталитических материалов на основе руды ильменита был обнаружен разброс данных особенно при переходе к высоким температурам. Поэтому зависимость коэффициента теплообмена от температуры была определена как средняя по составу шихты И-1, обеспечивающей необходимые физические, физико-механические и теплофизические свойства фильтров, работающих в горячих газовых средах.

Сохранение характеристик теплового потока при проведении исследований дало возможность перейти к определению значений коэффициентов теплообмена для материалов с различным составом и при различных температурах. Необходимо отметить, что увеличение концентраций руды ильменита в составе шихты приводит к повышению интенсивности теплообмена, о чем можно судить по величине коэффициента теплообмена α . Коэффициент теплообмена влияет и на предельное количество циклов теплового нагружения материалов и в конечном итоге во многом определяет надежность деталей из данного материала.

В результате обработки экспериментальных данных была получена зависимость величины коэффициента теплообмена от температуры материала для состава шихты И-1. Выражение имеет вид (Вт/(м²К)):

$$\alpha = \left(\frac{1064 + 1,296T - 0,00051T^2}{+17C_{Ильм} - 0,113C_{Ильм}^2} \right) \cdot 10^{-3}, \quad (6)$$

где T - температура, К; $C_{Ильм}$ - концентрация руды ильменита в шихте, % по массе.

Таким образом, получены значения коэффициентов теплообмена для пористых проницаемых СВС-каталитических материалов на основе руды ильменита, знание которых позволило приступить к оценке тепловой напряженности вновь полученных материалов и установлению предельных значений для них с точки зрения прочности и надежности.

Раскрытие теплофизических характеристик пористых проницаемых СВС-каталитических материалов на основе руд, является важнейшей из решаемых в настоящее время задач, позволяющих решать научные и практические задачи, при создании новых материалов для очистки отработавших газов.

Теплонапряженность пористого проницаемого материала на основе руды ильменита изучалось на примере состава шихты И-1. Определение зависимости теплонапряженности в зависимости от температуры выявило её нелинейный характер. Было обнаружено, что при работе температуры от 520 до 820 К тепловая напряженность материала из шихты И-1 возрастает в 1,857 раза, что следует считать значительным увеличением. В качестве ограничительного параметра, исходя из опытов по тепловому разрушению образцов потоком газов, следует признать тепловую напряженность материала величиной $19,000 \times 10^3$, Вт·МПа/м², что соответствует температуре 770-790 К.

Обработка результатов экспериментального исследования дала возможность получить зависимость тепловой напряженности материала от температуры:

$$\sigma_t = 8,465 - 0,010T + 30 \cdot 10^{-6} T^2 \times 10^3, \text{ Вт} \cdot \text{МПа} / \text{м}^2, \quad (7)$$

где T - температура, К.

С точки зрения использования титанического железняка в составе пористых проницаемых СВС-каталитических материалов можно считать выгодным по следующим соображениям:

- в состав руды входит достаточное количество оксидов хрома, что сокращает использование хрома как стратегического металла;
- в состав руды входит достаточное количество титана, что вместе с соединениями железа и легирующих металлов хрома, никеля позволяет при осуществлении высокотемпературного синтеза получать жесткую матрицу материала;
- присутствие в составе шихты оксидов, в том числе, кремния позволяет иметь высокие качественные показатели физико-механических свойств материалов.

Расширение сырьевой базы получения пористых проницаемых каталитических материалов за счет использования в составе шихты руды ильменита перспективно.

Дальнейший анализ тепловой напряженности пористых проницаемых СВС-каталитических материалов, полученных на основе высокотемпературного синтеза был направлен на изучение влияния отдельных физических характеристик на тепловое состояние.

Обработкой экспериментальных данных

получена математическая зависимость, связывающая уровень тепловой напряженности с диаметром пор в материале:

$$\sigma_t = 18,05 + 0,095 d_{\Pi} - 0,700 \cdot 10^{-3} d_{\Pi}^2 \times 10^3, \text{ Вт} \cdot \text{МПа}/\text{м}^2, \quad (8)$$

где d_{Π} - средний приведенный диаметр пор, мкм.

Надо отметить, что здесь сказывается особенность самого основного компонента композитного материала - титанистого железняка. Титанистый железняк в процессе высокотемпературного синтеза образует пористый проницаемый каркас. Тугоплавкость последнего влияет на предел текучести материала и дает возможность иметь высокий предельный уровень тепловой напряженности. Влияние проявления предела текучести происходит за счет изменения соотношения в шихте алюминия и жидких фаз хрома.

С увеличением среднего приведенного диаметра пор, приводящем к снижению предельных значений тепловой напряженности материалов происходит ухудшение условий теплообмена между газами и материалом в пристеночных зонах.

Извилистость пор, как непосредственно участвующая в процессе теплообмена при протекании газов через пористую проницаемую стенку, во многом определяет тепловую напряженность материала.

При увеличении извилистости пор в проницаемом СВС-каталитическом материале можно наблюдать торможение потока газов, ухудшение условий теплообмена в структуре материала. Это явление вызывает влияние на теплопередачу, а следовательно, на тепловую напряженность материала.

Предельная теплонапряженность материала (по составу шихты И-1 при 793 К) составила $19,000 \times 10^3$, Вт·МПа/м² с ограничением извилистости пор $\xi_{И} = 1,215$. в результате обработки экспериментальных данных получена математическая зависимость, связывающая влияние извилистости пор конкретных материалов на их предельную тепловую напряженность. Полученное выражение имеет частичный характер и описывается зависимостью:

$$\sigma_t = -535,930 + 981,750 \xi_{И} - 432,140 \xi_{И}^2 \times 10^3, \text{ Вт} \cdot \text{МПа}/\text{м}^2, \quad (9)$$

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

Математическая обработка результатов экспериментального исследования с материалами на основе руды ильменита высоко-

температурным синтезом, на влияние проницаемости материалов на предельный уровень тепловой напряженности, позволила получить зависимость:

$$\sigma_t = 5,512 + 5,184 K_{\text{пр}}, \times 10^3, \text{ Вт} \cdot \text{МПа}/\text{м}^2, \quad (10)$$

где $K_{\text{пр}}$ - проницаемость материала.

Было установлено, что с точки зрения обеспечения предельной допустимой теплонапряженности пористых проницаемых каталитических материалов на основе руды ильменита, проницаемость должна ограничиваться $K_{\text{пр}} \leq 2,6 \cdot 10^{-12}$, м². При этом тепловая напряженность будет ограничиваться $\sigma_t = 19,000 \times 10^3$, Вт·МПа/м².

Полученные данные являются новыми, не описанными ранее в научно-технической литературе, предоставляющими научный интерес и практическое значение.

В результате обработки материалов экспериментального исследования установлены математическая зависимость, связывающая предельную тепловую напряженность с пористостью материала. Полученная зависимость имеет вид:

$$\sigma_t = 17,046 + 33,067 \Pi - 77,532 \Pi^2 \times 10^3, \text{ Вт} \cdot \text{МПа}/\text{м}^2, \quad (11)$$

где Π - пористость материала.

Установлено, что предельная теплонапряженность $\sigma_t = 19,000 \times 10^3$, Вт·МПа/м² достигается при пористости $\Pi = 0,360$.

В результате проведения расчетно-экспериментальных работ на образцах фильтров, полученных высокотемпературным синтезом на селективно отобранных образцах были получены данные об изменении модуля упругости в зависимости от температуры и состава материала.

Представление о прочностных качествах материала и их надежности невозможно без знаний модуля упругости для каждого из них. Использование методов расчета напряженно-деформированного состояния с использованием конечных элементов также требует знаний о величинах модуля упругости.

В результате обработки математических данных о результатах исследования было получено выражение, описывающее уровень тепловой напряженности материалов от состава и температуры. Для новых полученных материалов эти данные являются новыми и не описанными ранее. Полученное выражение имеет вид:

$$E = 184,1 + 0,073 T - 0,119 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,328 C_{\text{Ильм}}, \times 10^3, \text{ МПа}, \quad (12)$$

где T - температура, К; $C_{\text{Ильм}}$ - концен-

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

трация руды ильменита в шихте, % по массе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.

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

3. Жуйкова, А.А. Очистка отработавших газов дизелей в каталитических нейтрализаторах / А.А. Жуйкова, А.А. Мельберт, А.Л. Новоселов // Повышение экологической безопасности автотракторной техники: Сб. статей / под ред. д.т.н., профессора, академика РАТ А. Л.

Новоселова / Академия транспорта РФ, АлтГТУ им. И. И. Ползунова. - Барнаул, 2006. - С. 9-22.

4. Мельберт, А.А. Метод исследования качества очистки газов в каталитическом нейтрализаторе дизельного двигателя/ А.А. Мельберт, В.В. Бразовский, Г.В. Медведев // Ползуновский вестник. -2010. - №1. -С. 80-86.

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

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

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

Мельберт А.А., д.т.н., проф., зав. кафедрой "Безопасность жизнедеятельности"

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