

ПРИМЕНЕНИЕ РУДЫ ЭВКСЕНИТА В СОСТАВЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ДИЗЕЛЕЙ

А.Л. Новоселов, Н.Н. Горлова, Г.В. Медведев

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

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

Привлекательность применения эвксенита в пористых проницаемых каталитических материалах состоит в том, что минюя способы разложения, электролиза, разделения, очистки, плавки в вакууме, дистилляции и другие можно вводить элементы с каталитическими свойствами непосредственно в состав материалов. Руда эвксенита содержит: до 6,76 % лантана (La); 14,33 % церия (Ce); 1,64 % празеодима (Pr); 7,11 % неодима (Nd); 4,22 % самария (Sm); 9,23 % гадолиния (Gd); 1,66 % тербия (Tb); 20,5 % диспрозия (Dy); 3,83 % гольмия (Ho); 15,54 % эрбия (Er); 12,76 % иттербия (Yb) и других элементов.

При использовании руды эвксенита в составе шихты для получения пористых проницаемых каталитических материалов достаточно добавление ее в количестве 14 % по массе. Уже при этом количестве в составе пористого материала оказывается целый ряд катализаторов в следующих количествах по массе (в процентах по массе): La - 0,946 %; Ce - 2,006 %; Nd - 0,995 %; Gd - 1,292 %; Dy - 2,870 %; Er - 2,176 %; Yb - 1,786 %.

Такого количества катализаторов вполне достаточно для осуществления очистки газов. Путем регулирования состава шихты за счет количества руды эвксенита можно изготавливать как окислительные, так и восстановительные блоки нейтрализаторов.

В Алтайском государственном техническом университете и Восточно-Казахстанском государственном техническом университете подтверждена возможность использования размола руды эвксенита Лениногорского месторождения при получении пористых проницаемых каталитических материалов высокотемпературным синтезом [1].

Оценка эффективности каталитической очистки газов на полученных материалах с содержанием в шихте руды эвксенита от 14 до 17 % по массе производилась на исследо-

вательском комплексе, включающем в качестве генератора газов дизель КамАЗ - 740 (8Ч 12/12). В целях сохранения идентичности состава отработавших газов испытания проводились при одинаковых условиях, при одинаковых подачах топлива по нагрузочным характеристикам при частоте вращения коленчатого вала 2600 мин⁻¹ и значениях среднего эффективного давления 0...0,35...0,55...0,78 МПа, температуре окружающей среды T₀=298 К, давлении окружающей среды p₀=0,105 МПа, влажности W=50% [2].

Сравнению подлежали пористые проницаемые каталитические материалы, полученные высокотемпературным синтезом по разработанной технологии, используемые для изготовления блоков очистки отработавших газов в каталитических нейтрализаторах для дизелей.

Состав, физические, физико-механические и функциональные свойства разработанных каталитических материалов, полученных с применением самораспространяющегося высокотемпературного синтеза были предварительно изучены на образцах стандартных размеров. Информация о функциональных свойствах полученных СВС - каталитических материалах приведен в таблице 1.

Выявленные в процессе исследований каталитические свойства объясняется наличием в составе пористого проницаемого материала таких катализаторов как лактан, церий, самарий, гадолиний, диспрозит, эрбий и иттербий, значительно снижающих энергии активации в реакциях окисления и восстановления.

Требуемые физические и физико-механические свойства полученного материала обусловлено выбором технологического процесса, основанного на самораспространяющемся высокотемпературном синтезе.

ПРИМЕНЕНИЕ РУДЫ ЭВКСЕНИТА В СОСТАВЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ДИЗЕЛЕЙ

Найденная зависимость среднего приведенного диаметра пор от содержания в шихте размола руды эвксенита описана выражением:

$$d_{\Pi} = 4,189 \cdot C_{\text{ЭВК}}^2 - 112,62 \cdot C_{\text{ЭВК}} + 889,64, \text{ мкм}, \quad (1)$$

где $C_{\text{ЭВК}}$ - концентрация размола руды эвксенита в составе шихты, в процентах по массе;

ЭВК - условно принятое обозначение эвксенита.

Выражение дает возможность прогнозирования среднего приведенного диаметра пор в материале в зависимости от содержания размола руды эвксенита в составе шихты в границах концентраций 13...18 % по массе.

Обращает на себя внимание тот факт, что увеличением дозировки в шахте размола руды эвксенита с 14 до 17 % по массе приводит к значительному изменению характеристик и свойств полученных СВС-материалов [3].

Обнаружено, что изменение среднего приведенного диаметра пор изменяется в зависимости от содержания и фракционного состава окалина легированной стали, алюминия, а также размола руды эвксенита. Путем выбора соотношения концентраций по массе этих трех компонентов шихты можно регулировать величины среднего приведенного диаметра пор в проницаемом каталитическом СВС - материале.

В процессе экспериментальных исследований впервые, исходя из обеспечения среднего диаметра пор $d_{\Pi} = 150$ мкм была определена оптимальная концентрация (таблица 1) размола руды эвксенита, составившая 16 % по массе.

Таким образом, в результате экспериментального исследования установлена зависимость среднего приведенного диаметра пор от содержания размола руды эвксенита (фракции 60 мкм) в составе шихты для получения пористых проницаемых СВС - каталитических материалов.

Извилистость пор в проницаемых СВС - каталитических материалах косвенно свидетельствуют о возможности организации течения отработавших газов в пористом материале с эвксенитом и осуществление контакта с катализаторами La, Ce, Nd, Gd, Dy, Er, Yb и другими.

На основании приведенных ранее работ было установлено, что наибольшая извилистость пор достигается при дозировке в рассматриваемых пределах шихту по массе 18-

19 % по массе размола руды эвксенита, но при этом ухудшаются физико-механические свойства материала.

Поскольку в известной научной литературе не описаны зависимости извилистости пор в пористом материале в зависимости от содержания в шихте размола руды эвксенита, такая зависимость была описана уравнением:

$$\xi_{\text{И}} = 0,054 \cdot C_{\text{ЭВК}} + 0,417. \quad (2)$$

Таким образом, в результате экспериментальных исследований и обработки их материалов была установлена и математически описана зависимость извилистости пор от содержания размола руды эвксенита в шихте по массе.

Известно, что пористость СВС-каталитических материалов во многом определяет их физические, физико-механические и функциональные свойства. Следует отметить, что при увеличении в шихте концентрации размола руды эвксенита с 14 до 17 % происходит увеличение пористости материала для очистки газов в 1,29 раза.

Выявление закономерности описана уравнениями:

$$\Pi = -0,0106 \cdot C_{\text{ЭВК}}^2 + 0,373 \cdot C_{\text{ЭВК}} - 2,683. \quad (3)$$

Данные об изменении пористости СВС-материалов при изменении концентрации размола руды эвксенита в составе шихты обнаружены и описаны впервые, являются новыми.

С пористостью материала, средним приведенным диаметром пор и их извилистостью связан очень важный для каталитического материала параметр - удельная поверхность.

Удельная поверхность в конечном итоге во многом определяет обменные процессы вблизи катализатора, скорость превращения веществ и эффективность очистки газов от вредных веществ. Как правило наиболее эффективные каталитические материалы имеют и большие удельные поверхности. Поэтому удельной поверхности материала уделяется особое внимание. В нашем случае зависимость удельной поверхности материалов от содержания в шихте различного количества эвксенита, составляющего основу присутствия катализаторов в виде редкоземельных элементов. Эта зависимость получена по результатам экспериментальных исследований, приведенных на образцах, полученных в АлтГТУ и ВКГТУ на основе руд Восточно-Казахстанских месторождений.

Таблица 1- Данные о составе шихты, функциональных свойствах СВС- материалов с использованием размола руды эвксенита

| Отдельные характеристики | Варианты СВС - блоков | | | |
|---|-----------------------|--------|--------|--------|
| | Э - 1 | Э - 2 | Э - 3 | Э - 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 |
| Медь (отходы машиностроения) | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| Всего руды эвксенита | 14 | 15 | 16 | 17 |
| В том числе по компонентам: | | | | |
| Лантан | 0,946 | 1,014 | 1,082 | 1,149 |
| Церий | 2,006 | 2,149 | 2,293 | 2,436 |
| Празеодим | 0,229 | 0,246 | 0,262 | 0,279 |
| Неодим | 0,995 | 1,066 | 1,138 | 1,208 |
| Самарий | 0,591 | 0,633 | 0,675 | 0,717 |
| Европий | 0,102 | 0,109 | 0,117 | 0,124 |
| Гадолиний | 1,292 | 1,385 | 1,477 | 1,569 |
| Тербий | 0,232 | 0,249 | 0,266 | 0,282 |
| Диспрозий | 2,870 | 3,075 | 3,280 | 3,485 |
| Гольмий | 0,536 | 0,575 | 0,613 | 0,651 |
| Эрбий | 2,176 | 2,331 | 2,486 | 2,642 |
| Тулий | 0,234 | 0,251 | 0,267 | 0,284 |
| Иттербий | 1,786 | 1,914 | 2,042 | 2,169 |
| Лютеций | 0,0028 | 0,0030 | 0,0032 | 0,0034 |
| Физические характеристики | | | | |
| Средний приведенный диаметр пор, мкм | 134 | 140 | 152 | 179 |
| Извилистость пор при $\delta_{ст}=10$ мм | 1,17 | 1,23 | 1,28 | 1,33 |
| Удельная поверхность, $м^2/г$ | 89 | 98 | 113 | 194 |
| Пористость | 0,46 | 0,54 | 0,59 | 0,594 |
| Проницаемость по воздуху $\times 10^{-12}$, $м^2$ | 1,64 | 1,98 | 2,50 | 3,19 |
| Физико - механические свойства | | | | |
| Механическая прочность при сжатии, МПа | 9,80 | 7,80 | 5,80 | 3,79 |
| Механическая прочность при изгибе, МПа | 7,10 | 5,68 | 4,26 | 2,84 |
| Ударная вязкость, Дж/ $м^2$ | 0,274 | 0,275 | 0,269 | 0,219 |
| Коррозионная стойкость, % | 14,01 | 16,88 | 18,00 | 20,88 |
| Функциональные свойства | | | | |
| Снижение концентраций СО, % | 68 | 74 | 82 | 94 |
| Снижение концентраций NOx, % | 46 | 53 | 64 | 75 |
| Снижение концентраций СхНу, % | 66 | 71 | 80 | 97 |
| Снижение концентраций ТЧ, % | 94 | 94 | 95 | 96 |

По результатам обработки экспериментальных данных была получена математическая зависимость, связывающая величину удельной поверхности материалов с содержанием в шихте размола руды эвксенита.

Зависимость имеет вид:

$$F_{уд} = 4,113 \cdot C_{ЭВК}^2 - 92,41 \cdot C_{ЭВК} + 577,18, м^2/г. \quad (4)$$

Таким образом, получены не только новые научные данные, но и определены математические зависимости влияния концентрации руд в составе шихты на удельную поверхность пористых проницаемых СВС-каталитических материалов.

Другим, не менее важным, показателем является проницаемость пористого материала. Исследования проведены в соответствии с ГОСТ Р 52305.1-2005. Ранее авторами было определено, что при содержании в шихте руды эвксенита 14 % по массе показатель проницаемости (Кпр) имеет значение $1,64 \cdot 10^{-12} м^2$.

Характер изменения проницаемости в зависимости от содержания руды эвксенита в шихте оказался нелинейным. Увеличение проницаемости с увеличением концентрации руды эвксенита связано с уменьшением твердой фазы в пористом проницаемом кар-

ПРИМЕНЕНИЕ РУДЫ ЭВКСЕНИТА В СОСТАВЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ДИЗЕЛЕЙ

касе СВС - материалов, за счет сокращения концентраций хрома и никеля.

В литературе не встречается данных о зависимости проницаемости СВС-каталитических материалов в зависимости от дозировки руды эвксенита в шихту. В связи с этим в процессе исследований на образцах были получены экспериментальные данные, которые описаны следующим математическим выражением:

$$K_{\text{пр}} = 0,087 \cdot C_{\text{ЭВК}}^2 - 2,18 \cdot C_{\text{ЭВК}} + 15,108 \cdot 10^{-12}, \text{ м}^2. \quad (5)$$

Таким образом, получены новые, не описанные ранее зависимости, связывающие концентрации руды эвксенита в шихте с проницаемостью материалов, полученных высокотемпературным синтезом.

В процессе исследований обнаружено влияние концентрации размола руды эвксенита в шихте на изменение механической прочности материалов, полученных высокотемпературным синтезом. Так Т.В. Новоселовой, Е.В. Титовой, А.Л. Новоселовым было установлено, что с увеличением содержания эвксенита в шихте с 14 до 17 % по массе, значение механической прочности при сжатии ($\sigma_{\text{сж}}$) может снижаться с 9,80 МПа до 3,79 МПа.

Идентичный характер изменения механической прочности при сжатии для каталитических материалов, полученных высокотемпературным синтезом на основе ксеноти-ма, моноцита, бастнезита, что свидетельствует о том, что редкоземельные элементы не выступают в качестве легирующих, а присутствуют в виде оксидов. Это подтвердило гипотезу о существовании общей закономерности воздействия основного компонента материала на показатели механической прочности.

Механическая прочность при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ так же зависит от содержания в шихте руды эвксенита. Так с увеличением содержания руды эвксенита в шихте с 14 до 17% по массе $\sigma_{\text{изг}}$ снижается с 7,10 МПа до 2,84 МПа, что свидетельствует об ухудшении механической прочности материала. Идентичный характер изменения механической прочности СВС - каталитических материалов, полученных высокотемпературным синтезом на основе ксеноти-ма, моноцита, бастнезита. Обработка данных экспериментальных исследований свидетельствует о существовании линейных зависимостей между концентрацией в шихте руды эвксенита и величинами пределов прочности на сжатие и изгиб.

Полученные зависимости описаны выражениями:

$$\sigma_{\text{сж}} = -2,006 \cdot C_{\text{ЭВК}} + 37,814, \text{ МПа}; \quad (6)$$

$$\sigma_{\text{изг}} = -1,42 \cdot C_{\text{ЭВК}} + 26,98, \text{ МПа}. \quad (7)$$

Полученные данные являются новыми, раскрывают закономерности влияния дозировки компонента шихты размола руды эвксенитана механическую прочность пористых проницаемых каталитических материалов, полученных высокотемпературным синтезом.

Характеристикой вязкости материала является его ударная вязкость, измеряемая работой, затрачиваемой на разрушение образца, отнесенной к площади сечения. В литературе не обнаружено сведений об изменении ударной вязкости пористых СВС - материалов на основе размола руды эвксенита.

Ранее исследованиями сотрудников АлтГТУ им. И.И. Ползунова и ВКГТУ им. Д. Серикбаева экспериментально на образцах были изучены характеристики ударной вязкости пористых проницаемых СВС - материалов на основе других руд месторождений Алтая и Восточного Казахстана.

Было обнаружено, что при увеличении концентрации эвксенита в шихте свыше 17 % по массе резко снижается ударная вязкость. Это объясняется тем, что в процессе горения СВС - системы снижается полнота превращения исходных компонентов, хром и никель меньше выступают в роли компонентов твердого раствора.

На основании экспериментальных исследований по определению влияния концентраций в составах шихты размола руды эвксенита получены оригинальные данные об изменении ударной вязкости. Эти данные легли в основу получения математической зависимости, связывающей влияние дозировки размола руды эвксенита в шихту на ударную вязкость материалов, полученных в результате высокотемпературного синтеза:

$$v_{\text{уд}} = -0,0028 \cdot C_{\text{ЭВК}}^2 + 0,082 \cdot C_{\text{ЭВК}} - 0,3252, \text{ Дж/м}^2. \quad (8)$$

В результате проведенных исследований получены новые данные, характеризующие зависимость ударной вязкости пористых проницаемых каталитических материалов на основе руды эвксенита от концентрации ее в составе шихты.

При создании нового пористого проницаемого каталитического материала большой интерес представляла его коррозионная стойкость. Это объясняется тем, что создан-

ный материал предполагалось использовать в агрессивной среде со сложным составом.

Испытания на коррозионную стойкость полученных СВС-каталитических материалов были проведены согласно ГОСТ 9.908-85 на образцах стандартных размеров путем погружения в смесь (1:3) азотной и соляной кислот. Время выдержки образцов в смеси кислот, кроме времени, предусмотренного стандартом, составляло от 0 до 24 часов при нормальных условиях ($p_0=0,1$ МПа; $T_0=298$ К; $W=50\%$).

При переходе к составам шихты, содержащим размол руды эвксенита не исследованным оставался вопрос о коррозионной стойкости новых материалов

Отмечается одинаковые закономерности потери массы для материалов со всеми рассматриваемыми составами шихты на основе руд полезных ископаемых.

Для пористых проницаемых СВС - материалов характерным является присутствие в составе соединений редкоземельных элементов, которые подвержены растворению в кислотах [3].

В результате обработки экспериментальных данных было получено выражение, описывающее зависимость коррозионной стойкости от содержания размола руды эвксенита в составе шихты.

Отдельный интерес имеют результаты оценки функциональных свойств пористых проницаемых каталитических материалов, полученных из шихты с размола руды эвксенита.

Оценка проводилась по результатам исследований, направленных на определение эффективности очистки отработавших газов.

Все экспериментальные исследования проведены на комплексе, при полной подаче топлива.

Обнаруженная эффективность очистки отработавших газов при использовании в составе шихты руды эвксенита описана следующими выражениями:

$$\delta_{\text{NOx}} = 1,602 \cdot C_{\text{ЭВК}}^2 - 39,998 \cdot C_{\text{ЭВК}} + 29198, \quad \%; \quad (9)$$

$$\delta_{\text{CO}} = 2,34 \cdot C_{\text{ЭВК}}^2 - 60,001 \cdot C_{\text{ЭВК}} + 434374, \quad \%; \quad (10)$$

$$\delta_{\text{СxHy}} = 1,56 \cdot C_{\text{ЭВК}}^2 - 38,523 \cdot C_{\text{ЭВК}} + 295642, \quad \%; \quad (11)$$

$$\delta_{\text{ГЧ}} = 0,734 \cdot C_{\text{ЭВК}}^2 - 19,62 \cdot C_{\text{ЭВК}} + 221796, \quad \%. \quad (12)$$

Все приведенные в таблице 1 и тексте данные являются новыми, неописанными ранее, дающими представление об использовании размола руды эвксенита взамен благородных металлов для получения пористых проницаемых каталитических материалов высокотемпературным синтезом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сырбаев, В.И. Научно-методические основы обеспечения экологической безопасности автомобильного транспорта: методологические принципы // Вестник машиностроения. - 2004. - №8. - С. 80-83.
2. Новоселов, А.Л. Расход газов и каталитические свойства комплексов металлов в составе СВС-блоков нейтрализаторов для дизелей / А.Л. Новоселов, Т.А. Стопорева, Н.П. Тубалов // Ползуновский альманах. - 2009. - № 3. - С. 111-113.
3. Шевченко, А.А. Физикохимия и механика композиционных материалов: Учебное пособие для вузов. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. - 224 с.

Новоселов А.Л. - д.т.н., профессор, заведующий кафедрой АТ, АлтГТУ им. И.И. Ползунова,

тел. 8(3852) 29-08-15,

E-mail: at-05@list.ru

Горлова Н.Н. - к.т.н., доцент кафедры ЭОП, докторант АлтГТУ им. И.И. Ползунова,

E-mail: at-05@list.ru,

тел. 8(3852) 29-08-15

Медведев Г.В. - к.т.н., доцент кафедры АТ, докторант АлтГТУ им. И.И. Ползунова,

E-mail: at-05@list.ru,

тел. 8(3852) 29-08-15