

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИРИДИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЕЙ

А.Л. Новоселов, Н.Н. Горлова, Д.С. Печенникова

В работе рассмотрена возможность применения иридия в системах очистки отработавших газов дизелей от вредных веществ. Добавление иридия положительным образом сказывается на степени очистки вредных выбросов и улучшении физико-химических и механических свойств получаемого каталитического материала. В работе изучено влияние содержания иридия на пористость, проницаемость, механическую прочность, ударную вязкость и другие свойства получаемого материала.

Ключевые слова: иридий, каталитическая способность материала, шихта, самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

Иридий (Ir) - элемент VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева и известен своими каталитическими свойствами.

Необходимость проведения таких исследований диктовалась тем, что несмотря на то, что эффективность применения иридия в каталитических нейтрализаторах описана рядом авторов, все работы были проведены в основном на бензиновых двигателях или установках, использующих смеси газов, в различное время, на различных двигателях, в различных условиях и однозначных ответов на вопросы перспективности применения Ir не дано. Стоимость Ir с чистотой 99,999% составила в декабре 2009 года 995 \$ за тройскую унцию и возросло на 1.01.14 до 1300 \$ за тройскую унцию

Введение в состав СВС - каталитических материалов d-элементов переходных металлов платиновой группы приводит к значительному усилению их каталитических свойств. Примером этому являются добавки иридия Ir в состав шихты для получения пористых проницаемых материалов для каталитических нейтрализаторов отработавших газов двигателей внутреннего сгорания, апробированные в АлтГТУ и ВКГТУ [1].

Следует отметить, что данные, опубликованные в печати, о эффективности применения Ir в качестве катализатора имеют большой разброс об эффективности, потому что получены авторами при различных температурах газов.

В Алтайском государственном техническом университете и Восточно-Казахстанском государственном техническом университете подтверждена возможность использования добавок иридия в состав шихты (таблица 1) при получении пористых проницаемых ката-

литических материалов высокотемпературным синтезом [2].

Оценка эффективности каталитической очистки газов на полученных материалах с содержанием в шихте иридия с 0,1 до 0,4 % по массе производилась на исследовательском 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 %.

При идентичных условиях окружающей среды проводились испытания по внешней скоростной характеристике при частотах вращения коленчатого вала 1400...1800...2200...2600 мин⁻¹.

В литературе сведения о влиянии иридия в составе пористых проницаемых каталитических СВС- блоков нейтрализаторов полученных высокотемпературным синтезом на качество очистки отработавших газов дизелей опубликованы лишь [3]. Вопрос остается не исследованным, а отсутствие информации делает неопределенным перспективы использования иридия для снижения вредных выбросов дизелей Из существующих представлений [4, 5] иридий в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, как элемент с более высокой температурой плавления должен был быть покрыт алюминием с более низкой температурой плавления и доступ к иридию как к катализа-

тору со стороны отработавших газов оказался бы заблокированным. Однако, проявление каталитических свойств свидетельствует об

иной картине взаимодействия компонентов шихты в процессе высокотемпературного синтеза материалов.

Таблица 1 - Данные о свойстве шихты, характеристиках СВС - материалов и их функциональных свойствах

Отдельные характеристики	Варианты СВС - блоков			
	С -21	С-22	С-23	С-24
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	18,0	18,0	18,0	18,0
Хром ПХ-1 по ТУ 882-76	5,6	5,6	5,6	5,6
Никель ПНК-ОТ-1 по ГОСТ 9722-79	12,4	12,4	12,4	12,4
Алюминий по ТУ 485-22-87 марки АСД-1	14,4	14,3	14,2	14,1
Иридий	0,1	0,2	0,3	0,4
Медь	2,0	2,0	2,0	2,0
Физические характеристики				
Средний приведенный диаметр пор, мкм	151	151	151	151
Извилистость пор при $d_{cm}=10$ мм	1,3	1,3	1,3	1,3
Удельная поверхность материала, m^2/g	107	107	107	107
Пористость, %	0,45	0,45	0,45	0,45
Проницаемость по воздуху $\times 10^{-12}$, m^2	2,31	2,31	2,31	2,31
Физико - механические свойства				
Механическая прочность при сжатии, МПа	9,1	10,0	10,9	11,75
Механическая прочность при изгибе, МПа	3,2	4,8	6,0	7,1
Ударная вязкость, Дж/м ²	0,267	0,276	0,280	0,230
Коррозионная стойкость, %	21	13	10	9
Функциональные свойства (Т = 893 К)				
Снижение концентраций СО, %	83	91	95	96
Снижение концентраций NOx, %	50	60	66	68
Снижение концентраций СхНу, %	63	67	70	72
Снижение концентраций ТЧ, %	90	90	91	91

Выявленные в процессе исследований каталитические свойства полученных материалов указывают на то, что, несмотря на несомненный факт растекание алюминия и других элементов с более низкими, чем у иридия температурами плавления, сосредоточение последних в материале имеет место на границах контакта тугоплавких элементов.

Требуемые физические и физико-механические свойства полученного материала обусловлены выбором технологического процесс, основными этапами которого явились следующие:

- сушка компонентов шихты вакуумом;
- помол компонентов шихты в шаровой мельнице размеров <63 мкм;
- рассев компонентов шихты (сетчатый усреднитель);
- дозирование компонентов (весы ВЛКТ - 500);
- добавление пластификатора до 1,5 %;
- смешивание шихты (биконусный смеситель);
- загрузка (формы засыпкой);
- уплотнение (на вибростоле);

предварительный нагрев (шкаф СШН) до 573 К;

- запал, синтез (шкаф);
- выпресовка изделия;
- нагрев изделия до 800 К (муфельная печь);
- охлаждение в течение 10 часов.

Обращает на себя внимание тот факт, что увеличением дозировки в шихте иридия с 0,1 до 0,4 % по массе приводит к значительному изменению характеристик и свойств полученных СВС - материалов.

Обнаружено, что изменение среднего приведенного диаметра пор изменяется в зависимости от содержания:

$$d_{II} = -0,0271 \cdot (C_{Ir}) + 151,33, \text{ мкм}; \quad (1)$$

$$\Pi = -0,0018 \cdot (C_{Ir}) + 0,4561, \text{ %}; \quad (2)$$

$$\xi_{II} = -0,0004 \cdot (C_{Ir}) + 1,2933. \quad (3)$$

В процессе экспериментальных исследований впервые, исходя из обеспечения среднего диаметра пор 150 мкм было определено, что концентрация по массе иридия от 0,1 до 0,4 % по массе не влияет на dП.

ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИРИДИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЕЙ

Таким образом, в результате экспериментального исследования установлена зависимость среднего приведенного диаметра пор от содержания металла платиновой группы иридия в составе шихты для получения пористых проницаемых СВС - каталитических материалов.

Извилистость пор в проницаемых СВС - каталитических материалах косвенно свидетельствует о возможности организации течения отработавших газов в пористом материале с иридием с обеспечением контакта с катализаторами.

На основании приведенных ранее работ было установлено, что на извилистость пор дозировка иридия в шихту от 0,1 до 0,4 % по массе не влияет.

Поскольку в известной научной литературе не описаны зависимости извилистости пор в пористом материале в зависимости от содержания в шихте иридия, полученные данные являются новыми.

Таким образом, в результате экспериментальных исследований и обработки их материалов была установлена и математически описана зависимость извилистости пор от содержания иридия 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 (Ir/Al) происходит снижение пористости.

Выявление закономерности описана уравнением:

$$\Pi = -1,084 \cdot \left(\frac{\text{Ir}}{\text{Al}}\right) + 0,4507, \% \quad (4)$$

Данные об изменении пористости СВС-материалов при изменении концентрации иридия 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.

По результатам обработки экспериментальных данных была получена математическая зависимость, связывающая величину удельной поверхности материалов с содер-

жением в шихте основного компонента – иридия:

Зависимость имеет вид:

$$F_{\text{уд}} = -1,1955 \cdot (C_{\text{Ir}}) + 107,41, \text{ м}^2/\text{г}. \quad (5)$$

Таким образом, получены не только новые научные данные, но и определены математические зависимости влияния концентрации иридия 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.

Характер изменения проницаемости в зависимости от содержания иридия в шихте линейный. Стабильность проницаемости с увеличением концентрации Ir связано с незначительной концентрацией последнего в составе шихты.

В литературе не встречается данных о зависимости проницаемости СВС - каталитических материалов в зависимости от дозировки иридия в состав компонентов шихты. В связи с этим в процессе исследований на образцах были получены экспериментальные данные, которые описаны следующими математическими выражениями:

$$K_{\text{пр}} = 0,0048 \cdot \left(\frac{\text{Ir}}{\text{Al}}\right) + 2,3113 \cdot 10^{-12}, \text{ м}^2. \quad (6)$$

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

В процессе исследований обнаружено влияние концентрации иридия в шихте на изменение механической прочности материалов, полученных высокотемпературным синтезом. Так Т.В. Новоселовой, Е.В. Титовой, А.Л. Новоселовым, Ю.В. Павловой было установлено, что с увеличением содержания иридия в шихте с 0,1 до 0,4% по массе, значение механической прочности при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$ может возрастает с 9,10 МПа до 11,75 МПа.

Механическая прочность при изгибе ($\sigma_{\text{изг}}$) так же зависит от содержания в шихте основных компонентов. Так с увеличением содержания иридия в шихте с 0,1 до 0,4 % по массе ($\sigma_{\text{изг}}$) возрастает с 3,2 МПа до 7,1 МПа, что свидетельствует об улучшении механической прочности материала.

Соотношение содержания Ir/Al в шихте СВС - материалов проявляет влияние на их физико-механические свойства. Так при увеличении Ir/Al с 0,0087 до 0,028 приводит к

росту механической прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$) в 1,26 раза, и к росту механической прочности на изгиб ($\sigma_{изг}$) в 2,22 раза'

Полученные зависимости описаны выражениями:

$$\sigma_{сж} = 141,86 \cdot \left(\frac{Ir}{Al}\right) + 7,9273, \text{ МПа}; \quad (7)$$

$$\sigma_{изг} = 189,8 \cdot \left(\frac{Ir}{Al}\right) + 1,8212, \text{ МПа}. \quad (8)$$

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

Реакция пористого проницаемого композитного материала на большую нагрузку проявляется в виде больших деформаций или разрушения. Явление разрушения означает потерю сцепления между частицами материала, характеристикой вязкости материала на большую нагрузку проявляется в виде больших деформаций или разрушения. Явление разрушения означает потерю сцепления между частицами материала. 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 при изменении в составе шихты иридия по массе.

Ранее исследованиями сотрудников АлтГТУ им. И.И. Ползунова ИВКГТУ им. Д. Серикбаева экспериментально на образцах были изучены характеристики ударной вязкости пористых проницаемых СВС-материалов на основе окалина стали, однако не рассматривался вопрос о влиянии содержания иридия в шихте. Было обнаружено, что при увеличении концентрации иридия в шихте с 0,1 до 0,4 % по массе резко снижается ударная вязкость. Это объясняется легирующими свойствами иридия и увеличением хрупкости материала.

Ударная вязкость СВС - материалов находится в зависимости от соотношения Ir/Al в шихте и описывается выражением 9. При увеличении соотношения Ir/Al с 0,0087 до 0,028 ударная вязкость возрастает в 0,86 раза.

$$\nu_{уд} = 1,5469 \cdot \left(\frac{Ir}{Al}\right) + 0,2567, \text{ Дж/м}^2. \quad (9)$$

Коррозионная стойкость при увеличении соотношения Ir/Al с 0,0087 до 0,028 возрастает. Об этом свидетельствует величина $K_{ст}$ потери массы материалов в агрессивной среде в 2,33 раза. Получена зависимость 4.92

Кст от соотношения Ir/Al, которую можно использовать при проектировании составов СВС - материалов.

$$K_{ст} = 31907 \cdot (C_{Ir})^2 - 1647,7 \cdot (C_{Ir}) + 30,382, \text{ \%}. \quad (10)$$

Дозирование Ir в составе шихты для получения каталитических материалов объясняется двумя причинами. Первая заключается в обнаружении нецелесообразности увеличения дозировки свыше 0,3%. Вторая состоит в стоимости Ir как материала. Дозировка в 0,2% по массе была определена из соображений того, что ее дальнейшее увеличение не дает значительного эффекта по снижению выбросов оксида углерода и оксидов азота. Зависимости эффективности очистки газов от дозировки иридия в шихту. Повышение эффективности очистки газов от твердых частиц при увеличении содержания иридия до 0,3% по массе незначительна и находится в пределах ошибки измерений. Незначительное увеличение эффективности очистки газов от углеводородов всего на 7%.

Эффективность очистки газов от оксида углерода увеличивается с 70 до 95%, а от оксида азота - с 32 до 65%.

Все это свидетельствует о том, что при увеличении концентрации иридия в шихте наблюдается проявление каталитических свойств пористого проницаемого СВС - материала. Увеличение концентрации иридия в шихте свыше 0,3% по массе приводит к резкому повышению стоимости СВС - материалов.

$$\delta_{Tч} = 5,3053 \cdot (C_{Ir}) + 89,311, \text{ \%}; \quad (11)$$

$$\delta_{CO} = -171,23 \cdot (C_{Ir})^2 + 135,84 \cdot (C_{Ir}) + 70,022, \text{ \%}; \quad (12)$$

$$\delta_{NOx} = -325,88 \cdot (C_{Ir})^2 + 208,06 \cdot (C_{Ir}) + 31,829, \text{ \%}; \quad (13)$$

$$\delta_{C_{xH_y}} = 28,634 \cdot (C_{Ir}) + 62,886, \text{ \%}. \quad (14)$$

Увеличение концентрации иридия в составе шихты приводит к повышению каталитических свойств СВС-материалов. При проведении настоящих исследований выполнялись следующие условия: - содержание по массе оксида железа, оксида хрома, хрома, никеля составляло 83,5 % (Fe₂O₃ - 47,5 %, CrO₃ - 18 %, Cr - 5,6 %, Ni - 12,4 %); содержание алюминия Al изменялось от 16,4 до 16,2 % в зависимости от содержания иридия от 0 до 0,3 %; повышение эффективности очистки газов от твердых частиц при увеличении содержания иридия до 0,3 % по массе незначительна и находится в пределах ошибки изме-

ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИРИДИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЕЙ

рений. Незначительное увеличение эффективности очистки газов от углеводородов всего на 7%. Эффективность очистки газов от оксида углерода увеличивается с 70 до 95 %, а от оксидов азота - с 32 до 65 %.

Все приведенные в тексте данные являются новыми, не описанными ранее, дающими представление об использовании иридия в составе материалов для очистки газов.

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. Возможности замещения благородных металлов при решении экологических проблем транспорта / А.Л. Новоселов, Н.В. Батурин, А.А. Унгефук // Научные проблемы транспорта Сибири и Дальнего Востока. - 2008. - №1. - С. 194-197.

3. Новоселов, А.Л. Использование СВС-материалов для каталитической очистки отработавших газов дизелей / А.Л. Новоселов, Т.А. Стопорева, Н.Н. Грабовская // Научные проблемы

транспорта Сибири и Дальнего Востока. - 2008. - №1. - С. 191-194.

4. Кузнецов, М.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез хромита церия, замещенного щелочноземельными металлами / М.В. Кузнецов, Ю.Г. Морозов // Стекло и керамика. - 2004. - №4. - С. 27-31.

5. Мельберт, А.А. Расширение возможности каталитической нейтрализации газов ДВС / А.А. Мельберт, А.А. Новоселов // Повышение экологич. безопасн. автотрак. техники: сб.статей. - Барнаул, 1998. - С. 102-104.

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, АлтГТУ им. И.И. Ползунова, докторант

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

тел. (83852) 29-08-15

Печеникова Д.С. - аспирант кафедры АТ, АлтГТУ им. И.И. Ползунова,

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

тел. (83852) 29-08-15