

## ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦЕОЛИТА – ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ СИНТЕЗОМ

Т.В. Новоселова, Г.В. Медведев, Н.Н. Горлова, А.А. Ситников, Н.П. Тубалов

*В работе рассмотрена возможность использования цеолита в пористых проницаемых каталитических материалах. Содержащиеся в цеолите соединения кремния, молибдена и некоторые другие, которые могут выступать в роли катализаторов. Проведены исследования и изучен состав, физические, физико-механические и функциональные свойства разработанных каталитических материалов, полученных с применением цеолита.*

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

Привлекательность применения цеолита (ЦЛТ) Алтайского месторождения в пористых проницаемых каталитических материалах состоит в том, что минуя целый ряд процессов обогащения, металлургии, очистки можно обеспечить присутствие в шихте кремния, кальция, калия, магния, натрия и марганца, что обеспечивает комплексные оксидные соединения, определяющие каталитические свойства (таблица 1) [2, 3].

В Алтайском государственном техническом университете подтверждена возможность использования руд цеолитов, природных месторождений Алтая, при получении пористых проницаемых каталитических материалов высокотемпературным синтезом.

Цеолиты входят в состав высококремнистых туфов и в природе имеют широкое распространение. Например, высококремнистый цеолитосодержащий туф Холинского месторождения содержит до 83 % клиноптилолита.

Представляет интерес и природный минерал диатомит, содержащий до 90 % SiO<sub>2</sub> и до 10 % природных минералов, в том числе катализаторов, таких как MoO<sub>3</sub> и NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>.

Экспериментально определено, что при увеличении концентрации цеолита в шихте с 14 до 17 % по массе происходит увеличение среднего приведенного диаметра пор в материале со 125 до 147 мкм или в 1,18 раза [1]. Это явление можно считать положительным. Линейно же возрастает и значение среднего приведенного диаметра пор от относительно содержания ЦЛТ/Al. Так при изменении ЦЛТ/Al в пределах от 1,13 до 1,37 d<sub>п</sub> возрастает в 1,18 раза. Получены выражения описывающие эти зависимости:

$$d_{п} = 7,515 \cdot C_{ЦЛТ} + 19,311, \text{ мкм}, \quad (1)$$

$$d_{п} = 93,933 \cdot C_{ЦЛТ/Al} + 18,372, \text{ мкм}. \quad (2)$$

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

На основании приведенных работ было установлено, что наибольшая извилистость пор достигается при дозировке в шихту 17 % по массе разлома руды цеолита.

Поскольку в известной научной литературе не описаны зависимости извилистости пор в пористом материале в зависимости от содержания в шихте СВС - материалов цеолита, такая зависимость была описана уравнением:

$$\xi_{и} = 0,032 \cdot C_{ЦЛТ} + 0,762; \quad (3)$$

$$\xi_{и} = 0,393 \cdot C_{ЦЛТ/Al} + 0,758. \quad (4)$$

Таким образом, в результате экспериментальных исследований и обработки их материалов была установлена и математически описана зависимость извилистости пор от содержания разлома руды цеолита 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 разлома руды цеолита с 14 до 17 % происходит увеличение пористости материала с 0,38 до 0,58 или 1,53 раза.

Таблица 1 - Состав природных цеолитов Российской Федерации

Цеолиты	Компоненты, % по массе								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	MnO	K <sub>2</sub> O	другие
Природный клиноптилолит, Холинское месторождение (Бурятия)	67,20	10,27	0,16	0,56	0,11	1,13	0,01	3,47	17,09
Природный клиноптилолит, Красногорское месторождение (Алтай)	66,4	12,63	0,82	1,24	0,40	2,50	0,19	4,03	8,79
Природный морденит, Зырянское месторождение (Казахстан)	65,20	12,57	1,12	2,63	0,57	1,23	0,17	2,19	14,32

Выявленные закономерности описаны уравнениями:

$$\Pi = 0,069 \cdot C_{\text{ЦИТ}} - 0,596, \%, \quad (5)$$

$$\Pi = 0,864 \cdot C_{\text{ЦИТ/Al}} - 0,604, \%. \quad (6)$$

Данные об изменении пористости СВС - материалов при изменении концентрации размола руды цеолита 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 большие удельные поверхности. Поэтому изменению удельной поверхности материала при дозировке цеолита уделяется особое внимание.

По результатам обработки экспериментальных данных были получены математические зависимости, связывающие величину удельной поверхности материалов с содержанием в шихте основного компонента.

Зависимости имеют вид:

$$F_{\text{уд}} = 2,558 \cdot C_{\text{ЦИТ}}^2 - 69,878 \cdot C_{\text{ЦИТ}} + 572,45, \text{ м}^2/\text{г}, \quad (7)$$

$$F_{\text{уд}} = 375,33 \cdot C_{\text{ЦИТ/Al}}^2 - 821,95 \cdot C_{\text{ЦИТ/Al}} + 545,04, \text{ м}^2/\text{г}. \quad (8)$$

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.

Увеличение концентрации цеолита в составе шихты повышает проницаемость СВС - каталитических материалов. Коэффициент проницаемости, который является одним из структурно - зависимых показателей пористых СВС - материалов. Проницаемость материала представляет собой сложную функцию оптимизации, включающую структуру порового пространства материала и параметры технологического процесса.

В данном случае увеличение содержания цеолита в шихте материалов с составом Ц - 1, Ц - 2, Ц - 3 и Ц - 4 с 14 % до 17 % по массе привело к повышению проницаемости с  $1,30 \cdot 10^{-12}$  до  $2,00 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$  или в 1,538 раза.

В литературе практически не встречаются данные о зависимости проницаемости СВС- каталитических материалов, в зависимости от дозировки основных компонентов в шихту. В связи с этим в процессе исследований на образцах были получены экспериментальные данные, которые описаны следующими математическими выражениями:

$$K_{\text{пр}} = 0,231 \cdot C_{\text{ЦИТ}} - 1,925 \cdot 10^{-12}, \text{ м}^2. \quad (9)$$

Таким образом, получены новые, не описанные ранее зависимости, связывающие концентрации основных компонентов шихты с проницаемостью материалов, полученных высокотемпературным синтезом.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦЕОЛИТА – ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА  
ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ СИНТЕЗОМ**

Таблица 2 - Данные о свойстве шихты, функциональных свойствах СВС - материалов, полученных с использованием природного клиноптилолита

Отдельные характеристики	Варианты СВС - блоков			
	Ц - 1	Ц - 2	Ц - 3	Ц - 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
Руда цеолита всего	14	15	16	17
В том числе по компонентам:				
Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9,296	9,86	10,624	11,288
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,769	1,895	2,021	2,147
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,115	0,123	0,131	0,139
CaO	0,174	0,186	0,198	0,211
MgO	0,056	0,060	0,064	0,068
Na <sub>2</sub> O	0,350	0,375	0,400	0,425
MnO	0,027	0,028	0,030	0,032
K <sub>2</sub> O	0,564	0,605	0,645	0,685
Другие и порода	1,650	1,768	1,887	2,011
Физические характеристики				
Средний приведенный диаметр пор, мкм	125	132	139	147
Извилистость пор при $\delta_{ст}=10$ мм	1,20	1,24	1,26	1,30
Удельная поверхность материала, м <sup>2</sup> /г	95	100	109	124
Пористость, %	0,38	0,44	0,51	0,58
Проницаемость по воздуху $\times 10^{-12}$ , м <sup>2</sup>	1,30	1,52	1,76	2,00
Физико - механические свойства				
Механическая прочность при сжатии, МПа	8,2	7,0	6,0	4,9
Механическая прочность при изгибе, МПа	5,9	5,3	4,7	4,3
Ударная вязкость, Дж/м <sup>2</sup>	0,295	0,285	0,263	0,231
Коррозионная стойкость	14,5	15,0	15,4	16,3
Функциональные свойства				
Снижение концентраций СО, %	34	38	45	47
Снижение концентраций NO <sub>x</sub> , %	30	32	42	45
Снижение концентраций C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> , %	45	49	53	56
Снижение концентраций ТЧ, %	89,5	91,0	92,4	93,8

В процессе исследований обнаружено влияние концентрации размола руды цеолита в шихте на изменение механической прочности материалов, полученных высокотемпературным синтезом. Так А.Л. Новоселовым, Е.В. Титовой, Ю.В. Павловой было установлено, что с увеличением содержания цеолита в шихте с 14 до 17 % по массе, значение механической прочности при сжатии  $\sigma_{сж}$  может снижаться с 8,2 МПа до 4,9 МПа или в 1,67 раза.

Механическая прочность при изгибе  $\sigma_{изг}$  так же зависит от содержания в шихте основных компонентов. Так, с увеличением содержания

цеолита в шихте с 14 до 17 % по массе,  $\sigma_{изг}$  снижается с 5,9 МПа до 4,3 МПа, что свидетельствует об ухудшении механической прочности материала в 1,372 раза.

Увеличение содержания цеолита в системе не приводит к существенному изменению фазового состава конечного продукта реакции, однако структура становится менее однородной за счет общего объема зафиксированного  $\beta$  - твердого раствора, образующего вместе с  $\alpha$ -фазой микроструктуру грубоигольчатого типа

В результате обработки экспериментальных данных были получены выражения,

описывающие зависимости  $\sigma_{сж}$  и  $\sigma_{изг}$  от содержания цеолита в шихте:

$$\sigma_{сж} = -1,103 \cdot C_{цлт} + 23,627, \text{ МПа}; \quad (10)$$

$$\sigma_{изг} = -0,566 \cdot C_{цлт} + 13,79, \text{ МПа}. \quad (11)$$

На основании экспериментальных исследований по определению влияния концентраций в составах шихты цеолита были получены данные о влиянии на ударную вязкость.

Эти данные легли в основу получения математических зависимостей, связывающих влияние дозировки основных компонентов в шихту на ударную вязкость материалов, полученных в результате высокотемпературного синтеза.

Полученные зависимости описаны выражениями:

$$v_{уд} = -0,005 \cdot C_{цлт}^2 + 0,132 \cdot C_{цлт} - 0,586, \text{ Дж/м}^2; \quad (12)$$

$$v_{уд} = -0,7725 \cdot C_{цлт/Al}^2 + 1,667 \cdot C_{цлт/Al} - 0,603, \text{ Дж/м}^2. \quad (13)$$

При создании нового пористого проницаемого каталитического материала на основе цеолита большой интерес представляла его коррозионная стойкость. Это объясняется тем, что созданный материал предполагалось использовать в агрессивной среде со сложным составом.

Получены выражения:

$$K_{ст} = 0,654 \cdot C_{цлт} + 5,295, \text{ } \%; \quad (14)$$

$$K_{ст} = 8,17 \cdot C_{цлт/Al} + 5,213, \text{ } \%. \quad (15)$$

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

$$\delta_{тч} = 1,439 \cdot C_{цлт} + 69,424, \text{ } \%; \quad (16)$$

$$\delta_{CO} = 4,280 \cdot C_{цлт} - 26,605, \text{ } \%; \quad (17)$$

$$\delta_{C_{xHy}} = 3,590 \cdot C_{цлт} - 5,544, \text{ } \%; \quad (18)$$

$$\delta_{NOx} = 1,897 \cdot C_{цлт} + 2,892, \text{ } \%. \quad (19)$$

Все приведенные в тексте статьи данные, дают представление об использовании

цеолита, при получении композитных материалов высокотемпературным синтезом, для очистки газов [4].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новоселов, А.А. Очистка отработавших газов дизеля на катализаторах на основе руды цеолитов / А.А. Новоселов, А.А. Мельберт, В.А. Синицын, Е.В. Титова // Ползуновский вестник. - 2012. - №3/1. - С. 155-157.
2. Новоселов, А.Л. Применение руды эвксенита в составе каталитических материалов для очистки газов дизелей / А.Л. Новоселов, Н.Н. Горлова, Г.В. Медведев // Ползуновский вестник. - 2014. - №4 Т.1 - С. 26 - 30.
3. Новоселов, А.Л. Использование иридия при получении пористых проницаемых каталитических материалов для очистки отработавших газов дизелей / А.Л. Новоселов, Н.Н. Горлова, Д.С. Печенникова // Ползуновский вестник. - 2014. - №4 Т.1 - С. 35 - 39.
4. Итин, В.И. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений/ В.И. Итин, О.С. Найбороденко-Томск: Изд-во Том. ун-та, 1989.-214 с.

**Новоселова Т.В.**- аспирантка кафедры "Физики", АлтГТУ им. И.И. Ползунова,

e-mail: [at-05@list.ru](mailto:at-05@list.ru),

тел. (83852) 290814

**Медведев Г.В.** - к.т.н., доц. кафедры "Наземные транспортно-технологические системы", АлтГТУ им. И.И. Ползунова,

e-mail: [at-05@list.ru](mailto:at-05@list.ru),

тел. (83852) 290814

**Горлова Н.Н.** - докторант, к.т.н., доц. кафедры "Экономики и организации производства", АлтГТУ им. И.И. Ползунова,

e-mail: [at-05@list.ru](mailto:at-05@list.ru),

тел. (83852) 290814

**Ситников А.А.** - д.т.н., проф. кафедры "Наземные транспортно-технологические системы", АлтГТУ им. И.И. Ползунова,

e-mail: [at-05@list.ru](mailto:at-05@list.ru),

тел. (83852) 290814

**Тубалов Н.П.** - д.т.н., проф. кафедры "Физики", АлтГТУ им. И.И. Ползунова,

e-mail: [at-05@list.ru](mailto:at-05@list.ru),

тел. (83852) 290814