

ВЛИЯНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В ТВЕРДЫХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ, НА СТРУКТУРУ ПОЛУЧАЕМЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СВС-ФИЛЬТРОВ

С.А. Малашина, Т.В. Новоселова, Н.Н. Горлова, Г.В. Медведев, А.А. Ситников

В работе рассмотрена возможность использования твердых полезных ископаемых в качестве сырья, используемого для получения каталитических материалов. В случае использования для получения каталитических материалов СВС-синтеза отпадает необходимость получения и очистки, например, редкоземельных металлов по сложным технологиям. Учитывая эти обстоятельства, возможна гипотеза о возможности использования размолотых отдельных руд в составе шихты для получения пористых проницаемых каталитических материалов, предназначенных для очистки отработавших газов двигателей внутреннего сгорания.

Ключевые слова: каталитические материалы, отработавшие газы, шихта, редкоземельные металлы, размолы руд.

Отработавшие газы двигателей внутреннего сгорания вызывают ингредиентные загрязнения, которые характеризуются воздействием совокупности химических веществ, количественного и качественного чуждых естественным биоценозам. Ввиду того, что законодательствами ведущих промышленных стран и ЕЭК ООН установлены уровни допустимых выбросов, то было определено в качестве критериев использовать уровни превышения норм выбросов оксидов углерода (СО), оксидов азота (NO_x), углеродов (С_xН_y), твердых частиц (ТЧ). Дополнительно к числу вредных веществ следует относить и 3,4 бенз-α-пирен (БАП) или (ПАУ) [1].

Обращаться к созданию материалов для осуществления каталитической очистки отработавших газов необходимо только после изучения условий очистки отработавших газов и формулировки требований к ним.

Необходимо исходить из того, что газовые среды в процессе эксплуатации изменяются по составу, а их очистка во всех случаях должна обеспечиваться каталитическими СВС-материалами.

В настоящее время для очистки отработавших газов тепловых двигателей в изделиях (сажевых фильтрах и каталитических нейтрализаторах) используется четыре ведущих типа материалов, полученных на основе металлов, неорганических соединений, органических соединений и композитов. Особенностью материалов для очистки газов является наличие комплекса специфических физических, физико-механических и функциональных свойств [2].

В случае использования для получения каталитических материалов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) отпадает необходимость получения и очистки, например, редкоземельных металлов (РЗМ) по сложным технологиям. Очистка отработавших газов относится к области техники, где РЗМ могут использоваться в виде мишметалла и ферроцерия, т.е. почти не требуется разделения их на индивидуальные элементы [3].

Учитывая эти обстоятельства, возможна гипотеза о возможности использования размолотых отдельных руд в составе шихты для получения пористых проницаемых каталитических материалов, предназначенных для очистки отработавших газов двигателей внутреннего сгорания.

Редкоземельные элементы, являющиеся альтернативой металлам платиновой группы в каталитических материалах, довольно широко распространены в природе, в земной коре их содержится около 0,016 %. Их в 3 раза больше, чем цинка, в 5 раз больше кобальта, в 10 раз больше свинца и более чем в 100 раз, чем молибдена, вольфрама и благородных металлов [4].

Группа редкоземельных элементов (РЗЭ), или лантаноидов, включает 15 весьма сходных по свойствам металлов от лантана до лютеция; из них только прометий получен искусственно. Весьма близок к этим элементам и иттрий, хотя формально он не входит в группу редкоземельных элементов [5].

Редкоземельные металлы обладают высокой химической активностью и взаимодей-

ВЛИЯНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В ТВЕРДЫХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ, НА СТРУКТУРУ ПОЛУЧАЕМЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СВС-ФИЛЬТРОВ

ствуют почти со всеми элементами при сравнительно низких температурах. Они реагируют с O, S, H, C, N, P и галогенами с образованием прочных оксидов, сульфидов, карбидов и др. Металлические La, Ce, Pr легко окисляются на воздухе, в то время как тяжелые лантаноиды (иттриевой группы) более устойчивы [6].

Долгое время эти металлы считались весьма редкими и малоперспективными для использования. С середины 30-х г. XX в. после выявления легирующих действий РЗЭ на сталь, чугун и сплавы цветных металлов производство их значительно расширилось. За последние 40-50 лет в связи с открытием новых областей применения лантаноидов (специальные сплавы, особые сорта стекол, катализаторы при крекинге нефти, кинескопы цветных телевизоров, люминофоры, сверхмощные магнитные сплавы Sm с Co, кристаллы соединений РЗЭ в роли лазеров и квантовых усилителей – мазеров, изотопы ^{170}Ti , ^{155}Eu , ^{144}Ce как источники излучения, регулирующие стержни из Gd, Sm, Eu в атомных реакторах и др.) интерес к ним повысился.

Современная промышленность использует РЗЭ как в виде смесей (например, мишметалл), так и индивидуально, при этом наибольшее значение приобрели Eu, (в основном для кинескопов телевизоров, люминесцентных ламп, циркониевых стабилизаторов, оптического стекла), Sm (для производства постоянных магнитов), Gd (в производстве галлий-гадолиниевых гранатов), а также La, Nd, Ce, Tu. Известно более 100 областей применения редкоземельных металлов.

Иттрий имеет самые разные области применения, из них наиболее важные – люминофоры для цветного телевидения и люминесцентных ламп, магниевые и никель-кобальтовые жаропрочные коррозионноустойчивые сплавы (суперсплавы), нержавеющая сталь и др. Небольшие добавки иттрия в алюминиевые сплавы увеличивают их электропроводность на 50 %. Оксид иттрия используется как спекающая добавка в различных видах новой технической керамики; для деталей двигателей, быстрорежущих инструментов, высокотемпературных топливных элементов [7].

Ниобий, тантал и редкоземельные металлы – типичные литофильные элементы. Большинство типов месторождений ниобия и тантала характеризуется высокой комплексностью и содержит ассоциации минералов: фосфора, циркония, редких земель, скандия, стронция, бария, железа, титана, тория (ме-

сторождения щелочного ряда) или бериллия, рубидия, цезия, олова (граниты и пегматиты).

Танталовые месторождения в литий-фтористых гранитах. Танталоносные граниты представляют собой небольшие (0,5–1,5 км²) интрузии своеобразных мелкосреднезернистых, часто амазонитовых гранитов, обогащенных альбитом, топазом, литиевыми слюдами и содержащих характерный «горошко-видный» кварц. Танталовое оруденение располагается в апикальных (купольных) частях интрузивов, содержание Ta₂O₅ в рудах колеблется от 0,01 до 0,04 %. Вертикальный размах оруденения обычно не превышает первых десятков метров. Рудные тела, выделяемые по данным опробования, имеют форму пологих линзообразных залежей, ориентированных субпараллельно контактовым поверхностям куполов; руды вкрапленные и прожилково-вкрапленные. Главные рудные минералы представлены танталит-колумбитом и микролитом (Орловское и Этыкинское месторождения в Читинской области).

Литий-танталовое месторождение в сподуменовых гранитах (Алахинское в Горном Алтае) выявлено в 1989 г. и является новым потенциально перспективным промышленным типом. Редкометалльное оруденение приурочено к апикальной части небольшого (~ 0,4 км) массива сподуменовых гранитов и составляет пологую купольную залежь. Танталовая минерализация ассоциирует со сподуменом и представлена тонковкрапленными танталитом и микролитом. Среднее содержание Ta₂O₅ в руде 0,012 %, Li₂O – 0,71 %. С глубиной литий-танталовые руды постепенно сменяются бедными (0,3-0,4 % Li₂O) литиевыми рудами со сподуменом. Танталовые месторождения в пегматитах (с Li, Cs, Be) являются ведущими в мировой сырьевой базе тантала.

Пегматитовые месторождения распространены в ряде металлогенических провинций России и за рубежом. Наиболее крупные и богатые месторождения чаще всего имеют докембрийский возраст и размещаются в большинстве случаев на окраинах древних платформ и щитов.

Поллуцит-сподумен-танталитовые пегматиты представляют наиболее распространенный в мире тип промышленных редкометалльных месторождений высокой степени комплексности (с Sn, Li, Cs, Be). На эти пегматиты и связанные с ними коры выветривания приходится основная мировая добыча тантала; содержание Ta₂O₅ достигает 0,02–0,03 %, а в отдельных зонах до 0,1 % при соотношении Nb/Ta в среднем 1–3 (до 6). Ме-

сторождения обычно представлены сериями пологозалегающих тел с этажным расположением по вертикали, но изредка встречаются аналогичные по составу пегматитовые тела в виде зональных, полнодифференцированных штоков или трубок. Основные рудные минералы представлены танталитом,

Ниобиевые и ниобий-редкоземельные месторождения в корях выветривания карбонатитов характеризуются пласто-линзовидной формой и имеют значительные размеры. В зависимости от интенсивности процессов корообразования главные рудные минералы представлены колумбитом и пирохлором – в корях гидрослюдистого профиля (Белозиминское месторождение) или вторичными пирохлорами (строн-циопирохлор, бариопирохлор) и редкоземельными фосфатами (монацит, иногда флоренсит и др.) – в корях латеритного профиля (месторождения Чуктуконское в России и Араша в Бразилии) [8]. Латеритные коры выветривания характеризуются значительно более высокими содержаниями ниобия (до 3 % Nb_2O_5), более крупными запасами ниобиевых руд и за рубежом являются ведущим источником ниобиевого сырья.

Ниобиевые месторождения в корях выветривания карбонатитов и щелочных метасоматитов зон региональных разломов (Татарское в Красноярском крае). Промышленное ниобиевое оруденение связано с «зернистыми» корами выветривания (гидрослюдистого профиля), развивающимися по крутопадающим линейным зонам, сложенным линзо-жильобразными карбонатитами и щелочными метасоматитами с убогим ниобиевым оруденением. Рудные тела наследуют форму и размеры первичных руд, но содержание полезных компонентов в них в 2–4 раза выше. Рудные залежи в корях выветривания характеризуются лентообразной формой и значительной протяженностью по простиранию (до 2000 м при мощности до 100 м). Полезные минералы представлены пирохлором, колумбитом и апатитом. Содержание Nb_2O_5 в рудах составляют 0,4–0,75 %, по запасам месторождение мелкое.

Танталовые месторождения в коре выветривания пегматитов (Липовый Лог в России, Назарену в Бразилии, Гринбушес в Австралии). Рудные тела представлены линзо-, пластообразными залежами, наследующими форму пегматитовых тел. Полезные минералы – танталит, колумбит-танталит, берилл, касситерит. Содержание Ta_2O_5 0,004–0,03 % (до 0,1 %).

Месторождения в переотложенных, эпигенетически измененных корях выветривания карбонатитов являются комплексными редкоземельно-ниобиевыми (с Y и Sc) и характеризуют новый потенциально-промышленный тип (Томторское месторождение в Республике Саха (Якутия)).

Рудное тело имеет пластообразную форму с размерами 2600×1700 м при средней мощности 10 м. Рудный пласт представляет собой чередование прослоев богатых пиро-хлор-монацит-крандаллитовых и обедненных каолинит-крандаллитовых руд. Главные полезные минералы - монацит и стронцио-, барио-, плюмбопирохлоры с реликтами пирохлора обычного состава. Руды характеризуются уникально высокими содержаниями полезных компонентов (Nb_2O_5 4–8 %, TR_2O_3 6–12 %, Y_2O_3 0,5–0,65 %, Sc_2O_3 0,05 %), но являются тонкодисперсными и труднообогатимыми.

К особому – полигенному – промышленному типу относится уникальное по запасам редких земель ниобий-редкоземельно-железородное месторождение Байюнь-Обо (Китай). Ниобий редкоземельная минерализация установлена в полосе широтного простирания длиной 16 км и шириной 3 км. Редкометалльное оруденение приурочено к пластообразным залежам железных руд, залегающим среди доломитов позднепротерозойско-раннепалеозойского возраста. В пределах месторождения развиты жильобразные тела карбонатитов, обогащенных редкоземельными элементами (2–3,5 % TR_2O_3), интрузии габброидов, щелочных пород и гранитоидов.

Основные полезные минералы представлены магнетитом, гематитом, а также тонкой вкрапленностью монацита, бастнезита, пирохлора, эшинита и др. Содержание железа в богатых рудах до 45 % и более, редких земель от 5,7 до 6,7 % TR_2O_3 , ниобия 0,126–0,14 % Nb_2O_5 . Запасы железа составляют 470 млн. т, TR_2O_3 – 40,1 млн. т, Nb_2O_5 – более 1 млн. т.

Генезис месторождения сложный. Наиболее обоснована точка зрения о наложении ниобий-редкоземельной минерализации, связанной с карбонатитами, на железные руды осадочно-метаморфогенного происхождения.

Еще одним важным источником получения иттриевоземельных элементов в Китае являются так называемые ионные руды, развитые в корях выветривания по гранитам, сланцам, амфиболитам.

Кроме отмеченных типов месторождений следует указать следующие, которые разрабатывались в СССР:

ВЛИЯНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В ТВЕРДЫХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ, НА СТРУКТУРУ ПОЛУЧАЕМЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СВС-ФИЛЬТРОВ

– цирконий-ниобиевый в альбититах, карбонатитах и пегматитах, связанных с массивами нефелиновых сиенитов (Вишневогорское, Урал);

– иттриевоземельный в кварц-хлоритовых метасоматитах (Кутессай-П, Киргизия);

– скандий-редкоземельно-урановый органогенно-осадочный (Меловое, Казахстан).

В настоящее время эксплуатация этих месторождений прекращена вследствие отработанности большей части запасов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Автомобильный справочник. Перевод с англ. Первое русское издание. – М. : Изд-во «За рулем», 2000. – 898 с.

2. Аксенов, А. В. Разработка новых керамических материалов для высокотемпературных фильтров / А. В. Аксенов, О. А. Некрашевич, А. В. Бугаев // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – № 9. – С. 26–28.

3. Методические рекомендации по технико-экономическому обоснованию кондиций для подсчета запасов месторождений твердых полезных ископаемых (кроме углей и горючих сланцев) [Электронный ресурс] : утв. распоряжением МПР России от 05.06.2007 г. № 37-р // Федеральное бюджетное учреждение «Государственная комиссия по запасам полезных ископаемых. – Электрон. дан. – Москва, 2004-2011. – Режим доступа: http://www.gkz-rf.ru/index.php?option=com_docman&task=doc_download&gid=91&Itemid=. – Загл. с экрана.

4. Савицкий, Е. М. Металловедение редкоземельных металлов / Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова // М. : Наука, 1975. – 272 с.

5. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых.

Ниобиевые, танталовые руды и редкоземельные элементы [Электронный ресурс] : утв. распоряжением МПР России от 05.06.2007 г. № 37-р // Федеральное бюджетное учреждение «Государственная комиссия по запасам полезных ископаемых. – Электрон. дан. – Москва, 2004-2011. – Режим доступа: http://www.gkz-rf.ru/index.php?option=com_docman&task=doc_download&gid=32&Itemid=.

– Загл. с экрана.

6. Новоселов, А. Л. Использование раствора соли церия при каталитической нейтрализации отработавших газов / А. Л. Новоселов, А. А. Новоселов, Г. В. Медведев, Д. С. Печеникова // Научные проблемы транспорта Сибири и Дальнего Востока. 2011.– № 1. – С. 364–366.

7. Медведев, Г. В. Совершенствование очистки вредных выбросов дизелей в композитных материалах, содержащих никель / Г. В. Медведев, А. А. Мельберт, А. А. Новоселов, А. Л. Новоселов // Научные проблемы транспорта Сибири и Дальнего Востока. – 2013. – № 1. – С. 207–210.

8. Печеникова, Д. С. Очистка отработавших газов дизеля на катализаторах на основе руды монацита / Д. С. Печеникова, А. Е. Бакланов, Т. В. Новоселова // Ползуновский вестник. – 2012. – № 3/1. – С. 158–161.

Малашина С.А., аспирант кафедры "Физика" АлтГТУ им. И.И. Ползунова.

Новоселова Т.В., аспирант кафедры "Физика" АлтГТУ им. И.И. Ползунова.

Горлова Н.Н., докторант, к.т.н., доц. кафедры "Экономика и организация производства" АлтГТУ им. И.И. Ползунова.

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

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

e-mail: at-05@list.ru, тел. (83852) 290814.