

Новоселова Татьяна Васильевна

старший преподаватель

Таганрогский политехнический

институт (филиал)

ФГБОУ ВО «Донской государственной

технический университет»

г. Таганрог, Ростовская область

Медведев Геннадий Валерьевич

канд. техн. наук, доцент

ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный

технический университет им. И.И. Ползунова»

г. Барнаул, Алтайский край

Горлова Нина Николаевна

канд. техн. наук, доцент

ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный

технический университет им. И.И. Ползунова»

г. Барнаул, Алтайский край

ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ РУДЫ ТИТАНИТА НА СТРУКТУРУ КАТАЛИТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА В НЕЙТРАЛИЗАТОРАХ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ

Аннотация: в данной статье рассмотрена возможность замены иридия и родия в составе шихты для каталитических материалов размолотой руды титаниита в пределах 12–15% по массе и дающая возможность сохранить высокую степень очистки отработавших газов дизелей от вредных веществ, особенно от твердых частиц в каталитических фильтрах, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом.

Ключевые слова: размол руд, пористые каталитические материалы, структура, шихта, СВС-процесс, каталитическая очистка.

Привлекательность применения размолотой руды титаниита при получении пористых проницаемых каталитических материалов, состоит в том, что руды этого

минерала содержит (в %); CaO – 28,6; TiO₂ – 40,8; SiO₂ – 30,6; отмечаются примеси алюминия, железа (гротит), марганца (гриновит), ниобия, тантала, иттрия (кельгауит), бария и др.

Ценность данной руды для получения пористых каталитических материалов заключается в том, что в составе титанита присутствуют соединения титана, ниобия, тантала, которые могут выступать в роли катализаторов.

Руда титанита имеет рыхлую структуру и при использовании в составе шихты для получения каталитических материалов придает последним не высокие показатели механической прочности [2; 3].

Вопрос о предельных концентрациях размола руды титанита в шихте решается с учетом двух обстоятельств. С одной стороны, необходимо обеспечение шихты «скелетообразующими» компонентами и легирующими, компонентами образующими сложные интерметаллические каталитические соединения, с другой – необходимо поддерживать состав из условий обеспечения режима горения в СВС-процессе. Превышение приводит к ухудшению физико-механических характеристик, что нежелательно для материалов, используемых в изделиях эксплуатируемых в условиях ударов и вибраций.

В Алтайском государственном техническом университете и Восточно-Казахстанском государственном техническом университете подтверждена возможность использования руды титанита при получении пористых проницаемых каталитических материалов высокотемпературным синтезом.

Оценка эффективности каталитической очистки отработавших газов на полученных материалах с содержанием в шихте руды титанита до 15% 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 = 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.

Сравнению подлежали пористые проницаемые каталитические материалы, полученные высокотемпературным синтезом (таблица 1).

Таблица 1

Данные о составе шихты, функциональных свойствах СВС-материалов с включением руды титанит

Отдельные характеристики	Варианты СВС-блоков			
	T-1	T-2	T-3	T-4
Содержание компонентов шихты, в процентах по массе				
Окалина легированной стали	47,5	47,5	47,5	47,5
Оксид хрома	12,0	11,5	11,0	10,5
Хром	6,0	5,6	5,4	5,2
Никель	6,1	6,0	5,7	5,4
Алюминий	10,4	10,4	10,4	10,4
Медь (отходы машиностроения)	2,0	2,0	2,0	2,0
Руда титанита	12	13	14	15
Физические характеристики				
Средний приведенный диаметр пор, мкм	128	137	155	178
Извилистость пор при $\delta_{ст} = 10$ мм	1,19	1,25	1,31	1,37
Удельная поверхность материала, м ² /г	91	97	110	128
Пористость	0,48	0,55	0,62	0,65
Проницаемость по воздуху $\times 10^{-12}$, м ²	1,36	1,54	1,48	2,25
Физико-механические свойства				
Механическая прочность при сжатии, МПа	9,5	8,1	6,8	5,2
Механическая прочность при изгибе, МПа	7,4	6,5	5,8	5,0
Ударная вязкость, Дж/м ²	0,290	0,285	0,270	0,243
Функциональные свойства				
Снижение концентраций СО, %	39	44	52	62
Снижение концентраций NO _x , %	32	36	41	50
Снижение концентраций C _x H _y , %	51	55	62	70
Снижение концентраций ТЧ, %	80	91	93	96

Состав, физические, физико-механические и функциональные свойства разработанных каталитических материалов, полученных с применением руды титанита дают представление об изменении их зависимости от концентрации в шихте.

Влияние массового содержания титанита в шихте на пористость материала показывает, что пористость СВС-материала возрастает при изменении концентрации титанита с 12 до 15%, т. е. в 1,354 раза. Увеличение концентрации титанита свыше 15,5% сопровождается снижением механической прочности за счет снижения полноты превращений исходных компонентов.

Исследования влияния титанита в шихте на извилистость пор каталитического СВС-материала показали, что при увеличении концентрации титанита с 12 до 15% по массе извилистость пор увеличивается с 1,19 до 1,37, т. е. в 1,15 раза, что является положительным фактором относительно условий очистки отработавших газов.

Увеличение концентрации титанита с 12 до 15% по массе привело к росту диаметра пор со 128 до 178 мкм или в 1,39 раза. Обращает внимание и зависимость среднего приведенного диаметра пор от соотношения содержания в шихте титанита к алюминию.

Экспериментально показано, что при увеличении содержания титанита в шихте с 12 до 15% по массе удельная поверхность пористого проницаемого материала из составов Т-1, Т-2, Т-3 и Т-4 (таблица 1) вырастает с 91 до 128 м²/г или в 1,41 раза. Это очень важный факт, обнаруженный в результате экспериментальных исследований, так как эффективности каталитических пористых материалов непосредственно [1].

При изучении проницаемости пористого материала методом, предусмотренным ГОСТ 25283 – 82, было обнаружено, что при содержании в шихте титанита 12% показатель составляет $(1,35...1,36) \cdot 10^{-12}$ м². Исследован диапазон изменения содержания титанита в шихте с 12 до 15%. Характер изменения проницаемости в зависимости от содержания титанита в шихте оказался нелинейным. Увеличение проницаемости с увеличением концентрации титанита связано с

увеличением пустот от прореагировавшей породы в твердой фазе железа в пористом проницаемом каркасе СВС-материалов:

Обращает на себя внимание, что при увеличении доли в составе шихты разлома руды титанита проницаемость СВС – каталитического материалов увеличивается по области концентраций обеспечивающих наилучшие физические и физико-механические показатели, ограничивается значением в 16% по массе.

Для полученных материалов из составов шихты Т-1, Т-2, Т-3, Т-4 коэффициент проницаемости является одним из структурно зависимых показателей пористых проницаемых материалов, определяющим пригодность и эффективность данных материалов к конкретным условиям эксплуатации в системах очистки отработавших газов, как от твердых частиц, так и токсичных газообразных компонентов.

Механическая прочность при сжатии $\sigma_{сж}$ полученных пористых проницаемых каталитических материалов зависит от массового содержания титанита в исходном составе шихты. С увеличением содержания титанита в составе шихты с 14 до 17% значение $\sigma_{сж}$ снижается с 9,5 МПа до 5,2 МПа, что свидетельствует об ухудшении механической прочности материала.

Механическая прочность при изгибе $\sigma_{изг}$ полученных пористых проницаемых материалов также, как и $\sigma_{сж}$, зависит от массового содержания титанита в исходном составе шихты. С увеличением содержания титанита в составе шихты с 14 до 17% значение $\sigma_{изг}$ снижается с 7,4 МПа до 5,0 МПа, что свидетельствует об ухудшении механической прочности материала.

Появление в составе шихты разлома руды титанита означает увеличение доли сложных оксидов, что сказывается уже на изменении характеристик разрушения по изменению механической прочности, характеризуемой величинами пределов прочности на сжатие $\sigma_{сж}$ и изгиб $\sigma_{изг}$, должно найти отражение в характеристике ударной вязкости. Увеличение доли оксидов на границах части металлов означает появление условий создания концентраторов напряжений.

Реакция пористого проницаемого композитного материала с титанита 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 на границах зерен металлов. В литературе не обнаружено сведений об изменении ударной вязкости пористых СВС-материалов, включающих в состав размол руды титанита.

В целях восполнения знаний и изучения явлений влияния сложных оксидов металлов на ударную вязкость композитных материалов, сотрудниками АлтГТУ им. И.И. Ползунова и ВКГТУ им. Д. Серикбаева, экспериментально на образцах были изучены характеристики ударной вязкости пористых проницаемых СВС-материалов с содержанием в составе шихты от 12 до 15% по массе размол руды титанита. Было обнаружено, что при увеличении концентрации размол руды титанита в шихте свыше 14% по массе резко снижается ударная вязкость. Это объясняется тем, что в процессе горения СВС-системы снижается полнота превращения исходных компонентов. В результате этого возрастает доля «рыхлых» структур, не связанных в полной мере со структурой металлического каркаса материала.

Экспериментально на образцах получены данные о величинах ударной вязкости СВС – каталитических материалов, что позволило выявить влияние содержания титанита в шихте на величины ударной вязкости. Обнаружено, что ударная вязкость материала при увеличении концентрации титанита по массе в шихте резко снижается.

Качество очистки отработавших газов дизелей от вредных веществ в зависимости от содержания в составе каталитических блоков нейтрализаторов отдельных компонентов рассмотрено в работе целого ряда отечественных и зарубежных ученых, в том числе В.В. Белоусова, В.И. Верещагина, В.В. Евстигнеева, А.Л. Новоселова, Н.П. Тубалова, О.А. Лебедева, А.А. Жуйковой. Влиянию же титанита в составе пористых проницаемых каталитических СВС-блоков нейтрализаторов на качество очистки отработавших газов дизелей практически

не уделено внимания, и вопрос остается не исследованным, а отсутствие информации делает неопределенным перспективы их использования для снижения вредных выбросов дизелей, хотя с другой стороны большой интерес к титаниту заключается в доступности и дешевизне возможности получения каталитического СВС-материала.

Каталитические свойства исследуемых материалов оценивались на пилотной установке при температурах 703...723 К по качеству очистки газов от вредных примесей по показателям снижения выбросов (в процентах): δ_{NO_x} – оксидов азота; δ_{CO} – оксида углерода; $\delta_{\text{C}_x\text{H}_y}$ – углеводородов; $\delta_{\text{ТЧ}}$ – твердых частиц.

В таблице 1 приведены данные о влиянии содержания в шихте титанита на выбросы вредных веществ и твердых частиц. Собственно титанит не в полной мере проявляет себя в роли катализатора, влияющего на важнейший эксплуатационный показатель СВС-материала. Незначительные изменения концентрации вредных веществ при фильтрации газов через пористую проницаемую стенку говорят лишь о существовании воздействия титанита на каталитические свойства.

В результате проведенного исследования был сделан вывод о том, что изменение содержания титанита в каталитических блоках значительно влияет на изменение качества очистки газов в нейтрализаторе, а наблюдаемый эффект объясняется присутствием в каталитических блоках нейтрализатора оксидов хрома, никеля, натрия, кальция, церия и других [4].

Доведение концентрации руды титанита в составе шихты до 15% приводит к снижению выбросов оксидов азота на 50%; оксида углерода – на 62%; углеводородов – на 70%; твердых частиц – на 96%.

Список литературы

1. Новоселов А.А. Очистка отработавших газов дизеля на катализаторах на основе руды цеолитов / А.А. Новоселов [и др.] // 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 [и др.] // 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.