

На правах рукописи

Титов Дмитрий Николаевич

**Метод контроля эффективности СВС – фильтров с
каталитическими добавками по составу отработанных газов**

Специальность 05.11.13 – Приборы и методы контроля природной среды,
веществ, материалов и изделий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск - 2010

Работа выполнена в Алтайском государственном техническом университете им. И.И. Ползунова

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор Сёмкин Борис Васильевич

Официальные оппоненты:

д. т. н., профессор Кулешов Валерий Константинович

к. т. н., старший научный сотрудник Афанасьев Алексей Владимирович

Ведущая организация:

ГОУ ВПО Новосибирский Государственный технический университет

Защита состоится 7 декабря 2010 г. в 15.00 часов на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д.212.269.09 при Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу:

Россия, 634028, г. Томск, ул. Савиных, 7, Институт неразрушающего контроля Национального исследовательского Томского политехнического университета (зал заседаний, 2-й этаж).

С диссертацией можно ознакомиться в научно – технической библиотеке Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу 634034, г. Томск, ул. Белинского, 53.

Автореферат разослан « 27 » октября 2010 г.

Ученый секретарь совета
по защите докторских
и кандидатских диссертаций
Д.212.269.09

Винокуров Б.Б.

I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

При разработке систем снижения вредных выбросов в окружающую среду необходимы отдельные приборы, комплексы для контроля за эффективностью использования разработанных систем. При разработке используют основы каталитической химии, т.е. материал должен иметь большую каталитическую поверхность. Известны СВС – фильтры имеющие такую характеристику, но существует необходимость исследования их свойств.

Существующие приборные комплексы не позволяют проводить одновременный контроль за эффективностью каталитической очистки отработанных газов, выбрасываемых в окружающую среду, при одинаковых условиях измерения.

Актуальность настоящего исследования состоит в том, что оно посвящено решению проблемы создания приборного комплекса для контроля и оценки эффективности применения новых пористых проницаемых СВС-каталитических материалов, используемых для очистки отработавших газов промышленных выбросов и двигателей внутреннего сгорания.

Цель исследования создание приборного комплекса для контроля и изучения свойств каталитических пористых проницаемых СВС-материалов для очистки отработавших газов, разработка методик контроля физико-химических свойств этих материалов.

Задачи исследования. В соответствии с целью, задачами исследования явились следующие:

1. Разработать экспериментальный комплекс для решения вышеупомянутых задач и контроля за эффективностью очистки газов в устройствах с пористыми проницаемыми каталитическими СВС-фильтрами.
2. Разработать методику оценки извилистости и конфигурации пор в проницаемых СВС-каталитических материалах.
3. Разработать методику оценки проницаемости фильтрующих и каталитических пористых СВС-материалов в устройствах очистки газов.
4. Разработать методику определения долей тупиковых, закрытых сквозных пор в пористых СВС-материалах.
5. Провести апробацию экспериментального комплекса для выявления влияния температуры и расхода газов в каталитических СВС-материалах с широким спектром состава на качество очистки от вредных веществ.

Достоверность и обоснованность результатов. В процессе выполнения работы на различных ее этапах использовались широко опробованные эмпирические и теоретические методы исследований: математическое моделирование, методы математической физики, вероятностные методы и статистическая обработка экспериментальных результатов.

Обоснованность и достоверность результатов определяются также использованием современных поверенных приборов с высоким классом точности и контролем за идентичностью исследуемых образцов.

Научная новизна.

1. Разработан экспериментальный комплекс, который позволяет в непрерывном режиме работы, при одинаковых, строго контролируемых условиях, производить контроль и оценку очистки отработанных газов СВС-фильтрами.
2. Разработана методика обработки полученных экспериментальных данных.
3. Установлены факты каталитической активности СВС – фильтров путем добавления различных материалов в широкой гамме температур и состава газа. Результаты получены при одинаковых условиях и позволяют конструировать системы очистки для конкретных температурных условий и составах газов.
4. Ранжирован широкий спектр каталитических материалов для СВС – фильтров по активности в широком диапазоне температур и состава газа.

Положения выносимые на защиту. В соответствии с содержанием работы на защиту выносятся:

1. Экспериментальный комплекс, позволяющий производить контроль и оценку очистки отработанных газов в устройствах с пористыми проницаемыми каталитическими СВС-фильтрами при идентичных условиях;
2. Методика определения конфигурации и извилистости пор в проницаемых СВС-материалах;
3. Методика определения проницаемости фильтрующих и каталитических пористых СВС-материалов;
4. Методика определения долей тупиковых, закрытых и открытых сквозных пор в пористых СВС-материалах;
5. Результаты апробации экспериментального комплекса для выявления влияния температур и расхода газов в каталитических СВС-материалах на качество очистки от вредных веществ.

Апробация результатов исследования. Материалы исследований по теме диссертации изложены в статьях в изданиях, включенных в Перечень ВАК, докладывались и обсуждались на научно-технических конференциях в Алтайском государственном техническом университете им. И.И. Ползунова в 2006-2009 годах, , конференциях в Томском политехническом университете, Восточно-Казахстанском государственном техническом университете им. Д. Серикбаева, конференции Казахского национального аграрного университета, Рязанского государственного радиотехнического университета.

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 8 научных работ, в том числе 2 статьи в реферируемых журналах, включенных в список ВАК РФ.

Структура диссертации определяется целью и задачами исследования. Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов, списка использованной литературы, содержащего 134 источников отечественной и зарубежной литературы.

Практическая значимость. Все исследования выполнены в рамках научно-технических программ СО РАН «Экология», Министерства промышленности и технологий РФ «Исследования и разработки по приоритетным направлениям», заказов Министерства образования и науки РФ, и реализация результатов работы позволяет:

- производить сравнительные испытания различных катализаторов и каталитических систем;
- осуществлять подбор катализаторов и ансамблей катализаторов для очистки газов;
- вести контроль за эффективностью очистки газов в пористых СВС – материалах и других;
- предложенный метод и его экспериментальная реализация позволяет определить области температур для оптимальной очистки газов.

II. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении представлена общая характеристика диссертационной работы: актуальность, цель, задачи исследований, научная новизна и практическая значимость, методы исследований, достоверность, реализация и внедрение полученных результатов, апробация и публикации, основные защищаемые положения. Приведены структура и краткое содержание диссертации.

Первая глава рассматривает вопросы состава отработавших газов двигателей внутреннего сгорания, эффективности каталитической очистки отработавших газов, физико-химические процессы протекающие в пористых проницаемых материалах нейтрализаторов. Приведены характеристики комплексов и систем применяемых для контроля и оценки эффективности очистки газов в нейтрализаторах; определены причины, ограничивающие возможности комплексов указанного класса; проанализировано современное состояние работ по созданию методов и средств улучшения их метрологических и технических характеристик.

Составы отработавших газов двигателей внутреннего сгорания достаточно изучены рядом отечественных и зарубежных ученых. Поскольку в настоящее время стандартами России и ЕЭК ООН нормируются выбросы оксидов азота NO_x , оксида углерода CO , углеводородов C_xH_y (суммарно), твердых частиц ТЧ с отработавшими газами, при оценке эффективности очистки газов в каталитических СВС-материалах было принято решение об использовании именно этих компонентов. Это послужило отправной точкой в формировании комплекса приборов и оборудования для измерений содержания выше-названных компонентов, температур и расхода газов.

Вопросам каталитической и термокatalитической нейтрализации отработавших газов посвящены работы И.Л. Варшавского¹, Л.А. Золотаревско-

¹ Варшавский, И.Л. Как обезвредить отработавшие газы автомобиля / И.Л. Варшавский, Р.В. Малов. – М.: Транспорт, 1968. – 127 с.

го, Р.В. Малова, В.Т. Григорьяна, О.И. Жегалина², И.Л. Кагановича, А.М. Сайкина, В.А. Звонова³, Р.М. Поповиченко, С.С. Филатова, А.А. Мельберт⁴, А.Л. Новоселова⁵ и других .

Применение двухступенчатых нейтрализаторов приводит к увеличению стоимости автомобилей на 7...17 % при эффективности снижения выбросов 70...85 %, а применение трехступенчатых КН при эффективности снижения выбросов до 90 % приводит к увеличению стоимости автомобилей на 10...27 %. Тем не менее каталитическая очистка перспективна ввиду того, что есть возможность оснащать весь эксплуатируемый парк ДВС стандартными конструкциями КН.

Анализируя данные об эффективности каталитической очистки отработавших газов на различных катализаторах, невозможно прийти к однозначным выводам по следующим причинам:

1. В литературе в большинстве случаев не указываются условия испытаний по параметрам окружающей среды. Неизвестными остаются такие параметры как температура T_0 , давление P_0 , влажность W_0 и скорость движения среды.

2. Отсутствует информация о составе и происхождении газа, подлежащего очистке. Не указывается, проведены испытания на натуральной смеси газов от источника выбросов или же на искусственной смеси отдельных компонентов.

3. В большинстве случаев непонятно, испытания проведены на образце устройства или на его макете.

4. Многими авторами опущены данные о тепловом состоянии катализатора.

5. Материалы, применяемые в качестве каталитических элементов, не характеризуются по физико-химическим свойствам, а лишь перечисляются химические элементы, входящие в них.

Поэтому одной из задач настоящего исследования было выделено создание комплекса, обеспечивающего идентичность условий сравнения каталитических материалов и приближение условий испытаний к реально существующим в практике их использования.

Для проведения комплексного анализа газов перед устройствами для их очистки и между ступенями очистки необходимы, исходя из требований стандартов России и ЕВРО-стандартов приборы, обеспечивающие измерение

² Жегалин, О.И. Снижение токсичности автомобильных двигателей / О.И. Жегалин, П.Д. Лупачев. – М.: Транспорт, 1985. – 120 с.

³ Звонов, В.А. Токсичность двигателей внутреннего сгорания: изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1981. – 160 с.

⁴ Мельберт, А.А. Повышение экологической безопасности поршневых двигателей. – Новосибирск: Наука, 2003. – 170 с.

⁵ Новоселов, А.Л. Применение СВС-материалов при решении экологических проблем транспорта // А.Л. Новоселов, А.А. Мельберт, А.А. Жуйкова; Под ред. д.т.н., проф. А.Л. Новоселова. – Новосибирск: Наука, 2007. – 168 с.

концентраций оксида углерода CO , суммы углеводородов C_xH_y в пересчете к метану, оксидов азота NO_x и твердых частиц ТЧ.

Одним из первых стенд для контроля каталитических нейтрализаторов был создан С.С. Филатовым⁶ в Институте горного дела (г. Свердловск, ныне – Екатеринбург). Он был оснащен устройствами для отбора газов до и после нейтрализатора, а анализ состава газов проводился хроматографическими способами и на фотоэлектроколориметре. Одновременного сравнительного анализа по изучению отдельных каталитических материалов не проводилось. Подобный стенд был создан в НИИ «Гипроуглемаш» (г. Караганда) Р.М. Поповиченко, его возможности были ограничены, а приборное оснащение было в основном лабораторно-аналитическим. Стенды для испытаний нейтрализаторов описаны В.И. Смайлисом, В.А. Звоновым, П.В. Исаенко, В.Д. Исаенко и В.А. Аметовым но описания не содержат оригинальной информации с точки зрения приборного оснащения.

Таким образом, в результате исследований, проведенных в первой главе, сформулированы цель диссертационной работы и перечень основных задач, решение которых необходимо для достижения поставленной цели, также обоснованна актуальность выполненной работы.

Вторая глава посвящена исследованию свойств пористых проницаемых СВС-каталитических фильтров, содержит описание экспериментального комплекса для контроля за эффективности очистки газов, методов оценки свойств СВС-материалов и вредных выбросов с отработавшими газами дизелей, соответствующие математические модели, результаты математического и физического моделирования, определившие, что полученные результаты по погрешностям измерений температур и расходов газов укладываются в допустимые нормы, а специальное оснащение комплекса произведено современной измерительной техникой и соответствует требованиям стандартов.

На основе анализа проведенного в первой главе и поставленных задач был разработан экспериментальный комплекс для оценки эффективности очистки газов, выбрасываемых в окружающую среду, в устройствах с пористыми проницаемыми каталитическими СВС-фильтрами.

Схема экспериментального комплекса представлена на рисунке 1. На подмоторной раме 1 на стойках 2 был смонтирован дизель 3 (КамАЗ-740), соединенный через муфту 4 с тормозным устройством 5 марки SAK-670 с измерительной головкой марки «Rapido». В систему охлаждения воды и масла входили напорный бак 7, водоводяной 8 и водомасляный 9 холодильники, соединенные соответственно с системой охлаждения и смазки и позволяющие поддерживать заданные температуры охлаждающей жидкости и масла при испытаниях.

⁶ Токсичность двигателей внутреннего сгорания и пути ее снижения: Докл. участ. симпозиума. – М.: Наука, 1996. – 408 с.

Питание топливом осуществлялась от топливного бака 10 через автоматическое весовое устройство 11 марки Д-1 электромагнитный клапан 12.

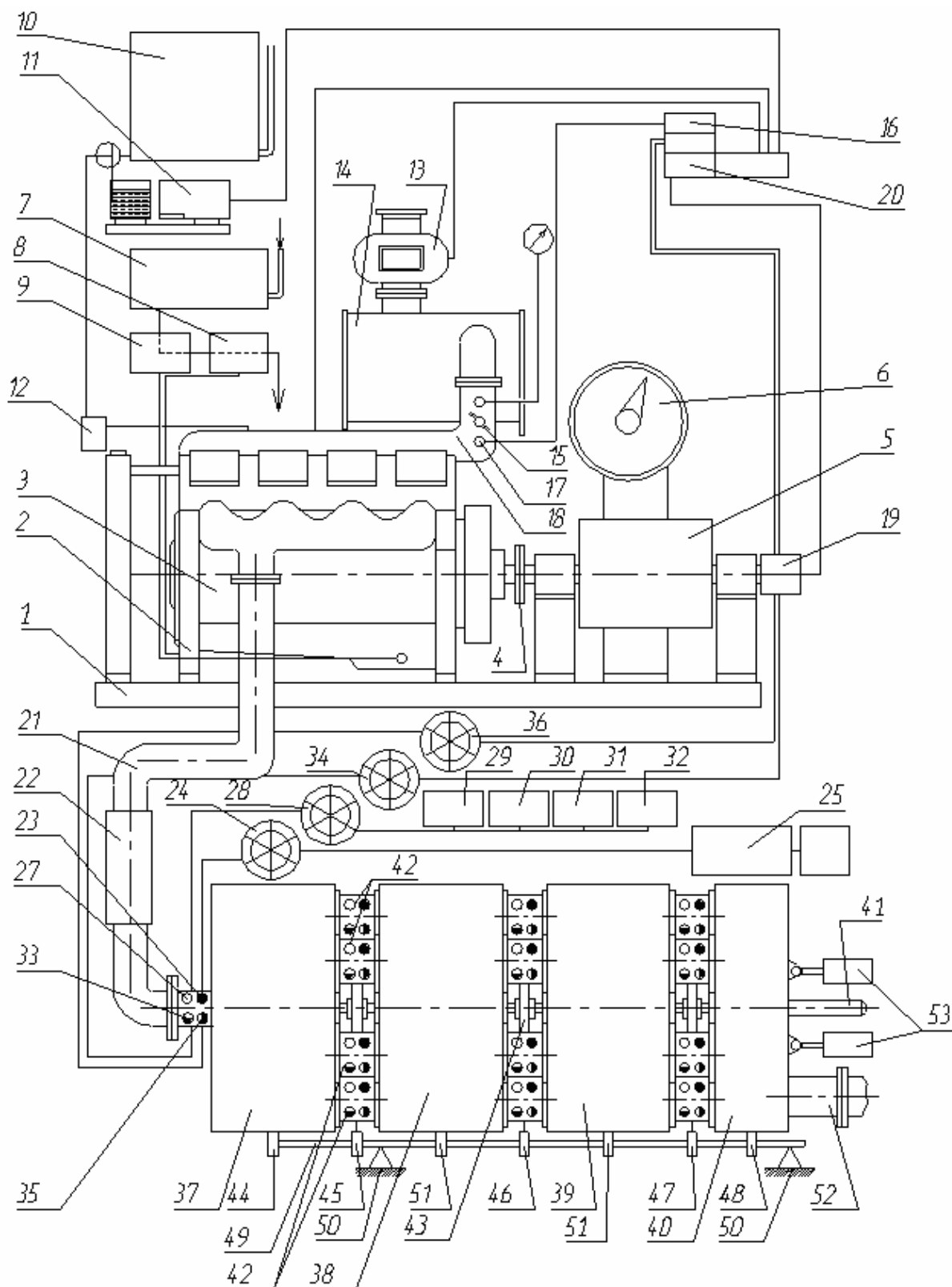


Рис.1 Экспериментальный комплекс для оценки качества очистки газов в СВС-каталитических блоках

Воздухоснабжение осуществлялось из бокса через газовый счетчик 13 марки РГ-1000 и ресивер 14. Контроль температуры воздуха на выпуске

производился по показаниям электропотенциометра 16 марки ЭПП-09, соединенного с термопарой 17, установленной между ресивером 14 и впускным коллектором 18 дизеля. Разрежение воздуха на впуске регулировалось заслонкой 15 во впускном трубопроводе.

Частота вращения коленчатого вала контролировалась с помощью тахометра 19, установленного на валу тормозного устройства. Данные измерений выводились на приборы 20 пульта управления.

В выпускную трубу 21 после ресивера 22 устанавливался зонд 23 для отбора отработавших газов на анализ содержания твердых частиц. Он через холодильник и шестипозиционный переключатель 24 был соединен с дымомером 25 марки EFAW-65A (производство фирмы «Bosch», Германия), с измерительным прибором 26.

Газоотборник 27 посредством трубопроводов и шестипозиционного переключателя 28 был соединен с двухкомпонентным газоанализатором 29 с инфракрасным недисперсным детектором NDIR марки MEHA-312E (производства компании «Horiba», Япония) для определения концентрации оксида углерода (CO) в объемных процентах и углеводородов (C_6H_{14}) в ppm (чнм), газоанализатором 30 с хемилюминисцентным детектором HCLD марки RS-325L (производства фирмы «Riken Keiki», Япония) для определения концентрации оксидов азота NO и NO_x в ppm в отработавших газах, газоанализатором 31 «Hartridge-904» (Великобритания) для определения концентрации CO в ppm, оптическим дымомером 32 марки «Hartridge».

Температуры отработавших газов на входе и выходе по каждой из секций контролировались термопарами 33 типа ХА и через шестипозиционный переключатель 34 регистрировались потенциометром. Давление газов на входе и выходе от датчиков давления 35 контролировались через шестипозиционный переключатель 36 по показаниям потенциометров.

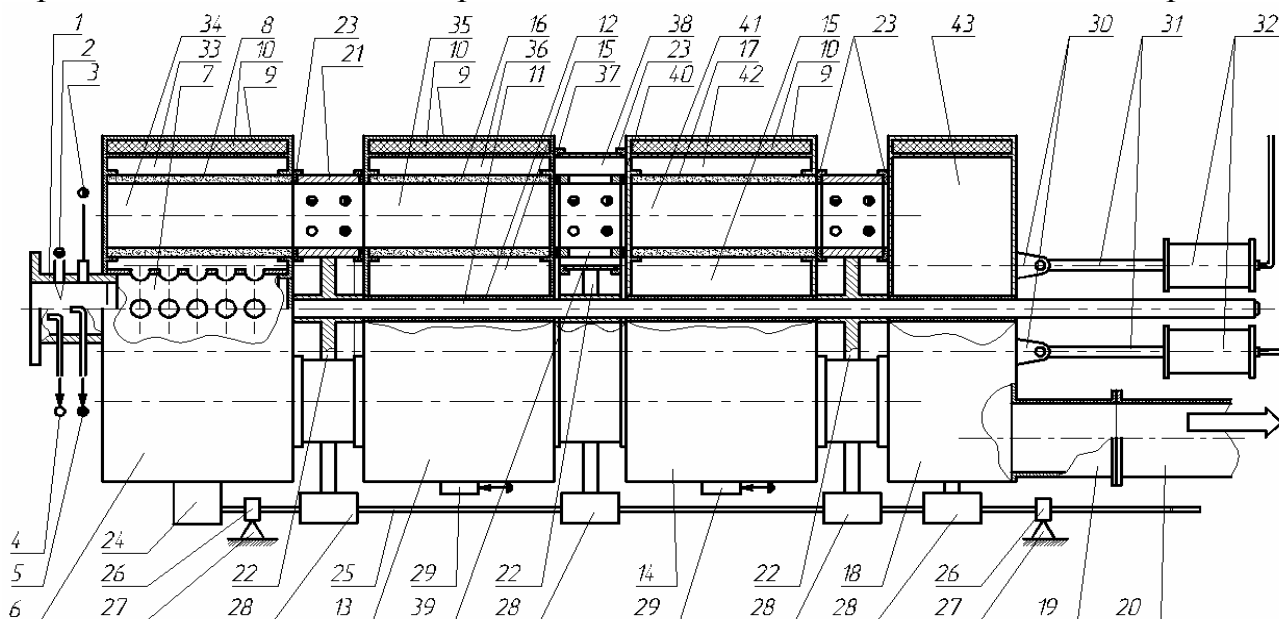


Рис. 2 Экспериментальная пилотная установка

На рисунке 2 приведено подробное устройство экспериментальной пилотной установки. Обозначение датчиков температуры, давления и газоотборников сохранены подобно обозначениям на рисунке 2.1. Газы от источника входят через патрубок 1, в котором установлены термопара 2, датчик давления 3 и газоотборники 4 и 5, поступают в секцию 6 с фильтрами для очистки от твердых частиц. В этой секции центрально установлена перфорированная трубка 7 и фильтрующие блоки 8 из пористого проницаемого каталитического СВС-материала. Наружные стенки 9 всех секций выполнены двойными и между ними расположен теплоизолятор 10. Секции выполнены в виде барабанов. Общая ось 11 закреплена на секции 6 и проходит через втулки 12 в центрах секций. Секции 13 и 14 выполнены с внутренними разделительными перегородками 15, обеспечивающими движение газа по заданной траектории. В секции 13, предназначенной для восстановления оксидов азота, установлены пористые проницаемые восстановительные каталитические СВС-блоки 16. В секции 14 установлены пористые проницаемые окислительные каталитические блоки 17. Каталитические блоки 16 и 17 и фильтрующие блоки 8 выполнены с различными сравнимыми физико-химическими характеристиками. Секция 18 выполнена полой, оборудована выпускным патрубком, соединенным с системой выпуска 20.

Между секциями 6, 13, 14 и 18 установлены промежуточные соединения 21, закрепленные на скользящих крестовинах 22. В каждом из соединений установлены датчики давления, термопары и газоотборники. Промежуточные соединения уплотнены фторопластовыми кольцами 23. Секция 6 закреплена неподвижно элементом 24, на котором базируется направляющая штанга 25 во втулках 26 и на опорах 27. Направляющие втулки 28 промежуточных соединений и секций 13, 14, 18 являются скользящими относительно штанги 25. Секции 13 и 14 являются поворотными вокруг общей оси 11 и оснащены фиксаторами 29 установки положения. На секции 18 выполнены шарниры 30, соединенные через штоки 31 с пневмоцилиндрами 32.

Установка работает следующим образом. В секциях 6, 13, 14 установлено одновременно по шесть блоков. Путем поворотных секций 13 и 14 можно проводить испытания различных вариантов очистки. Отключение пневмоцилиндров 32 дает возможность перемещать секции 6 и 18 и промежуточные соединения продольно оси 11, а секции 13 и 14 как продольно, так и вращательно относительно оси 11.

Газы входят через патрубок 1 в перфорированную трубу 7, полость 33 и фильтруются от твердых частиц, проходя через стенки блока 8, и попадают во внутреннюю полость 34. Затем проходят через промежуточное соединение 21, попадают во внутреннюю полость 35 блока 16, проходят через его пористые стенки и выходят во внешнюю полость 36, затем через окна 37 в стенках секции 13 выходят в полость 38 внутри промежуточного соединения 39, далее через окна 40 в стенках секции 14 выходят во внешнюю полость 42, затем через пористую стенку блока 17 входят во внутреннюю полость 41 и

через промежуточное соединение отводятся в полость 43 секции 18, откуда очищенные газы через патрубок 19 отводятся в систему выпуска 20.

Пилотная установка позволяет с одной установки каталитических блоков производить сравнительные испытания материалов с имитацией 216 вариантов для трехступенчатых нейтрализаторов отработавших газов двигателей.

Также в главе рассмотрены:

метод определения размеров и извилистости пор в проницаемых СВС-каталитических материалах, заключающийся в том, что изучение размеров и извилистости пор в проницаемом СВС-материале производится на основании слепков, полученных с образцов;

установка для определения проницаемости каталитических свойств СВС-материалов. Созданная установка, включающая в себя генератор газа и устройство, изображенное на рисунке 3. Устройство включало в себя трубу 1, соединения с генератором газа, мерную шайбу 2 для измерения расхода газа, набор образцов СВС-каталитического материала 3 различной толщины, размещенных в фильтродержателе 5 с распорной шайбой 4, пьезометр 6 для измерения перепада давления в фильтре, промежуточные прокладки между

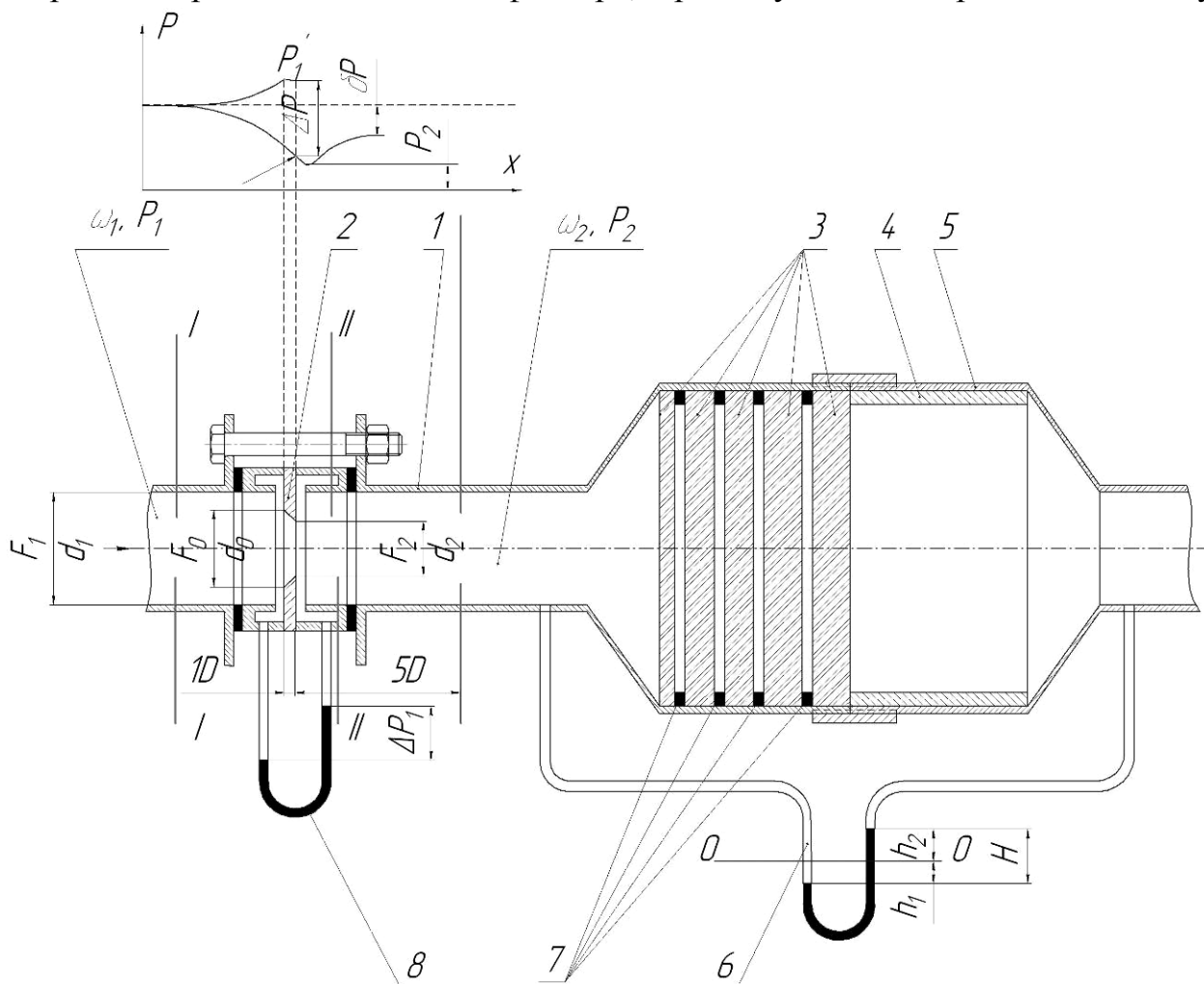


Рис. 3 - Схема устройства для определения проницаемости и каталитических свойств пористых СВС-материалов

фильтрами 7 и пьезометр 8 для измерения перепада давления в измерительном устройстве расхода газов. Такое устройство позволяло определять проницаемость пористых материалов с различной толщиной стенок.

методика определения долей тупиковых, закрытых и открытых сквозных пор в пористом СВС-материале.

Программой экспериментальных исследований было установлено определение размеров и извилистости пор в СВС-материалах по разработанной методике.

Третья глава. На основании экспериментального апробирования разработанного комплекса с пилотной установкой определено влияние добавок на каталитические свойства СВС-материалов:

1. Палладий Pd. На каталитических СВС-материалах с содержанием палладия Pd 0,3 % по массе при температурах очищаемых газов 670...820...920 К выбросы оксидов азота NO_x с отработавшими газами снижаются соответственно на 15...60...65 %. Выбросы оксида углерода CO снижаются соответственно на 75...86...92 %. Активное воздействие катализатора Pd на процессы доокисления CO начинается с температуры отработавших газов 520 К. Это обеспечивает качественную очистку газов от CO в широком диапазоне температур. Выбросы в окружающую среду углеводородов C_xH_y (суммарно) снижаются соответственно на 50...84...83 %. Высокая эффективность очистки отработавших газов от C_xH_y объясняется тем, что палладий Pd воздействует на процессы доокисления углеводородов, начиная уже с температуры 450 К. Объем выброса твердых частиц однозначно связан с температурой газов. При температурах газов до 800 К эффективность очистки достигает лишь 50 %, а с увеличением температур до 870...920 К возрастает до 65...67 %.

2. Родий Rh. На каталитических СВС-материалах с содержанием родия Rh до 0,1 % по массе шихты (дозировка не оптимизировалась) при значениях температур отработавших газов 670...820...920 К выбросы оксидов азота NO_x с отработавшими газами снижаются соответственно на 50...42...25 %. содержание оксида углерода CO в отработавших газах соответственно на 70...71...63 %. Уровень выбросов C_xH_y снижается неоднозначно соответственно на 33...50...52 %. Это говорит о том, что существуют оптимальные температуры для осуществления каталитической очистки. Уровень ожидаемого наибольшего снижения выбросов C_xH_y составлял от 70...80 % при 510 К до 82...88 % при 875 К. Эффективность очистки газов от твердых частиц незначительно ниже, чем в случае применения СВС-материала с палладием Pd, однако высока и достигает при 920 К 58 %.

3. Иридий Ir. На каталитических СВС-материалах с содержанием иридия Ir при изменении температуры отработавших газов, а следовательно и температуры СВС-материала в диапазоне 670...820...920 К выбросы оксидов азота NO_x с отработавшими газами снижаются соответственно на 25...49...17 %. Участие иридия Ir в процессах восстановления оксидов азота наиболее эффективно в диапазоне температур 575...850 К, а ожидаемая эффективность очистки может достигать при этом от 45...55 % до 65...67 %. Катализатор с

содержанием Ir способен при изменении температуры отработавших газов в диапазоне 670...820...920 К снижать выбросы C_xH_y с отработавшими газами соответственно на 25...66...53 %. При этом обнаружено наибольшее влияние на снижение выбросов C_xH_y при температурах 800...850 К. Отмечено, что при изменении температуры отработавших газов в диапазоне 670...820...920 К выбросы твердых частиц с отработавшими газами снижаются на 50...87...86 % соответственно. Следует уделить внимание проявлению каталитических свойств СВС-материала с содержанием Ir на доокисление продукта неполного сгорания – оксида углерода CO. При изменении температуры отработавших газов в диапазоне 520...670...820...920 К наблюдалось снижение выбросов CO соответственно на 55...50...50...50 %.

4. Комплекс Cu-Cr. Обнаружено, что при изменении температуры отработавших газов, а следовательно и температуры СВС-материала в диапазоне 670...820...920 К выбросы оксидов азота NO_x снижаются соответственно на 40...54...75 %. Обеспечивается высокая степень очистки отработавших газов от оксида углерода CO от 60...72 % до 72...81 % в диапазоне температур 630...890 К, однако это при условии одинакового содержания окислителя. Воздействие катализатора на доокисление углеводородов C_xH_y в составе отработавших газов дизеля характеризуется рабочим диапазоном температур от 450 до 850 К, в котором обеспечивается очистка от 48...54 % до 74...80 %, при изменении температуры в диапазоне 670...820...920 К снижаются выбросы C_xH_y с отработавшими газами соответственно на 74...57...54 %. Выбросы твердых частиц с отработавшими газами снижаются на 50...84...83 % соответственно.

5. Комплекс Cu-Ni. Проверка эффективности использования в составе СВС-каталитического материала комплекса Cu-Ni показала, что выбросы оксидов азота NO_x с отработавшими газами снижаются соответственно на 30...46...40 %. Выявлено снижение выбросы C_xH_y с отработавшими газами соответственно на 50...57...53 %. Наиболее эффективным оказалось снижение выбросов твердых частиц, 91...88...86 % соответственно.

6. Комплекс Cu-Cr-Pd. В блоках нейтрализаторов из СВС-материалов с содержанием комплекса Cu-Cr-Pd установлено снижение выбросов оксидов азота NO_x с отработавшими газами соответственно на 65...67...68 %. Высокая степень очистки отработавших газов от оксида углерода CO от 72...84 % до 72...81 % в диапазоне температур 520...870 К. Созданный катализатор с содержанием комплекса Cu-Cr-Pd способен при температурах отработавших газов в диапазоне 670...820...920 К снижать выбросы углеводородов C_xH_y с отработавшими газами соответственно на 75...76...87 %.. При температурах газов в диапазоне 670...820...920 К качество очистки газов от твердых частиц характеризуется снижением их выбросов соответственно на 20...60...86 %. Результаты эффективности очистки газов представлены в таблице 1.

При использовании в пористых проницаемых СВС-материалах до 0,1 % иридия Ir эффективность снижения выбросов C_xH_y составила от 57...68 % при 475 К до 80...84 % при 870 К.

Таблица 1 – Эффективность очистки газов в пористых проницаемых СВС-материалах по результатам лабораторных испытаний

Катализатор в составе СВС-материала	Содержание по массе шихты, %	Снижение выбросов отдельных компонентов, %					
		NO _x		C _x H _y		СО	
		Температуры, К	Эффект снижения, %	Температуры, К	Эффект снижения, %	Температуры, К	Эффект снижения, %
Палладий Pd	0,3	550	50-62	450	50-52	525	72-83
		850	81-87	850	81-83	820	90-94
Родий Rh	0,1	620	73-82	525	72-82	500	52-68
		900	87-92	850	82-87	850	85-92
Иридий Ir	0,1	520	45-55	475	57-68	450	56-72
		850	65-67	870	80-84	700	87-92
Медь-хром Cu-Cr	Cu-8% Cr-5%	475	43-50	450	48-54	630	60-72
		900	58-63	850	74-80	890	72-81
Медь-никель Cu-Ni	Cu-8% Ni-11%	500	33-42	525	36-46	550	28-47
		800	40-50	775	42-50	750	35-54
Комплекс Cu-Cr-Pd	Cu-8% Cr-5% Pd-0,6%	670	65-66	520	75-76	520	72-84
		920	67-68	770	85-87	870	72-81

Значительная эффективность снижения выбросов C_xH_y обнаружена при применении меднохромокислого катализатора в составе СВС-материала. Она составила от 48...54 % при 450 К до 74...80 % при 850 К. С точки зрения эксплуатации этот катализатор имеет широкий температурный диапазон рабочих режимов.

Применение хромоникелевого катализатора в составе СВС-материала для снижения выбросов углеводородов оказалось неперспективным по двум причинам: температурный диапазон воздействия такого катализатора на C_xH_y незначителен (525...775 К), а эффективность очистки от C_xH_y составила от 36...46 % при 525 К до 42...50 % при 775 К.

Катализатор на основе соединений меди Cu оказался самым низкоэффективным. Содержание C_xH_y в отработавших газах снижалось с 16...24 % при 450 К до 28...32 % при 825 К.

Таким образом, катализаторы, полученные по СВС-технологиям, дают возможность снижать выбросы углеводородов с отработавшими газами.

На основании экспериментального апробирования разработанного комплекса с пилотной установкой сделаны следующие выводы:

1. Разработанный комплекс позволил при идентичных условиях окружающей среды, с одинаковым составом газов, при одинаковых температурах одновременно проводить сравнительные оценочные испытания шести образцов СВС-каталитических материалов на реальном газе, что повысило достоверность данных.

2. Определены диапазоны температур, при которых достигается наиболее высокая эффективность отдельных СВС-каталитических материалов по очистке газов от оксидов азота, оксида углерода, углеводородов, что служит справочным материалом при создании очистки отработавших газов.

3. Обнаружены каталитические свойства СВС-материалов при использовании в шихте в качестве компонентов палладия Pd, родия Rh, иридия Ir и комплексов Cu-Cr, Cu-Ni, Cu-Cr-Pd.

Четвертая глава. На основании экспериментального апробирования разработанного комплекса с пилотной установкой определено влияние расхода газа на эффективность очистки газов в каталитических блоках:

1. Палладий Pd. Эффективность катализатора при использовании в составе материалов палладия Pd по снижению выбросов оксидов азота NO_x с отработавшими газами при расходах через КН с каталитическим СВС-блоком 78...103...128...153 $\text{нм}^3/\text{ч}$ составила соответственно 65...58...50...46 %. Высокая эффективность очистки газов от NO_x объясняется тем, что температуры отработавших газов составляют соответственно 820...855...890...920 К. Эффективность этого катализатора по снижению выбросов оксида углерода CO при расходах газов в диапазоне 78...103...128...153 $\text{нм}^3/\text{ч}$ характеризуется 88...74...76...76 % соответственно. Температурный диапазон эффективного участия катализатора в процессе доокисления оксида углерода составляет 500...800 К, по снижению выбросов углеводородов при изменении расхода отработавших газов в диапазоне 78...103...128...153 $\text{нм}^3/\text{ч}$ характеризуется 84...94...96...91 % соответственно.

Обнаружено, что эффективность очистки отработавших газов при использовании различных катализаторов несколько различается. Это можно объяснить в основном тем, что в присутствии ряда катализаторов уменьшается температура воспламенения дизельной сажи и последняя полнее выгорает на поверхностях пористых проницаемых блоков нейтрализаторов или сажевых фильтров.

Эффективность катализатора Pd по снижению выбросов твердых частиц при изменении расхода отработавших газов в диапазоне 78...103...128...153 $\text{нм}^3/\text{ч}$ характеризовалась снижением выбросов соответственно 91...87...80...83 %.

В результате сравнения эффективности очистки газов от твердых частиц в пористых СВС-блоках на основе Fe-Al с теми же характеристиками установлено повышение качества на 18-20 % при использовании в составе материала палладия Pd.

2. Родий Rh. В результате было обнаружено, что эффективность катализатора с Rh по снижению выбросов оксидов азота NO_x с отработавшими газами при расходах газов в диапазоне 78...103...128...153 $\text{нм}^3/\text{ч}$ составила соответственно 49...52...52...56 %.

Эффективность этого катализатора по снижению выбросов оксида углерода составила соответственно 62...58...76...90 %. Это свидетельствует о росте эффективности и каталитических свойств катализатора, содержащего Rh, с ростом теплового напора на каталитические блоки.

Снижение выбросов углеводородов происходило на 20...55...89...90 % соответственно. Этот факт свидетельствует о закономерности, связываю-

щей интенсивность подвода тепла к СВС-материалу с эффективностью окисления углеводородов.

Эффективность по снижению выбросов твердых частиц с отработавшими газами составляет соответственно 64...67...63...77 %.

В результате сравнения результатов эффективности очистки газов от твердых частиц в пористых СВС-блоках на основе Fe-Al с теми же характеристиками установлено повышение качества очистки на 10-12 % при использовании в составе материала родия Rh.

3. Иридий Ir. Обнаружено, что эффективность катализатора из СВС-материала с содержанием иридия Ir по снижению выбросов оксидов азота NO_x с отработавшими газами при изменении расхода последних в диапазоне 78...103...128...153 $\text{нм}^3/\text{ч}$ составляет соответственно 53...50...49...46 %. Эффективность катализатора по снижению выбросов оксида углерода CO характеризуется значениями 49...50...50...50% соответственно, а некоторые несоответствия в значениях эффективности можно объяснить неидентичностью условий, в частности, неидентичностью содержания кислорода в зоне окисления CO в каталитических СВС-блоках, неидентичностью составов газов, так как работа на смесевых составах и реальном газе различается.

При изменении расхода отработавших газов в диапазоне 78...103...128...153 $\text{нм}^3/\text{ч}$ катализатор с Ir обеспечивает снижение выбросов C_xH_y соответственно на 90...82...73...67 %. Характер эффективности объясняется тем, что температура отработавших газов является близкой к температурному диапазону эффективной работы катализатора.

В результате сравнения результатов эффективности очистки газов от твердых частиц в пористых СВС-блоках на основе Fe-Al с теми же характеристиками установлено повышение качества очистки на 12-13 % при использовании в составе материала иридия Ir.

4. Комплекс Cu-Cr. Такой катализатор обеспечивает очистку газов до 50...55 % от оксидов азота на всех режимах по расходу газов, эффективность по снижению выбросов оксидов азота NO_x в диапазоне расхода 78...103...128...153 $\text{нм}^3/\text{ч}$ составила соответственно 48...48...53...40 %. Эффективность по снижению выбросов оксида углерода характеризуется значениями 62...50...52...49 % соответственно. При изменении расхода газов в диапазоне 78...103...128...153 $\text{нм}^3/\text{ч}$ катализатор Cu-Cr обеспечивает снижение выбросов C_xH_y соответственно на 72...58...56...54 %. Это объясняется тем, что температуры отработавших газов дизеля при изменении расхода газов входят в диапазон рабочих температур катализатора на основе соединений Cu-Cr.

Эти результаты дают право говорить как о высокой эффективности катализатора на основе СВС-материалов, так и о замене им катализаторов на основе Ir и Rh при обеспечении низких (до 78 $\text{нм}^3/\text{ч}$) расходов через блоки.

При изменении расхода газов в диапазоне 78...103...128...153 $\text{нм}^3/\text{ч}$ эффективность очистки газов от твердых частиц составила 94...92...88...86 % соответственно.

В результате сравнения результатов эффективности очистки газов от твердых частиц в пористых СВС-блоках на основе Fe-Al с теми же характеристиками установлено, что в случае применения в составе материалов Cu-Cr происходит улучшение качества очистки на 12 %.

5. Комплекс Cu-Ni. Обнаружено, что эффективность катализатора с Cu-Ni по снижению выбросов оксидов азота NO_x с отработавшими газами при изменении расхода газов в диапазоне 78...103...128...153 $\text{нм}^3/\text{ч}$ составляет соответственно 50...46...38...33 %. Эффективность по снижению выбросов CO в диапазоне 78...103...128...153 $\text{нм}^3/\text{ч}$ была определена 74...60...54...46 % соответственно. Воздействие катализатора на доокисление углеводородов C_xH_y в продуктах сгорания характеризуется рабочим диапазоном температур от 525 до 775 К, в котором обеспечивается очистка от 36...46 % до 42...50 %. При изменении расхода газов в диапазоне 78...103...128...153 $\text{нм}^3/\text{ч}$ катализатор Cu-Ni обеспечивает снижение выбросов C_xH_y на 54...46...47...50 % соответственно. Эффективность очистки газов от твердых частиц составила 81...82...81...82 % соответственно.

В результате сравнения результатов эффективности очистки газов от твердых частиц в пористых СВС-блоках на основе Fe-Al с теми же характеристиками установлено повышение качества очистки на 16 % при использовании в составе материала Cu-Ni.

6. Комплекс Cu-Cr-Pd. Эффективность катализатора Cu-Cr-Pd по снижению выбросов оксидов азота NO_x возрастает с ростом теплового напора, при увеличении расхода в диапазоне 78...103...128...153 $\text{нм}^3/\text{ч}$ составляет соответственно 62...63...64...80 %. Это один из лучших результатов для сравниваемых катализаторов. Эффективность по снижению выбросов оксида углерода CO при изменении расхода газов в диапазоне 78...103...128...153 $\text{нм}^3/\text{ч}$ характеризуется значениями 74...74...75...78 % соответственно. Температурный диапазон отработавших газов находился в пределах 800...940 К, что позволило иметь стабильный эффект очистки газов от CO в пределах 72...80 %. При изменении расхода газов в диапазоне 78...103...128...153 $\text{нм}^3/\text{ч}$ снижение выбросов C_xH_y наблюдалось соответственно на 72...74...76...85 %, а твердых частиц соответственно составило 77...78...77...75 %.

Данные, полученные в ходе испытаний, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Данные об увеличении температур газов при прохождении через стенку СВС-каталитических материалов

Катализатор в составе СВС- материала	Содержание катализатора, %	Расход отработав- ших газов, $\text{нм}^3/\text{ч}$	Температуры, К		ΔT , изменен ие, град.
			До каталитичес- кого блока	После каталитичес- кого блока	
Палладий Pd	0,3	153	920	965	45
Родий Rh	0,1	153	920	960	40
Иридий Ir	0,1	153	920	970	50
Комплекс Cu-Cr	13	153	920	945	25
Комплекс Cu-Ni	19	153	920	945	25
Комплекс Cu-Cr-Pd	13,6	153	920	975	55

На основании экспериментального апробирования разработанного комплекса с пилотной установкой можно сделать следующие выводы по содержанию главы:

1. Разработанный комплекс позволил при идентичных условиях окружающей среды, с одинаковым составом отработавших газов одновременно провести контроль за влиянием расхода газов на эффективность их очистки в пористых проницаемых СВС-материалах.

2. Получены закономерности изменения эффективности очистки от расхода отработавших газов через СВС-каталитические фильтры.

3. Подтверждены возможности использования разработанного комплекса при контроле материалов для очистки газов, выбрасываемых в окружающую среду.

III. Основные выводы по работе

Наиболее существенные результаты и выводы по работе заключаются в следующем:

1. Разработан, конструктивно выполнен и приборно оснащен оригинальный экспериментальный комплекс для контроля за эффективностью очистки газов, выбрасываемых в окружающую среду, в устройствах с блочными фильтрами из пористых проницаемых СВС-каталитических материалов, позволяющий проводить сравнительный контроль до 216 вариантов комплектования трехступенчатых нейтрализаторов по стандартам ЕВРО ЕЭК ООН.
2. Создана оригинальная экспериментальная установка для контроля проницаемости фильтрующих СВС-каталитических материалов, позволившая определять величины противодавлений, создаваемых фильтрами в зависимости от их фронтальной площади и толщины стенок.
3. Разработан оригинальный метод, созданы устройство и методики определения размеров, конфигурации и извилистости пор в проницаемых СВС-материалах с исследованием слепков из резины, позволившие обнаружить особенности распределения пор, действительные длины каналов и конфигурацию тупиковых и гротовых пор.
4. Создана методика определения долей тупиковых, закрытых и открытых сквозных пор в пористых СВС-материалах, позволившая с точностью до 85 % производить расчеты без привлечения разрушающих методов контроля.
5. С использованием разработанного экспериментального комплекса получены новые данные о диапазонах температур эффективной очистки на различных СВС-каталитических материалах.
6. С использованием разработанного экспериментального комплекса получены новые данные о влиянии расхода газов на эффективность очистки газов на различных СВС-каталитических материалах, которые можно использовать при проектировании систем очистки.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

1. Титов Д.Н. Методы исследования каталитических нейтрализаторов / Бразовский В.В., Кашкаров Г.М., Титов Д.Н., Тубалов Н.П. // Ползуновский вестник. - 2009. - С.192-198
2. Титов Д.Н. Приборы для исследования сажеобразования в вихревой камере дизельного двигателя / Бразовский В.В., Кашкаров Г.М., Титов Д.Н. // Ползуновский вестник. - 2009. - С.188-191
3. Титов Д.Н. Экспериментальный комплекс для оценки эффективности очистки отработавших газов в устройствах с пористыми проницаемыми каталитическими СВС – фильтрами / Г.В. Медведев, В.В. Бразовский, Г.М. Кашкаров, А.Л. Новоселов, Д.Н. Титов // Повышение экологической безопасности автотракторной техники. Сборник статей / - Барнаул: Алтайский государственный технический университет. – 2008. с. 98-103.
4. Титов Д.Н. Применение материалов полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Д.Н. Титов, Н.П. Тубалов, Е.В. Титова // Роль университетов в создании инновационной экономики: Материалы международной научно-практической конференции / - Усть-Каменогорск: Восточно-казахстанский государственный тех. университет. – 2008. – Том II. – С. 279-280.
5. Титов Д.Н. Использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для снижения выбросов сажи отработавшими газами дизелей / Д.Н. Титов, Е.В. Титова // Основные проблемы и перспективные направления развития научных исследований, 2008: Материалы международной научно-практической интернет-конференции / - Алматы: Казахский национальный аграрный университет. – 2008. – С. 119-121.
6. Титов Д.Н. Очистка отработавших газов пористыми проницаемыми структурами / Н.П. Тубалов, Д.Н. Титов, Е.В. Титова // Актуальные вопросы современной науки 2008: Сборник научных трудов / - Таганрог: Таганрогский государственный педагогический институт. – 2008 - С. 99-102.
7. Титов Д.Н. Системы очистки отработавших газов дизелей на основе СВС материалов с содержанием соединения Cu-Ni // Биотехнические, медицинские и экологические системы и комплексы «БИОМЕДСИСТЕМЫ – 2008». Материалы XXI всероссийской научно-технической конференции студентов, молодых ученых и специалистов./ - Рязань: Рязанский государственный радиотехнический университет. – 2008 - С.326-331.
8. Титов Д.Н. Механические свойства фильтрующих блоков полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом / Титов Д.Н., Титова Е.В. // Современные проблемы машиностроения. Труды IV Международной научно – технической конференции. – Томск: Томский политехнический университет - 2008 - С.265-266