

ЦЕРИЙ ТОТЫҒЫ КАТАЛИЗАТОРЫНДА ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ГАЗДАРДЫ КӨМІРСУТЕК ПЕН КӨМІРТЕК ТОТЫҒЫН ТОТЫҚТАНДЫРУ

Д.С. Аймұқанов, М.А. Сүлейменов, М.А. Елубай, Ж.А. Нұрғалиев

С. Торайғыров атындағы Павлодар Мемлекеттік университеті

Павлодар облысында минералдық шикізат сақтаушысына церий тотығу катализаторының белсенділігіне салыстырылуы өткізілді. Автокөліктер пайдаланылған газдарды тазарту кезінде катализаторындағы сақтаушысын орынды қолдану туралы бағалау өткізілді. CO мен CxHy каталитикалық тотығу заңдылығы зерттелінді.

OXIDATION OF WHITE DAMP AND HYDROCARBONS OF EXHAUST GASES ON THE CATALYST FROM CERIUM OXIDE WITH APPLICATION OF VARIOUS CARRIERS

D.S. Aimukhanov, M.A. Suleimenov, M.A. Yelubay, G.A. Nurgaliev

The Pavlodar state university of S.Torajgyrov

Activities comparisons of the catalyst from cerium oxide on carriers from mineral raw materials of the Pavlodar area held. Law of catalytic oxidation CO u CxHy is investigated, The expediency estimation of Expediency of application of the catalyst on the yielded carrier at purification of the fulfilled gases of motor transport make.

УДК 621.43.068.4: 66.097

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО НЕЙТРАЛИЗАТОРА ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ С ПОРИСТЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ В ВИДЕ ОКСИДА ЦЕРИЯ НА КЕМЕРТУЗСКОЙ ГЛИНЕ

Д.С. Аймуханов, М.А. Сулейменов, М.А. Елубай, Ж.А. Нурғалиев

Павлодарский государственный университет им. С. Торайғырова

Предложена конструкция каталитического нейтрализатора, а также описан процесс ремонта существующих нейтрализаторов с заменой катализатора на разработанный катализатор в виде пористого блока окиси церия (IV) на кемертузской глине. Представлены результаты изменения концентрации окиси углерода и углеводородов после установки реставрированного нейтрализатора

Как показала практика, наиболее эффективным способом снижения токсичности отработавших газов (ОГ) является способ их каталитической нейтрализации, основанный на понижении энергетического порога протекания химических процессов.

Если выразиться по-другому, способ каталитического преобразования ОГ заключается в том, что отработавшие газы очищаются, вступая в контакт с катализатором, производя дожигание (окисление или восстановление) продуктов неполного сгорания, содержащихся в выхлопе автомобилей.

Большое внимание уделяется разработке устройства снижения токсичности - нейтрализаторам, которыми можно оснастить современные автомобили.

Конструкция нейтрализатора весьма проста. В металлическую оболочку с патрубками для подвода и отвода газа заключена реакторная камера, которая заполняется гранулами или керамическим блоком. Нейтрализатор крепят к выхлопной трубе, и газы, прошедшие через

него, выбрасываются очищенными в атмосферу. Одновременно устройство может выполнять функции глушителя шума.

Катализатором служат либо гранулы размером от 2 до 5 мм, на поверхности которых нанесен слой с активными компонентами, либо керамический блок сотового типа, покрытый подобной активной поверхностью (рисунок 1.1).

На первый взгляд может показаться, что установка катализатора решает все экологические проблемы. Однако, температура, при которой катализатор начинает действовать (температура активации), находится в пределах 250–350°C.

Время же, необходимое для разогрева, может достигать нескольких минут и зависит от типа автомобиля, способа его эксплуатации и температуры воздуха. Холодный катализатор практически неэффективен – следовательно, необходимо уменьшить время достижения температуры активации.

Для нейтрализации СН и СО требуется кислород, поэтому для эффективной работы нейтрализатора необходимо точное поддержание соотношения воздух/топливо, т.е. топливно-воздушной смеси подаваемой в двигатель. Наиболее полное сгорание топливно-воздушной смеси и максимально эффективная нейтрализация токсичных компонентов достигается при соотношении воздух/топливо 14,5...14,6: 1, такой стехиометрический состав предотвращает засорение пор сажей и нагаром [5].

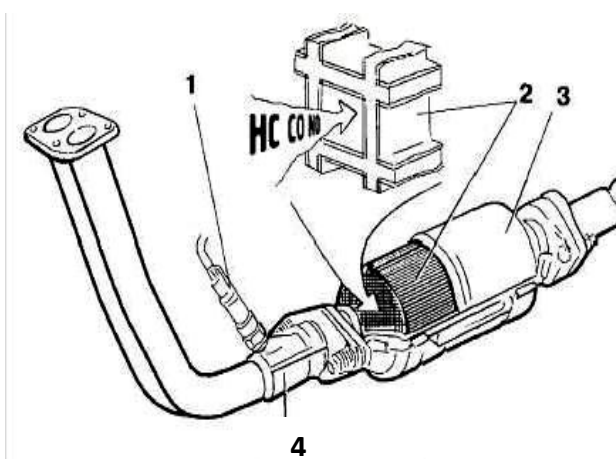
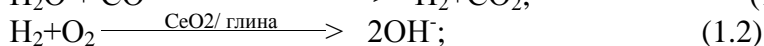


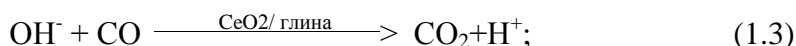
Рисунок 1.1 – Принцип работы каталитического нейтрализатора и его место расположения:
1-датчик кислорода, 2-соты нейтрализатора, 3-корпус нейтрализатора, 4-труба приёмная.

Процесс окисления продуктов неполного сгорания в присутствии катализатора происходит по нижеприведенным реакциям, который может быть представлен следующими элементарными стадиями [3]:

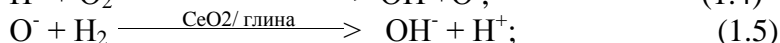
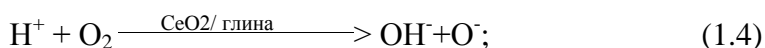
Окисление окиси углерода:



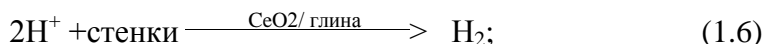
продолжение цепей



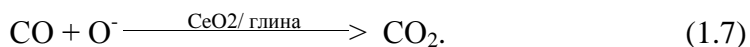
разветвление цепей



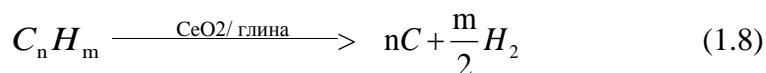
обрыв цепей на стенках



обрыв цепей в объеме



Окисление углеводородов:



Чем больше удельная поверхность контакта катализатором, тем выше степень окисления СО и СхНу, поэтому проблемой при изготовлении катализатора является эффективное нанесение активных компонентов.

Автотранспорт в Казахстане в среднем состоит из техники 90-95-х годов. В связи с этим, введение экологических норм Евро-2 и Евро-3 в Казахстане предусматривает оснащение такого транспорта каталитическими нейтрализаторами, которое в свою очередь потребует освоение производства недорогих и эффективных каталитических нейтрализаторов. Заводами-изготовителями, в том числе и Российской Федерации, практикуется использование платино-палладиевых и рутениевых катализаторов. Такие катализаторы обладают наилучшими каталитическими свойствами и отличаются относительной дороговизной.

В нашем случае было проанализирована тенденция производства каталитических нейтрализаторов и принято решение разработать нейтрализатор на основе местных материалов в условиях на существующем оборудовании предприятия.

Для модели разрабатываемого каталитического конвертера выбирается наиболее подходящая сталь – 10Х23Н18 толщиной 1,6 мм, $\sigma_{0,2} = 175$ МПа, $\sigma_b = 490$ МПа, $\delta_5 = 40$ %. Подобная сталь производится в г. Караганде.

Из обзора рассмотренных конструкции КН, спроектирована модель корпуса по требованиям технологичности, ремонтпригодности и эффективности каталитической нейтрализации СО и СхНу (рисунок 1.2).

Корпус состоит двух свариваемых деталей, по торцам которых свариваются фланцы 8. Фланец требуется для соединения конвертера с фланцами труб ВС. Форма позволяет установить каталитические блоки 10 и имеет углубления служащие компенсаторами при температурной деформации металла. При замене установленного КН завода-изготовителя на разработанный КН, форма фланца меняется в соответствии с оригиналом или же меняется на имеющиеся выхлопной системе.

В предлагаемой конструкции в целях улучшения прочности предусмотрены ребра жесткости 9. Увеличенная ширина ребер позволяет несколько раз сваривать соединения после резки при замене изношенных каталитических блоков. Внутренняя поверхность корпуса представляет собой полированную поверхность. Если на выхлопной системе предусмотрена обратная связь с КН, перед сборкой на одной из деталей корпуса сверлится отверстие и приваривается втулка 5 с резьбой под кислородный датчик [4, 5].

Форма кожуха достигается методом горячей штамповки из заготовочного листа, размеры которого необходимо заранее просчитать. Заготовка, деформируясь, заполняет полости и принимает форму штампа. С этой целью для штамповки корпусных листов спроектированного КН был выбран фрикционный молот типа ВИ 2340 предприятия ТОО «Майна-Вира».

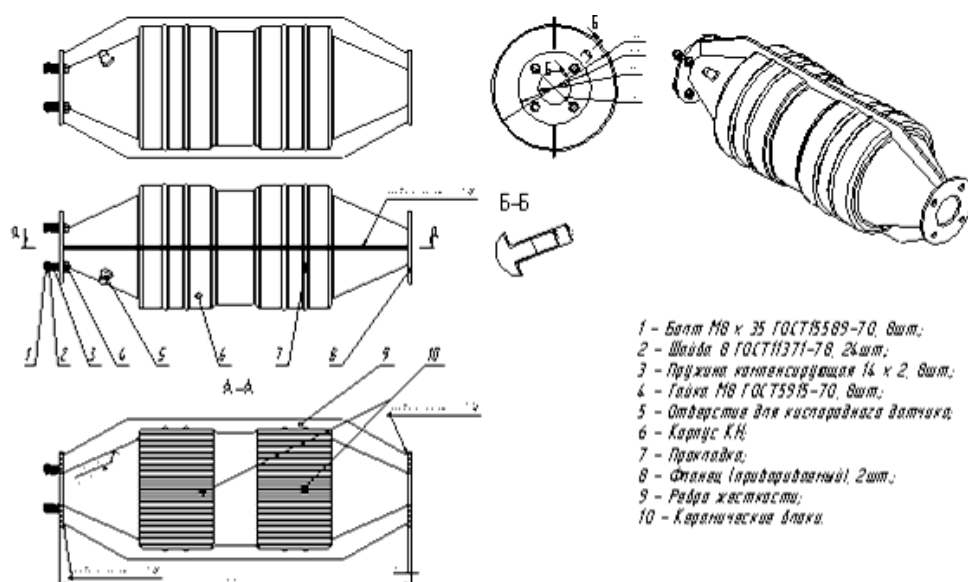


Рисунок 1.2 – Проекционные виды модели разрабатываемого КН

Размеры разработанной конструкции имеют лишь приблизительные значения, зависящие от катализатора, объёмного расхода отработавших газов двигателя и температурных режимов.

По размерам реактора изготовлен пористый каталитический блок на кемертузской глине. Блок покрыт окисно-цериевым катализатором, который в лабораторных испытаниях показал хорошую активность по окислению окиси углерода и углеводородов в различных условиях.

По причине долгих этапов изготовления штампа для молота и штамповки корпусных листов КН, а также больших затрат на производство единицы этого изделия, решено установить разработанный каталитический блок уже на существующие конструкции.

Опытным образцом послужил неисправный нейтрализатор автомобиля ВАЗ 2110 блоки, которого пришли в негодность от закоксовывания пор. Данный каталитический нейтрализатор производства завода ООО «Сигнал» (РФ) устанавливается заводом-изготовителем на автомобилях ВАЗ 2107, -2110.

Разработанные каталитические блоки были подрезаны под необходимые размеры для установки в реактор нейтрализатора автомобиля ВАЗ 2110 взамен неисправных блоков.

Керамический блок во многих случаях выходит из строя из-за некачественного сгорания топливной смеси, сам корпус нейтрализатора остается не подвергнутым износу и коррозии.

Отрезным диском производим прямое разрезание корпуса вдоль ребра жесткости (на автомобилях зарубежного производства со стороны не имеющего лямбда датчик), чтобы иметь доступ для извлечения изношенных каталитических блоков. Завершаем резку поворотом перпендикулярно линии резки до противоположного ребра жесткости. Отгибаем разрезанную плоскость до угла возможного для извлечения старых и установки новых блоков (см. рисунок 1.3) [1]

После установки разработанных блоков загибаем подрезанную сторону в исходное положение и обвариваем стыкованную линию электросваркой с постоянным током электродами марки ОК-46 толщиной $b=4$ мм. Материал таких электродов имеет хорошие термические свойства и малым коэффициентом теплового расширения.

Как видно из рисунка 1.4 установка каталитического нейтрализатора в выхлопную систему автомобиля подтвердила высокую эффективность чем при отсутствии КН. Даже при больших объемных скоростях при температуре газа 300°C концентрация СО и СхНу снизилась почти в 2 раза и имеет стабильность. При близкой эффективности по окислению СО и СхНу разработанный катализатор отличается временем разогрева на холостом ходу, оно составило 40 минут до температуры 500°C .

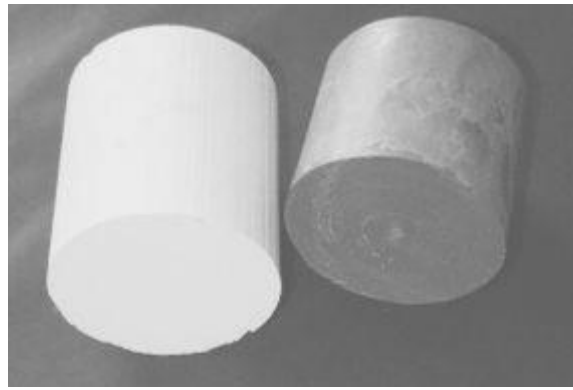


Рисунок 1.3 – Разработанные керамические блоки: без катализатора (слева) и пропитанный катализатором (справа)

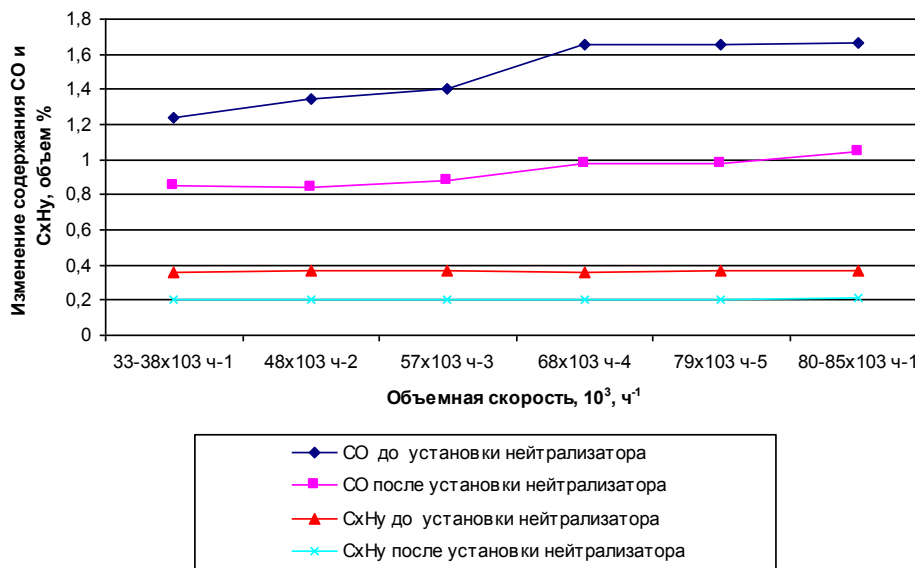


Рисунок 1.4 – Изменение содержания окиси углерода и углеводородов отработавших газов двигателя ВАЗ-21103 при изменении объемной скорости и температуре газа на выходе 300°C до и после установки нейтрализатора

Анализ отработавшего газа до и после нейтрализатора с катализатором Се/кемертузская глина (CeO_2 -10%), показал, что степень очистки колеблется от 85-100% при прогревом двигателя. Результаты показаний вполне укладываются требования Евро-2.

Недостатком произведенных испытаний является то, что при замерах пост не был оборудован беговыми барабанами, имитирующих нагрузки со скоростью движения, в результате чего, не производились испытания по европейскому ездовому циклу. Неизвестно как изменится концентрация окиси углерода и углеводородов при нагрузках на двигатель на различных скоростях движения. Кроме того, по этим причинам не была определена степень восстановления окиси азота NO_x [2, 3, 6], которая во многом зависит от марки двигателя и его режимов работы. В связи с этим нельзя подтвердить, что разработанный катализатор подойдет под нормы Евро-3.

При испытании разработанного катализатора в системе нейтрализации ОГ на автомобиле ВАЗ-21103 выяснено, что после эксплуатации на протяжении 10 тыс.км пробега на бензине марки Аи-80, катализатор обеспечивает 70 % окисления CO и CxHy при 350-400°C, по сравнению с результатом на рисунке 1.4, при этом температура повышалась до 500°C. После снятия и взвешивания нейтрализатора вес нейтрализатора не изменился возможно по той причине, что износ компенсировался закоксуыванием сажей.

Таким образом, результаты, полученные при непосредственном испытании катализатора в системе нейтрализации ОГ и определении его окислять оксид углерода и углеводороды после дорожных испытаний на автомобиле, позволяет сделать некоторые выводы. Основным из них заключается в том что, окисноцериевые катализаторы на кемертузской глине имеет близкие каталитические свойства к платино-палладиевым катализаторам на рабочих температурах и способны длительное время в системе нейтрализации ОГ обеспечивать требуемую очистку отработавших газов от токсичных компонентов.

Для создания безотходного промышленного производства, а в масштабах всей страны необходимо разработать научно - технические основы планирования и проектирования, региональных территориально - промышленных комплексов, в которых отходы одних предприятий могли бы служить сырьем для других. Внедрение таких комплексов неизбежно потребует перестройки связей между предприятиями и отраслями народного хозяйства, больших затрат.

Однако все это со временем окупится сторицей, поскольку промышленность получит огромный приток ранее не используемых сырья и материалов, не говоря уже о том, насколько чище и безвреднее станет окружающая нас среда.

Литература

- 1 «Блочные носители и катализаторы сотовой структуры», Сб. научн. тр. под ред. З.Р. Исмагилова, Институт катализа СО РАН, Новосибирск, 1992.
- 2 Н.М. Попова «Катализаторы очистки выхлопных газов». – Алма-Ата: Наука, 1987. – 224 с.
- 3 Сокольский Д.В., Попова Н.М. Каталитическая очистка выхлопных газов. – Алма-ата.: Наука, 1970.
- 4 Горбунов В.В., Патрахальцев Н.Н. Токсичность двигателей внутреннего сгорания: Учеб. пособие. – М.: Изд-во РУДН, 1998. – 214 с., ил.
- 5 Вахламов В. К. Автомобили: Теория и конструкция автомобиля и двигателя: Учебник для студ. учреждений сред. проф. образования/ В.К.Вахламов, М.Г.Шатров, А.А. Юрчевский// Под ред. А.А. Юрчевского. — М.: Издательский центр «Академия», 2003.- 816 с.
- 6 Аймуханов Д.С. «Разработка и исследование каталитического нейтрализатора на основе минерального сырья Казахстана (для отработавших газов двигателей внутреннего сгорания)» Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, 02.00.15 – катализ. Руководители – д.х.н. М.А. Сулейменов, к.х.н. Ж.А. Нурғалиев, 2010.

КЕМЕРТУЗ БАЛШЫҒЫНДА ЦЕРИЙ ТОТЫҒЫ ТҮРІНДЕГІ КАТАЛИЗАТОРЫМЕН ГАЗДАРДЫ ӨНДЕЛГЕН КАТАЛИТИКАЛЫҚ НЕЙТРАЛИЗАТОРДЫ ЗЕРТТЕЛУІ

Д.С. Аймұханов, М.А. Сүлейменов, М.А. Елубай, Ж.А. Нұрғалиев

С. Торайғыров атындағы Павлодар Мемлекеттік университеті

Каталитикалық нейтрализатордың конструкциясы жөнінде және бар нейтролизаторларды жөндеу үрдісі көрсетілген. Кемертуз балшығында катализаторын саңылаулы церий тотығу (IV) бөлім түрінде өңделген катализаторына ауыстыру туралы жазылған. Қалпына келтірілген нейтролизаторына көмірсутегі мен көміртек тотығуы құрғаннан кейінгі концентрация өзгерістерінің нәтижелері ұсынылған.

RESEARCH OF CATALYTIC NEUTRALIZER OF THE FULFILLED GASES WITH THE POROUS CATALYST IN THE FORM OF CERIUM OXIDE ON KEMERTUZ TO CLAY

D.S. Aimukhanov, M.A. Suleimenov, M.A. Yelubay, G.A. Nurgaliev

The construction of catalytic neutralizer is tendered, and described also process of repair of neutralizers with catalyzer substitution on the designed catalyzer in the form of the porous block of monoxide of cerium (IV) on kemertuz to clay. Results of variation of concentration of monoxide of carbon and hydrocarbons after installation реставрированного neutralizer are introduced.

УДК 541.124

СПОСОБ СЕЛЕКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ ХАЛЬКОЗИНА И БОРНИТА В ПРИСУТСТВИИ МОЛИБДЕНИТА

Х.К. Оспанов, Р.К. Надиров, А.К. Жусупова, У. Ахатаева

Предложен способ селективного растворения меди из халькозина и борнита в присутствии молибденита.

Обзор имеющейся информации о современном состоянии в области селективного растворения медьсодержащих руд показывает, что для таких термодинамически устойчивых минералов, как борнит (Cu_5FeS_4) и халькозин (Cu_2S), пока не найден растворяющий реагент, эффективный в условиях гидрохимического процесса.

С 70-х годов прошлого века [1-4] стали усиленно развиваться новые методы гидрохимического прлучения металлов из руд путем селективного перевода сульфидов из твердой фазы в раствор различными растворителями с последующим выделением примесей и окончательным осаждением металлов электролизом или цементацией. Способы направленного вскрытия сульфидов меди отличаются от традиционных возможностью переработки низкокачественного сырья с малыми затратами энергии и высокой интенсивностью.

В настоящее время осуществлены многочисленные исследования в области вскрытия медьсодержащих продуктов и перевода ценных компонентов медно-сульфидного сырья из твердой фазы в раствор и предложены различные технологические схемы переработки медьсодержащих минералов. Применяемые при этом растворяющие реагенты весьма разнообразны (H_2SO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO})_4$, HCl , FeCl_3 , унитиол, CuCl_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, AgNO_3 , KCN , HNO_3) [1-4]. Но вышеперечисленные реагенты не могли обеспечить селективный перевод в раствор халькозина и борнита в присутствии молибденита.

Поэтому в настоящей работе нами показана принципиальная возможность эффективного использования нитрита натрия в качестве селективного реагента для избирательного извлечения ионов меди в раствор и определены оптимальные условия селективного перевода меди из борнита и халькозина в присутствии сульфидов молибдена.

Применение научно-обоснованного подхода к выбору оптимальных условий избирательного перевода в раствор борнита из твердой фазы и установление эффективности использования нитрита натрия в солянокислой среде в качестве селективного растворяющего реагента для окисления сульфидов меди позволило нам создать принципиальную схему вскрытия борнита из руд и концентратов.

В опытах использовалась руда Жанаркинского месторождения Карагандинской области, содержащая халькозин, борнит и молибденит. Навеска руды массой 250 г измельчалась до крупности -200 меш (-0,074 мм) и помещалась в сосуд, в который залили 1 л раствора нитрита в солянокислой среде. Сосуд встряхивали в течении определенного времени, по истечении которого исследовалась содержание ионов меди в растворе. Найдено влияние различных факторов (концентрации нитрита натрия и соляной кислоты, а также продолжительность встряхивания) на степень извлечения меди из твердой фазы руды в