

Г. И. Павлов, А. Е. Калиновский, С. Ю. Гармонов,
А. Е. Егоров, А. И. Ахметшина

МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ БЛОК ДЛЯ ГЛУШИТЕЛЯ-НЕЙТРАЛИЗАТОРА АВТОМОБИЛЯ КАМАЗ»

Ключевые слова: катализатор, каталитический блок, керамический блок, металлический блок, металлический пружинный элемент.

В работе проведен анализ существующих каталитических блоков для глушителей-нейтрализаторов автомобилей на керамической и металлической основе. Установлено, что наиболее перспективным является металлический каталитический блок на основе пружин. Приведен способ получения каталитического блока.

Keywords: catalytic agent, catalytic block, ceramic block, metallic block, metallic spring cell.

In work the analysis of existing catalytic converters to the silencers-neutralizers cars on the ceramic and metal-based. It is established, that the most perspective is the metal catalytic unit on the basis of springs. Provides a method for the catalytic unit.

Введение

В настоящее время в большинстве стран активно ведутся разработки, направленные на повышение степени безопасности автомобилей для окружающей среды. Это исследование посвящено сокращению вредных веществ в отработавших газах двигателя, работающего на сжатом природном газе, т.е. метане.

По последним данным, наиболее вредным парниковым газом является метан. Его молекула из-за высокой стабильности ($T_{\text{свсп}} = 537^\circ\text{C}$) и значительной теплоемкости ($C_{p(g)} = 35,71 \text{ Кдж/моль}\cdot\text{К}$) [1] имеет «магнитуду парникового эффекта» примерно в 20 раз выше аналогичной величины для углекислого газа. Понижение содержания метана и других вредных веществ в отработавших газах двигателя «КАМАЗ» способствует значительному снижению степени загрязнения атмосферы.

Наиболее перспективным способом нейтрализации метана и других вредных веществ в отработавших газах автомобильных двигателей, работающих на природном газе, является его полное каталитическое сжигание.

Положительные и отрицательные стороны использования каталитических блоков на основе керамики и металлических пластин

Двигатель выбрасывает в атмосферу вместе с отработавшими газами продукты полного и неполного (оксид углерода CO , оксиды азота NO_x , несгоревший метан CH_4) сгорания топлива.

Позитивный эффект нейтрализатора – полная нейтрализация трех компонентов – CO , NO_x , CH_4 . Достигается он не только благодаря наличию катализатора (платины, родия и палладия), но и температуры, которая выдерживается в пределах $300\text{--}800^\circ\text{C}$. Если температура снизится до 250°C , химические реакции нейтрализации, несмотря на наличие металлов-катализаторов, не произойдут. А при температуре 900°C и выше начинает разрушаться каталитическая пленка.

Нейтрализаторы различаются по типу носителя, на который наносится непосредственно каталитический слой. Это может быть керамический блок в виде сот, или блок, выполненный из металлической ленты.

Керамические каталитические блоки более распространены, чем металлические, так как по цене они намного дешевле металлических.

Самый распространенный и простой в изготовлении тип керамических катализаторов – это катализаторы, выполненные в форме различных гранул. Формы гранулированных катализаторов определяются методом производства и могут иметь различную форму сечения (патент РФ № 2417240).

Замена гранулированных носителей монолитными сотовыми позволяет, из-за большего развития поверхности катализатора (до 4-х раз в единице объема), сократить массу катализатора и объем реакторов [2, 3].

Керамические сотовые элементы изготавливают из материалов, обладающих высокой жаростойкостью. В большинстве случаев – это кордиерит, представляющий собой алюмосиликат магния [4]. Отличительная черта кордиерита – большая эффективная поверхность, быстрая теплопроводность, высокая прочность, низкий коэффициент термического расширения, термическая стабильность. Кроме него для изготовления керамических сотовых элементов используют карбид кремния, оксид алюминия, диоксид циркония, нитрит кремния, титанат бора и др.

Для автомобилей КАМАЗ, работающих на газе, были разработаны катализаторы на палладиевой основе. В 2007г. в ИЦ-НИЦИАМТ на двигателе 820.60-260 были проведены испытания опытного образца нейтрализатора производства ООО «НТЦ МСП», который показал положительные результаты. В 2009г. были проведены сертификационные испытания двигателей 820.72-240 и 820.73-300 с глушителями нейтрализаторами НТЦ МСП 368.1206010-50, НАМИ 2118.1206010-04 и КЦПИ 451216.044 (производство ОАО «УЭКХ»).

Носителем в нейтрализаторе НАМИ 2118.1206010-04 использовалась металлическая гофрированная лента Х23105. В остальных образцах в

качестве носителя использовался керамический сотовый блок из кордиерита.

Каталитическое покрытие сотовых элементов представляет собой так называемое дисперсионное покрытие, которое наносится на сотовые элементы с использованием обычно водной суспензии каталитических компонентов [5].

Основной недостаток керамического катализатора – его хрупкость. Достаточно даже несильного удара, чтобы каталитические соты рассыпались. То же самое может произойти, если на полностью прогретом автомобиле заехать в лужу и вода попадет на раскаленный катализатор. Кроме того, керамический катализатор стареет, его блок понемногу разрушается. Керамическая пыль попадает в камеру сгорания и приводит к преждевременному износу стенок цилиндров и, соответственно, к более раннему ремонту двигателя.

Физические свойства керамических материалов, а именно низкие показатели ударной вязкости и теплопроводности значительно снижают надежность работы нейтрализатора и каталитический эффект.

Более перспективными являются нейтрализаторы с металлическим носителем.

Металлические носители, имея малое газодинамическое сопротивление, обладают высокой теплопроводностью, что позволяет отводить избыток тепла из зоны реакции без перегрева катализатора. Еще одним достоинством металлических носителей является простота обработки и формирования геометрических размеров каталитического блока [6].

В таком нейтрализаторе носитель, т.е. каталитический блок, изготавливается в виде цилиндрического барабана, который состоит из чередующихся навитых по спирали гладких и гофрированных тонких металлических листов, поверхность которых покрыта тонким слоем каталитически активного материала.

Недостатком в нейтрализаторах данного типа является возникновение так называемого «эффекта киноплёнки» или «телескопического эффекта», т.е. выдавливание центральной зоны спирального блока по потоку отработавших газов. Чтобы устранить деформации лент каталитического блока под действием механических и термических нагрузок, исключить «телескопический эффект» в каталитическом блоке в патенте РФ № 2151308 предлагается довольно сложная конструкция крепления каталитического блока, что приводит к увеличению его стоимости.

О перспективах использования металлического каталитического блока на основе пружин

На основании сравнительного анализа керамических сотовых и металлических гофрированных или сетчатых каталитических блоков в качестве носителя катализатора предлагается использовать ячеисто-каркасные металлические структуры, называемые пружинами. Они были разработаны на кафедре физической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева (патенты РФ №№ 2184794, 2213645). Такой носитель представляет собой структуру, образованную от-

дельными проволочными элементами в виде многовитковых спиралевидных тел вращения. Многократное соединение данных тел в контактных зонах приводит к получению материала с переменной плотностью (от 0,4 до 1,5 г/см³) и полностью доступной и полностью доступной внутренней поверхностью, геометрическая площадь которой может изменяться в широких пределах (от 10 до 250 см²/см³).

Контур витка проволочного элемента может иметь вид круга, эллипса, квадрата, прямоугольника и т.д.

Диаметр отдельного проволочного элемента может превышать диаметр проволоки в 10-120 раз. Шаг спирали можно изменять от 1,5 до 15 диаметров проволоки, а количество витков от 3 до 30. Целесообразно использовать проволоку жаростойкую с диаметром 0,15-0,25 мкм.

Многократные соединения элементов приведут к созданию пространственной структуры, газодинамическое сопротивление которой, а также прочность и геометрическая поверхность, отнесенная к единице объема, будут определяться формой и размерами отдельных элементов, т.е. пружин.

Основным конструктивным элементом предлагаемого материала является проволочный спиралевидный элемент (пружина), для которого характерно малое заполнение объема каркаса. Величина свободного пространства зависит от диаметра проволоки, формы отдельного проволочного элемента (пружины), геометрических размеров пружины, расстояния между витками.

Предлагаемые металлические пружинные носители, по сравнению с известными, имеют следующие преимущества:

- довольно простой монтаж в каталитических блоках с помощью фиксирующих зажимных колец;
- более развитой поверхностью, выраженной как отношение величины поверхности к величине занимаемого объема;
- более высокой механической прочностью по сравнению с керамическими носителями;
- низким газодинамическим сопротивлением и полностью открытой пористостью;
- способностью к выравниванию радиального профиля скоростей газового потока, что устраняет явление «телескопического эффекта», как в каталитических блоках с гофрированной металлической лентой;
- высокой устойчивостью при эксплуатации в условиях резких перепадов температур.

Технология получения каталитического блока

Проволочные элементы, используемые для изготовления каталитического блока, имеют неразвитую поверхность, на которой отсутствуют шероховатости, которые могли бы удерживать каталитическое покрытие на носителе.

Для развития поверхности металлических носителей использовали рельефное химическое травление.

В качестве материала металлических носителей (пружин) использовали сплав марки 12Х18Н10Т. Для химического травления этого сплава использовали раствор на основе азотной кислоты HNO_3 с присадкой KCl [7].

Травящий раствор состоял из HNO_3 , KCl и H_2O . Их соотношение в растворе варьировали, изменяя мольное отношение HNO_3/KCl и молярную долю H_2O . При приготовлении раствора его окраска изменялась во времени, приобретая насыщенный желтый цвет, т.е. раствор «созревал». Время созревания составляет 5-6 минут с начала растворения KCl .

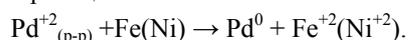
Скорость травления зависит от молярного соотношения HNO_3/KCl . Оптимальным является молярное соотношение HNO_3/KCl равное 7,6-8,0, при мольной доле H_2O равной 0,53-0,56. Разведение раствора водой приводило к снижению скорости травления.

При травлении концентрация реагентов изменяется во времени, что приводит к уменьшению скорости травления.

Оптимальной продолжительностью травления является 30-35 мин.

Травление приводит к образованию четко выраженной рельефной поверхности, на которой имелись отдельные кратеры, которые обусловлены наличием макродефектов в сплаве.

Для нанесения катализатора на поверхность пружин после травления использовали раствор $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Химическое осаждение палладия осуществлялось по реакции



Пружинные элементы помещали в раствор $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и нагревали до температуры 80°C , затем к раствору добавляли концентрированную соляную кислоту, количество которой определяло характеристику осажденного слоя палладия. Было определено,

что оптимальным является мольное соотношение $\text{Pd}/\text{HCl} = 0,018$. Осаждение палладия на носитель продолжалось до полного осаждения металла из раствора. В ходе реакции происходило изменение цвета раствора от насыщенного желтого до желто-зеленого цвета. Пружины затем извлекали из раствора, промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C в сушильном шкафу. Количество осажденного палладия определяли из данных о содержании палладия в исходном растворе.

Литература

- [1] Рабинович В.А., Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л.: Химия, 1991. – 432с.
- [2] Макаров А.А., Очистка газовых выбросов от аэрозолей агрессивных токсичных и радиоактивных соединений высокопористой керамикой / А.А. Макаров – www.GalvanicWorld.com>netcatfiles/899/750/h
- [3] Репин В.Б. Площадь поверхности сотового катализатора с продольными каналами в форме правильного треугольника / В.Б. Репин, А.С. Балыбердин, Ф.Ш. Шарафисламов, И.А. Махоткин // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 23. С.90-94.
- [4] Романова Р.Г. Свойства кремнийалюмомагниевого прекурсора кордиеритовой керамики, полученных по микцеллярной технологии / Р.Г. Романова, А.Ф. Дресвянников, А.М. Губайдуллина, В.А. Гревцев // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 11. С.260-263.
- [5] Денисов А.А., Мягкий режим пропитки блочной керамики в технологии нанесенных катализаторов сотовой структуры / А.А. Денисов, А.А. Шамрай – Катализ в промышленности. – 2008. № 3. С. 40-47.
- [6] Исмагилов З.Р., Керженцев М.А., Катализаторы и процессы каталитического горения / З.Р. Исмагилов, М.А. Керженцев – Химическая промышленность. 1996. № 3. С.197-203.
- [7] Эспе В., Технология электровакуумных материалов. Том 1. / В. Эспе. – М.: Госэнергоиздат, 1962. – 584с.

© Г. И. Павлов – д-р техн. наук, проф., зав. каф. спецтехнологий в образовании КНИТУ-КАИ им. А.Н. Туполева, pavlov16@mail.ru; А. Е. Калиновский – канд. пед. наук, проф. той же кафедры; С. Ю. Гармонов – д-р хим. наук, проф. каф. экологии КНИТУ, serggar@mail.ru; А. Е. Егоров – асп. каф. спецдвигателей КНИТУ-КАИ им. А.Н. Туполева; А. И. Ахметшина – асп. каф. спецтехнологий в образовании КНИТУ-КАИ им. А.Н. Туполева.