МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
ІМ. Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра прикладної екології та охорони праці
(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота/проект

рівень вищої освіти другий (магістерський)

на тему «Розробка поліметалевих каталізаторів для знешкодження вуглецевмісних компонентів газових викидів автотранспорту»

Виконав: студент (ка) 2 курсу, групи 8.1830-з

Спеціальності 183 «Технології захисту навколишнього середовища»
(назва)

Освітньої програми «Технології захисту навколишнього середовища»
(назва)

спеціалізації _____
(код і назва спеціалізації)

Олійник О.В.
(ініціали та прізвище)

Керівник доцент, к.т.н. Кожемякін Г.Б.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент доцент, к.т.н. Бєлоконь К.В.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

м. Запоріжжя
2021

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
ІМ. Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра прикладної екології та охорони праці

Рівень вищої освіти другий (магістерський)
(перший (бакалаврський) рівень, другий (магістерський) рівень)

Спеціальність 183 «Технології захисту навколишнього середовища»
(шифр)

Освітня програма «Технології захисту навколишнього середовища»
(назва)

Спеціалізація _____
(код та назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри
_____Г.Б. Кожемякін

“___” _____2021 року

З А В Д А Н Н Я
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ/ПРОЕКТ СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Олійник Олена Віталіївна
(прізвище, ім’я, по батькові)

1. Тема роботи (проекту) «Розробка поліметалевих каталізаторів для знешкодження вуглецевмісних компонентів газових викидів автотранспорту».

керівник роботи Кожемякін Геннадій Борисович, доцент, канд.техн. наук
(прізвище, ім’я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від “04” 10 2021 року № 1664-с

2. Строк подання студентом _____

3. Вихідні дані до роботи склад газових викидів автотранспорту та концентрації забруднюючих речовин

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) вступ, теоретичний розділ, експериментальний розділ, дослідницький розділ, розділ охорони праці та техногенної безпеки, висновки, список джерел посилання.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов’язкових креслень) 18 слайдів: титульний аркуш, мета та завдання кваліфікаційної роботи, наукова новизна

та практичне значення кваліфікаційної роботи, апробація роботи, вплив вики автотранспорту на здоров'я населення, склад відпрацьованих газів бензинового дизельного двигуна внутрішнього згорання, способи поліпшення екологічн показників двз, схема установки для отримання поліметалевих каталізаторів, схе установки для дослідження каталітичної активності, конверсія оксиду вуглецю пропану на Fe-Co каталізаторах різного складу, конверсія оксиду вуглецю та пропа системи Fe-Co з добавками Mn, каталітична активність системи Fe-Co-Mn з добавк Cu, температурні залежності конверсії по в N_2 на розроблених каталізатор морфологія поверхні каталізаторів на основі заліза, залежність питомої поверхні складу каталізаторів на основі заліза, залежність константи швидкості реак окислення пропану (а) та оксиду вуглецю (б) на каталізаторі від температур конструкція каталітичного блоку, висновки.

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	доцент Кожемякін Г.Б.		
2	доцент Кожемякін Г.Б.		
3	доцент Кожемякін Г.Б.		
4	доцент Кожемякін Г.Б.		

7. Дата видачі завдання_____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Збір матеріалу	01.09-30.09.2021	
2	Аналіз зібраного матеріалу	01.10-15.10.2021	
3	Виконання 1 розділу	15.10-01.11.2021	
4	Виконання 2 розділу	01.11-10.11.2021	
5	Виконання 3 розділу	11.11-01.12.2021	
6	Виконання 4 розділу		
7	Розробка презентації	01.11-01.12.2021	
8	Перевірка роботи консультантами	01.11-01.12.2021	
9	Попередній захист роботи	29.11.2021	
9	Захист роботи у ЕК	09.12.2021	

Студент _____ Олійник О.В.
(підпис) (ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проекту) _____ Кожемякін Г.Б.
(підпис) (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер _____ Бєлоконь К.В.
(підпис) (ініціали та прізвище)

Анотація

Олійник О.В. Кваліфікаційна робота «Розробка поліметалевих каталізаторів для знешкодження вуглецевмісних компонентів газових викидів автотранспорту».

Кваліфікаційна робота для здобуття ступеня вищої освіти магістра за спеціальністю 183 «Технології захисту навколишнього середовища», науковий керівник Г.Б. Кожемякін. Запорізький національний університет. Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні, кафедра прикладної екології та охорони праці, 2021.

Розглянуто проблему забруднення навколишнього середовища відпрацьованими газами бензинових двигунів внутрішнього згоряння. Проаналізовано склад відпрацьованих газів, стандарти Євро по скороченню шкідливих речовин відпрацьованих газів. Розглянуто шляхи нейтралізації токсичності відпрацьованих газів за допомогою нейтралізаторів. Розроблено оптимальний склад інтерметалідного каталізатора. Проведено експериментальні дослідження щодо лужної обробки інтерметалідних каталізаторів на їх каталітичну активність; дослідження структури, фазового складу та каталітичних властивостей каталізаторів; дослідження процесу каталітичного окиснення оксиду вуглецю і вуглеводнів на інтерметалідних каталізаторах. Визначено кінетичні характеристики процесів окислення СО і вуглеводнів на розробленому каталізаторі.

Ключові слова: ПАЛИВО, ДВИГУН ВНУТРІШНЬОГО ЗГОРЯННЯ, НОРМИ ТОКСИЧНОСТІ, НЕЙТРАЛІЗАТОРИ, КАТАЛІЗАТОРИ, ВУГЛЕКИСЛИЙ ГАЗ, ОКСИД ВУГЛЕЦЮ, ВУГЛЕВОДНІ, ВИЛУГОВУВАННЯ.

Abstract

Oliinyk O.V. Qualifying work «Development of polymetallic catalysts for neutralization of carboncontaining components of gas emissions from vehicles».

Scientific supervisor is G.B. Kozhemyakin of qualifying work for obtaining

master's degree in higher education on specialty № 183 «Environmental Protection Technologies». Zaporizhzhia National University. Engineering Educational and Scientific Institute named after Yu.M. Potebni of Zaporizhzhia National University, The Department of Applied Ecology and Labor Protection, 2021.

The problem of environmental pollution by exhaust gases of gasoline internal combustion engines is considered. The composition of exhaust gases, Euro standards for the reduction of harmful substances in exhaust gases are analyzed. Ways to neutralize the toxicity of exhaust gases with the help of neutralizers are considered. The optimal composition of the intermetallide catalyst has been developed. Experimental studies on the alkaline treatment of intermetallide catalysts for their catalytic activity; study of the structure, phase composition and catalytic properties of catalysts; study of the process of catalytic oxidation of carbon monoxide and hydrocarbons on intermetallide catalysts. The kinetic characteristics of CO and hydrocarbon oxidation processes on the developed catalyst are determined.

Keywords: FUEL, INTERNAL COMBUSTION ENGINE, TOXICITY NORMS, NEUTRALIZERS, CATALYSTS, CARBON DIOXIDE, CARBON MONOXIDE, HYDROCARBONS, LEACHING.

Аннотация

Олейник Е.В. Квалификационная работа «Разработка полиметаллических катализаторов для обезвреживания углеродсодержащих компонентов газовых выбросов автотранспорта».

Квалификационная работа для получения степени высшего образования магистра по специальности 183 «Технологии защиты окружающей среды», научный руководитель Г.Б. Кожемякин. Запорожский национальный университет. Инженерный учебно-научный інститут им. Ю.М. Потебни, кафедра прикладной экологии и охраны труда, 2021.

Рассмотрена проблема загрязнения окружающей среды отработанными газами бензиновых двигателей внутреннего сгорания. Проанализирован

состав отходящих газов, стандарты Евро по сокращению вредных веществ отходящих газов. Рассмотрены пути нейтрализации токсичности отходящего газа с помощью нейтрализаторов. Разработан оптимальный состав интерметаллидного катализатора. Проведены экспериментальные исследования по щелочной обработке интерметаллидных катализаторов на их каталитическую активность; исследование структуры, фазового состава и каталитических свойств катализаторов; исследование процесса каталитического окисления оксида углерода и углеводородов на интерметаллидных катализаторах. Рассчитаны геометрические параметры каталитического блока и количество катализатора.

Ключевые слова: ТОПЛИВО, ДВИГАТЕЛЬ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ, НОРМЫ ТОКСИЧНОСТИ, НЕЙТРАЛИЗАТОРЫ, КАТАЛИЗАТОРЫ, УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ, ОКСИД УГЛЕРОДА, УГЛЕВОДОРОДЫ, ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ.

ЗМІСТ

ВСТУП 9
1 СУЧАСНИЙ СТАН ЗАБРУДНЕННЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА ВИКИДАМИ АВТОТРАНСПОРТУ ТА СПОСОБИ ЇХ ЗНЕШКОДЖЕННЯ 13
1.1 Постановка проблеми, екологічні норми 13
1.2 Засоби і заходи визначення екологічних показників автомобілів з бензиновими двигунами 16
1.3 Способи зниження токсичності відпрацьованих газів . . 18
1.4 Метод каталітичної нейтралізації очищення газових викидів 19
1.4.1 Будова та встановлення каталітичного нейтралізатора . 21
1.4.2 Принцип роботи каталітичних нейтралізаторів . . . 24
1.4.3 Види каталітичного нейтралізатора 25
1.4.4 Тримаршрутні каталізатори очищення вихлопних газів бензинових двигунів 27
1.4.5 Обґрунтування переваг та недоліків каталітичного нейтралізатора 34
1.4.6 Порівняльна характеристика каталізаторів, які застосовуються в каталітичних нейтралізаторах для очищення вихлопних газів 39
2 МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ 43
2.1 Матеріали і устаткування для проведення експериментів . 43
2.2 Методика проведення експерименту і статистична обробка отриманих результатів 48
2.3 Випробування і контроль отриманих каталізаторів . . 51
3 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ КАТАЛІТИЧНОГО ЗНЕШКОДЖЕННЯ ШКІДЛИВИХ КОМПОНЕНТІВ ВИКИДІВ АВТОТРАНСПОРТУ З ВИКОРИСТАННЯМ ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ . . 55
3.1 Дослідження природи каталітичної активності інтерметалідів системи Ni-Al 55

3.2 Оптимізація складу каталізатора для окислення оксиду вуглецю та вуглеводнів 67
3.3 Дослідження каталітичної активності та фізико-механічних властивостей 77
4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА 87
4.1 Характеристика потенційних небезпечних та шкідливих виробничих факторів 87
4.2 Заходи з поліпшення умов праці 90
4.3 Електробезпека 94
4.4 Пожежна та техногенна безпека 95
4.5 Розрахунок захисного заземлення 96
ВИСНОВКИ 100
СПИСОК ВИКОРИСТАННИХ ДЖЕРЕЛ 102

ВСТУП

Актуальність теми. Річні викиди в атмосферу України становлять понад 6 млн. тонн шкідливих речовин і вуглекислого газу. В основному забруднюють середовища промислові підприємства. Проте із збільшенням кількості автомобілів на дорогах, збільшилась і кількість шкідливих викидів в атмосферу. За останні кілька років кількість відпрацьованих газів, що надходять у повітря на території великих міст, зросла на 50-70 %. Більше половини шкідливих речовин викидають в атмосферу приватні авто: у 2019 році на них припало 1,7 млн. тонн шкідливих речовин, тоді як загальна кількість усіх автомобільних викидів склала 2,3 млн. тонн [1].

На сьогодні забруднення довкілля шкідливими речовинами з відпрацьованих газів (ВГ) двигунів внутрішнього згоряння (ДВЗ), є найбільшою екологічною проблемою для людей та навколишнього середовища. У ВГ, що їх викидають наші автомобілі, виявлено близько 280 різних шкідливих речовин, серед яких особливу небезпеку становлять канцерогенні бензопірени, оксиди азоту, свинець, ртуть, альдегіди, оксиди вуглецю й сірки, сажа, вуглеводні.

Зростання забруднення атмосфери оксидами азоту, вуглекислим газом та вуглеводнями спричиняє утворення «парникового ефекту» як наслідок відбувається підвищення середньорічної температури та процес глобального потепління.

Кількість транспорту у світі зростає, що хвилини, а разом з тим і рівень викидів шкідливих речовин в атмосферу.

Транспортно-дорожній комплекс – один із чинників забруднення повітря. ВГ що знаходяться в атмосфері згубно впливають як на самопочуття людей так і на навколишнє середовище. Крім того: автомобільний рух є джерелом забруднення міст викидами тонко-дисперсних та дуже тонко-дисперсних частинок. При спалювані палива у ДВЗ, утворюються гази, що в своєму складі містять досить широкий спектр різних шкідливих речовин, у

тому числі канцерогени. Забруднення навколишнього середовище, зокрема придорожних смуг та водних об’єктів відбувається за рахунок: хлоридів, що застосовуються для посипання доріг взимку, не утилізовані залишки від стертих шин та гальмівних колодок та сипкі і пилові вантажі [2].

Зниження концентрації цих компонентів на даний час не є проблемою завдяки новітнім системам та технологіям, але разом з тим досить важко позбутися оксидів азоту, окиду вуглецю, вуглеводнів, свинцю, ртуті та сірки, це є досить нагальним та актуальним питанням для екологів та виробників. Ця проблема полягає у пошуку технології для зниження цих компонентів, у виборі варіанта, який є оптимальним за екологічними та економічними показниками, адже цінова категорія є досить важливим показником для більшості споживачів, які через брак коштів і високі ціни починають нехтувати станом навколишнього середовища.

Стрімкий розвиток автомобільного транспорту та зростання обсягів пасажирських і вантажних перевезень у всьому світі призвели до того, що автотранспорт став одним із головних джерел забруднення атмосферного повітря, особливо в урбанізованих науково-промислових центрах. У складі відпрацьованих газів (ВГ) двигунів внутрішнього згоряння міститься велика кількість токсичних речовин, серед яких найбільшу небезпеку становлять вуглецевмісні компоненти: оксид вуглецю (CO), незгорілі вуглеводні (C_nH_m) різної будови, включаючи канцерогенні поліциклічні ароматичні вуглеводні (наприклад, бенз(а)пірен), а також дисперсні сажові частинки.

Вплив цих речовин на навколишнє середовище та здоров'я людини є катастрофічним. Оксид вуглецю викликає кисневе голодування організму (утворюючи міцний комплекс карбоксигемоглобін), вуглеводні є одними з головних винуватців утворення фотохімічного смогу та озону в приземному шарі атмосфери, а сажа абсорбує на своїй поверхні високотоксичні сполуки та глибоко проникає в дихальні шляхи.

З огляду на постійне жорсткішання міжнародних екологічних стандартів (таких як Євро-6 і перспективні європейські та світові

регламенти), традиційні методи вдосконалення робочих процесів у двигунах уже не здатні забезпечити необхідний рівень чистоти викидів. Основним і найбільш ефективним інструментом зниження токсичності ВГ залишається метод гетерогенного каталітичного очищення.

Історично склалося, що основу промислових автомобільних каталізаторів нейтралізації (так званих трьохкомпонентних каталізаторів – TWC) становлять благородні метали платинової групи: платина (Pt), паладій (Pd) та родій (Rh). Проте висока вартість цих металів, обмеженість їхніх світових запасів, а також схильність до дезактивації (отруєння сполуками сірки, фосфору та спікання за високих температур) суттєво обмежують економічну та експлуатаційну ефективність таких систем.

У зв'язку з цим актуальним науково-технічним завданням є часткова або повна заміна дорогоцінних металів шляхом розробки високоефективних, термічно стабільних та стійких до отруєння поліметалевих каталізаторів на основі перехідних металів (Co, Ni, Cu, Mn, Fe) та рідкісноземельних елементів (Ce, La). Створення таких композицій дозволяє досягти синергетичного ефекту, знизити температуру початку реакції окиснення вуглецевмісних компонентів та суттєво здешевити виробництво систем нейтралізації.

Метою кваліфікаційної роботи є розробити технологічні заходи з мінімізації викидів забруднюючих речовин від викидів автотранспорту.

Відомості про апробацію результатів роботи. Основні положення кваліфікаційної роботи представлені та обговорені на XXV науково-технічній конференції студентів, магістрантів, аспірантів, молодих вчених та викладачів Інженерного навчально-наукового інститут (24-27 листопада 2020); Міжнародній науково-практичній конференції «Біоекономіка як ключовий фактор розвитку виробництва та екологізації промислового регіону». Запоріжжя: ІННІ ЗНУ, 26-27 листопада 2020; 6 Міжнародному молодіжному конгресі «Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування». Львів (9-10 лютого

2021); Всеукраїнській науково-технічній конференції студентів і молодих учених «Молода академія –2021». Дніпро (20-21 травня 2021 р.); І Всеукраїнській науково-практичній конференції здобувачів вищої освіти, аспірантів та молодих вчених «Актуальні питання сталого науково-технічного та соціально-економічного розвитку регіонів України».

1 СУЧАСНИЙ СТАН ЗАБРУДНЕННЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА ВИКИДАМИ АВТОТРАНСПОРТУ ТА СПОСОБИ ЇХ ЗНЕШКОДЖЕННЯ

1.1 Постановка проблеми, екологічні норми

В Україні транспортна мережа доволі густа, кількість та активність автотранспорту в містах великі, й шкоду довкіллю він завдає дуже відчутну. Основні причини цього – застарілі конструкції двигунів, використовуване паливо (бензин, а не газ чи інші, менш токсичні речовини) та погана організація руху, особливо в містах, на перехрестях. У відпрацьованих газах, що їх викидають наші автомобілі, виявлено близько 280 різних шкідливих речовин, серед яких особливу небезпеку становлять канцерогенні бенз(а)пірени, оксиди азоту, свинець, ртуть, альдегіди, оксиди вуглецю йсірки, сажа, вуглеводні (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Склад відпрацьованих газів бензинового та дизельного двигуна внутрішнього згорання [3]

Назва елемента	Бензиновий двигун	Дизельний двигун
Азот N_2, об.%	74 – 77	76 – 78
Кисень O_2, об.%	0,3 – 0,8	2,0 – 18,0
Вода H_2O (пара), об.%	3,0 – 5,5	0,5 – 4,0
Вуглекислий газ CO_2, об.%	0,0 – 16,0	1,0 – 10,0
Монооксид вуглецю CO*, об.%	0,1 – 0,5	0,01 – 0,5
Оксиди азоту NO_x*, об.%	0,0 – 0,8	0,0002 – 0,5
Вуглеводні C_nH_m*, об.%	0,2 – 0,3	0,09 – 0,5
Альдегіди*, об.%	0,0 – 0,2	0,001 – 0,009
Сажа C**, г/м^3	0,0 – 0,04	0,01 – 1,10
Бензопірен-3,4**, г/м^3	$10 - 20\times10^{-6}$	10×10^{-6}

На сьогодні викиди забруднювальних речовин автомобільним транспортом у середньому за рік становлять близько 5,5 млн. тонн, це біля 39 % усього обсягу шкідливих викидів в Україні.

Основна части забруднень припадає на великі міста. У деяких з них відсоток забруднення повітря ВГ часом досягає 70-90% загального рівня забруднень. Однією з серйозних проблем є те, що більш як 20% автотранспортних засобів експлуатується в Україні з перевищенням встановлених нормативів вмісту шкідливих речовин у ВГ.

В Європі відповідно до положення про скорочення кількості ВГ і поліпшенню екології були створені стандарти. Дані стандарти називаються Euro IV, Euro V та Euro VI. Нововведені директиви, які ввів Євросоюз, дають змогу регулювати викиди шкідливих речовин в дизельних двигунах. 1 жовтня 2006 року Євросоюз запровадив нову директиву під назвою Євро – 4, що стала контролювати ще більше норми викидів газів в атмосферу, яка 1 жовтня 2008 ще підвищилася (в Євро - 5). Усі автомобілі які почали випускати з 2009 року відповідають нормам Євро – 5. З 2014 року стандарти ще підвищилися до Євро – 6 (табл. 1.2) [4].

Таблиця 1.2 – Стандарти Євросоюзу з токсичності відпрацьованих газів легких вантажних автомобілів, г/км

Категорія	Норми токсичності	Дата введення	CO	CH	CH +NO_X	NO_X	Тверді частинки (сажа)
Дизельні ДВЗ							
N_1, Клас I, ≤ 1305 кг	EURO 1	Жовтень 1994	2,75	-	0,97	-	0,14
	EURO 2,IDI	Січень 1998	1,0	-	0,70	-	0,08
	EURO 2, DI	Січень [а] 1998	1,0	-	0,90	-	0,10
	EURO 3	Січень 2000	0,64	-	0,56	0,50	0,05
	EURO 4	Січень 2005	0,50	-	0,30	0,25	0,025
	EURO 5	Вересень [б] 2009	0,50	-	0,23	0,18	0,005[д]
	EURO 6	Вересень 2014	0,50	-	0,17	0,08	0,005[д]
	EURO 1	Жовтень 1994	5,17	-	1,40	-	0,19
	EURO 2,IDI	Січень 1998	1,25	-	1,0	-	0,12
	EURO 2, DI	Січень [а] 1998	1,25	-	1,30	-	0,14

Продовження табл. 1.2

Категорія	Норми токсичності	Дата введення	CO	CH	CH +NO_X	NO_X	Тверді частинки (сажа)
Дизельні ДВЗ							
N_1, Клас II, 1305 … 1760 кг	EURO 3	Січень 2001	0,80	-	0,72	0,65	0,07
	EURO 4	Січень 2006	0,63	-	0,39	0,33	0,04
	EURO 5	Вересень [в] 2010	0,63	-	0,295	0,235	0,005
	EURO 6	Вересень 2015	0,63	-	0,195	0,105	0,005
	EURO 1	Жовтень 1994	6,90	-	1,70	-	0,25
	EURO 2,IDI	Січень 1998	1,5	-	1,20	-	0,17
	EURO 2, DI	Січень [а] 1998	1,5	-	1,6	-	0,20
N_1, Клас III, >1760 кг	EURO 3	Січень 2001	0,95	-	0,86	0,78	0,10
	EURO 4	Січень 2006	0,74	-	0,46	0,39	0,06
	EURO 5	Вересень [в] 2010	0,74	-	0,350	0,280	0,005
	EURO 6	Вересень 2015	0,74	-	0,215	0,125	0,005
Бензинові ДВЗ							
N_1, Клас I, ≤ 1305 кг	EURO 1	Жовтень 1994	2,72	-	0,97	-	-
	EURO 2	Січень 1998	2,2	-	0,50	-	-
	EURO 3	Січень 2000	2,3	0,20	-	0,15	-
	EURO 4	Січень 2005	1,0	0,1	-	0,08	-
	EURO 5	Вересень [б] 2009	1,0	0,10[е]	-	0,06	0,005
	EURO 6	Вересень 2014	1,0	0,10[е]	-	0,06	0,005
	EURO 1	Жовтень 1994	5,17	-	1,40	-	-
	EURO 2	Січень 1998	4,0	-	0,65	-	-
N_1, Клас II, 1305 …1760 кг	EURO 3	Січень 2001	4,17	0,25	-	0,18	-
	EURO 4	Січень 2006	1,81	0,13	-	0,10	-
	EURO 5	Вересень [в] 2010	1,81	0,13[ж]	-	0,075	0,005
	EURO 6	Вересень 2015	1,81	0,13[ж]	-	0,075	0,005
	EURO 1	Жовтень 1994	6,90	-	1,70	-	-
	EURO 2	Січень 1998	5,0	-	0,80	-	-

Продовження табл. 1.2

N_1, Клас III, >1760 кг	EURO 3	Січень 2001	5,22	0,29	-	0,21	-
	EURO 4	Січень 2006	2,27	0,16	-	0,11	-
	EURO 5	Вересень 2010	2,27	0,16	-	0,082	0,005
	EURO 6	Вересень 2015	2,27	0,16	-	0,082	0,005

1.2 Засоби і заходи визначення екологічних показників автомобілів з бензиновими двигунами

Поінгредієнтний склад відпрацьованих газів автомобілів з двигунами внутрішнього згоряння (ДВЗ) налічує майже 400 найменувань, серед яких токсичні й нетоксичні речовини.

До нетоксичних речовин відносяться: кисень, азот, вуглекислий газ, водяна пара тощо. Токсичні викиди автомобільних ДВЗ містять тверді частки (сажу, сполуки свинцю, оксиди металів та інші сполуки), а також газоподібні речовини (вуглеводні, що не згоріли, альдегіди, оксид вуглецю, канцерогенні вуглеводні, оксиди азоту, оксиди сірки та ін.). Слід зазначити, що рівні викидів шкідливих речовин суттєво залежать від якості застосовуваних палив. Із збільшенням у паливі частки ароматичних вуглеводнів, сірки, сполук металів різко збільшуються обсяги викидів канцерогенів, нітроканцерогенів, оксидів металів тощо. Суттєво впливає на рівень викидів і технічний стан двигуна та правильність його регулювань. Сьогодні в житлових зонах практично усіх великих міст України, розташованих поблизу напружених автомагістралей, концентрації в атмосфері оксидів азоту, бенз(а)пірену, формальдегіду, сажі перевищують встановлені санітарно-екологічні нормативи. З метою зменшення негативного впливу зростаючої кількості автотранспорту в розвинених країнах здійснюється законодавче нормування шкідливих викидів ДВЗ. В Україні до цього часу практично діють застарілі стандарти, які знаходяться на рівні європейських нормативів восьмидесятих років XX ст. Проблема суттєво погіршується відсутністю

вітчизняних виробників надійної діагностичної апаратури й засобів ефективного контролю викидів автомобілів та створюваних ними концентрацій у приземному прошарку повітря [5].

В Україні екодіагностика автомобілів з бензиновими двигунами здійснюється відповідно до ДСТУ 4277:2004. «Атмосфера. Норми і методи вимірювання вмісту вуглецю та вуглеводнів у відпрацьованих газах автомобілів з двигунами, що працюють на бензині або газовому паливі». Відповідно до стандарту визначають вміст оксиду вуглецю (CO) та вуглеводнів (C_nH_m) у відпрацьованих газах автомобілів під час роботи двигуна в режимах холостого ходу для двох частот обертання колінчастого валу – мінімальної ($n_{мін}$) і підвищеної ($n_{підв}$), що встановлені виробником [6]. Вміст CO і C_nH_m у відпрацьованих газах автомобілів повинен бути в межах значень, наведених у табл.1.3, 1.4.

Таблиця 1.3 – Гранично допустимий вміст оксиду вуглецю та вуглеводнів у відпрацьованих газах автомобілів, не обладнаних нейтралізаторами

Паливо, на якому працює двигун	Частота обертання	Оксид вуглецю, об'ємна частка, %	Вуглеводні, об'ємна частка, млн$^{-1}$ для двигунів з числом циліндрів	
			до 4 включно	більше ніж 4
Бензин	$n_{мін}$	3,5*	1200	2500
	$n_{підв}$	2,0	600	1000
Газ природний	$n_{мін}$	1,5	600	1800
	$n_{підв}$	1,0	300	600
Газ нафтовий зріджений	$n_{мін}$	3,5	1200	2500
	$n_{підв}$	1,5	600	1000
* Для автомобілів, уперше зареєстрованих до 1 жовтня 1986 р., допустимий вміст оксиду вуглецю становить 4,5%				

Слід зазначити, що вимірювання вмісту CO і C_nH_m у ВГ при роботі двигунів тільки на холостому ходу практично не визначають їх екологічної недосконалості. У кращому випадку ці дані можуть використовуватись для

оцінки технічного стану двигуна, якості функціонування систем паливоподачі й підпалювання паливоповітряної суміші в циліндрах двигуна. Разом з тим, зазначений державний стандарт не передбачає ефективні засоби і заходи контролю тих інгредієнтів, які дають найбільший внесок в екологохімічну шкідливість ВГ автомобілів з бензиновими двигунами – оксидів азоту, бенз(а)пірену, альдегідів.

Таблиця 1.4 – Гранично допустимий вміст оксиду вуглецю та вуглеводнів у відпрацьованих газах автомобілів, обладнаних нейтралізаторами

Частота обертання	Автомобілі з окислювальними нейтралізаторами		Автомобілі з трикомпонентними нейтралізаторами	
	оксид вуглецю, об'ємна частка, %	вуглеводні, об'ємна частка, млн$^{-1}$	оксид вуглецю, об'ємна частка, %	вуглеводні, об'ємна частка, млн$^{-1}$
$n_{мін}$	1,0	600	0,5	100
$n_{підв}$	0,6	300	0,3	100

1.3 Способи зниження токсичності відпрацьованих газів

Екологічні показники автотранспортних засобів, можливо підвищити за допомогою комплексних заходів з вдосконалення конструкції та режимів роботи. Покращуються екологічні показники за допомогою підвищення економічності, заміни бензинових ДВЗ дизельними та багатьма іншими заходами (рис. 1.1) [7].

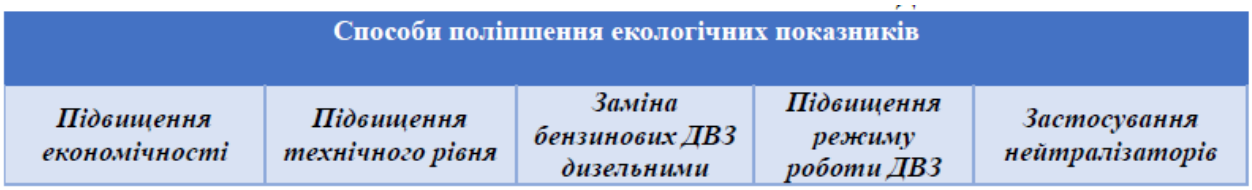


Рисунок 1.1 - Способи поліпшення екологічних показників ДВЗ

Досягнути зниження токсичності ДВЗ автомобілів можливо за допомогою нейтралізаторів ВГ та різних сучасних систем.

Каталітичний нейтралізатор (КН) представляє собою пристрій, що знижує рівень забруднюючих речовин у вихлопних газах від двигуна внутрішнього згорання, тим самим зменшує вплив на навколишнє середовище. Окисно-відновні реакції – головний принцип роботи КН. Зазвичай їх використовують для двигунів, що працюють на дизельному або бензиновому пальному.

КН – додатковий елемент, який встановлюється у вихлопну систему двигуна, що забезпечує зниження токсичності ВГ. Нейтралізатори бувають: рідинні, каталітичні, термічні та комбіновані.

1.4 Метод каталітичної нейтралізації очищення газових викидів

Очистка відпрацьованих газів двигунів внутрішнього згоряння є однією з найбільш складних і актуальних проблем захисту навколишнього середовища від забруднення токсичними речовинами. За оцінками фахівців, автотранспортні засоби є постачальниками 50–80 % від загальної кількості монооксиду вуглецю та оксидів азоту, що надходить в атмосферу великих міст.

Забруднення повітря відпрацьованими газами двигунів внутрішнього згоряння - проблема глобального масштабу, особливо для густонаселених промислових центрів. За останні 60 років кількість транспортних засобів збільшилась від 40 до більш як 700 мільйонів. Вимоги по обмеженню токсичності відпрацьованих газів двигунів внутрішнього згоряння з'явились у 70-х роках минулого сторіччя в США і Японії, а потім і в інших країнах. У зв’язку зі збільшенням кількості автомобілей і їх негативним впливом на навколишнє середовище ці вимоги стають все більш жорсткими.

В табл. 1.5 наведено склад викидних газів дизельних і бензинових двигунів [8]. Як видно з таблиці до складу викидних газів входять чотири

типа компонентів: вуглеводні, CO, оксиди азоту і оксиди сірки. Оскільки до складу дизельного палива входять важкі фракції нафти з високим вмістом вуглецю, викидні гази дизельних двигунів також містять сажу (до 65 мг/м^3) - продукт неповного згорання важких фракцій переробки сирої нафти, основних компонентів дизельного палива. При повному згоранні вуглеводневого палива утворюється лише вода і вуглекислий газ, однак, із-за недосконалості процесу горіння і високих температур в камері згорання, автомобільні викиди містять значні кількості токсичних компонентов (CO, вуглеводнів, термічних оксидів азоту), що є серйозною загрозою навколишньому середовищу. Протягом трьох десятиріч ведеться робота, спрямована на вирішення цієї проблеми. Всі відомі способи зменшити кількість шкідливих викидів за рахунок регулювання або зміни конструкції двигуна не дали очікуваного ефекту.

Таблиця 1.5 – Склад викидних газів двигунів внутрішнього згоряння

Компоненти викидних газів	Вміст у викидних газах дизельного двигуна	Вміст у викидних газах бензинового двигуна
NO_x	350-1000 ppm	~1200 ppm
HC	50-330 ppm	~1300 ppm
CO	300-1200 ppm	~1300 ppm
O_2	10-15 %	4-12%
H_2O	1,4-7 %	12%
CO_2	7%	11%
SO_x	10-100 ppm	20 ppm
Сажа	65 мг/м^3	-

Нейтралізація токсичних компонентів відпрацьованих газів з використанням хімічних реакцій окислення і відновлення на цей час є найбільш ефективним засобом зниження токсичності викидів. Для цього у випускну систему двигуна установлюють спеціальний термічний реактор – нейтралізатор. За відсутності каталізаторів повне перетворення оксиду вуглецю і незгорівших вуглеводнів відбувається в діапазоні температур від 700 до 850°C при умові надлишку кисню. Нейтралізувати оксиди азоту при цьому

неможливо, так як обов'язковою умовою їх відновлення є відсутність вільного кисню.

В присутності каталізаторів температура нейтралізації знижується і забезпечується перетворення всіх токсичних компонентів. Знешкодження токсичних компонентів газових викидів автомобільних двигунів відбувається за наступними основними реакціями [9]:

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2 , \quad (1)$$

$$HC + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O , \quad (2)$$

$$2CO + 2NO \rightarrow 2CO_2 + N_2 , \quad (3)$$

$$HC + NO \rightarrow CO_2 + H_2O + N_2 , \quad (4)$$

$$2H_2 + 2HO \rightarrow 2H_2O + N_2. \quad (5)$$

Тобто, за реакціями 1 і 2 очистка відбувається в окислювальному режимі, який забезпечує вилучення монооксиду вуглецю і вуглеводнів, а після витрати кисню відновлення оксидів азоту здійснюється за реакціями 3-5. Застосування відповідних каталізаторів забезпечує одночасне окислення монооксиду вуглецю і вуглеводнів, а також відновлення оксидів азоту [10-13]. Сучасні нейтралізатори (конвертори) достатньо довговічні, їх застосування не призводить до суттєвого збільшення витрат палива і зниження потужності двигуна. При оптимальному управлінні процесом згорання можуть бути виконані найжорсткіші екологічні вимоги, що висуваються до автомобілів.

1.4.1 Будова та встановлення каталітичного нейтралізатора

Корпус (рис. 1.2) КН виконан з нержавіючої сталі, у якому розташоване «серце нейтралізатора» - керамічні або металеві стільники (також можуть бути виконані у вигляді керамічних кульок або металевих хвилястих прутів). Зазвичай з крадратним, але можуть бути і з 5-ти чи 6-ти кутним перерізом. Така будова необхідна аби збільшити площу поверхні (до розмірів футбольного поля), що контактує з газом. Поверхня цих стільників покрита

тонким шаром сплавом дорогоцінних металів. Саме завдяки цим металам каталізатор і виконує свою роботу. Вони і визначають його вартість [14]. Термостійка прокладка розташовується між металевим корпусом та керамічними стільниками для захисту кераміки від вібрації та надмірного нагріву від впускних газів. Матеріали прошарку обираються так, аби утворювати грубу шороховату поверхню, що значно збільшує площу поверхні порівняно з гладкою поверхнею оголеної кераміки (або гладкого металу) [15].

Це в свою чергу максимізує каталітично активну поверхню, доступну для реагування з вихлопом двигуна.

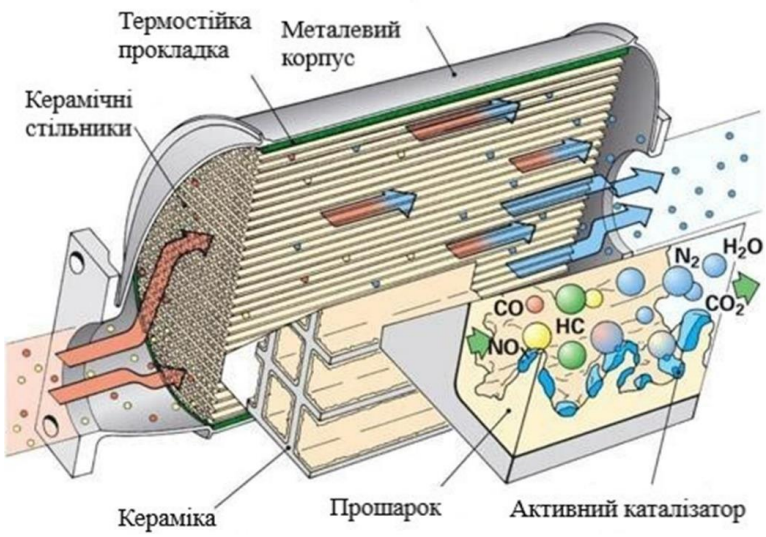


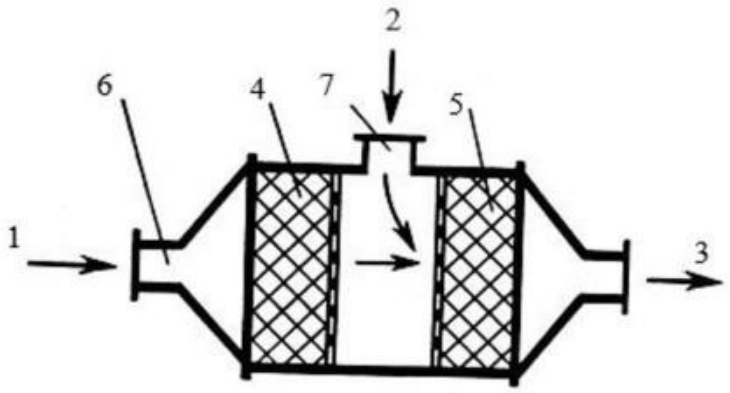
Рисунок 1.2 – Будова каталітичного нейтралізатора [15]

Шороховатість повинна запобігати спіканню каталітичних частинок металу, навіть, при високих температурах (до 1000 °С).

Каталітичні нейтралізатори потребують температури від 270°С до 450°С для ефективного перетворення шкідливих вихлопних газів в інертні гази, такі як вуглекислий газ і водяна пара. Тому перші каталітичні перетворювачі були розміщені близько до двигуна, щоб забезпечити швидке нагрівання. Однак таке розміщення може викликати кілька проблем. Однією

з них є спікання та прогорання стільників, унаслідок чого система виходить з ладу. Як альтернатива, каталітичні перетворювачі були переміщені на третину шляху назад від двигуна, а потім були поміщені під автомобіль [14].

Двоступеневий КН (рис. 1.3) складається з послідовно з'єднаних відновлювального 4 та окислювального 5 каталізаторів. Відпрацьовані гази 1 через патрубок 6 потрапляють до відновлювального каталізатора 4, на якому відбувається нейтралізація оксидів азоту. Після цього до відпрацьованих для отримання окислювального середовища через патрубок 7 підводиться вторинне повітря 2 [16]. На окислювальному каталізаторі відбуваєтья нейтралізація продуктів неповного згоряння – оксиду вуглецю та вуглеводню.

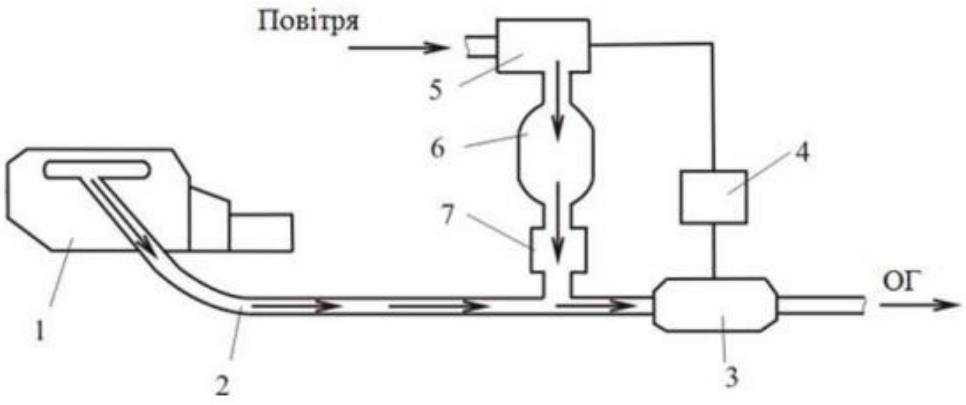


1 – відпрацьовані гази; 2 – вторинне повітря; 3 – очищені гази; 4 – відновлювальний каталізатор; 5 – окислювальний каталізатор; 6,7 – патрубок

Рисунок 1.3 – Принципова схема будови двоступеневого КН [16]

Встановлення каталітичного нейтралізатора відбувається за схемою, що наведена на рис. 1.4. З двигуна 1 відпрацьовані гази потрапляють через випускну трубу 2 та каталітичний нейтралізатор 3 вже очищеними у атмосферу. У КН, що встановлюють до двигунів працюючих на бензині, також є електронний блок 4, який необхідний для підтримання потрібної температури. Блок регулює подачу повітря через ресивер 6 та зворотній клапан 7 клапаном 5. У системах нейтралізації, що встановлюють до двигунів з

примусовим займанням, встановлюють пристрій, який підводить додаткове повітря, що становить близько 25 % витрат повітря двигуном. Додаткове повітря підводиться у впускний патрубок. Відпрацьовані гази проходять через монолітні стільники і при температурі від 270 °С до 450 °С відбувається нейтралізація [17].



1 – двигун; 2 – випускна труба; 3 – каталітичний нейтралізатор; 4 – електронний блок; 5 – регульований клапан; 6 – ресивер; 7 – зворотній клапан

Рисунок 1.4 – Схема встановлення каталітичного нейтралізатора

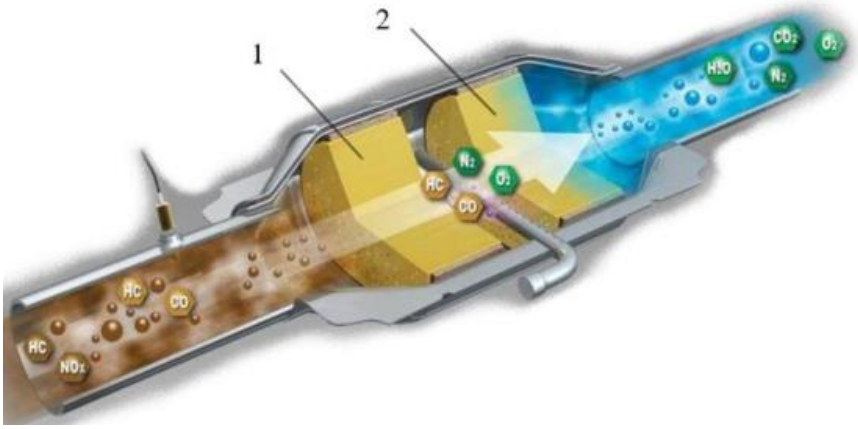
Отже схема встановлення КН достатньо проста, особливо якщо мова йдеться про встановлення його до двигуна внутрішнього згорання, який працює на дизельному пальному.

1.4.2 Принцип роботи каталітичних нейтралізаторів

Першою стадією у процесі нейтралізації є відновлення, під час якого зменшуються викиди NO_2. У ній бере участь відновлювальний каталізатор 1 (рис 1.5) з покриттям із родію та платини. При контакті молекули NO або NO_2 з даним сплавом, атом азоту відривається від молекули і притягується до поверхні нейтралізатора, звільняючи при цьому кисень O_2. Атоми азоту

зв’язуються між собою, утворюючи молекулу N_2 [18].

Друга стадія – окислення. Під час неї зменшуються вуглеводні та монооксид вуглецю шляхом спалювання (окислення) їх над платиново-паладієвим окислювальним каталізатором 2 (рис. 1.5), який сприяє реакції CO і вуглеводнів з залишковим киснем, утворюючи вуглекислий газ CO_2 та молекули води у вигляді пари [18].



1 – відновлювальний каталізатор; 2 – окислювальний каталізатор

Рисунок 1.5 – Окисно-відновлювальні реакції у каталітичному нейтралізаторі

Як бачимо, обидві стадії відіграють важливу роль у нейтралізації шкідливих речовин вихлопних газів і відбуваються одночасно за 0,01 с.

1.4.3 Види каталітичного нейтралізатора

Двокомпонентний (окислювальний) каталітичний нейтралізатор діє одночасно на два компоненти [18]:

– окислює монооксид вуглецю до діоксиду вуглецю:

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2;$$

– окислює вуглеводні (незгорілого і частково спаленого пального) до діоксиду вуглецю та води:

$$C_xH_{2x} + 2 + [(3x + 1) / 2] O_2 \rightarrow xCO_2 + (x + 1) H_2O \text{ (реакція згоряння).}$$

Цей тип КН широко використовується на дизельних двигунах для зменшення викидів вуглеводнів і окису вуглецю. Через неможливість контролювати оксиди азоту, вони були замінені трикомпонентними перетворювачами [18].

Починаючи з 1981 року, у системах контролю викидів у Сполучених Штатах і Канаді були використані каталітичні нейтралізатори «три шляхи» (окислення-відновлення); багато інших країн пізніше також прийняли суворі норми щодо викидів транспортними засобами. Каталізатори відновлення і окислення зазвичай містяться в загальному корпусі, однак у деяких випадках вони можуть розміщуватися окремо. Трикомпонентний КН одночасно виконує дію на три компоненти [18]:

– перетворює оксиди азоту на азот і кисень:

$$2NO_x \rightarrow xO_2 + N_2;$$

– окислює монооксид вуглецю до діоксиду вуглецю:

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2;$$

– окислює незгорілі вуглеводні до діоксиду вуглецю та води:

$$C_xH_{2x} + 2 + [(3x + 1) / 2] O_2 \rightarrow xCO_2 + (x + 1) H_2O.$$

Трикомпонентні каталізатори є ефективними, коли двигун працює у вузькому діапазоні співвідношення паливо-повітряної суміші. При використанні зі збідненим пальним виникає надлишок кисню, а зменшення рівня NO_x не відбувається. У випадку із занадто збагаченим пальним надлишкове пальне споживає увесь доступний кисень перед каталізатором, тому для окислювальної функції доступний лише накопичений кисень. Трикомпонентний каталізатор може зберігати кисень з потоку відпрацьованих газів, як правило, коли співвідношення повітря-пальне збіднене. Коли недостатньо кисню, накопичений кисень вивільнюється і споживається з потоку відпрацьованих газів [18].

Покриття є носієм для каталітичних матеріалів і використовується для диспергування матеріалів на великій площі поверхні. Можна використовувати оксид алюмінію, діоксид титану, діоксид кремнію або суміш діоксиду кремнію та оксиду алюмінію. Сам каталізатор найчастіше містить дорогоцінні метали.

Платина є найбільш активним каталізатором і широко використовується, але не підходить у чистому вигляді для усіх випадків через небажані додаткові реакції і високу вартість. Паладій і родій – два інших використовуваних дорогоцінних металів. У якості каталізатора відновлення використовують родій, як каталізатор окислення використовують паладій, а платину використовують як для відновлення, так і для окислення. Також використовуються церій, залізо, марганець і нікель, хоча кожен має свої обмеження. Нікель не є законним для використання в Європейському Союзі (через його реакцію з монооксидом вуглецю та утворення тетракарбоніл нікелю). Мідь можна використовувати скрізь, крім Північної Америки, де її використання є незаконним через утворення діоксиду [19].

Різні сплави покриття стільниць можуть коригувати деякі побічні ефекти. Наприклад, коли бажано контролювати викиди сірководню, до сплаву додають нікель або марганець. Обидві речовини блокують поглинання сірки стільниками. Сірководень утворюється, коли стільники адсорбують сірку під час низькотемпературної частини робочого циклу, яка потім вивільнюється під час високотемпературної частини циклу. Звісно, краще використовувати малосірчисте пальне, це забезпечить і довшу роботу нейтралізатора [19].

1.4.4 Тримаршрутні каталізатори очищення вихлопних газів бензинових двигунів

Легкові автомобілі, робота двигунів яких заснована на іскровому запалюванні, як і раніше, є найбільш популярним видом транспорту. Бензинові двигуни функціонують поблизу стехіометрії паливо-кисень

(повітря). Ця обставина дозволяє одночасно здійснювати три основні реакції очищення: окислення CO, окислення вуглеводнів і відновлення NO_x. Розроблені рядом фірм тримаршрутні каталізатори (ТМК) на основі дорогоцінних металів понад три десятиліття використовуються в каталітичних конверторах на борту легкових автомобілів. За цей період вимоги до складу газів, що відходять, багаторазово посилилися. Було проведено велику роботу з удосконалення ТМК.

Перші монометалеві (Pt) каталізатори ТМК були замінені на каталізатори з додаванням Rh. Далі каталізатори були поліпшені завдяки використанню Ce-вмісних керамічних носіїв, що сприяють підтримці стабільної поверхні при коливаннях складу газової фази. Заміна Pt на Pd у деяких випадках призвела до подальшого покращення. Далі було проведено оптимізацію обсягу завантаження, щільності, геометрії, теплових властивостей осередку. Сучасні ТМК дуже термостабільні та можуть багаторазово використовуватись на вихлопі з двигуна. Було розроблено стратегію швидкого старту автомобіля, що дозволяє досягти дуже низької емісії газів. Комп'ютерні моделі дозволяють передбачити конверсію та склад продуктів при різних, у тому числі при дуже низьких заповненнях каталізатора. Моніторинг ТМК дозволяє знаходити кращу стратегію роботи двигуна за різних ситуацій на дорозі. Ця стратегія полягає в змінах кисневої ємності в ТМК.

Законодавчі норми на емісію шкідливих газів постійно вдосконалюються, норми стають дедалі жорсткішими. Програми випробування розрізняються у трьох основних законодавців: в США, Японії та Європі. У США є два регулюючих центри: Агентство з навколишнього середовища EPA та Каліфорнійське агентство «California Air Resources Board». У Каліфорнії норми найжорсткіші. У табл. 1.6 наведено стандарти, прийняті у Каліфорнії у різні роки. У табл. 1.7 наведені європейські, а табл. 1.8 – японські норми.

Інші країни ухвалили або європейські, або японські норми. Наприклад, Корея та Бразилія прийняли американські стандарти, а Китай та Індія – європейські.

Таблиця 1.6 – Стандарти емісії шкідливих газів, прийняті в Каліфорнії, г/миля

Рік	CH	CO	NO_x	Сажа
1992	0,25	3,40	0,40	
1994	0,25	3,40	0,40	
2003	o,25	3,40	0,40	
2004	0,125	3,40	0,40	0,08
2003	0,075	3,40	0,40	0,08
2005	0,040	1,70	0,40	0,08
2005	0,010	1,0	0,20	0,04

Останнім часом розробляються економічніші двигуни, що виділяють менше CO_2.

Таблиця 1.7 – Стандарти емісії шкідливих газів у Європі, г/км

Рік	CH	CO	NO_x	CH + NO_x
1993		2,72		0,97
1997		2,2		0,5
2000	0,2	2,3	0,15	
2005	0,1	1,0	0,08	

Таблиця 1.8 – Стандарти емісії шкідливих газів у Японії, г/км

Рік	CH	НМУ*	CO	NOx
до 2000	0,25		2,10	0,25 *
2000	0,08	0,06	0,67	0,08
2005	0,05		1,15	0,05
*CH без метану				

Для заміни бензину як автомобільного палива пропонуються біоетанол, зріджені нафтові гази (LPG), стислий природний газ (CNG), які мають менше відношення C/H, ніж бензин. Пряма інжекція палива у циліндр, рециркуляція вихлопних газів, зміна розміру двигуна сприяють економії палива. Проблема «бідних» газів та очищення від NO_x під час використання ТМК не вирішується.

Зростання цін на бензин і на благородні метали змушує розробляти нові термостабільні та продуктивні каталізатори, для яких безпечне підвищення швидкості руху автомобіля і, як наслідок, підвищення витрати палива та температури в двигуні: при цьому вирішується і проблема економії шляхетних металів. У 1990-х роках Pd був значно дешевшим за Pt і в більшості ТМК використовували Pd-Rh. Але до 2000 р. ціни на Pd зросли і почали застосовувати Pt-Rh-системи. Родій найбільш придатний для відновлення NO_x, проте він дуже дорогий (близько 6000 дол. за унцію). Після 2003 р. ціна на Rh зросла в 10 разів та були розроблені нові ТМК з низьким вмістом родію.

Додавання до ТМК компонентів, що накопичують кисень (CeO_x), показало, що ці компоненти по-різному діють на Pt і Rh, тому вигідно відокремлювати Pd і Pt від Rh. Зазвичай Pt і Pd краще функціонують в окислювальній атмосфері і при конструюванні двошарового ТМК їх поміщають у нижній шар каталізатора. Rh краще працює у відновлювальній атмосфері і його поміщають у верхній шар. При розподілі між двома шарами ефективно працюють промотори. Розташування каталізатора поблизу двигуна економічніше, але призводить до зростання температури і, як наслідок, спікання CeO_2 і $A1_2O_3$ і до втрати дорогоцінних металів. Розробка більш стабільних носіїв CeO_2 і $A1_2O_3$ показало, що таких носіях Pd-Rh і Pt-Rh-системи можуть працювати до 1050°C. Добавка ZrO_2 підвищує стабільність CeO_2, зберігає високу поверхню та здатність до накопичення кисню.

В паливі та мастилах містяться каталітичні отрути: гапогеніди Pb, Mn, P, Zn, Ca, S. Було детально вивчено отруєння сполуками Zn, Ca і P і показано, що вони утворюються при нейтралізації кислот, з антиоксидантів та інших добавок. Сильними антиоксидантами є органічні сполуки цинку. У Китаї як антидетонаційну добавку використовують трикарбоніл метилциклопентадієнілу марганцю $MeCpMn(CO)_3$. При горінні він перетворюється на неорганічний продукт Mn_3O_4, що отруює ТМК. При горінні ТМК на каталізаторі накопичуються P, Zn та Ca. Важливий компонент CeO_x взаємодіє із фосфором, утворюючи фосфат Ce.

Керамічні моноліти широко застосовують для ТМК, але в деяких ситуаціях вигідніше використовувати для нанесення ТМК фольгу з нержавіючої сталі. Розроблено керамічні моноліти з тонкою стінкою (0,01÷0,02 см), низькою щільністю (220÷280 г/л) та високою геометричною поверхнею, що полегшують запалення каталізатора після старту. Застосування перфорованої фольги дозволяє газу з одного каналу моноліту переходити в сусідні, що покращує використання об'єму ТМК та забезпечує більш однорідний потік.

Успіхи в розробці ТМК призвели до зниження кількості металу, що вводиться при тих же характеристиках. Каталізатори фірми «Джонсон Матті» містять менше 1 г Pt. Фірма «Diahatsu» (Японія) розробила перовскітні каталізатори зі зменшеним вмістом Pd або Rh, впроваджених у структуру перовскіту. Подальша оптимізація була досягнута при зонному розподілі активного компонента. Більш висока концентрація металів на вході в моноліт полегшує запалювання, а нижча концентрація наприкінці шару достатня для конверсії NO_x. У деяких системах наприкінці шару залишають один родій.

З’єднання церію впроваджені в ТМК, беруть участь в окисно-відновному циклі. У «бідних» умовах (окислення) вони адсорбують кисень, а «багатих» умовах (відновлення) віддають кисень.

$$2CeO_2 + CO \rightarrow Ce_2O_3 + CO_2 \quad (1)$$

$$Ce_2O_3 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2CeO_2. \quad (2)$$

Даний каталізатор працює поблизу стехіометричної точки, що збільшує конверсію всіх трьох (CO, вуглеводню, NO_x) головних забруднювачів, і особливо NO_x. Загальна ємність по кисню прямо пов'язана з кількістю оксиду церію, хоча відповідно до кінетики і не весь його кисень використовується з кінетичних причин. Рентгенівський аналіз підтвердив утворення оксидів Ce_6O_{11}, $Ce_{62}O_{112}$, $Ce_{11}O_{20}$, $Ce_{10}O_{18}$, $Ce_{39}O_{70}$, $Ce_{29}O_{52}$, $Ce_{19}O_{34}$, $Ce_{13}O_{23}$, Ce_9O_{16}, Ce_7O_{12}. Необхідна стехіометрія взаємодії зараз перевіряється за допомогою кисневих сенсорів до і після каталізатора на борту автомобіля і коригується за допомогою комп'ютера. Такі пристрої були вперше запроваджені США і потім закріплені законодавчо.

Продовжуються роботи з підбору альтернативних палив: копалин та біопалив. Альтернативні копалини палива: CNG і LPG (стислий і скраплений гази) можуть застосовуватися в бензинових двигунах при модифікації лінії подачі палива. Зростає застосування двопаливних двигунів. Податкова політика у низці країн сприяє випуску таких машин.

Зріджений газ це суміш пропану та бутану, рідка при помірному тиску та кімнатній температурі. Емісія шкідливих газів від LPG подібна до емісії від бензинових двигунів. Стиснутий газ, в основному метан, доступний у ряді регіонів і може застосовуватися в бензинових двигунах: окислення метану має значно більшу енергію активації, ніж окислення бензину, тому для запалення в першому випадку потрібні вищі концентрації металу на поверхні каталізатора.

Біопалива цікаві з погляду економіки, політики, стратегії та довкілля. У Бразилії широко впроваджується етанол. Використовують як чистий етанол (Е 100), так і його 22% суміш з бензином (Е22). Багато двигунів у Бразилії налаштовані на етанол-бензинові суміші будь-якого складу. Недоліками

застосування етанолу є низькі температури на виході з двигуна і утворення шкідливого ацетальдегіду, особливо при запаленні. Збільшення концентрації металу сприяє згорянню ацетальдегіду. На основі кінетичних вимірювань та комп'ютерного моделювання було запропоновано схему процесу:

$$H_2+0,5O_2 \rightarrow H_2O; \quad (3)$$

$$CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2; \quad (4)$$

$$C_3H_6 + 4,5O_2 \rightarrow 3C\ O_2 + 3H_2O; \quad (5)$$

$$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O; \quad (6)$$

$$H_2 + NO \rightarrow H_2O + 0,5142; \quad (7)$$

$$CO + NO \rightarrow CO_2 + 0,5N_2, \quad (8)$$

$$C_3H_8 + 6NO \rightarrow 3CO + 3H_2O + 3N_2; \quad (9)$$

$$C_3H_8 + 10NO \rightarrow 3CO + 4H_2O + 5N_2, \quad (10)$$

$$Ce_2O_3 + 0,5O_2 \leftrightarrow CeO_2. \quad (11)$$

У цій схемі рівняння (3)-(6) описують реакції окиснення, (7)-(10) – реакції відновлення, (11) – поглинання та віддачу кисню. Експерименти показали гарну згоду між виміряною та розрахованою температурами в реакторі, у тому числі при холодному старті.

Для того, щоб досягти ультранизької емісії, необхідної новим законодавством, було проведено велику роботу: сконструйовано спеціальні вуглеводневі пастки CHT (CH-trap) та паливні пальники з електрообігрівом, розроблені каталізатори. Першою домоглася виконання нових норм фірма «Nissan» (Японія). Фірма «Honda» (Японія) використовує блоки високої щільності, високі концентрації металу і не використовує CHT. Вводяться пастки для NO_x та системи прямої інжекції. Останні дослідження у Швейцарії показали, що бензинові двигуни викидають більше сажі, ніж дизельні з фільтром.

Pd-каталізатори особливо ефективні в окисленні CO і $C3H_6$, тоді як Pt-Rh-Ce-каталізатор активний для відновлення NO. Активність ТМК зазвичай

падає зі зростанням пробігу каталізатора. Проте активність каталізатора при відновленні NO_x зменшується менше ніж у реакціях окислення. Для підвищення ефективності у нових конструкціях конверторів каталізатори застосовують у вигляді двох монолітних блоків. Відносно невеликий блок на вході містить високу концентрацію Pd без добавки CeO_2. Довший блок містить Pt-Rh-каталізатор з добавкою Ce. У такій конфігурації передній Pd-блок нагрівається першим у періоді холодного старту і він відповідальний за емісію CO і вуглеводнів. Другий блок відповідає за відновлення NO_x і працює після повного прогріву. Дезактивація каталізатора відбувається за рахунок отруєння фосфорними сполуками та спікання шляхетних металів.

Були отримані каталізатори нового покоління на основі наноструктур, так званих інтелектуальних і супер-інтелектуальних каталізаторів. Методом EAFS SPring-8 автори мали можливість детально охарактеризувати оточення атомів активного компонента в перовскітних структурах. Ними розроблені нові каталітичні системи, в яких основна, ідея полягала в тому, що частинки благородного металу Pd, Rh, Pt здійснюють циклічні рухи всередину-назовні в перовскітному кристалі $LaFePdO_3$ слідом за зміною складу суміші вихлопних газів, що відповідає відновлювальним та окислювальним середовищам. Такий підхід дозволяє знизити вміст дорогоцінних металів та спікання активного компонента, збільшуючи при цьому термін служби ТМК-блоку.

1.4.5 Обґрунтування переваг та недоліків каталітичного нейтралізатора

Загалом каталітичні нейтралізатори майже не впливають на потужність двигуна (зниження від 1 % до 3 % вважаємо не суттєвим), при правильному підборі та встановленні не підвищують витрату пального, при цьому достатньо ефективно знижують токсичність вихлопних газів (від 75 % до 99 %). Також беззаперечною перевагою є те, що дорогоцінні метали виступають лише

каталізаторами реакції, не беручи участі безпосередньо у ній. Отже теоретично можуть служити нескінченно довго. Однак є аспекти, що зменшують їх термін служби [19].

До зовнішніх таких факторів належить те, що каталізатори з керамічними стільниками чутливі до ударів. Вони можуть тріснути або розкришитись внаслідок зіткнення днища автомобіля з будь-якою непоміченою перешкодою [19].

До внутрішніх впливів можна віднести чутливість каталітичних нейтралізаторів до пального. На термін служби впливає якість пального та його склад. Найбільш помітним забруднювачем є свинець, тому транспортні засоби, обладнані каталітичними нейтралізаторами, можуть працювати лише на неетильованому пальному. Адже тетраетил свинець, який знаходиться у етилованому бензині, має тенденцію відкладатись на стільниках, закопчуючи їх, внаслідок чого активний метал не має контакту з вихлопними газами і реакція не відбувається. До того ж отвори стають меншими, що зменшує і потужність двигуна. Так само діє і масло у вихлопі. Також поширеними «отрутами» КН є сірковмісне пальне, марганець (зачасту міститься у бензинових присадках) і силікон. Фосфор є іншим забруднювачем каталізатора. Хоча фосфор більше не використовується у бензині, він (і цинк, інший забруднювач каталізатора низького рівня) до недавнього часу широко застосовувався в моторних маслах протизношувальних добавок, таких як дитіофосфат цинку (ZDDP). В залежності від забруднюючих речовин, усунення таких відкладень можна досягти шляхом запуску двигуна з великим навантаженням на тривалий час. Підвищення температури вихлопу іноді може розріджувати забруднення, витягаючи його з каталітичної поверхні. Однак видалення відкладень свинцю таким чином зазвичай неможливо через його високу температуру кипіння [18].

Також необхідно розглянути вплив на навколишнє середовище. Хоча каталітичні нейтралізатори ефективні при видаленні вуглеводнів та інших шкідливих викидів, але вони не зменшують викиди двоокису вуглецю CO_2 ,

що виникає при спалюванні пального. Саме вуглекислий газ є одним з парникових газів, який Міжурядова група з питань зміни клімату визначила як найбільш імовірну причину глобального потепління. Але Агенство охорони навколишнього середовища заявило, що викиди автомобілей являються значною і зростаючою причиною глобального потепління саме через викиди оксиду азоту N_2O (впливає у 300 разів більше) ніж вуглекислого газу. Тому застосування каталітичного нейтралізатора визнано доцільним, незважаючи на підвищення викидів двоокису вуглецю [19].

Обґрунтування переваг та недоліків каталітичного нейтралізатора (автомобільного каталізатора) є ключовим етапом при проєктуванні та експлуатації екологічних систем автотранспорту. Нижче наведено детальний аналіз із фізико-хімічним та експлуатаційним обґрунтуванням.

Переваги каталітичного нейтралізатора

1. Висока екологічна ефективність (глибоке знешкодження). Сучасні трьохкомпонентні каталізатори (TWC) здатні нейтралізувати до 95–99% основних токсичних компонентів вихлопних газів. Вони одночасно забезпечують:

- Окиснення монооксиду вуглецю ($CO \rightarrow CO_2$).
- Окиснення незгорілих вуглеводнів ($C_nH_m \rightarrow CO_2 + H_2O$).
- Відновлення оксидів азоту ($NO_x \rightarrow N_2$).

2. Селективність та швидкість реакцій. Використання благородних металів (Pt,Pd,Rh) або високодисперсних поліметалевих систем дозволяє знизити енергію активації хімічних процесів. Реакції, які у звичайних умовах потребували б температур понад 1000 °C і тривалого часу, у каталітичному шарі відбуваються за мілісекунди при температурах 250–400 °C.

3. Автономність та відсутність потреби в реагентах. На відміну від систем селективного каталітичного відновлення (SCR), які використовуються в дизельних двигунах і вимагають постійної заправки розчину сечовини (AdBlue), класичний нейтралізатор працює виключно за рахунок хімічних

компонентів самого газового потоку і не потребує додаткових витратних матеріалів під час експлуатації.

4. Низький гідродинамічний опір (при правильній геометрії). Використання блочних носіїв сотової (комірчастої) структури з кераміки (кордієриту) або металу забезпечує величезну геометричну поверхню контакту при мінімальному протитиску вихлопній системі, що практично не знижує потужність двигуна та не збільшує витрату палива.

5. Здатність до саморегенерації та акумуляції кисню. Введення до складу каталітичної матриці діоксиду церію (CeO_2) створює «кисневий буфер». Каталізатор самостійно накопичує кисень при збідненій суміші та віддає його для окиснення CO і вуглеводнів при збагаченій, що нівелює динамічні коливання складу вихлопних газів.

Недоліки каталітичного нейтралізатора.

1. Висока вартість виробництва. Традиційні промислові каталізатори містять метали платинової групи. Обмеженість світових запасів платини, паладію та родію, а також складність їх вилучення роблять каталізатор однією з найдорожчих деталей у вихлопній системі автомобіля.

2. Вузьке «температурне вікно» ефективності. Каталізатор починає працювати лише після досягнення температури ініціювання реакції, яка зазвичай становить 200–250 °C. Під час холодного пуску двигуна (перші 2–5 хвилин) нейтралізатор практично неефективний, і в атмосферу викидається найбільша кількість токсичних речовин.

3. Схильність до термічної деградації (спікання). При тривалій роботі в умовах екстремальних температур (понад 850–900 °C), що буває при тривалій їзді на високій швидкості або при збоях у системі запалювання (коли паливо догорає безпосереднє в каталізаторі), відбувається необоротне зменшення питомої поверхні. Активні наночастинки металів злипаються (коалескують), а пори сотової структури можуть оплавитися.

4. Чутливість до каталітичних отрут (дезактивація). Каталізатори дуже чутливі до якості палива та моторного мастила. Вони швидко

отруюються сполуками сірки (SO2 утворює стабільні сульфати), фосфору, цинку та марганцю. Використання етилованого бензину (який містить тетраетилсвинець) повністю знищує каталізатор за одну заправку, оскільки свинець утворює металеву плівку на активних центрах.

5. Жорсткі вимоги до точності підтримання складу паливної суміші. Для одночасного ефективного видалення CO, C_nH_m та NO_x коефіцієнт надлишку повітря α повинен підтримуватися у дуже вузькому діапазоні біля стехіометричного значення (α=1±0.005). Це вимагає обов'язкової наявності зворотного зв'язку через лямбда-зонди (датчики кисню) та складної електронної системи керування двигуном.

У таблиці 1.9 наведено переваги та недоліки використання каталітичного нейтралізатора.

Критерій порівняння	Переваги	Недоліки
Екологічність	Очищення газів до 99% за основними токсинами.	Не затримує парниковий газ – діоксид вуглецю (CO_2).
Економіка	Не потребує постійної купівлі додаткових реагентів.	Дуже висока початкова вартість та цінність для вторинної переробки (ризик крадіжок).
Експлуатація	Працює автоматично протягом 100–150 тис. км пробігу.	Вимагає лише високоякісного палива (без сірки та свинцю) та справної системи запалювання.
Фізика процесу	Мінімальний опір газовому потоку.	Повна неефективність до моменту прогріву системи (холодний старт).

Попри низку технічних недоліків, пов'язаних із термічною стабільністю та високою ціною, каталітичний нейтралізатор на сьогодні залишається

найбільш безальтернативним та ефективним інструментом фінішного очищення газів автотранспорту. Сучасні дослідження (зокрема, розробка безплатинових поліметалевих систем на основі Cu,Mn,Co) спрямовані саме на усунення його головного недоліку – високої вартості компонентів.

1.4.6 Порівняльна характеристика каталізаторів, які застосовуються в каталітичних нейтралізаторах для очищення вихлопних газів

До каталізаторів КН висуваються жорсткі вимоги, обумовлені умовами експлуатації: висока ефективність (близька до 100 %) при малому часі контакту (0,01 с), термічна стабільність (до 997 ºС), механічна міцність і стійкість до дії отрут [10, 20]. Каталізатор очистки газів ДВЗ – це складна комплексна система, що включає блоковий носій (керамічний або металевий) з нанесеним вторинним шаром з високою питомою поверхнею (як правило це метастабільні модифікації оксиду алюмінія) [20, 21]. Вибір Al_2O_3 як носія обумовлений його достатньою хімічною і термічною стійкістю, розвиненою поруватою структурою. Нанесення вторинного шару проводять багаторазово, що дозволяє збільшити питому поверхню носія від 0,1 до 20-25м^2/г. Спосіб нанесення вторинного шару становить «ноу-хау» компаній-виробників каталітичних нейтралізаторів (Энгельгард, Ронк Пуленк, тощо). Тому у відкритій науковій і патентній літературі практично відсутні відомості стосовно процесу нанесення вторинного шару. До складу нанесеної фази входять: суміш оксидів CeO_2–ZrO_2, що виконують функцію накопичення кисню [22, 23], оксиди рідкісно- і лужноземельних елементів – стабілізатори низькотемпературних модифікацій оксиду алюмінію [24-27], метали платинової групи – платина, паладій, родій, рутеній – забезпечують перетворення токсичних компонентів відпрацьованих газів в CO_2 і N_2 [28-30].

Найбільших успіхів в розробці каталізаторів для очистки відпрацьованих газів ДВЗ за кордоном досягнуто після прийняття Закону про чисте повітря і ULEV-стандартів (США), встановлення жорстких норм на викиди в атмосферу токсичних речовин з відпрацьованими газами карбюраторних двигунів в країнах ЄС (EURO-III, EURO-IV) і Японії. В результаті досліджень, в яких брали участь десятки фірм США, інших країн світу, налагоджено виробництво сотової кераміки (фірми «Енгельгард», «Корнін Глас»), розроблено технології нанесення вторинного носія («Америкен Лава»), платино-паладій-родієві каталізатори («Форд», «Дженерал Моторс» та ін.). Зараз більш ніж 90 % автомобілів, що випускаються в США, Японії та країнах ЄС, обладнані каталітичними нейтралізаторами відпрацьованих газів. На виготовлення каталізаторів нейтралізації відпрацьованих газів ДВЗ тільки в США щорічно витрачається більш ніж 17 т платини, 8 т паладію [31].

В країнах СНД роботи, спрямовані на розробку каталітичних нейтралізаторів ДВЗ, проводяться в ряді наукових центрів, найбільш відомими з яких є НДІ ім. Карпова, Москва, Інститут каталізу ім. Борескова, Новосибірськ, РФ; Інститут органічного каталізу та електрохімії ім. Сокольського, Казахстан. Єдине промислове виробництво каталітичних нейтралізаторів на території СНД (Уральський електрохімічний завод, м. Новоуральськ Свердловської обл.) створено на основі технологій фірми «Енгельгард». Це, в першу чергу, пов'язано з відсутністю в країнах СНД як ефективних технологій синтезу сотової кераміки, так і виробництва каталізаторів на основі цих носіїв.

Україна знаходиться значно ближче до комплексного вирішення проблеми створення ефективних каталізаторів для очистки відпрацьованих газів ДВЗ. Це обумовлено тим, що в Україні з початку 80-х років XX ст. проводились роботи по створенню керамічних блокових матриць стільникової структури – сучасних носіїв каталізаторів нейтралізації відпрацьованих газів ДВЗ. На сьогодні на Малому науково-виробничому та

впроваджувальному підприємстві «Сфера» на базі розробок Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича та Інституту надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України відпрацьовано основи технології виготовлення стільникової кераміки з синтетичного кордієриту. Керамічні блокові носії за своїми основними характеристиками (механічна міцність на стиск не нижче 26 МПа, коефіцієнт температурного розширення не вище $1{,}2 \cdot 10^{-6}$ град$^{-1}$) не поступаються зарубіжним аналогам.

В Інституті фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України розвинено наукові засади технології структурованих каталізаторів газоочистки нового покоління, зокрема на керамічних блокових носіях стільникової структури, розроблено основи технології приготування каталізаторів газоочистки на основі керамічних блокових носіїв, яка дозволяє одержувати каталізатори з високою продуктивністю. Розроблена технологія нанесення вторинного носія і активного компонента на поверхню керамічних блокових матриць дозволяє зменшити витрати платинових металів на 20-25 % без зниження продуктивності і ресурсу роботи каталізатора.

Результати випробувань дослідних зразків каталітичних нейтралізаторів на моторних стендах свідчать, що каталізатори забезпечують очистку відпрацьованих газів від монооксиду вуглецю на 93-95 %, від вуглеводнів на 85-90 %, від оксидів азоту на 95-98 %.

Завдяки високому ступеню перетворення токсичних компонентів очищуваних газів, широке поширення у всьому світі отримали каталізатори з додаванням дорогоцінних металів, для виготовлення яких витрачається лише однієї платини понад 40 т на рік. Основний недолік таких каталітичних нейтралізаторів полягає у високій вартості, обумовленій ціною комплекту нейтралізатора, а також недостатня термо- та отрутостійкість, що стимулюють проведення наукових досліджень, спрямованих на створення більш оптимальних з економічної та технологічної точок зору складів та способів приготування каталітичних нейтралізаторів [30].

Один із перспективних напрямів у цій галузі – це розробка поліметалевих каталізаторів на основі інтерметалідів перехідних металів [13-15]. Численні літературні дані свідчать, що легування поліметалевих каталізаторів сприяє збільшенню каталітичної активності і, певною мірою, термічної стійкості [16-19]. Однією з причин підвищення каталітичної активності вважається розподіл функцій між окремими поверхневими активними центрами каталізаторів. Відомо, що енергія зв'язку кисню з поверхнею оксиду надає вирішальний вплив на їхню активність у реакціях окислення. Прискорення одного процесу, наприклад активації на атомах Pd, призводить до збільшення концентрації електронів у каталізаторі та полегшення акцепторної стадії процесу – активації кисню на оксидах металів з утворенням іонів кисню. Так, рядом авторів виявлено [30], що оксиди кобальту і міді, доповані Pd і Pt, виявляють надзвичайну активність у реакціях окислення, легких вуглеводнів і відновленні NO_x.

2 МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

2.1 Матеріали і устаткування для проведення експериментів

В якості досліджуваних каталізаторів окислення оксиду вуглецю та вуглеводнів використовували системи на основі інтерметаліду Ni-Al стехіометричного складу $NiAl_3$, синтезовані методом горіння та теплового самозаймання, а також отримані методом спікання.

З метою збільшення каталітичної активності інтерметалід $NiAl_3$ був модифікований різними кількостями перехідних металів. Зокрема були отримані каталізатори $NiAl_3$ з добавками Mn, Co і Cu в кількостях до 15 масових %.

В якості реакційного середовища використовувалися суміші порошків дисперсністю 100-150 мкм наступних матеріалів:

1. Al – порошок алюмінію марки АСД1 (ТУ 48-5-226-87) – відновник оксидів, джерело алюмінію в каталізаторі;

2. Ni – порошок нікелю марки ПНЕ-1 (ГОСТ 9722-97) – джерело нікелю в каталізаторі;

3. Co – порошок кобальту марки ПК-1У (ГОСТ 9721-79) – джерело кобальту в каталізаторі;

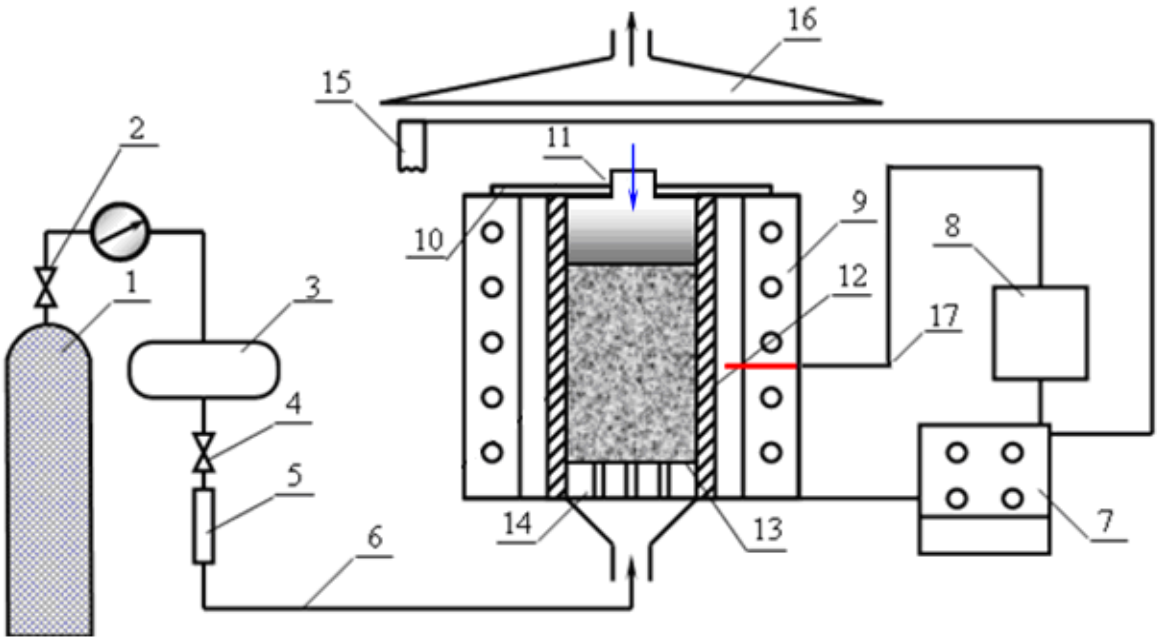
4. MnO_2 – порошок оксиду марганцю (IV) (ГОСТ 4470-79) – джерело марганцю в каталізаторі;

5. Cu – порошок міді марки ПМС-1 (ГОСТ 4960-75) – джерело міді в каталізаторі.

Суміші порошків готували методом двостороннього пресування, що здійснювався в розбірній прес-формі з плаваючим поршнем для отримання циліндричних заготівок.

Отримання інтерметалідних каталізаторів методом горіння, теплового самозаймання та спікання здійснювали на установці, принципова схема якої наведена на рис. 2.1. Установка складається з наступних основних

функціональних систем: реакційне обладнання, система газозабезпечення, система контролю і регулювання технологічними параметрами, системи утилізації газів.



1 – газовий балон з аргоном; 2 – редуктор; 3 – ресивер; 4 – вентиль; 5 – витратомір; 6 – газова магістраль; 7 – блок живлення; 8 – регулятор температури «Мікро600»; 9 – електропіч; 10 – кришка реактора; 11 – пуансон; 12 – матриця; 13 – реакційна суміш; 14 – пориста решітка; 15 – електроспіраль; 16 – система утилізації газів; 17 – термопара

Рисунок 2.1 – Схема установки для отримання інтерметалідних каталізаторів

Отримання каталізаторів методом горіння включало приготування суміші з порошків нікелю та алюмінію, і пресування циліндричної заготівки діаметром 20 мм і висотою 20 мм з відносною щільністю 0,6. Горіння здійснювали в атмосфері аргону, тиск якого становив 1 МПа. До торцевої частини пресованої заготівки підводили тепловий імпульс за допомогою вольфрамової спіралі, запалюючи заготівку. При цьому в поверхневому шарі

збуджується хімічна реакція, яка самовільно поширюється у вигляді хвилі горіння, що біжить уздовж осі заготівки, залишаючи за собою продукт, що остигає. Після синтезу матеріал являє собою двошаровий продукт, що складається з оксидної і металевої фаз. Цільова металева фаза відділяється від оксидної фази, після чого піддається дробленню і фракціонуванню.

Отримання каталізаторів методом теплового самозаймання включало дозування, змішування, заповнення форми та пресування циліндричної заготівки діаметром 20 мм і висотою 20 мм з відносною щільністю 0,5. Отриману заготівку поміщали в матрицю гарячого пресування, заповнювали інертним середовищем, де рівномірно нагрівали. При рівномірному нагріванні йде саморозігрів заготівки. Через експонентну залежність швидкості реакції від температури, підйом температури в обсязі заготівлі йде з прогресивним самоприскоренням і закінчується різким стрибком температури, ініціюється процес самозаймання, в результаті якого в суміші починається високотемпературний синтез. При тепловому самозайманні за рахунок саморозігріву практично одночасно в повному обсязі заготівлі досягаються високі температури зразка. Температуру суміші контролювали вольфрам-реній термопарою в захисному чохлі і підключеної до регулятора температури «Мікро600».

Після проходження хвилі горіння проводиться витримка заготівки при температурі 390-460°С протягом 0,5-1 год. На стадії термічної обробки проводиться допресування отриманого продукту. Основна особливість цього способу полягає в тому, що ініціювання процесу горіння проводиться не з поверхні, а за рахунок прогріву всього обсягу реагуючої речовини до температури запалювання. При цьому в залежності від співвідношення визначальних параметрів, максимум температури може виникати або в центрі реакційного обсягу, або між центром і поверхнею.

Для отримання каталізаторів методом спікання суміш порошків нікелю

та алюмінію пресувалися із зусиллям 50 кН і спікалися протягом трьох годин при температурі 640-700 °С.

Отриманий у вигляді штабика зразок потім дробили і просівали. Для каталітичних досліджень відбирали фракцію з розміром частинок в межах 400-600 мкм для кожної з отриманих систем.

Модифіковані зразки готували з попередньо просушених металевих порошків, методом механічного змішування.

Для приготування модифікованих зразків була використана система $NiAl_3$ із співвідношенням компонентів 58% Al і 42% Ni. Модифікування системи проводили шляхом введення добавки відповідного металу – Co, Mn і Cu на стадії синтезу в кількостях до 15 мас. %.

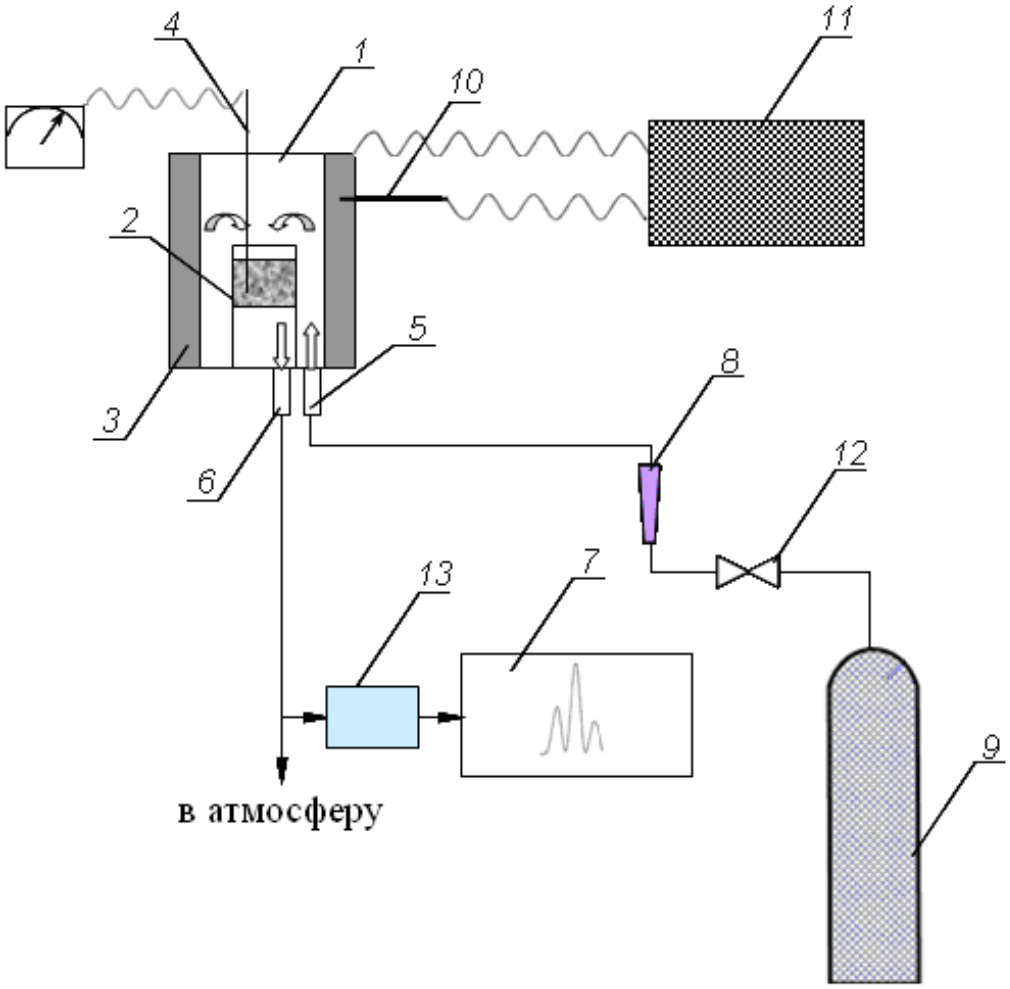
Отриманий сплав розмелювали і відбирали фракцію 0,5 мм. Скелетний каталізатор нікелю отримували шляхом вилуговування 1 г отриманого інтерметаліду при 60ºС 20%-им водним розчином гідроксиду натрію (100 мл) протягом 2 год. Потім каталізатор ретельно відмивали від слідів лугу промиванням водою і етиловим спиртом.

Для дослідження каталітичної активності отриманих інтерметалідних каталізаторів використовувалася установка, схема якої представлена на рис. 2.2.

Установка складається з циліндричного проточного реактора з поворотом потоку газу, що представляє собою дві вставлені один в одного кварцові трубки 1 з внутрішнім діаметром 15 мм, з шаром каталізатора 2 на підкладці з волокнистого матеріалу, термопари 4 для контролю температури в реакторі, хроматографа (газоаналізатора) 7, витратоміра 8 і балона з модельною сумішшю газів 9. Нагрівання каталізатора здійснюється переважно потоком модельної газової суміші, нагрітої у зовнішніх стінок реактора. Завантаження каталізатора фракції 0,1-0,3 мм становила 1-2$см^3$ при відносній об'ємної швидкості газового потоку до 120000 $год^{-1}$.

Модельна суміш газів складається з 1,0% пропану, 1,5% оксиду вуглецю (II), 5,8% кисню, 91,7% азоту. Продукти реакції пропускалися через

осушувач для видалення води, що утворилася в ході реакції. Аналіз продуктів проводився хроматографічно або на газоаналізаторі. Експерименти проводилися в температурному діапазоні від 100 до 500°С в залежності від активності каталізатора з інтервалом в 25-100°С.



1 – реактор; 2 – шар каталізатора; 3 – зона обігріву; 4 – термопара; 5 – патрубок для подачі газів; 6 – патрубок для відводу газів; 7 – хроматограф (газоаналізатор); 8 – ротаметр; 9 – балон з модельною сумішшю газів; 10 – контрольна термопара; 11 – блок підтримки температури реактора; 12 – регулятор витрати газової суміші; 13 – осушувач.

Рисунок 2.2 – Схема установки для дослідження каталітичної активності

2.2 Методика проведення експерименту і статистична обробка отриманих результатів

Аналіз впливу кобальту, марганцю і міді на каталітичні властивості каталізатора вивчали з використанням статистичного методу планування активного експерименту. Як функції відгуку брали каталітичну активність, питому поверхню і пористість каталізатора. Математичну обробку експериментальних даних з метою побудови математичної моделі впливу хімічного складу на властивості проводили за методиками [17] із застосуванням регресійного аналізу. Для скорочення числа дослідів і припускаючи нелінійний характер функцій відгуку в роботі використовували симетричний композиційний план другого порядку.

Ядром обраного плану є напівреплiка 2^{3-1} з визначальним контрастом 1 = $x_1x_2x_3$. Тому оцінки коефіцієнтів b_1, b_2, b_3, b_{12}, b_{13}, b_{23} моделі будуть закорельовани між собою. Обрана репліка дозволяла оцінити незалежно один від одного лінійні ефекти і всі парні ефекти взаємодій. Коефіцієнти b_0 і b_{ii} також корелюють між собою.

Статистично незначущі коефіцієнти b_i і b_{ij} виключали з моделі без перерахунку інших коефіцієнтів. Матриця обраного плану наведена в табл. 2.5.

В результаті обробки експериментальних даних методом регресійного аналізу були отримані рівняння виду:

$$Y = b_0 + \sum_{1\le i\le k} b_i x_i + \sum_{1\le i<j\le k} b_{ij} x_i x_j + \sum_{1\le i\le k} b_{ii} x_i^2 . \qquad (2.1)$$

Коефіцієнти моделі (2.12) розраховували за такою формулою:

$$b_i = \frac{\sum_{u=1}^{N} x_{i_u} y_u}{N}, \quad i = 0, 1, 2, ..., k. \qquad (2.2)$$

Таблиця 2.1 – Симетричний композиційний план другого порядку [17]

N	x_0	x_1	x_2	x_3	x_1^2	x_2^2	x_3^2	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3
1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2	+	+	+	–	+	+	+	+	–	–
3	+	+	–	+	+	+	+	–	+	–
4	+	+	–	–	+	+	+	–	–	+
5	+	–	+	+	+	+	+	–	–	+
6	+	–	+	–	+	+	+	–	+	–
7	+	–	–	+	+	+	+	+	–	–
8	+	–	–	–	+	+	+	+	+	+
9	+	–	**0**	**0**	+	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**
10	+	–	**0**	**0**	+	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**
11	+	**0**	+	**0**	**0**	+	**0**	**0**	**0**	**0**
12	+	**0**	–	**0**	**0**	+	**0**	**0**	**0**	**0**
13	+	**0**	**0**	+	**0**	**0**	+	**0**	**0**	**0**
14	+	**0**	**0**	–	**0**	**0**	+	**0**	**0**	**0**
15	+	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**	**0**

Оцінка значущості коефіцієнта регресії проводилася за допомогою критерію Стьюдента, виходячи зі співвідношення:

$$|b_i| \geq b_{кр} = t(0{,}05; f_y)\frac{S_y}{\sqrt{n}}, \qquad (2.3)$$

де $t(0{,}05; f_y)$ – 5%-ва точка розподілу Стьюдента з $f_y = n-1$ ступенями свободи;

n – кількість дублів.

Адекватність моделі визначалася зі співвідношення:

$$F = \frac{S_{ad}^2}{S_y^2} \le F\left(0{,}05;\, f_{ad};\, f_y\right), \tag{2.4}$$

$$S_{ад} = \frac{\sum_{N=1}^{N} \left(\bar{y} - y\right)^2}{N - k - 1}, \tag{2.5}$$

де y – розрахункове значення відгуку в досліді;

$\bar{y}$ – фактичне значення відгуку в досліді;

S_y – середня дисперсія помилки;

$f_{ад}$ – число ступенів свободи дисперсії адекватності;

k – кількість статистично значимих коефіцієнтів регресії.

З метою визначення оптимального вмісту елементів проводилося дослідження отриманих рівнянь на екстремум. Області екстремумів визначали рішенням системи рівнянь приватних похідних відповідних функцій відгуку виду:

$$\begin{cases} \dfrac{d_y}{d_{x_1}} = 0 \\ \ldots \\ \dfrac{d_y}{d_{x_i}} = 0 \end{cases}. \tag{2.6}$$

Для аналізу залежностей застосовували метод найменших квадратів. Оцінка отриманих рівнянь проводилася за величиною коефіцієнта кореляції r, який визначається за формулою:

$$r = \sqrt{1 - \frac{\sum\left(\bar{y} - y\right)^2}{\sum\left(y - y_{ср}\right)^2}}, \qquad (2.7)$$

де y – розрахункове значення функції;

$\bar{y}$ – фактичне значення функції;

$y_{ср}$ – середнє значення функції.

При математичній обробці результатів досліджень використовували прикладний пакет програм MatLab.

2.3 Випробування і контроль отриманих каталізаторів

Аналіз продуктів реакції. Хроматографічний аналіз здійснюється за допомогою приладу «Кристал 2000 М» для визначення C_3H_8, CO_2, CO, O_2, N_2. В якості газу-носія використовували азот. Умови хроматографування: швидкість газу-носія 30 мл/хв, програмований нагрів колонки здійснювався до 70°С, час аналізу – 30 хвилин. Розрахунок газоподібних продуктів реакції проводили за абсолютним методом калібрування. Для визначення оксиду вуглецю використовували газоаналізатор «Паладій-3».

Визначення питомої поверхні методом БЕТ. Питома поверхня зразків визначалася за допомогою приладу СОРБІ-М. Прилад робить вимір питомої поверхні дисперсних і пористих матеріалів шляхом порівняння обсягів газу-адсорбата, сорбуючого досліджуваним зразком і стандартним зразком матеріалу з відомою питомою поверхнею. Вимірювання питомої поверхні проводиться по 4-х точкового методу БЕТ. В якості газу-адсорбата в даній модифікації використовуються азот газоподібний ГОСТ 9293-74 (особливої чистоти, об'ємна частка не менше 99,999%) або аргон газоподібний по ГОСТ 10157-79 (вищий сорт, об'ємна частка не менше 99,993%). В якості газу-носія – газоподібний гелій високої чистоти по ТУ 0271-001-45905715-02 (марка 60, об'ємна частка не менше 99,9999%).

Дослідження структури і фазового складу каталізаторів. Мікроструктуру каталізаторів досліджували з поперечних шліфів на мікроскопі «Neophot-21» при збільшенні × 50-500.

При виготовленні поперечних шліфів, з метою запобігання завалу крайок, зразки затискали в сталеві струбцини. Після шліфування на наждачному папері проводили полірування на алмазних пастах з послідовним зменшенням розміру зерна до 0/1 мкм. Остаточна поліровка проводилася на сукні в присутності водної емульсії оксиду хрому. Мікротвердість інтерметалідних фаз визначали на приладі ПМТ-3 (ГОСТ 23.208-79) при навантаженні на індентор 1 Н.

Дослідження фазового складу зразків до і після каталітичних випробувань проводили методом рентгенофазового аналізу за допомогою дифрактометра «ДРОН-3» і «ДРОН-2» з випромінюванням CuK_αλ=1,789010Å в діапазоні кутів (2θ) 0-130°. Отримані рентгенограми розшифровували по картотеці ASTM з використанням програмного продукту Match (Phase Identification from Powder Diffraction Version 2.1).

Мікрорентгеноспектральний аналіз здійснювали на рентгенівському мікроаналізаторі SUPRA 40 PDS за допомогою програми INKA 350 в різних точках і за спектрами на поперечних шліфах, встановлених в спеціальній оправці. Локальність аналізу – 1 мкм^2, глибина аналізу ~ 1 мкм.

Випробування на пористість. Пористість зразків, що характеризує щільність суміші, сильно впливає на перебіг процесу горіння, а саме на максимальну температуру синтезу і швидкість горіння. Пористість розраховували за формулою:

$$\eta = \frac{d_k - d_n}{d_k} \cdot 100\%, \qquad (2.8)$$

де η – вихідна пористість зразка, %;

d_k – щільність компактного матеріалу, г/см^3;

d_n – щільність пресованого зразка, г/см^3.

Щільність компактного матеріалу визначалася за формулою:

$$d_k = d_A \cdot d_B \cdot 100\% \left(M_A \cdot d_A + M_B \cdot d_B\right), \quad (2.9)$$

де індекси А і В позначають вихідні компоненти;

M_A і M_B – ваговий вміст компонентів в складі, %;

d_A і d_B – щільність відповідних компонентів, г/см^3.

Щільність спресованих зразків визначали за формулою:

$$d_n = \frac{m}{V}, \quad (2.10)$$

де m – маса зразка, г;

V – обсяг зразка, см^3.

Пікнометричну щільність визначали за загальноприйнятою методикою за допомогою мірних судин – пікнометрів за формулою:

$$\rho_{пикн} = \frac{M_1 - M}{V_{пикн} - V_{ж}}, \quad (2.11)$$

де M_1 – маса висушеного пікнометра з досліджуваним зразком, г;

M – маса сухої пікнометричної судини, г;

$V_{пикн}$ – обсяг пікнометра, см^3;

$V_{ж}$ – обсяг рідини в пікнометрі, см^3.

Пористість каталізатора розраховували за рівнянням:

$$П = 1 - \frac{\rho_{пикн}}{\rho_{теор}}, \qquad (2.12)$$

де $\rho_{пикн}$ – пікнометрична щільність, г/см^3;

$\rho_{теор}$ – теоретична щільність досліджуваного матеріалу.

Випробування на міцність. Механічну міцність зразків визначали за допомогою машини УГ-20. Випробування на стиск і на вигин проводили згідно ГОСТ 25.503-97. Зразки для випробування на стиск мали діаметр 20 мм і висоту 20 мм.

3 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ КАТАЛІТИЧНОГО ЗНЕШКОДЖЕННЯ ШКІДЛИВИХ КОМПОНЕНТІВ ВИКИДІВ АВТОТРАНСПОРТУ З ВИКОРИСТАННЯМ ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

3.1 Дослідження природи каталітичної активності інтерметалідів системи Ni-Al

При дослідженні природи каталітичної активності інтерметалідних систем, особливий інтерес представляє вивчення сплавів на основі інтерметаліду $NiAl_3$. Подібний вибір пов'язаний з тим, що висока активність нікелю в реакціях окислення оксиду вуглецю і вуглеводнів підтверджена численними публікаціями як у вітчизняній [14, 23-25], так і зарубіжній літературі [24, 25]. Проведені раніше дослідження показали, що активним в реакції окислення оксиду вуглецю і вуглеводнів виявився лише багатофазний інтерметалід $NiAl_3$, тоді як однофазні NiAl і Ni_2Al_3 виявили настільки низьку активність у досліджуваному процесі, що використання їх як каталізаторів окислення оксиду вуглецю і вуглеводнів недоцільне. У зв'язку з цим питання про природу каталітичної активності багатофазної системи $NiAl_3$ (що містить також Ni_2Al_3 і металевий Ni) потребує детальнішого розгляду.

Відправною точкою наших уявлень є d-характеристика перехідного металу. Під нею розуміється ступінь перекривання d-орбіталей перехідного металу й утворення на поверхні рельєфу електронної щільності. Причиною його виникнення є розрив зв'язків Ni-Al з подальшим утворенням субчастинок із зв'язком Ni-Ni. Утворення на поверхні зерен скелетного нікелю «пучностей» і «западин» електронної щільності визначає каталітичну здатність скелетного нікелю [16]. Ступінь дисперсності та величина d-характеристики взаємно конкурують: чим вища дисперсність, тим менше d-характеристика. Тому необхідно створювати скелетний метал, в якому

існувало б оптимальне співвідношення величин дисперсності і d-характеристики та максимальна каталітична здатність.

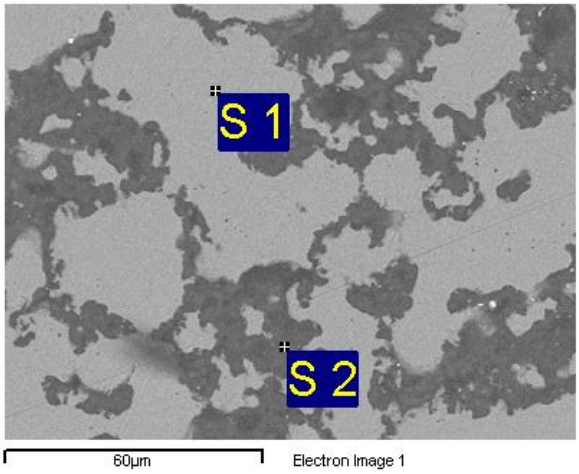
У зв'язку з наведеним уявленням про каталітичну активність (пов'язану з d-характеристикою) уточнимо поняття про активні центри та їх кількість [10]. У граничному випадку, коли d-характеристика дуже мала, центрами хемосорбції (наприклад, водню) можуть бути всі поверхневі атомів каталізатора. Проте каталітично активні центри обумовлені поверхневою неоднорідністю d-характеристики. Ступінь участі d-орбіт у ковалентному зв'язку поверхневих атомів з об'ємними атомами різний залежно від розташування цих атомів на поверхні з недобудованими решітками; одні поверхневі атоми володіють більшою d-характеристикою, інші – меншою. Інакше кажучи, одні центри абсорбції каталітично активніші (з більшою d-характеристикою), а інші – менш активні. Можливість даного поверхневого атома мати ту або іншу d-характеристику можна розглядати як випадкову подію. З урахуванням великої кількості таких випадкових подій розподіл активних центрів за d-характеристиками, ймовірно, повинен підпорядковуватися розподілу Гауса. На цей розподіл може накладатися також ефект хімічної неоднорідності, що призводить до суттєвої поверхневої неоднорідності d-характеристики [28].

Скелетні нікелеві каталізатори, отримані з інтерметалідних фаз сплаву Ni-Al, є зручними та відповідними об'єктами для отримання одного й того ж перехідного металу – скелетного нікелю, – з різною d-характеристикою. Оскільки процеси вилуговування вказаних фаз проходять з різною швидкістю, то умови утворення кристалічних зародків скелетного нікелю і умови їх зростання мають бути різними [31]. В результаті d-характеристика скелетного нікелю, отриманого вилуговуванням з інтерметалідних фаз, має бути різною. Сильний вплив на d-характеристику матимуть також домішки невилужених фаз. Для проведення досліджень були приготовлені фази $NiAl_3$, Ni_2Al_3, NiAl при використанні стехіометричних співвідношень компонентів і подальшою гомогенізацією. Мікрорентгеноспектральний аналіз підтвердив

наявність двох фаз постійного складу в перехідній зоні: на концентраційних кривих є два чітко виражених плато (рис. 3.1, 3.2).

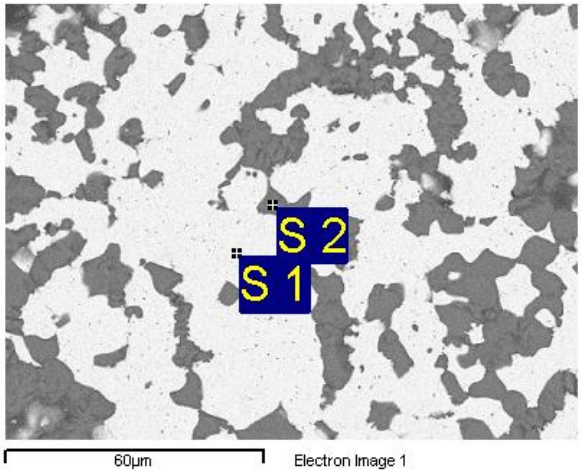
Стрибкоподібна зміна вмісту нікелю та алюмінію в перехідному шарі указує на той факт, що фази утворюються в результаті реактивної дифузії, а їх взаємна розчинність обмежена. Мікротвердість фази з боку нікелю склала 6900-9500 МПа, з боку алюмінію – 5300-5800 МПа, що є близьким до мікротвердості фаз Ni_2Al_3 і $NiAl_3$ відповідно.

З метою встановлення фазового складу отриманих систем був проведений рентгенофазовий аналіз, результати якого представлені на рис. 3.3.



№	Al	Ni	Разом
1	62.15	37.85	100.00
2	41.84	58.16	100.00

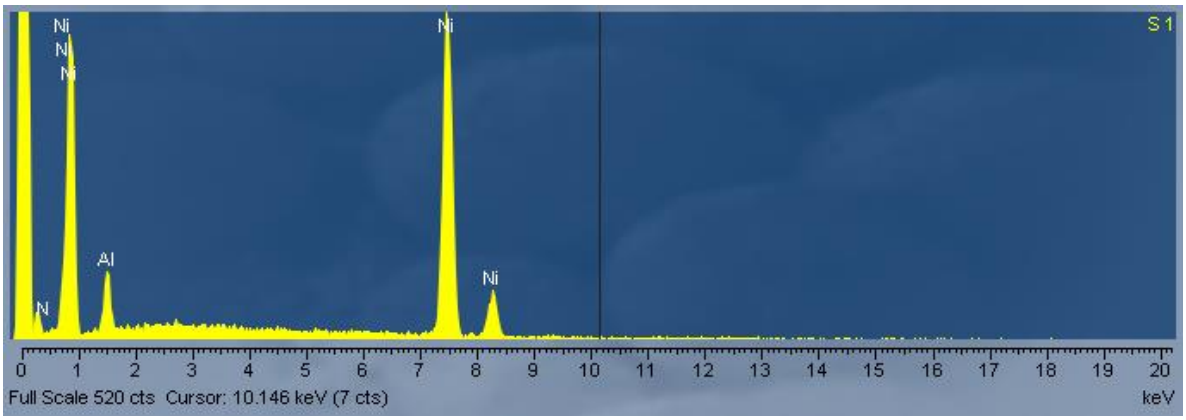
а



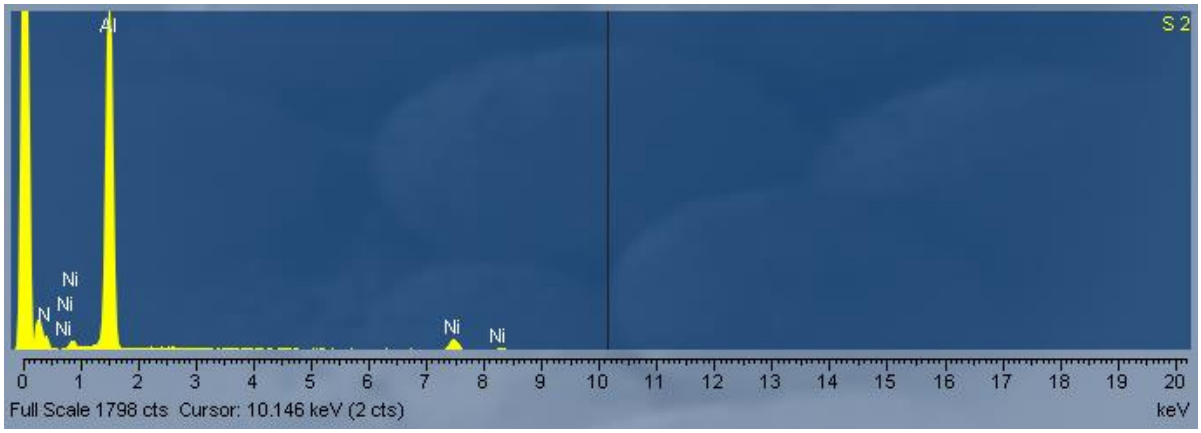
№	Al	Ni	Разом
1	59.46	40.54	100.00
2	40.06	59.94	100.00

б

Рисунок 3.1 – Мікроструктури та склад структурних складових Ni-Al каталізаторів



а

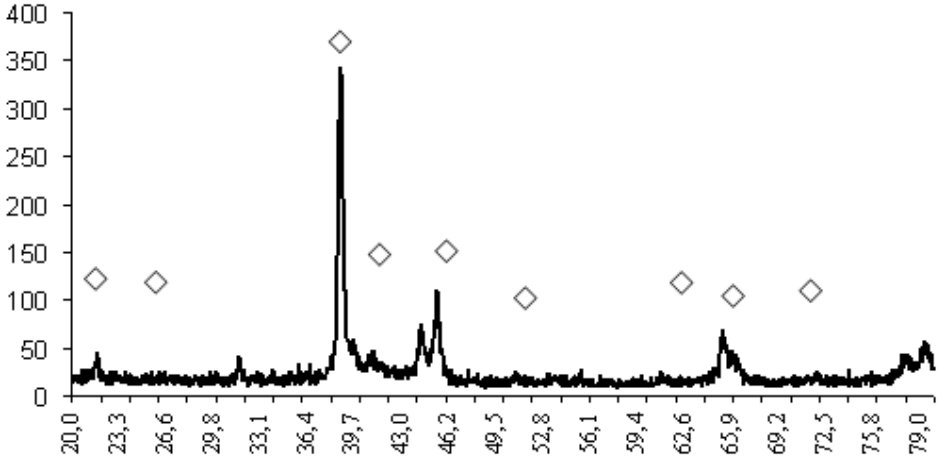


б

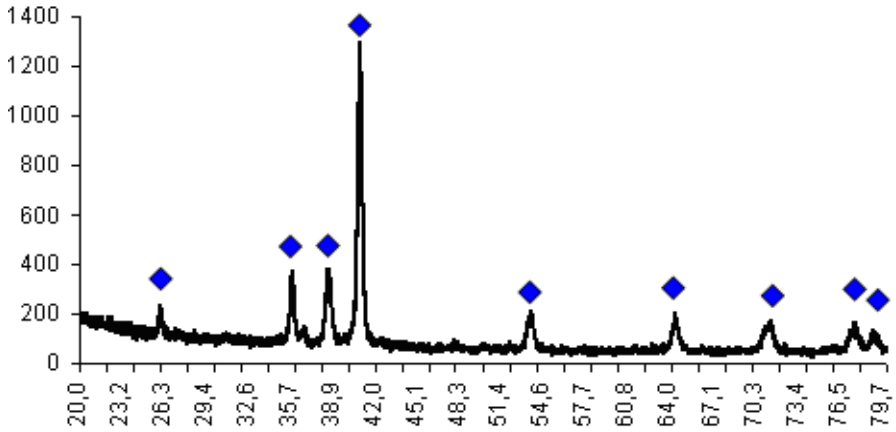
Рисунок 3.2 – Дослідження структури та складу структурних складових *Ni-Al* каталізаторів: *а* – Ni_2Al_3; *б* – $NiAl_3$

Зразки Ni_2Al_3 і NiAl виявилися однофазними, містять тільки фази Ni_2Al_3 і NiAl відповідно (рис. 3.3 б і в), причому фазовий склад їх залишався постійним навіть після контакту з реакційним середовищем.

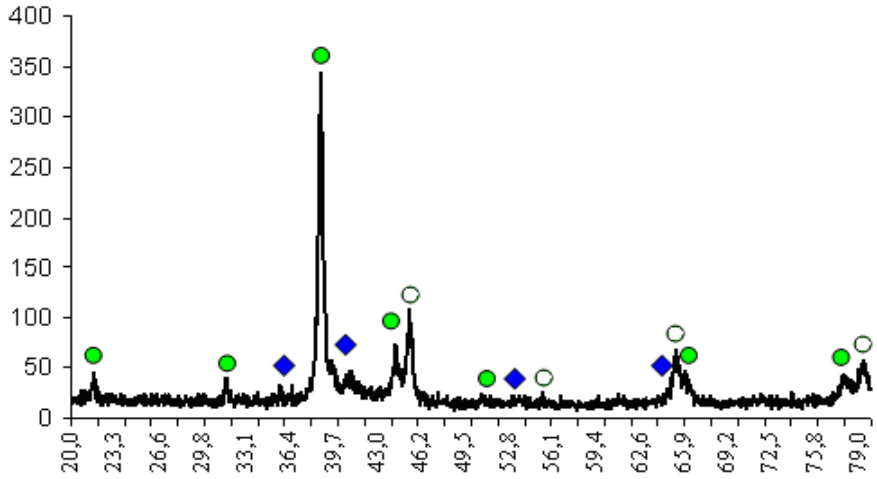
Рентгенографічні дослідження отриманих сплавів збігаються з даними роботи [27]. Абсолютно інша картина спостерігалася при дослідженні системи $NiAl_3$: початковий зразок містив разом з фазами $NiAl_3$ також фази Ni_2Al_3 і металевого Ni (рис. 3.3, а), що пояснюється вузькою областю гомогенного існування фази $NiAl_3$, а також нерівномірністю процесу горіння.



а



б



в

Рисунок 3.3 – Дифрактограми NiAl (а), Ni_2Al_3 (б) і $NiAl_3$ (в): ◇ – NiAl, ◆ – Ni_2Al_3, ● – $NiAl_3$, ○ – Ni

Крім того, згідно з термодинамічними розрахунками в системі Ni-Al утворення інтерметаліду Ni_2Al_3 найвигідніше з термодинамічної точки зору, коли зміна теплоти утворення фази має мінімальне значення. Після проведення реакції окислення оксиду вуглецю та пропану фазовий склад каталізатора зазнав значних змін: крім вихідних фаз на рентгенограмі з'явилися рефлекси карбіду нікелю NiC і графітоподібного вуглецю С. Утворення вуглецю на поверхні каталізатора може бути непрямим доказом участі системи в каталітичному процесі.

Дифрактометричні дослідження вилужених зразків дозволили визначити дисперсність скелетного нікелю і постійну кристалічної решітки. Дані обчислення наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Дифрактометричні дослідження вилужених зразків

Початкові фази	Постійна решітки	Ефективні перерізи частинок, Å
$NiAl_3$	3,512	50
Ni_2Al_3	3,484	100
Нікель карбон	3,512	280

Завдяки різним швидкостям вилуговування алюмінію з фаз $NiAl_3$, Ni_2Al_3, NiAl, отримувані скелетні каталізатори суттєво відрізняються своєю дисперсністю. Скелетний нікель, отриманий з фаз, утворює кубічну гранецентровану решітку, тобто процес вилуговування завжди супроводжується процесом перебудови кристалічної решітки фази, що вилуговується, з утворенням кристалічної решітки металевого нікелю, що має велику дисперсність. Проте разом з процесом перебудови кристалічної решітки нікелю одночасно може відбуватися також вбудовування алюмінію в решітку нікелю, що призводить до зменшення постійних решітки (a_{Ni} = 3,484 Å). Для утворення зв'язку можуть бути використані 3d-орбіти нікелю і 3p-орбіти алюмінію. Це повинно призвести до збільшення d-

характеристики і, отже, до стискування кристала та збільшення каталітичної активності.

Згідно з наведеними даними, скелетний нікель, отриманий з $NiAl_3$, володіє великою дисперсністю, отже, малою поверхневою інтегральною d-характеристикою; тому, він повинен мати найбільшу поверхневу щільність хемосорбційних центрів. Проте внаслідок малої d-характеристики тільки невелика частина цих центрів є каталітично активною. При хемосорбції водню частина хемосорбційних центрів повинна блокуватися і не брати участі в процесі каталізу. Скелетний нікель, отриманий з Ni_2Al_3, характеризується не тільки меншою дисперсністю, але і меншою величиною постійної кристалічної решітки, обумовленою хімічною неоднорідністю. Завдяки цим двом чинникам d-характеристика цього скелетного нікелю має бути значно більшою за таку для скелетного нікелю, отриманого з $NiAl_3$. У цьому випадку, хоча питома поверхня і поверхнева щільність хемосорбційних центрів має бути меншою, проте завдяки більшій d-характеристиці частка участі хемосорбційних центрів у каталітичному процесі має бути значно більшою, а кількість блокованих центрів при хемосорбції – меншою. Що ж стосується вилуженої фази NiAl, то її питома поверхня і поверхнева щільність центрів хемосорбції настільки мала, що тут повинна виявлятися інша крайність, тобто ця система не повинна володіти значною каталітичною активністю.

Для підтвердження висунутого припущення була досліджена каталітична активність інтерметалідів $NiAl_3$, Ni_2Al_3, NiAl в умовах процесу окислення оксиду вуглецю і пропану (табл. 3.2).

З таблиці 3.2 випливає, що найбільшу активність у процесі конверсії оксиду вуглецю і пропану проявив зразок складу $NiAl_3$: конверсія початкових речовин на даному каталізаторі монотонно зростає у всьому інтервалі досліджуваних температур, максимальне значення досягається при T = 300 ºС: конверсія *CO* складає 100% і конверсія пропану – 90%, що є близьким до термодинамічно можливих при даній температурі [28, 29].

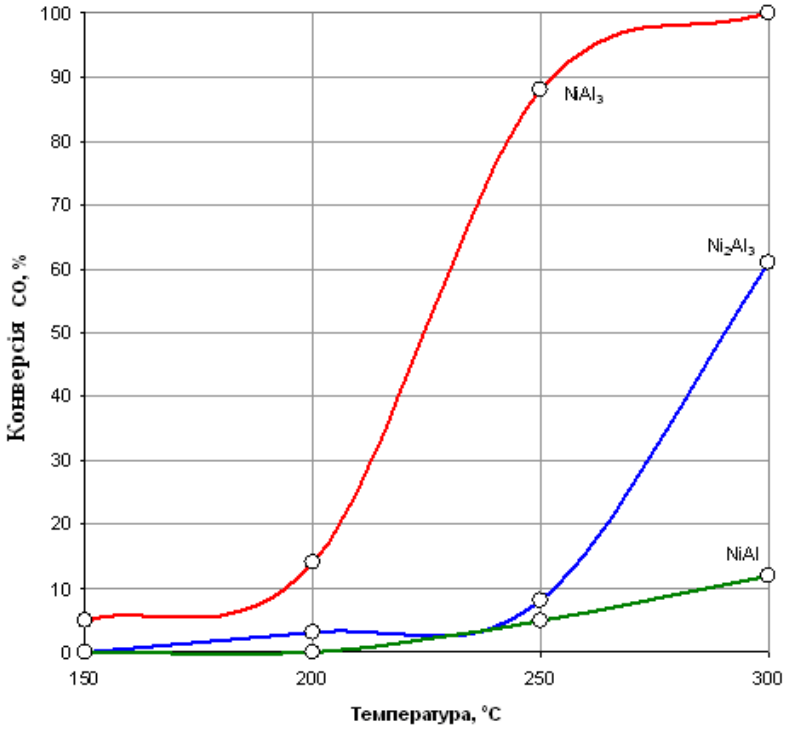
Таблиця 3.2 – Вплив температури реакції на ступінь перетворення початкових речовин у реакції конверсії оксиду вуглецю і пропану

Каталізатор	T, °C	Конверсія, %	
		CO	C_3H_8
$NiAl_3$	150	5	0
	200	14	15
	250	88	80
	300	100	90
Ni_2Al_3	200	3	0
	250	8	10
	300	61	20
NiAl	200	0	0
	250	5	3
	300	12	10

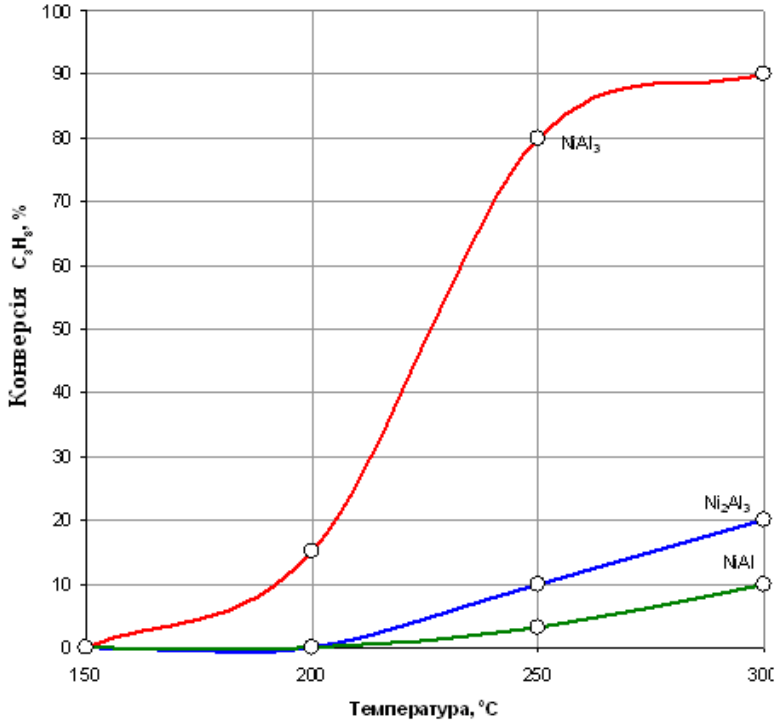
Системи складу Ni_2Al_3 і *NiAl* не виявили помітної каталітичної активності в реакції окислення оксиду вуглецю і пропану: конверсії початкових речовин не перевищують 15% навіть при температурі 250°C (рис. 4.4 а, б). Отже, використання сполук складу Ni_2Al_3 і NiAl як каталізаторів процесу окислення оксиду вуглецю і вуглеводнів недоцільне.

Далі була досліджена каталітична активність масивного нікелевого зразка, що є порошком нікелю з розміром частинок 100…150 мкм. Показано, що каталітична активність його близька до активності багатофазної системи на основі $NiAl_3$ (рис. 3.5).

Металевий нікель проявляє велику каталітичну активність вже в початковий період часу, активність його плавно зростає з підвищенням температури, досягаючи максимального значення в дослідженому температурному інтервалі при T = 300 °C. Конверсія оксиду вуглецю і пропану на металевому нікелі в початковий період окислення перевищує аналогічну на $NiAl_3$ в 1,3…1,5 рази.

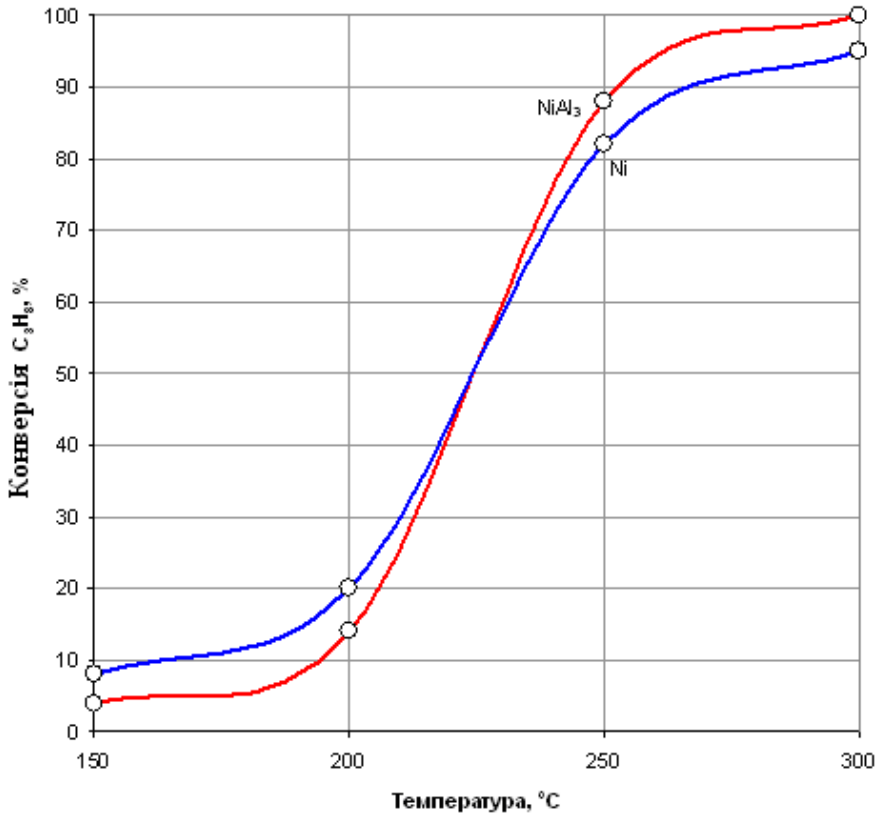


а

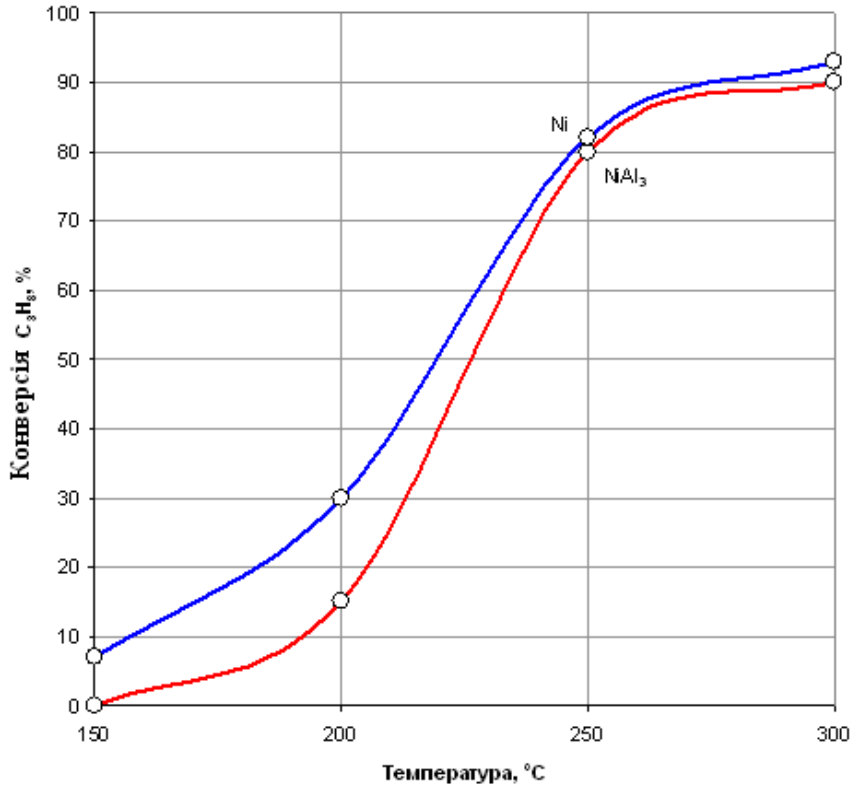


б

Рисунок 3.4 – Результати каталітичних експериментів для системи Ni-Al: а – конверсія CO; б – конверсія C_3H_8



а



б

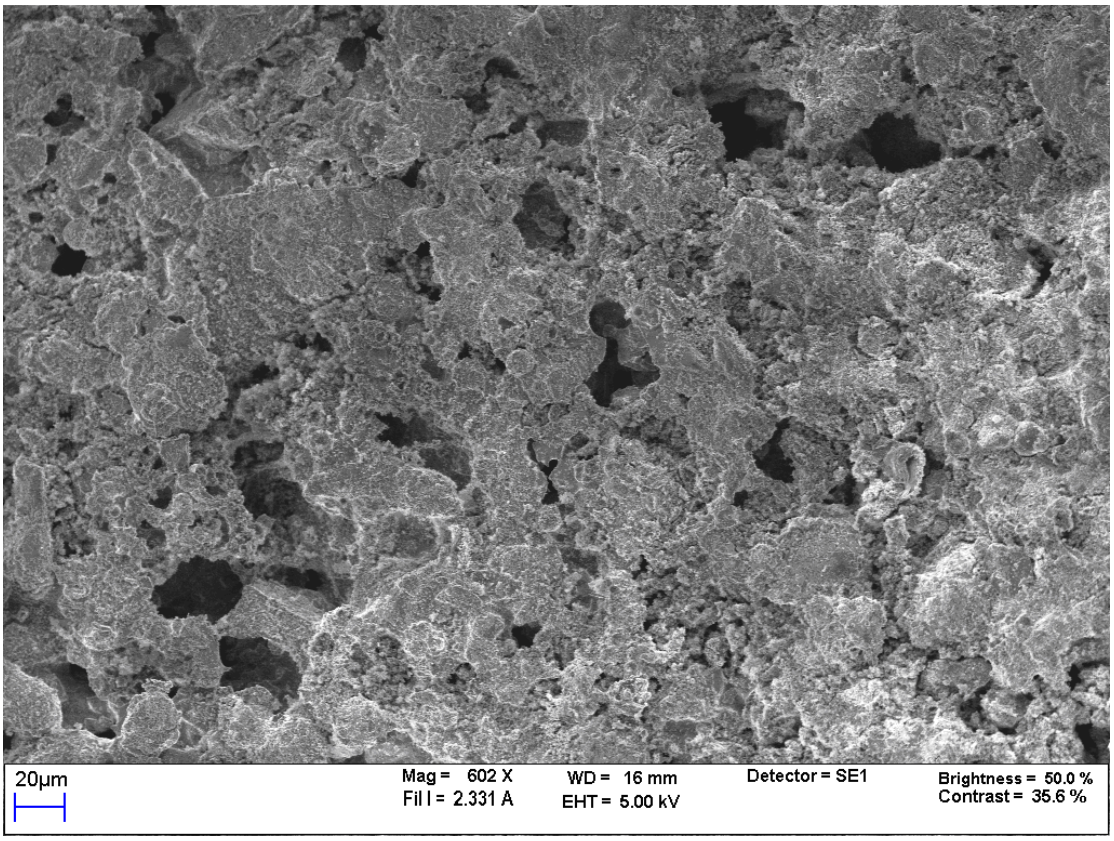
Рисунок 3.5 – Результати каталітичних експериментів для $NiAl_3$ і металевого нікелю: а – конверсія CO; б – конверсія C_3H_8

Проте використання металевого нікелю як каталізатора процесу окислення оксиду вуглецю і пропану недоцільне з огляду на те, що він піддаватиметься закоксуванню в набагато більшій мірі, ніж інтерметалід на основі нікелю, унаслідок чого його дезактивація буде відбуватися набагато швидше.

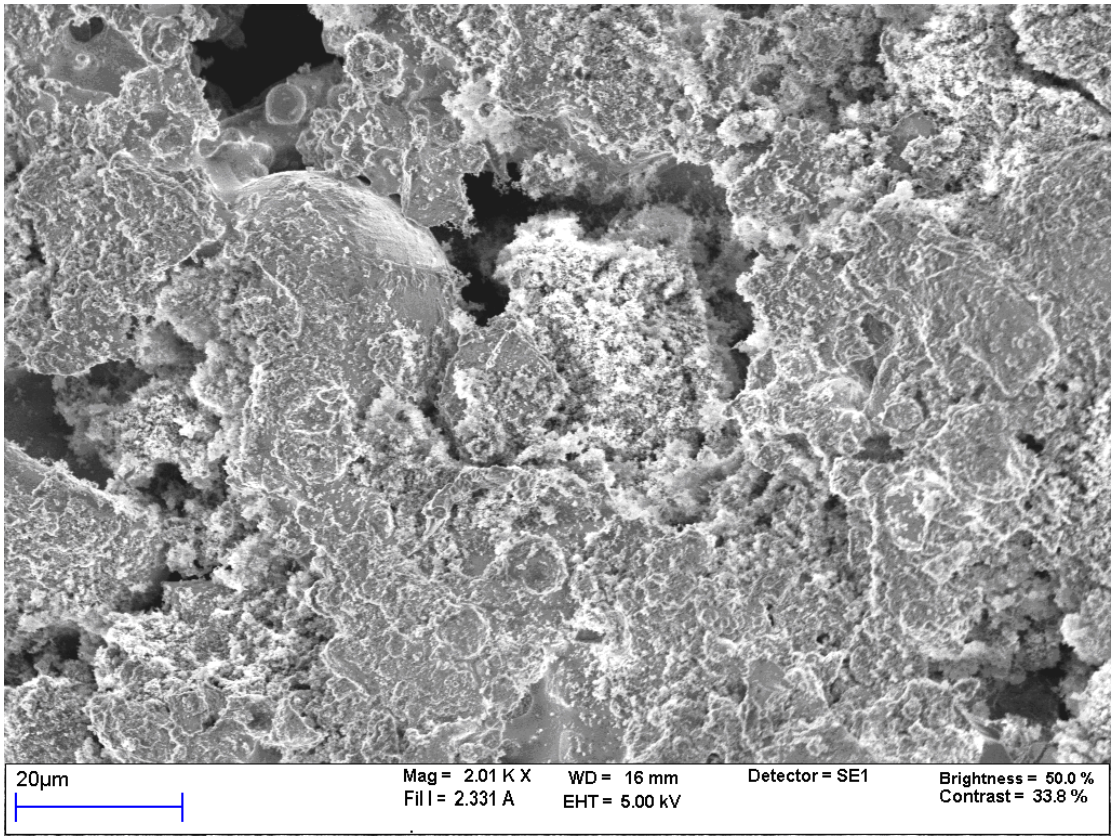
Таким чином, пропонуємо механізм утворення каталітичної системи. При дробленні отриманого зразка інтерметаліду, що містить фази *Ni, $NiAl_3$, Ni_2Al_3*, лінія розлому найбільш ймовірно проходить по межах розділу основної фази *$NiAl_3$* і великих кристалітів нікелю, тому весь металевий нікель після подрібнення зливка знаходиться на поверхні гранули. Іншими словами, активні центри реакції окислення оксиду вуглецю та вуглеводню розташовуються в доступних для реагентів місцях, у поверхневому, а не об'ємному стані. Роль фази *Ni_2Al_3* – зводиться до зміцнення структури каталізатора, з утворенням твердого і достатньо інертного каркасу [30].

З метою детальнішого дослідження морфологічних особливостей синтезованих інтерметалідів було проведено дослідження зразків методом растрової електронної мікроскопії. Відомо, що форма пор відповідає формі первинних частинок. Тоді, оскільки нікель з $NiAl_3$ має витягнуті еліпсоїдні частинки, то і проміжки між ними повинні мати форму близьку до циліндрової. У разі Ni_2Al_3 пори, утворені щілинами між сферами, є порожнинами з вузькими шийками.

На мікроструктурі поверхні видно (рис. 3.6, а), що початковий багатофазний зразок $NiAl_3$ має макропористу губчасту структуру, розмір окремих пор складає 30…50 мкм. Мікропори займають біля ¼ порогового простору. У продукті вилуговування Ni_2Al_3 пори мають витягнуту форму, а максимальний радіус їх широкої частини складає 15…20 мкм (рис. 3.6, б). Пористість цього каталізатора, величина середнього радіуса пор і частка перехідних пор у ньому також значно нижча, ніж у приготовленому з $NiAl_3$. Продукти вилуговування двофазних сплавів за характером їх пористої структури займають проміжне положення.



а



б

а – $NiAl_3$, б – Ni_2Al_3

Рисунок 3.6 – Мікроструктура поверхні зразка *Ni-Al* каталізаторів

З введенням домішки марганцю пористість каталізатора збільшується в результаті збільшення обсягу великих пор, а структура дрібних капілярів при цьому зовсім не змінюється, що пояснюється локалізацією оксиду марганцю в порах каталізатора. Максимум розподілу обсягу пор за величиною їх радіусів зі збільшенням кількості домішки зміщується в бік великих пор. Також встановлено, що пористість досліджених зразків каталізатора визначається головним чином обсягом великих пор, а величина внутрішньої поверхні – розвитком дрібних капілярів.

Проведені дослідження показали, що серед синтезованих систем на основі Ni і Al активність в реакції окислення оксиду вуглецю і вуглеводнів проявила тільки багатофазна система $NiAl_3$. Для збільшення каталітичної активності, підвищення резистентності каталізатора до вуглецю в роботі було проведено модифікування $NiAl_3$ різними перехідними металами.

3.2 Оптимізація складу каталізатора для окислення оксиду вуглецю та вуглеводнів

Завдання математичного планування експерименту полягало в дослідженні впливу складу суміші на каталітичні властивості та пористість інтерметалідного каталізатора з метою вибору його оптимального складу [21]. Випробування на каталітичну активність проводили при температурі 200ºС. Склад газової суміші на виході з реактора визначався хроматографічним методом і використанням як газ-носій аргону або повітря.

Параметри оптимізації:

Y_1 – питома поверхня каталізатора (S_{num}), м^2/г;

Y_2 – загальна пористість каталізатора ($П$) %;

Y_3 – каталітична активність оксиду вуглецю при 200 ºС ($\alpha_{CO,\%}$) %;

Y_4 – каталітична активність пропана при 200 ºС ($\alpha_{C_3H_8,\%}$) %.

Як незалежні змінні були вибрані: вміст у суміші кобальту (X_1), вміст у суміші марганцю (X_2), вміст у суміші міді (X_3) [22]. Як початкові компоненти використовували чисті порошки нікелю, алюмінію, кобальту, оксиду марганцю і міді. Дисперсність порошків складала 100...150 мкм. Схема приготування шихти включала дозування, змішування, заповнення форми, пресування, термічну обробку та вилуговування.

Розрахункові рівні інтервалів варіювання, характер їх змін і схеми кодування представлені в таблиці 3.3. Вибір основного рівня та інтервалів варіювання проводився, виходячи з того, що весь нікель входить до складу фази $NiAl_3$, згідно з реакцією Ni + 3Al = $NiAl_3$. Отже, мінімальна концентрація нікелю повинна складати 25 % від маси. Збільшення концентрації нікелю понад 30 % призводить до утворення фази Ni_2Al_3. Фаза Ni_2Al_3 має питому активність у 1,8...3,4 рази нижче, ніж у $NiAl_3$. Низька активність каталізатора з Ni_2Al_3 обумовлена невисоким ступенем вилуговування алюмініду [23].

Таблиця 3.3 – Досліджувані чинники

Характеристика	Чинники		
	Co, % мас.	*Mn*, % мас.	*Cu*, % мас.
Код	X_1	X_2	X_3
Основний рівень	10	10	3
Інтервал варіювання	5	5	2
Нижній рівень	5	5	1
Верхній рівень	15	15	5

Введення в суміш більше 15 % кобальту знижує питому поверхню каталізатора, його пористість, величину середнього радіуса та частку перехідних пор, менше 5 % не забезпечує достатньої активність каталізатора. Введення 1...5 % міді по масі трохи підвищує активність каталізатора.

Подальше підвищення концентрації міді знижує активність каталізатора. Це пов'язано з тим, що введення міді більше 5 % зрушує фазову рівновагу в нікелевий кут, унаслідок чого в сплаві з'являється фаза Ni_2Al_3. Введення до 15% марганцю дозволяє підвищити каталітичну активність унаслідок утворення на ділянках каталізатора, збагачених марганцем, густого шару нанорозмірних волосків товщиною 80...90 нм, що є оксидними утвореннями. Збільшення концентрації марганцю вище 15% не призводить до значного збільшення питомої площі поверхні каталізатора, унаслідок відносно невеликої кількості таких ділянок [24]. Для отримання стовідсоткового складу порошкових сумішей додавали алюміній.

Числові значення коефіцієнтів регресії та їх значущість, визначені з урахуванням відмінності дисперсій для кожної функції відклику, а також перевірка значущості за критерієм Стьюдента й оцінка адекватності моделі за критерієм Фішера представлені в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Перевірка результатів регресивного аналізу на значущість і адекватність

Параметр	Функції відгуку			
	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4
Δb	0,54	0,21	0,58	0,58
t-критерій	2,78	2,78	2,78	2,78
F-критерій	6,09>4,39	6,26>5,61	6,16>4,88	6,26>4,79

У результаті регресивного аналізу було отримано ряд рівнянь, що показують залежність каталітичних властивостей і пористості каталізатора від вмісту легуючих елементів.

У результаті розрахунків були отримані такі рівняння:

$$Y_1 = 80{,}98 + 13{,}3\,X_1 + 16{,}5\,X_2 + 3{,}2\,X_3 - 1{,}72\,X_1^2 - 0{,}72\,X_2^2 - 1{,}22\,X_3^3 +$$

$$+7{,}75X_1X_2 + 0{,}5X_1X_3 + 0{,}5X_2X_3; \quad (3.1)$$

$$Y_2 = 58{,}8 + 4{,}2X_1 + 6{,}7X_2 + 0{,}4X_3 - 0{,}52X_1^2 - 2{,}1X_2^2 - 0{,}97X_3^3 +$$
$$+0{,}34X_1X_2 - 0{,}45X_1X_3 + 0{,}4X_2X_3; \quad (3.2)$$

$$Y_3 = 86{,}8 + 10{,}9X_1 + 6{,}7X_2 + 2{,}8X_3 - 3{,}28X_1^2 - 2{,}3X_2^2 - 0{,}78X_3^3 +$$
$$+1{,}5X_1X_2 - 0{,}25X_1X_3 - 1{,}75X_2X_3; \quad (3.3)$$

$$Y_4 = 83{,}9 + 12X_1 + 8{,}2X_2 + 1{,}3X_3 - 4{,}1X_1^2 - 3{,}1X_2^2 - 1{,}6X_3^3 -$$
$$- 0{,}75X_1X_2 + 2X_1X_3 + 0{,}75X_2X_3. \quad (3.4)$$

Коефіцієнти, абсолютна величина яких дорівнює довірчому інтервалу *Δb* або більша за нього, слід визнати статистично значущими. Статистично незначущі коефіцієнти (в даному випадку b_8, b_9 – рівняння (3.1), b_8 – (3.3)) з моделей можна виключити.

Перевірка адекватності моделей показує, що їх можна використовувати для прогнозування значень функцій відгуку при будь-яких значеннях чинників, що знаходяться між верхнім і нижнім рівнями. Для цього доцільно перейти до натуральних змінних, використовуючи формулу переведення, представлену в такому вигляді [25]:

$$X_{ij}^k = \frac{X_{ij}^n - X_{ij}^o}{\Delta_i}, \quad (3.5)$$

де X_{ij}^o – значення *i*-го чинника, що вивчається, в *j*-ому рівнянні на основному рівні;

Δ_i – значення інтервалу варіювання *i*-го чинника, що вивчається.

Шляхом заміни в рівнянні (3.1-3.4) змінних X_i на праву частину рівняння (3.5) і подальшим приведенням подібних, отримуємо натуральні

рівняння, що описують вплив вмісту легуючих елементів на питому поверхню, каталітичну активність оксиду вуглецю і вуглеводню та пористість каталізатора:

$$S_{уд} = 38,1+0,79Co +0,63Mn + 2,4Cu – 0,0688Co^2 – 0,0288Mn^2 –0,305Cu^2+ + 0,31CoMn; \quad (3.6)$$

$$П = 24,4+1,26Co + 2,76Mn + 1,71Cu – 0,0208Co^2 – 0,084Mn^2 – 0,243Cu^2 + + 0,0136CoMn – 0,045CoCu + 0,04MnCu; \quad (3.7)$$

$$\alpha_{CO,\%} =23,1+4,3Co + 3,1Mn + 4,57Cu – 0,132Co^2 – 0,092Mn^2 – 0,195Cu^2 + + 0,06CoMn – 0,175MnCu; \quad (3.8)$$

$$\alpha_{C_3H_8,\%} = 14,4 +5,4Co + 4,2Mn + 0,3Cu – 0,164Co^2 – 0,124Mn^2 – 0,4Cu^2 – – 0,03CoMn + 0,2CoCu + 0,075MnCu. \quad (3.9)$$

Для оцінки адекватності рівнянь був проведений розрахунок за отриманими рівняннями регресії для основного рівня режиму теплового самозаймання. Результати розрахунків були зіставлені з експериментальними дослідженнями. Як видно з таблиці 4.5, погрішність між розрахунковими і експериментальними значеннями функції відклику не перевищує 2%.

Гіпотеза про адекватність рівняння приймалася в тому випадку, коли розраховане значення *F*-критерію не перевищувало табличного [18] для обраного рівня значущості, тобто коли:

$$F^{расч} \le F^{табл}. \quad (3.10)$$

Розрахунок показав, що всі рівняння є адекватними.

З метою визначення складу, що забезпечує набуття оптимальних каталітичних властивостей і пористості каталізатора, будували тривимірні графічні залежності (рис. 3.7-3.10).

Таблиця 3.5 – Порівняння розрахункових і експериментальних даних

Показник	Розрахункове значення	Експериментальне значення	Погрішність, %
$S_{уд}$	80,96	80	1,2
$П$	58,273	58	0,5
$\alpha_{CO,\%}$	86,6	85	1,8
$\alpha_{C_3H_8,\%}$	84,15	83	1,4

Перш за все відзначимо, що всі міркування про напрям і силу впливу вивчених чинників на каталітичні властивості і пористість каталізатора можна висловити тільки для вибраних у роботі інтервалів їх зміни. У цих інтервалах виявився помітно слабким вплив на каталітичні властивості вміст міді сам по собі, а також всіх подвійних ефектів, до яких входила мідь.

Загалом, з усіх вивчених чинників вміст міді можна вважати, мабуть, найслабшим за впливом. Відносну силу впливу решти ефектів найлегше уявити собі на діаграмах (рис. 3.7-3.10). З аналізу рисунків 3.7-3.10 видно, що найбільш суттєво каталітичні властивості та пористість каталізатора залежить від вмісту в суміші кобальту і марганцю. Помітно впливає співвідношення між кількістю кобальту і марганцю. Представлення результатів експерименту поліномом другого ступеня виявилося виправданим – значна частина нелінійних членів тут суттєво відрізняється від нуля. Оскільки нелінійні коефіцієнти регресії (3.6-3.9) мають однакові знаки, поверхня відклику – еліпсоїд, а її центр – екстремум, причому максимум, оскільки коефіцієнти регресії негативні.

Оптимальний вміст легуючих елементів аналізованого складу лежить в

області експерименту, причому, близько до його центру. Оптимальним є вміст кобальту 10% мас. При дослідженні на пористість встановлено, що із збільшенням вмісту марганцю величина пор і загальна пористість каталізатора збільшується. Оптимальним вмістом марганцю є 10% мас.

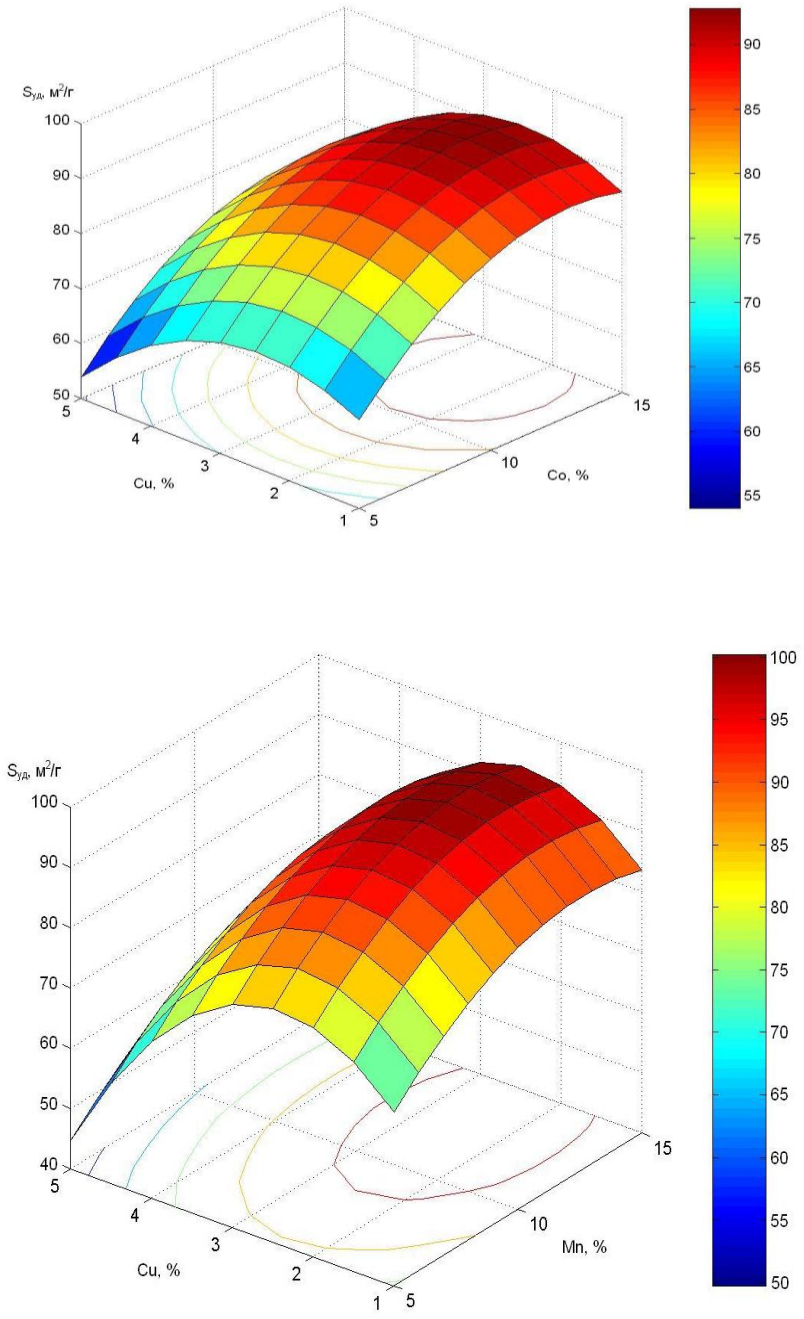
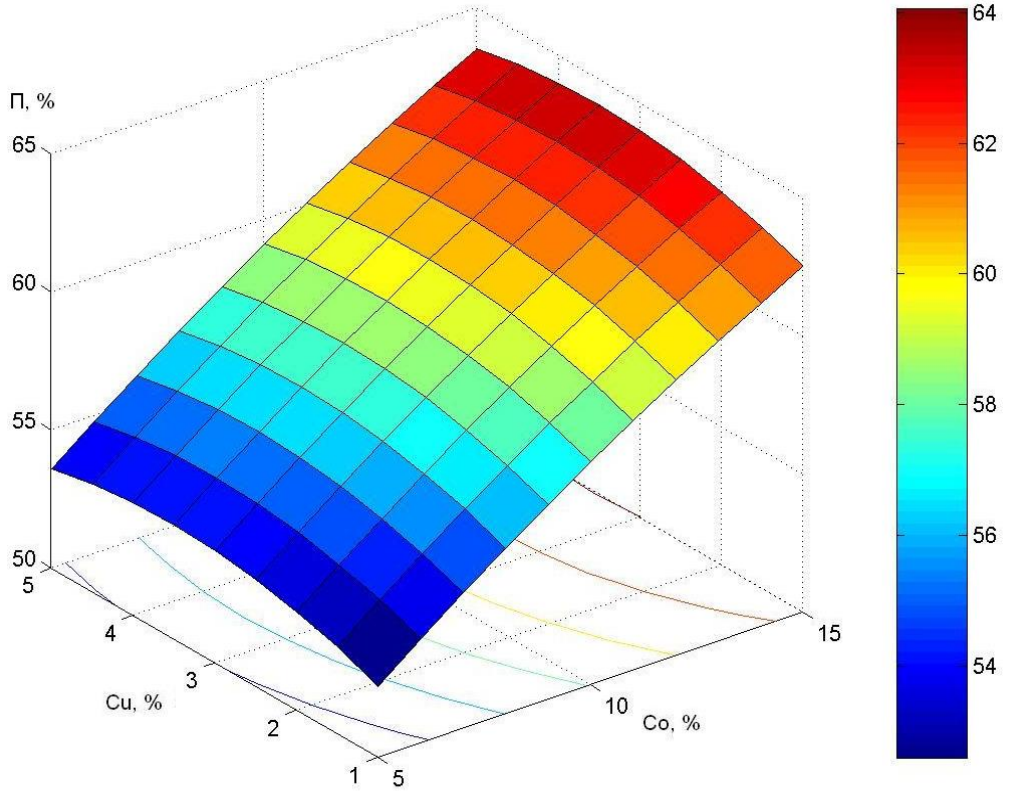


Рисунок 3.7 – Оптимізація інтерметалідного складу каталізатора за питомою поверхнею



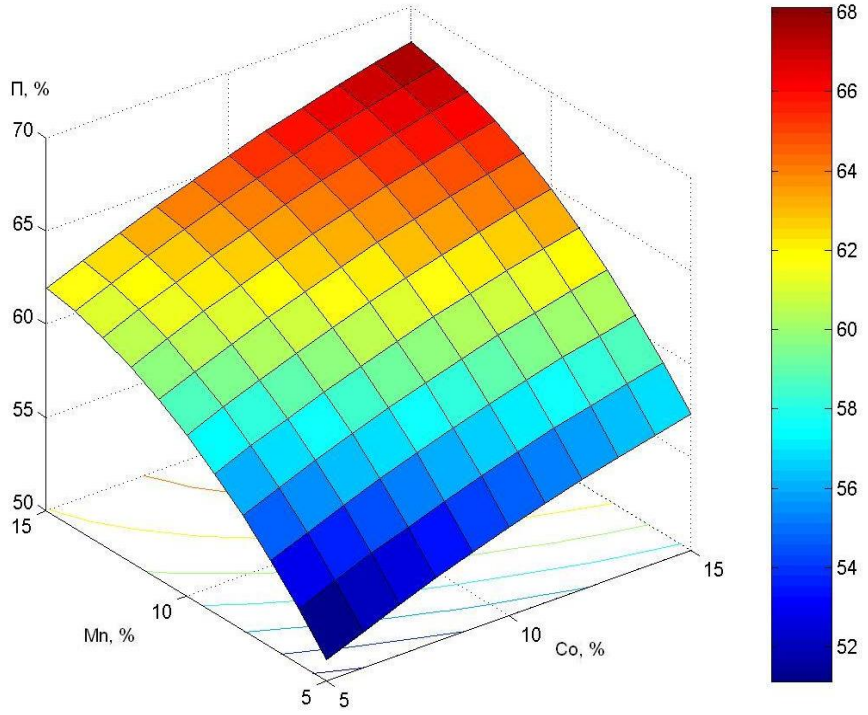


Рисунок 3.8 – Оптимізація складу каталізатора за загальною пористістю

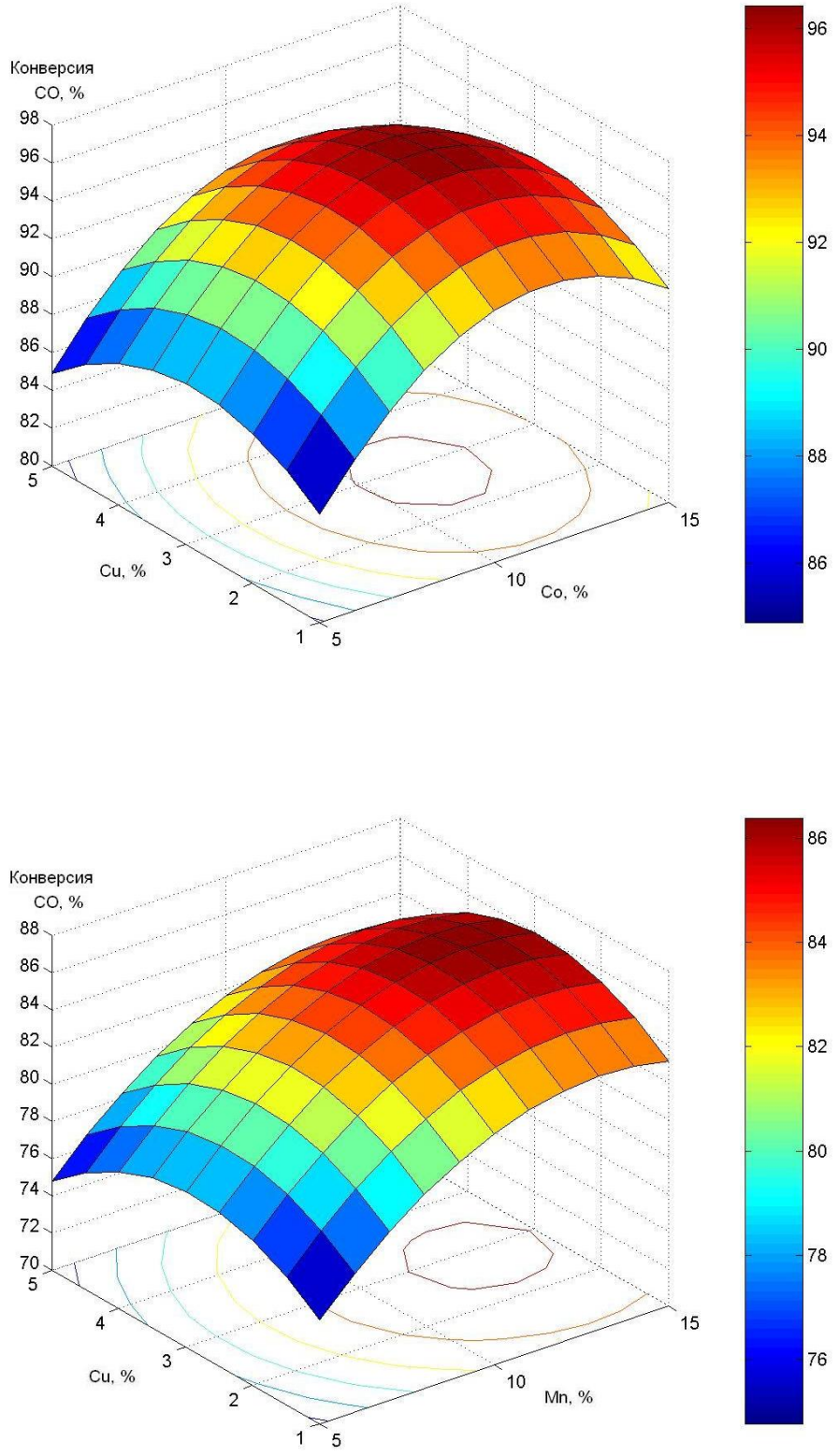


Рисунок 3.9 – Оптимізація складу каталізатора по конверсії оксиду вуглецю

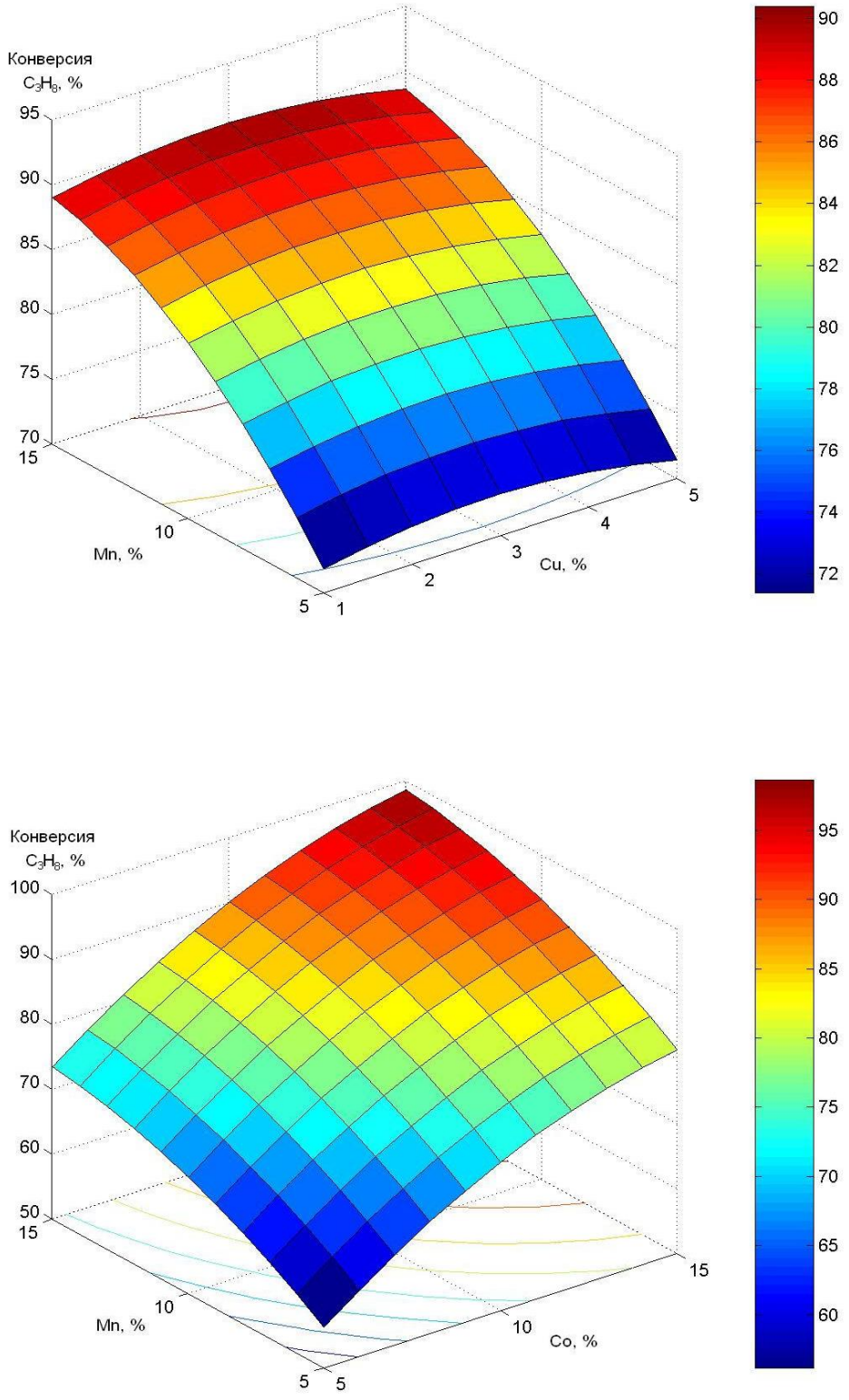


Рисунок 3.10 – Оптимізація інтерметалідного складу каталізатора по конверсії пропану

При дослідженні впливу кількості міді на каталітичні властивості та пористість каталізатора встановлено, що оптимальними є 5% мас., оскільки менше значення не дозволяє досягти необхідної механічної міцності каталізатора. Вміст нікелю рекомендується брати на верхньому рівні 30% мас. з метою компенсації втрат металу.

Оптимальний склад каталізатора, що рекомендується, мас. %: нікель – 30 %, кобальт – 10 %, марганець – 10 %, мідь –5 %, алюміній – останнє.

Для отримання порівняльних даних паралельно проводилися випробування відомого складу інтерметалідного каталізатора, отриманого в умовах горіння. Оцінювали каталітичну активність і питому поверхню отриманого каталізатора з відомим складом. Отримані каталізатори використовували в процесах знешкодження оксиду вуглецю і вуглеводнів [16].

Каталізатор завантажували в установку з реактором проточного типу. Потім через установку пропускали газ складу: 1,0 % C_3H_8; 1,5 % CO; 5,8 % O_2; 91,7 % N_2; з об'ємною швидкістю 120000 год$^{-1}$ при температурі від 100 до 400…500 ^oC з інтервалом 50…100 ^oC. При використанні отриманого каталізатора конверсія CO складає 100 %, а конверсія C_3H_8 – 95 %. При використанні відомого каталізатора конверсія CO складає 85 %, а конверсія C_3H_8 – 75 %. Питома поверхня отриманого каталізатора складала 110 м^2/г, а для відомого складу – 65 м^2/г [16].

3.3 Дослідження каталітичної активності та фізико-механічних властивостей

Каталітичну активність характеризували температурою, при якій досягається певна величина конверсії оксиду вуглецю і пропану на зразку каталізатора. Чим нижче ця температура, тим вище активність каталізатора.

На рис. 3.11, а наведено криві конверсії CO для зразків, отриманих з прекурсорів із зусиллям пресування 50 кН. Для цих прекурсорів характерна

дрібнозерниста структура з рівномірним розподілом компонентів і відсутністю примесного Al_2O_3.

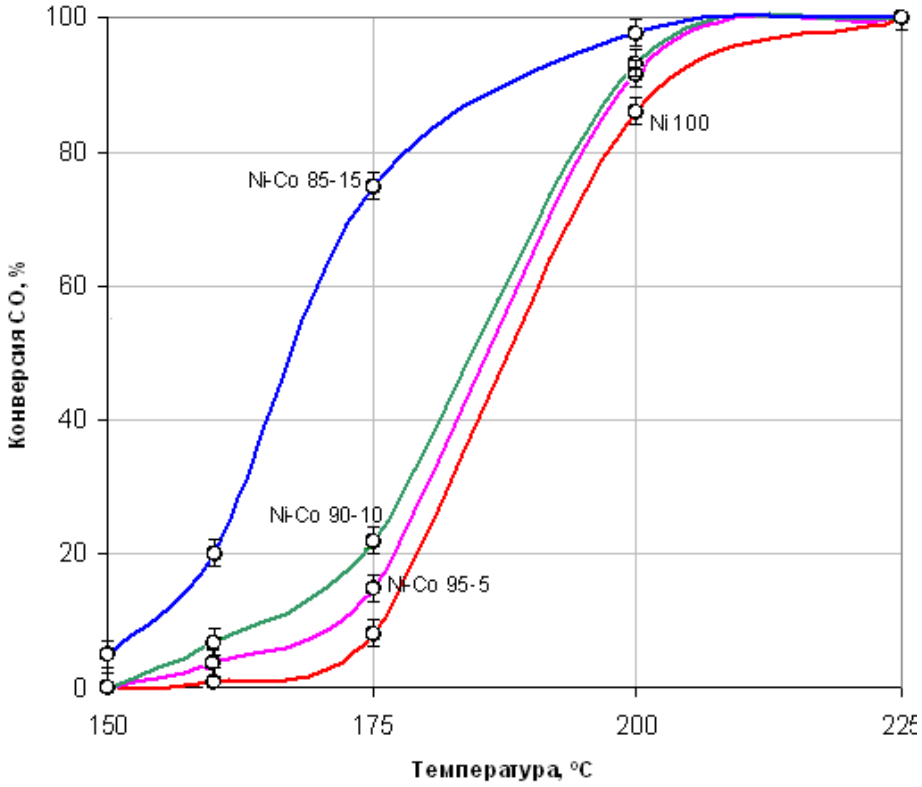
Найкращу активність показує каталізатор складу Ni-Co (85% -15%). При 175°С конверсія СО досягає 75%. Інші каталізатори мають дуже подібні криві конверсії.

На рис. 3.11, б представлені результати випробувань каталітичної активності цих зразків в реакції окислення пропану. Видно, що домішка кобальту грає істотну роль в їх активності. Якщо при відсутності кобальту повна конверсія не досягається навіть при 350°С, то навіть 5% домішки його знижує температуру 90% конверсії на 50°С. Зразки з вмістом кобальту 5 і 10% мас. показують практично однакові результати, а 15% домішки збільшує конверсію пропану при 200 °С з 35 до 70%.

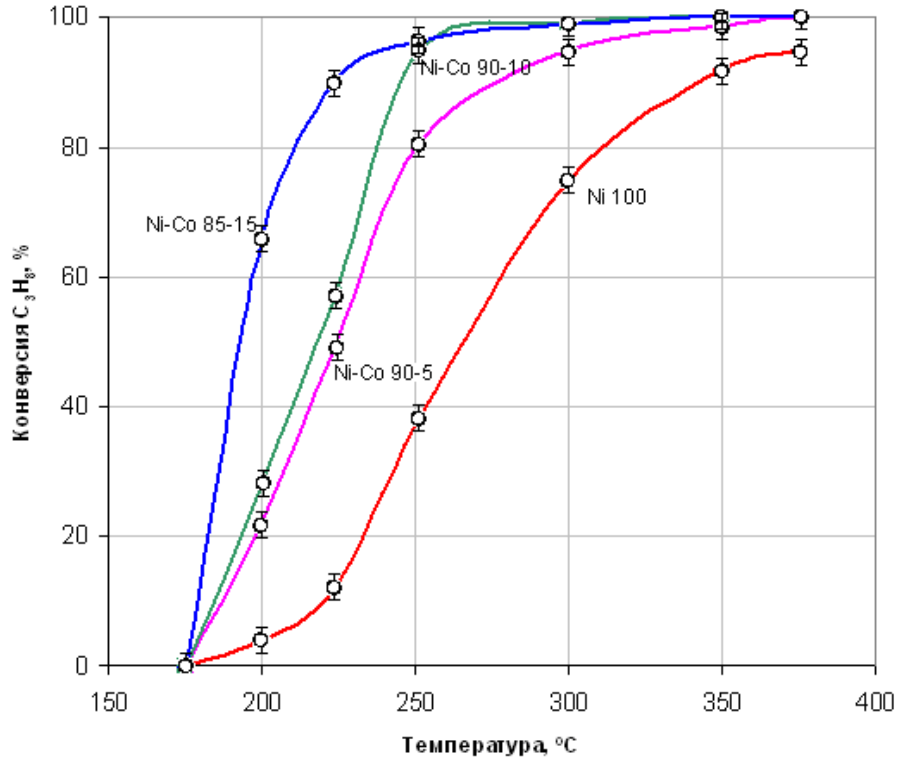
Крім Ni-Co каталізаторів були так само синтезовані зразки з домішками міді і марганцю [17].

Каталізатор Ni-Co-Cu (85%-10%-5%) при першому експерименті проявляє досить високу активність в реакціях глибокого окислення. При 150°С і нижче його активність нульова, однак при 200°С на ньому одночасно повністю згоряють і СО і пропан. На жаль, стабільність цього зразка виявилася вкрай невисокою і при повторному випробуванні він практично повністю втрачає активність.

Розглянемо вплив домішки марганцю на активність Ni-Co каталізаторів. При отриманні цих каталізаторів на їх поверхні утворюється метал-оксидна наноструктура, яка і підвищує активність даних каталізаторів в процесах окислення [12]. При додаванні 5% мас. марганцю до каталізатора з вмістом 10% мас. Со оксид вуглецю починає горіти при менших температурах, вже при 150°С його конверсія становить 80%, тоді як без марганцю при 175°С згорає лише 25% СО (рис. 3.12, а).



а



б

Рисунок 3.11 – Каталітична активність системи Ni-Co: *а* – конверсія CO; *б* – конверсія C_3H_8

На рис. 3.12, б представлена конверсія пропану на цих каталізаторах. У цій серії зразків так само помітно вплив кількості кобальту на активність, чим його менше - тим більше конверсія пропану при 250°С.

Оптимальний вміст кобальту складає 10%. Зміна кількості марганцю в каталізаторах позитивно позначається на їх активності як при окисленні СО так і при окисленні пропану (рис. 3.13, а, б).

Однак при збільшенні кількості марганцю в прекурсорі більше 10% значна його частина при вилуговуванні переходить в оксо-гідроксид марганцю і не входить до складу каталізатора. Питома поверхня зразка каталізатора, що містить 20% Mn менше, ніж 15% Mn, хоча і перевищує поверхню 10% Mn [12].

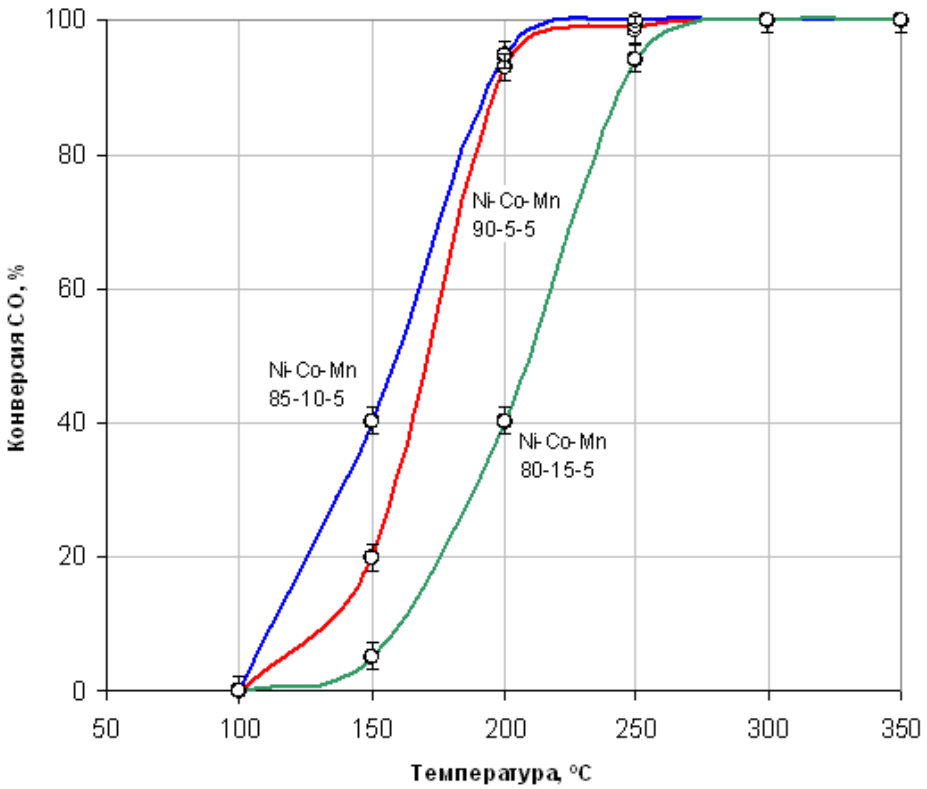
Криві конверсії СО на зразках каталізаторів, що містять 5 і 10% марганцю досить близькі, також, як і їх питомі поверхні, хоча питома поверхня зразка з 10% Mn менше.

В реакції окислення пропану зразки поводяться схожим чином. Каталізатор з 10% Mn і більш низькою питомою поверхнею, виявляє меншу активність, ніж зразок з 5% Mn. Зразки ж з більш високим вмістом марганцю показують практично однакову активність.

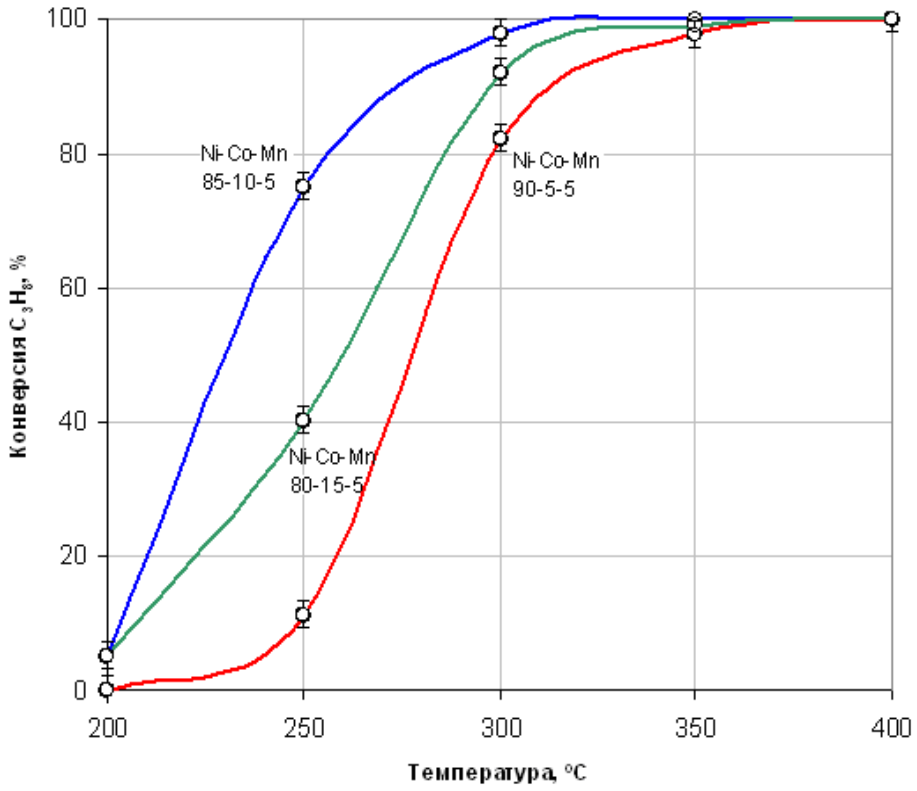
Таким чином, активність марганецвмісних каталізаторів проходить через максимум при вмісті марганцю 15 мас. %.

Аналіз результатів дослідження фізико-механічних властивостей багатокомпонентних каталізаторів показав, що вони відрізняються залежно від складу суміші та технологічного режиму їх обробки [18]. Різниця в фізико-механічних властивостях каталізаторів пояснюється відмінностями в структурі, фазовому складі, величині пористості та розмірі пор.

Оптимальна пориста структура може бути встановлена для кожного каталітичного процесу на підставі кінетичних характеристик реакції, умов її проведення і питомої каталітичної активності каталізатора.



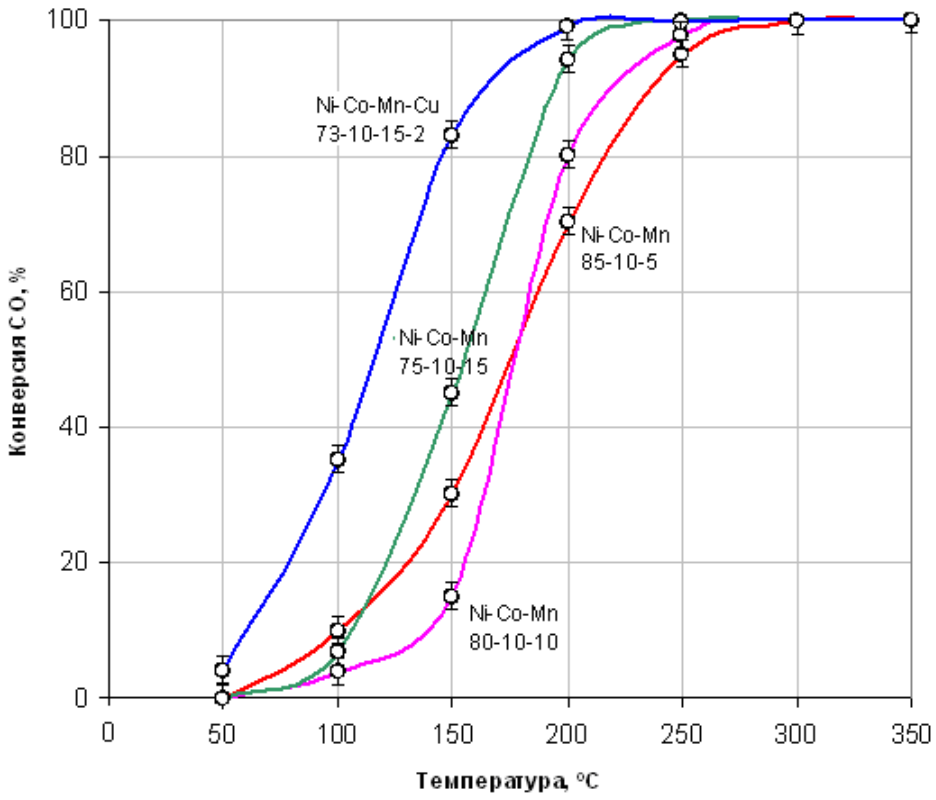
а



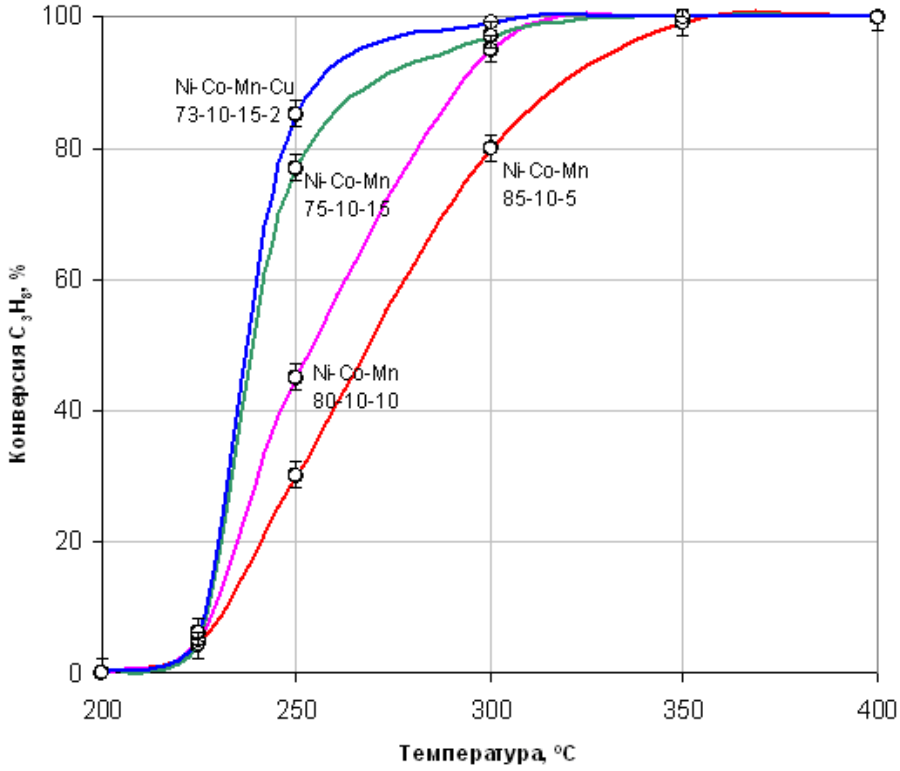
б

а – конверсія оксиду вуглецю; *б* – конверсія пропану

Рисунок 3.12 – Каталітична активність системи Ni-Co з домішками Mn



а



б

а – конверсія оксиду вуглецю; *б* – конверсія пропану

Рисунок 3.13 – Каталітична активність системи Ni-Co-Mn з домішками Cu

У тому випадку, коли контактний процес протікає в кінетичній області, швидкість реакції прямо пропорційна загальній внутрішній поверхні каталізатора і найбільш вигідною є тонкопориста структура каталізатора, що забезпечує найбільший розвиток внутрішньої поверхні. Мінімальний діаметр пор визначається можливістю зустрічної дифузії реагуючих речовин і продуктів реакції, залежно від їх розмірів цей діаметр знаходиться в межах 10^{-6}-10^{-7} см. Якщо ж процес протікає в перехідних кінетичних режимах, то продуктивність каталізатора залежить не тільки від величини внутрішньої поверхні, але і від доступності цієї поверхні для дифузії реагуючих речовин. У порах діаметром меншим від середньої довжини вільного пробігу молекул нормальна дифузія переходить в кнудсенівську, коефіцієнт якої, як відомо, зменшується пропорційно зменшенню діаметру пор. З однорідних пористих структур для розглянутих реакцій найбільш оптимальною є структура з капілярами, діаметр яких дорівнює середній довжині вільного пробігу молекул.

Для реакцій, що протікають при атмосферному тиску, особливо оптимальна неоднорідна структура з великими порами діаметром близько 10^{-5} см, до стінок яких примикають короткі тонкі капіляри. У великих порах перенесення здійснюється за допомогою нормальної дифузії, що полегшує проникнення реагуючих речовин в глиб зерен каталізатора. Величина внутрішньої поверхні каталізатора в цьому випадку визначається головним чином поверхнею дрібних пор. При високому тиску, коли навіть у тонких капілярах відбувається нормальна дифузія, наявність великих пор не дає позитивного ефекту й оптимальною є однорідна тонкопориста структура.

Пориста структура каталізатора регулюється при пресуванні реакційної суміші після теплового самозаймання в процесі термічної обробки. Запропонована технологія дозволяє сформувати пористу структуру інтерметалідних каталізаторів, які при одній і тій же питомій поверхні мають каталітичну активність у 1,3-1,5 разів вище, ніж у комерційного каталізатора з таким же хімічним складом, отриманого пічним методом. Причина цього

полягає в тому, що поверхня отриманих продуктів має морфологічні особливості (зростання пористості матеріалу на 5-10% об'ємн. в результаті збільшення об’єму великих пор у 1,2-1,3 рази, не змінюючи структуру дрібних капілярів), які суттєво впливають на каталітичну активність. Розроблений каталізатор володіє макропористою губчастою структурою, розмір окремих пор становить 30-50 мкм. Мікропори займають близько ¼ порового простору.

Від тиску пресування нерідко залежить активність готових каталізаторів. При регулюванні пористої структури каталізаторів, поряд з активністю, особлива увага повинна бути звернена також на механічну міцність, яка може значно змінюватися зі зміною пористості. При отриманні Ni-Co каталізаторів пориста структура може регулюватися двома методами - зміною тиску пресування реакційної суміші та введенням в вихідну суміш перед таблетуванням добавок марганцю, які утворюють на поверхні каталізатора метал-оксидну структуру. Про вплив тиску пресування реакційної суміші на характер пористої структури і механічну міцність заготовок каталізатора можна робити висновки за даними таблиці 3.6.

Як випливає з таблиці 3.6, загальна пористість каталізатора зменшується з підвищенням тиску таблетування, що обумовлено зменшенням обсягу великих пор. Обсяг дрібних пор при цьому навіть дещо збільшується. Радіус максимального обсягу пор зразків каталізатора, дорівнює приблизно 450 Å, зі зміною тиску пресування не змінюється. Питома поверхня каталізатора в розрахунку на одиницю ваги залишається постійною, а механічна міцність заготовок зі збільшенням тиску пресування підвищується.

Результати дослідження пористої структури Ni-Co каталізаторів при легуванні їх марганцем, представлені в таблиці 3.7. З даних таблиці 3.7 випливає, що з введенням домішки марганцю пористість каталізатора збільшується в результаті збільшення обсягу великих пор, а структура дрібних капілярів при цьому зовсім не змінюється, що пояснюється

локалізацією оксиду марганцю в порах каталізатора. Максимум розподілу обсягу пор за величиною їх радіусів зі збільшенням кількості домішки зміщується в бік великих пор. З таблиці 3.7 видно, також, що пористість досліджених зразків каталізатора визначається головним чином обсягом великих пор, а величина внутрішньої поверхні - розвитком дрібних капілярів.

З введенням домішок марганцю різко знижується механічна міцність заготівок. Однак міцність каталізатора може бути збільшена, якщо Ni-Co-Mn каталізатор додатково легувати міддю. Мідь зрушує рівновагу в Ni-Al системі в нікелевий кут, утворюючи твердий розчин на основі Ni_2Al_3, подвійні і потрійні інтерметаліди, що сприяє підвищенню механічної міцності заготівки [12].

Таблиця 3.6 - Характеристика пористої структури і механічна міцність зразків каталізатора, таблетованих при різному тиску

Тиск пресування, кг/см^2	Насипна вага, г/см^3	Пористість, %			$S_{уд}$, м^2/г	$\sigma_{B_{ÑÆ}}$, МПа
		Загальна	Пори з d > 1,8×10^{-5} см	Пори з d < 1,8×10^{-5} см		
600	1,04	61,8	12,6	49,2	110	14,3
700	1,05	61,4	11,1	50,3	112	14,5
1000	1,11	58,8	2,2	56,6	114	16,9

Так, при виготовленні повторних проб каталізаторів з домішками 10 і 15% марганцю, коли додатково в сплав вводили 5% міді, зазначалося зміна механічної міцності заготівки: для проби з 10% марганцю міцність збільшилася з 12,2 до 15,8 МПа, а для зразка з 15% марганцю - з 12,1 до 14,5 МПа (рис. 3.14).

Таблиця 3.7 - Характеристика пористої структури і механічна міцність зразків Ni-Co каталізатора, легованих марганцем

Характеристика каталізатора	Вміст марганцю, % мас.			
	5	10	15	20
Удавана щільність, г/см^3	1,83	1,80	1,72	1,56
Загальна пористість, %	61,4	62,0	63,5	67,1
Загальна питома поверхня, м^2/г	112	117	116	107
Пори з d > 1,8×10^{-5} см	44,4	45,2	46,8	50,0
Пори з d < 1,8×10^{-5} см	17,0	16,8	17,1	17,1
Межа міцності на стиск, МПа	14,5	12,2	12,1	10,95

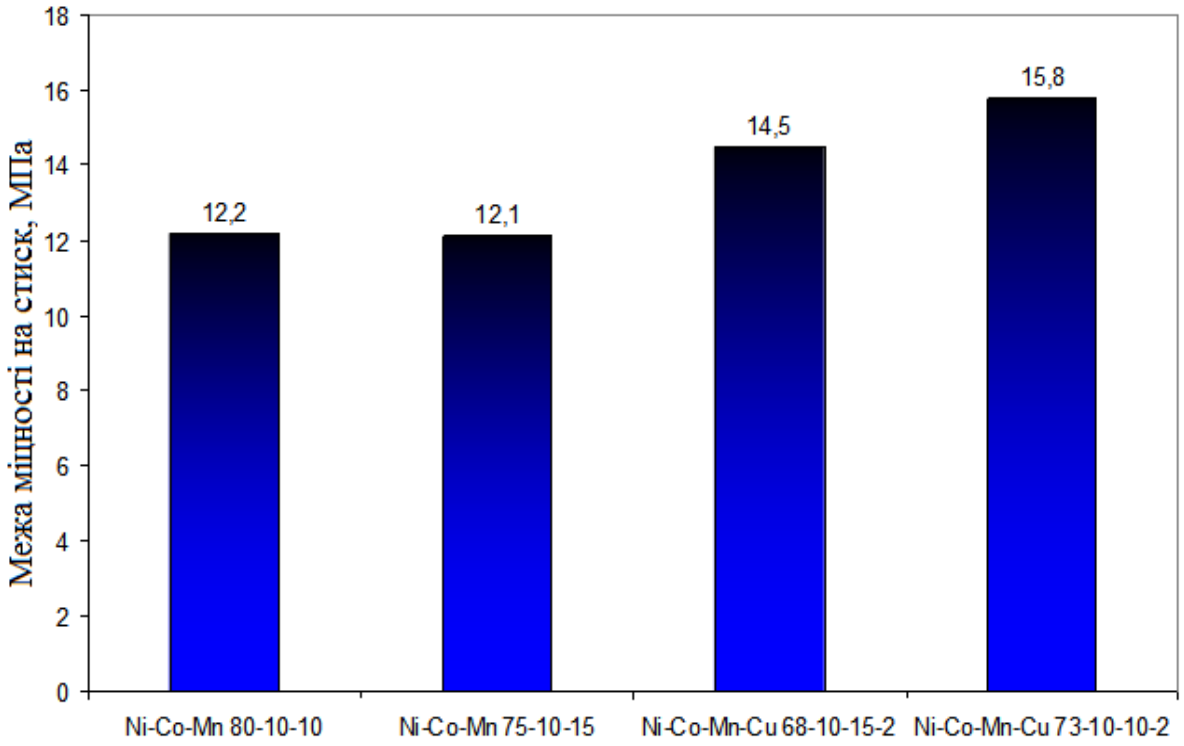


Рисунок 3.14 - Дослідження межі міцності при стисненні для Ni-Co каталізаторів легованих марганцем і міддю

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

4.1 Характеристика потенційних небезпечних та шкідливих виробничих факторів

Розділ «Охорона праці та техногенна безпека» включає аналіз мікроклімату, освітлення, шуму, електробезпеки, пожежної та техногенної безпеки у приміщенні, а також у розділі будуть висвітлені питання охорони праці пов'язані з роботою на комп'ютерній техніці.

Робота інженера-еколога пов’язана з персональним комп’ютером (ПК), а отже на людину впливає ціла група шкідливих факторів, пов’язаних із застосуванням комп’ютерної техніки, що може призвести до зниження продуктивності праці разом з погано організованим робочим місцем. Одним із головних чинників Для підвищення працездатності, є правильно організоване робоче місце інженера-еколога в приміщенні. Комфортні і безпечні умови праці – один з основних факторів, які впливають на продуктивність працюючих з персональним комп’ютером.

Кабінет інженера-еколога знаходиться на четвертому поверсі п'ятиповерхового будинку. Два вікна (1,5×2,0) кімнати орієнтовані на схід. Спрощений план приміщення зображений на рис. 4.1.

У приміщенні використовуються 5 ПК Pentium IV з моніторами – Samsung SyncMaster 700 17”, 1 принтер – Lexmark Jet, 1 сканер Mustek 1200, ксерокс Canon BX.

Як основні характеристики приміщення приймаються його геометричні розміри (площа, обсяг) і кількість працюючих у ньому людей. Розміри аналізованого приміщення приведені в таблиці 4.1.

За даними, приведеним у таблиці 4.2, можна зробити висновок, що геометричні розміри приміщення не відповідають нормативним вимогам [32].

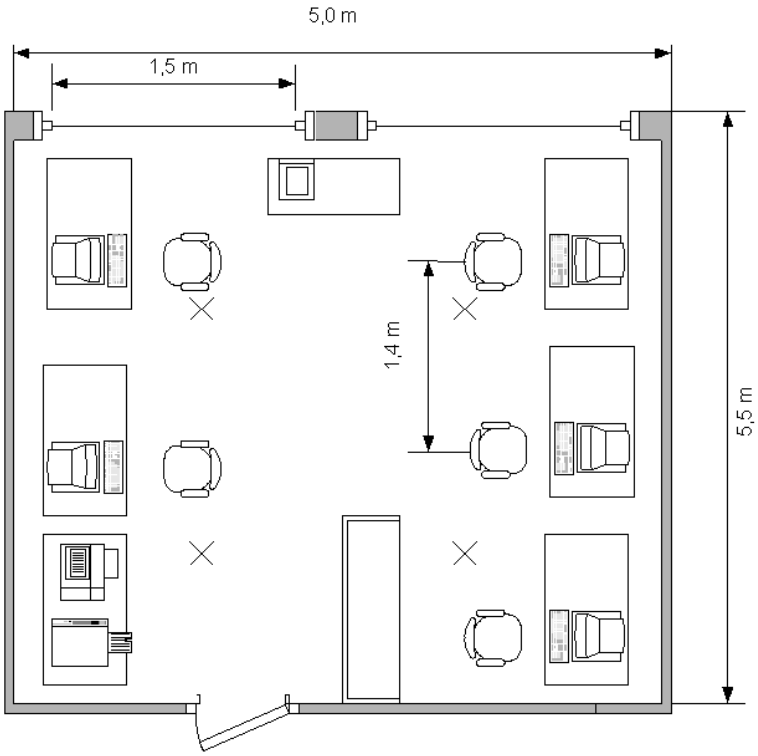


Рисунок 4.1 – План приміщення (Х – світильники)

Таблиця 4.1 – Розміри приміщення

Найменування	Позначення	Значення, м
Довжина	А	5,5
Ширина	В	5
Висота	Н	3,5

Таблиця 4.2 – Площа та обсяг приміщення на одного працюючого

Геометрична характеристика	Одиниця виміру	Нормативне Значення	Фактичне значення
Площа, S	$м^2$	не менш 6,0	5,5
Обсяг, V	$м^3$	не менш 20	19,25

В приміщенні на працівника можуть негативно впливати наступні фактори: несприятливі мікрокліматичні умови в приміщенні; недостатнє освітлення приміщення; вплив шуму; недостатня вентиляція приміщення;

ймовірність виникнення пожеж в приміщенні; ймовірність ураження електричним струмом.

З метою аналізу умов праці складемо таблицю 4.3, де наводяться основні виробничі фактори.

Таблиця 4.3 – Оцінка факторів виробничого та трудового процесу інженера-еколога в приміщенні

№	Фактори виробничого середовища та трудового процесу	Нормативне значення	Фактичне значення	III клас: шкідливі та небезпечні умови, характер праці			Час дії фактора, %
				I ступінь	II ступінь	III ступінь	
1	Шкідливі хімічні речовини, мг/м^3: I клас небезпеки – озон II клас небезпеки III-IV клас небезпеки – оксиди азоту	 0,1 5	 0,1 2				 40 40
2	Пил, переважно фіброгенної дії, мг/м^3	4	2				50
3	Шум, дБА	50-60	58				75
4	Мікроклімат в приміщенні: - температура повітря, ºС - швидкість руху повітря, м/с - відносна вологість повітря, %	 22-24 0,1-0,2 40-60	 22 0,1 50				 100 100 100
5	Важкість і напруженість праці	категорія важкості праці – легка, категорія напруженості праці – мало напружена					

В результаті аналізу стану умов праці в даному приміщенні можна зробити висновок, що умови праці відповідають першому класу – оптимальним умовам праці, відповідно до «Гігієнічної класифікації праці». Але діяльність інженера-еколога характеризується тривалою, сидячою працею. Звичайною реакцією організму на нераціональну робочу позу і неправильний режим праці на персональному комп'ютері (ПК) є відчуття загального дискомфорту, зниження уважності, швидке стомлювання, врешті зниження працездатності. Праця на клавіатурі є інтенсивною динамічною роботою кістково-м'язових кистей рук, одночасно зі статичним напруженням м'язів передпліччя і плеча.

4.2 Заходи з поліпшення умов праці

Температура повітря в приміщенні визначається температурою зовнішнього повітря і тепловою енергією, що виділяється всередині приміщення. Джерелами теплоти в даному приміщенні є люди, електроустаткування, а також освітлювальні прилади в темний час доби. Зовнішнім джерелом надлишкового тепла є сонячна радіація у світлий час доби. Людиною в цьому випадку виділяється до 120 Ккал теплової енергії в годину. Вологість повітря в приміщенні визначається вологістю атмосферного і видихуваного людьми повітря, а також випарами з поверхні шкіри.

У приміщеннях з використанням обчислювальної техніки рекомендується застосування тільки оптимальних значень показників мікроклімату, тобто таких, при яких людина почуває себе комфортно.

Таким чином, показники мікроклімату в приміщенні відповідають установленим нормам, крім температури в теплий період року. Для підтримки температури і вологості повітря в літню пору року необхідно встановити кондиціонер, який має достатню потужність по холоду.

Робота відноситься до легкої категорії (виконуються легкі фізичні

роботи), тому повинні дотримуватися такі вимоги [33]:

- оптимальна температура повітря – 22 ºС (допустима – 21-25 ºС);

- оптимальна відносна вологість – 40-60% (допустима – не більше 75%);

- швидкість руху повіря не більше 0,1 м/с;

- атмосферний тиск – 750 мм.рт.ст.;

- вміст пилу – не більше 4 мг/м^3 повітря робочого місця, максимальні розміри частинок – 2 мкм.

Температура повітря в приміщенні не повинна опускатися нижче +19°С, а при повній завантаженості устаткування температура повітря не повинна перевищувати +25°С.

Джерелами запиленості повітря в приміщенні є одяг людей і пил, що проникає з вулиці. З метою боротьби з пилом робляться регулярні вологі прибирання і провітрювання.

У приміщенні немає виділення шкідливих газів. Тому що в ньому не проводиться монтажних робіт, пайки чи інших робіт, при яких виділяються шкідливі гази.

Для нормалізації параметрів повітряного середовища також періодично здійснюється провітрювання приміщення і вологе прибирання. У всьому будинку діє встановлена загально обмінна витяжна вентиляція.

Відповідно до [53] рівень шуму в приміщенні для працюючих за ПК не повинний перевищувати 50 дБА для режиму налагодження і 60 дБА для режиму введення інформації.

Основними джерелами шуму в приміщенні є устаткування і люди. Розглянута кімната не призначена для прийому відвідувачів і тому в ній не спостерігається великого скупчення людей. Тому основним джерелом шуму є комп'ютерна техніка.

Джерелами шуму при роботі ПК є механічні частини принтера, що рухаються, і вентилятори ($L_{принтер}$ = 35 дБА, $L_{вентилятор}$ = 48 дБА.) При роботі вентиляційної системи, що забезпечує оптимальний температурний режим

електронних блоків ПК і вмонтована в задню панель, створюється аеродинамічний шум. Шум, що створюється працюючим комп'ютером, може бути охарактеризований як широко смуговий постійний з аперіодичним посиленням при роботі принтера. Час роботи ПК – 8 год за добу; принтери працюють не більш 1,5-2 год за добу.

Таким чином, еквівалентний рівень шуму в приміщенні за день $L_{екв}$ = 46,3 дБА, тобто не перевищує норму 50 дБА.

Природне освітлення в розглянутому приміщенні представлено системою однобічного бічного освітлення з двома вікнами з загальної шириною 3,0 м. Висота вікна складає 2 м. Загальна площа вікон – 6 м^2.

Оцінка природного освітлення в приміщенні полягає в розрахунку коефіцієнта природної освітленості (КПО) і порівнянні його з нормативним значенням. При однобічному бічному природному освітленні нормується мінімальне значення КПО в точці, розташованої на відстані 1 м від стіни найбільш віддаленої від світлових прорізів, на перетині вертикальної площини характерного розрізу приміщення та умовної робочої поверхні.

Штучне освітлення приміщення здійснюється за допомогою системи загального освітлення. Зорові умови праці при штучному освітленні характеризуються значенням освітленості, показником чи засліпленості дискомфорту і коефіцієнтом пульсації освітленості. При роботі з ПК необхідна, також, оцінка значення яскравісного контрасту.

По [33] установлені наступні норми для штучного висвітлення в розглянутому приміщенні: освітленість робочих поверхонь 300 лк, показник дискомфорту - не більш 40, коефіцієнт пульсації освітленості не більш 10%.

У розглянутому приміщенні, використовується система загального рівномірного висвітлення. У приміщенні мається два стельових світильників типу Л201-03, у кожному з яких знаходиться по чотири люмінесцентні лампи ЛБ-40 потужністю 40 Вт (світловий потік 3200 лм) кожна.

Таким чином, фактична освітленість Е дорівнює 398 лк, що э нормою. Основними шкідливими факторами, зв'язаними з роботою на ПК є:

- напруження зорових органів і пов'язане з ним стомлення, захворювання і побічні ефекти;

- значне навантаження на пальці і кисті рук, що при відсутності профілактики і медичного контролю, може викликати професійні захворювання;

- тривале перебування в тому самому положенні, що викликає застійні явища в організмі і може привести до різних захворювань.

Трудова діяльність користувачів ПК характеризується переліком особливостей, основними з яких є виконання різних по змісту і тривалості робіт, різний характер об'єктів розпізнавання, що вимагають високої напруги функцій зору, розумової діяльності і нервово-емоційної напруги.

Основні проблеми, пов'язані з використанням відео моніторів, відносяться до надмірної напруги очей і загальному стомленню користувача. Симптоми напруги ока, як правило, є результат надмірної активності очних м'язів. В умовах роботи користувачів комп'ютерів є цілий ряд факторів, що заважають роботі ока - самосвітний об'єкт при позитивному контрасті з тлом, нерівномірний розподіл яскравості, необхідність частого перекладу погляду на об'єкти, розміщені на різних рівнях, що вимагає значної напруги зорових функцій і адаптаційних механізмів ока. Працездатність очних м'язів відновлюється після достатнього відпочинку і відповідних вправ.

Відео монітори можуть бути потенційними джерелами електромагнітних випромінювань: м'якого рентгенівського, ультрафіолетового, інфрачервоного, радіочастотного діапазону, ультра - і інфрачервоного діапазону, електростатичних полів.

За даними Всесвітньої організації охорони здоров'я професійна діяльність користувача ПК може в окремих випадках приводити до порушення функцій зорових аналізаторів, кістково-м'язової системи (примусова поза) і порушень, зв'язаних зі стресовими ситуаціями і нервово-емоційною напругою при роботі.

Комп'ютерна техніка, встановлена в даному приміщенні, є сучасною

технікою. Конфігурація ПК забезпечує при роздільної здатності 1024×768 частоту регенерації кадрів 90 Гц, що задовольняє вимогам VESA та стандарту ТСО.

Робочі місця в приміщенні обладнані сучасними комп'ютерними меблями.

У таблиці 4.5 приведені фактичні і нормативні значення параметрів робочого місця [32].

Таблиця 4.5 – Параметри робочого місця

Найменування параметра	Нормативні рначення, мм	Фактичні значення, мм
Висота робочої поверхні	680-760	710
Висота простору для ніг	не менш 600	620
Ширина простору для ніг	не менш 500	610

З таблиці 4.5 видно, що нормативні вимоги до параметрів робочих місць дотримані. Робоче крісло дозволяє змінювати позу з метою зниження статичної напруги м'язів шийно-плечової області.

4.3 Електробезпека

Потенційну небезпеку для людини представляють електричні прилади й установки, що живляться небезпечною для життя людини напругою 220 В. Ураження людини електричним струмом може відбутися в результаті дотику до відкритих струмоведучих частин при ушкодженні ізоляції мережних шнурів, при пробої, при короткому замиканні в результаті неправильних дій самої людини.

Приміщення по ступеню небезпеки поразки електричним струмом відноситься до приміщень без підвищеної небезпеки [32]. Споживачами електроенергії є ПК, дисплей, джерела освітлення.

Корпуса сучасних ПК виготовлені з пластмас (передня панель) і металу (верхня кришка і задня панель). При дотику до металевих частин корпуса ПК, у випадку пробою на корпусі, людина попадає під небезпечну для життя напругу. Тому конструкцією ПК передбачено спеціальне електричне з'єднання з нульовим захисним провідником металевих частин корпуса, що виявляються під напругою.

Для цього в ПК застосовується спеціальна мережна вилка с трьома контактами (два контакти служать для підключення живлення, а третій для підключення до занулюючого проводу).

Корпуса дисплеїв виготовляються з не струмопровідних матеріалів, а живлення здійснюється спеціальним кабелем, що підключається до ПК, так щоб виключити ураження людини електричним струмом. Тому ураження струмом при дотику людиною до корпуса дисплея неможливо.

Крім того, сучасні ПК розробляються відповідно до вимог по електробезпеці для побутових приладів, тому які-небудь додаткові засоби захисту від поразки електричним струмом не вимагаються.

У приміщенні застосовуються наступні засоби захисту [33]:

- малі напруги;
- захисне відключення у блоках живлення;
- ізоляція струмоведучих частин;
- попереджувальні написи;
- занулення струмопровідних частин.

Таким чином, норми електробезпеки згідно ПУЕ виконані.

4.4 Пожежна та техногенна безпека

У досліджуваному приміщенні є в наявності тільки тверді і волокнисті пальні речовини: дерево, папір, тканина. Таким чином, робочі зони приміщення відноситься до класу П-IIа [33], а приміщення до категорії по пожежонебезпеці В [32]. Можливими причинами пожежі в приміщенні є

несправність електроустаткування і порушення протипожежного режиму (використання побутових нагрівальних приладів, паління).

Для гасіння пожежі в коридорі розташовані пінні вогнегасники ПХП-10, а в кожній кімнаті, де встановлені комп'ютери, додатково знаходяться вуглекислотні вогнегасники ВВ-5 (2 шт.). Також на сходовій клітині розташований пожежний кран.

Будинок має два евакуаційних виходи: через головний хід і спеціальний евакуаційний вихід. Шляху евакуації відповідають встановленим нормам [33]. Двері відкриваються назовні. Коридор веде до двох сходових клітин, одна з яких виходить безпосередньо на вулицю, а друга має вихід на вулицю через вестибюль і головний вхід. Сходова клітина виконана з не пальних матеріалів і виділена з обсягу будинку. Сходи мають природне бічне освітлення і штучне аварійне освітлення. Сходові площадки ширше коридорів. Усі співробітники ознайомлені з планом евакуації.

Для попередження пожежі в приміщеннях передбачений пристрій системи пожежної сигналізації.

Як сигналізатори виникнення пожеж прийняті теплові сповіщувачі типу ІП-105, димові сповіщувачі типу ДІП-3. Теплові і димові сповіщувачі встановлюються на стелях.

4.5 Розрахунок захисного заземлення

Для повного розрахунку захисного заземлення необхідно визначити такі показники, як: опір розтікання струму одиночного заземлювача у вигляді металевої труби, опір розтікання струму системи, що складається з декількох одиночних заземлювачів, опір ділянки заземлюючої стрічки та, нарешті, загальний опір системи заземлення.

Для визначення опору розтікання струму одиночного заземлювача у вигляді металевої труби, вертикально забитої у землю, маємо наступний вираз:

$$R_m = \frac{2{,}32\rho \lg \frac{4l}{d}}{2\pi l}, \qquad (4.1)$$

де ρ – питомий електричний опір ґрунту, Ом·м;

l – довжина заземлювача, см;

d – зовнішній діаметр заземлювача, см.

Довжина заземлювача l = 200 см, зовнішній діаметр d = 7,6 см, питомий електричний опір ґрунту = $1 \cdot 10^4$ Ом·см.

Підставляючи вихідні значення параметрів у формулу (4.1), отримаємо:

$$R_m = \frac{2{,}32 \cdot 1 \cdot 10^4 \cdot \lg \frac{4 \cdot 200}{7{,}6}}{2 \cdot 3{,}14 \cdot 200} = 37{,}35 \text{ Ом}.$$

З розрахунку бачимо, що опір розтікання струму одиночного заземлювача не відповідає вимогам ПУЕ, згідно з яким воно має бути не вище 4 Ом.

Не має практичного сенсу збільшувати розміри одиночного заземлювача з метою забезпечення вимог безпеки ПУЕ, бо вони можуть стати досить великими.

Опір розтікання струму системи, що складається з декількох одиночних заземлювачів, з'єднаних заземлюючою стрічкою, розрахуємо за наступною формулою:

$$R_c = \frac{R_m}{m \cdot \eta_1 \cdot \eta_2} \le 4 \text{ Ом}, \qquad (4.2)$$

де m – кількість заземлювачів, шт.;

η_1 – коефіцієнт, що враховує взаємоекранування заземлювачів (при замкнутому контурі можна прийняти η_1 = 0,74, а при розімкненому η_1 = 0,83);

η_2 – коефіцієнт, враховуючий взаємоекранування заземлювачів зі стрічкою, що з'єднує трубу (η_2 = 0,9).

З виразу (4.2) знаходимо кількість заземлювачів у контурі при умові, що контур заземлення замкнутий:

$$m = \frac{R_m}{\eta_1 \cdot \eta_2 \cdot R_c} = \frac{37{,}35}{0{,}74 \cdot 0{,}9 \cdot 4} = 14 \text{ шт.}$$

Ознайомившись з розрахованими вище показниками, обчислимо третій.

Опір ділянки заземлюючої стрічки, що з'єднує заземлювачі, будемо шукати за наступною формулою:

$$R_n = \frac{2{,}32 \cdot \rho \cdot \lg \frac{4l_1}{b}}{\pi l_1}, \qquad (4.3)$$

де l_1 – довжина стрічки, см;

b – ширина стрічки, см.

Для знаходження значення довжини стрічки, що з'єднує заземлювачі, маємо наступний вираз:

$$l_1 = 1{,}05 \cdot a \cdot m, \qquad (4.4)$$

де a – відстань між заземлювачами, см.

Зазвичай приймають:

$$\text{a} = 2 \cdot l = 2 \cdot 200 = 400 \text{ см.}$$

Звідси маємо:

$$l_1 = 1{,}05 \cdot 400 \cdot 14 = 5880 \text{ см.}$$

Ширина стрічки *b* коливається у межах 4...6 см. Візьмемо *b* = 5 см. Тоді із виразу (4.3) отримаємо наступне:

$$R_n = \frac{2{,}32 \cdot 1 \cdot 10^4 \cdot \lg \frac{4 \cdot 5880}{5}}{3{,}14 \cdot 5880} = 4{,}61 \text{ Ом.}$$

Нарешті, загальний опір системи заземлення обчислимо за наступною формулою:

$$R_{об} = \frac{\mathrm{R_c} \cdot R_n}{R_c + R_n}. \qquad (4.5)$$

Підставляючи у вираз (4.5) отримані дані, визначимо показник загального опору:

$$R_{об} = \frac{4 \cdot 4{,}61}{4 + 4{,}61} = 2{,}14 \text{ Ом.}$$

З отриманих розрахунків та обчислень бачимо, що опір розтікання струму усього заземлюючого пристрою ($R_{об}$ = 2,14 Ом) менше допустимого показника згідно з ПУЕ.

В розділі «Охорона праці та техногенна безпека» було проведено аналіз умов праці на робочому місці інженера-еколога. Виявлені шкідливі та небезпечні фактори виробничого середовища і розроблені заходи, націлені на утворення безпечних умов праці, що відповідають вимогам усіх норм і стандартів з охорони праці. Розкриті питання електро-, пожежної та техногенної безпеки в даному приміщенні, де розташована комп’ютерна мережа.

ВИСНОВКИ

1. Визначили основні причини відчутної шкоди довкіллю від автотранспорту, стандарти Євросоюзу з токсичності відпрацьованих газів та найбільш поширені забруднюючі речовини, які надходять в атмосферне повітря.

2. Розглянуто поінгредієнтний склад відпрацьованих газів автомобілів з двигунами внутрішнього згоряння серед яких токсичні й нетоксичні речовини, засоби і заходи визначення екологічних показників автомобілів з бензиновими двигунами та способи поліпшення екологічних показників ДВЗ.

3. Розглянули метод каталітичної нейтралізації очищення газових викидів двигунів внутрішнього згорання. Визначили, що нейтралізація токсичних компонентів відпрацьованих газів з використанням хімічних реакцій окислення і відновлення на цей час є найбільш ефективним засобом зниження токсичності викидів.

4. Розглянули будову та особливості встановлення каталітичного нейтралізатора, його принцип роботи та види.

5. Вивчені інтерметаліди складу $NiAl_3$, Ni_2Al_3, NiAl, отримані в умовах теплового самозаймання. Показано, що найбільшою каталітичною активністю володіє $NiAl_3$, який, за даними рентгенофазового аналізу, являє багатофазну систему, що включає Ni, $NiAl_3$ і Ni_2Al_3. Активність такої системи визначається присутністю фази металевого нікелю, інтерметалід Ni_2Al_3 виконує роль каркаса.

6. В результаті математичного планування були отримані рівняння регресії, що описують вплив вмісту кобальту, марганцю і міді на каталітичні властивості, пористість каталізатора і поверхні відгуку. Оптимальна питома поверхня каталізатора становила 100-120 $м^2/г$, пористість - 60-64%. Похибка рівнянь регресії становила не більше 2%.

7. Результати дослідження каталітичної активності інтерметалідних каталізаторів показали, що конверсія CO становить 100%, а конверсія C_3H_8 -

95%. Додаткове легування нікель-алюмінієвих сплавів Co, Mn і Cu дозволяє знизити температуру 100%-ної конверсії CO і вуглеводнів на 50-80ºC в порівнянні з вихідною системою.

8. В розділі «Охорона праці та техногенна безпека» було проведено аналіз умов праці на робочому місці інженера-еколога в приміщенні відділу досліджень фізичних та хімічних факторів. Виявлені шкідливі та небезпечні фактори виробничого середовища і розроблені заходи, націлені на утворення безпечних умов праці, що відповідають вимогам усіх норм і стандартів з охорони праці. Розкриті питання електро-, пожежної та техногенної безпеки в приміщенні, де розташована комп’ютерна мережа. Проведено розрахунок захисного заземлення.

СПИСОК ВИКОРИСТАННИХ ДЖЕРЕЛ

1. Анісімов В.Ф., Пришляк В.М., П'ясецький А.А., Бурлака С.А. Експериментальне дослідження відпрацьованих газів дизельних двигунів. Збірник наукових праць Вінницького національного аграрного університету. Серія : Технічні науки. 2013. Вип. 12. С. 56-66. URL : http://www.irbis-nbuv.gov.ua/ .

2. Звоновв В.А., Заграєв Л.С. Аналіз європейських норм на викиди шкідливих речовин із відпрацьованими газами автомобільних дизелів. *Автошляховик України*. 1996. №2. С.2-5.

3. Відпрацьовані гази. 2019. URL : https://uk.wikipedia.org/ .

4. Стандарти Євросоюзу з токсичності відпрацьованих газів. URL : https://www.drive2.ru/b/ .

5. Канило П.М. Ефективність спалювання палива і екологія (енергоустановки і автомобілі). Зб. науч. ст. Харків : Ін-т проблем машинобудування НАН України, 1993. С.135-146.

6. ДСТУ 4277:2004. Атмосфера. Норми і методи вимірювання вмісту оксиду вуглецю та вуглеводнів у відпрацьованих газах автомобілів з двигунами, що працюють на бензині або газовому паливі. Київ : Держспоживстандарт України, 2004. 8 с.

7. Навчальні матеріали онлайн. Способи зниження токсичності відпрацьованих газів: веб-сайт. URL: https://pidruchniki.com/.

8. Degobert P. Automobiles and Pollution, Society of Automotive Engineers, Inc., Warrendale, PA, 1995, 146 pp.

9. Matthey J. Autocatalyst Systems: Past, Present and Future Europa Cat. V. 2001, Limerick, Ireland. Abstracts Book 3. P. 7–01.

10. Heck R., Farrauto R. Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology. N.Y. : Van Nostrand Reinhold, 1995. 122 p.

11. Rashidzadeh M., Peyrovi M. H., Mondegarian R. Alumina-based supports for automotive Palladium Catalysts. React. Kinet. Catal. Lett. 2000. 69.

№ 1. P. 115–122.

12. Екологія і закон. Екологічне законодавство України у двох томах. Відповід. ред. В. І. Андрейцев Т. 1. 1998. 576 с. Т. 2. 1998. 702 с.

13. Величко Д.М., Зеркалов Д.В. Каталітичні нейтралізатори : навч. посіб. Київ : Основа, 2002. 256 с.

14. Захарченко О.П. «Сучасні методи очистки вихлопних газів». «Хімія». Світ, 2000. 493 с.

15. Бойчук Ю.Д., Солошенко Е.М., Бугай О.В. Екологія і охорона навколишнього середовища: навчальний посібник. 2-ге вид. Суми : ВТД «Університетська книга», 2003. 284 с.

16. Національна доповідь про стан навколишнього середовища в Україні. Київ : Мін. охорони навкол. природн. середовища, 2000. 184 с.

17. Kaspar J., Fornasiero P., Hickey N. Automotive catalytic converters : current status and some perspectives. Catalysis Today. 2003. 77. № 4. P. 419 - 449.

18. Fornasiero P., Di Monte R., Ranga Rao G., Kaspar J. Rh-Loaded CeO_2–ZrO_2 Solid-Solutions as Highly Efficient Oxygen Exchangers: Dependenceof the Reduction Behavior and the Oxygen Storage Capacity on the Structural-Properties. J. Catal. 1995. 151. № 1. P. 168–177.

19. Vlaic G., Fornasiero P., Geremia S., Kaspar J. Relationship between the Zirconia-Promoted Reduction in the Rh-Loaded $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ Mixed Oxide and the Zr–O Local Structure. J. Catal. 1997. 168. № 2. P. 386–392.

20. Piras A., Trovarelli A., Dolcetti G. Remarkable stabilization of transition alumina operated by ceria under reducing and redox conditions. Appl. Catal. B. 2000. 28. № 2. L77–L81.

21. Morterra C., Magnacca G., Bolis V., Cerrato G. et. al. Structural, morphological and surface chemical features of Al_2O_3 catalyst supports stabilized withCeO_2 in: A. Frennet, J.M. Bastin (Eds.), Catalysis and Automotive Pollution Control, vol.III, Elsevier, Amsterdam, 1995, pp. 361–373.

22. Heck R.M., Farrauto R.J. Catalytic Air Pollution Control : Commercial Technology. Van Nostrand Reinhold, New York. 1995. 1 pp.

23. Matsumoto S. Recent advances in automobile exhaust catalysts Catalysis Today. 2004. 90. № 3–4. P. 183–190.

24. Haruta M., Date M. Advances in the catalysis of Au nanoparticles Appl. Catal. A. 2001. 222. № 1–2. P. 427–437.

25. Matthey J. Autocatalyst Systems : Past, Present and Future Europa Cat-V, 2001, Limerick, Ireland, P 1.001.

26. Belokon, K., Belokon, Y. The study of catalysts based on intermetallic NiAl alloys. *Ceramic Transactions*, 262. 2018) 219-225.

27. Effect of the composition of a nickel-aluminum alloy with Co, Mn and Cu additives on the structure and specific activity of the catalyst based on them / B.P.Sereda [et al.]. *Stroitel'stvo. Materialovedeniye. Mashinostroyeniye. Seriya: Starodubovskiye chteniy*a, 48. 2009. 101-104.

28. Zeifert, B., Blasquez, J.S., Moreno, J.G., Calderon, H.A. Raney-nickel catalysts produced by mechanical alloying. *Rev. Adv. Mater. Sci.,* 18. 2008. 632-638.

29. Belokon K., Belokon Yu. The usage of heat explosion to synthesize intermetallic compounds and alloys. *Ceramic Transactions,* 261. 2017. 111-116.

30. Modeling of the processes of obtaining porous materials under SHS conditions / B. Sereda [et al.]. *Materials Science and Technology*. 2019. 1331-1335.

31. The formation of intermetallic catalysts porous structures / B. Sereda [et al.]. *Materials Science and Technology*. 2019. 1324-1328.

32. Жидецький В.Ц. Основи охорони праці. Львів : Афіша, 2002. 320 с.

33. Геврик Є.О. Охорона праці: навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів. Київ : Ельга, Ніка-Центр, 2003. 280 с.