

УДК 621.43

ЭКОНОМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВНЕДРЕНИЯ СПОСОБА ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ В ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ

¹Васильев И.П., ^{2,3}Зеляковский Д.В., ²Титова В.А., ³Злобин В.Н.

¹Луганский университет им. В. Даля, Луганск;

²ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный аграрный университет»,
Волгоград, e-mail: z.intersvet@yandex.ru;

³ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный
архитектурно-строительный университет», Волгоград

Изложены результаты анализа стоимости нейтрализаторов отработавших газов автотранспорта и технологические особенности приготовления катализаторов. Выявлено, что около 50% стоимости нейтрализаторов приходится на каталитический компонент, который содержит катализатор. Одним из путей снижения стоимости катализаторов является использование для нанесения каталитического компонента способа ионной имплантации. Этот способ является высокотехнологичным процессом, при котором свойства поверхности могут изменяться в широких пределах без связи с объемными свойствами образца. Также этот процесс, в противоположность обычному легированию, применим к самым разным материалам (металлам, керамикам), при этом расходуется очень малое количество добавки, что значительно снижает стоимость процесса. Это позволяет снизить стоимость катализатора на 60% и нейтрализатора на 25%.

Ключевые слова: катализатор, нейтрализатор, ионная имплантация, стоимость катализатора и нейтрализатора

ECONOMICAL AND TECHNOLOGICAL ASPECTS OF INTRODUCTION OF THE WAY OF IONIC IMPLANTATION FOR PREPARATION OF CATALYSTS

¹Vasilev I.P., ^{2,3}Zelyakovskiy D.V., ²Titova V.A., ³Zlobin V.N.

¹Lugansk university of V. Dahl, Lugansk;

²FGBOU VPO «The Volgograd state agricultural university», Volgograd, e-mail: z.intersvet@yandex.ru;

³FGBOU VPO «The Volgograd state architectural and construction university», Volgograd

Results of the analysis of cost of converters of the fulfilled gases of motor transport and technological features of preparation of catalysts are stated. It is revealed that about 50% of cost of converters are the share of a catalytic component which contains the catalyst. One of ways of depreciation of catalysts is uses for drawing a catalytic component of a way of ionic implantation. This way is hi-tech process at which properties of a surface can change over a wide range without communication with volume properties of a sample. Also this process, contrary to a usual alloying is applicable to the most different materials (metals, ceramics), thus very small quantity of an additive is spent that considerably reduces process cost. It allows to reduce catalyst cost by 60% and converter for 25%.

Keywords: catalyst, converter, ionic implantation, cost of the catalyst and converter

Решение вопросов экологии, в частности снижения вредных выбросов с отработанными газами (ОГ) транспортных средств, это важная задача во многих отраслях хозяйства. Вредные выбросы наносят ущерб не только обслуживающему персоналу, но и приводят к порче продукции, вследствие адсорбции вредных веществ на их поверхности.

Наряду с интенсивной вентиляцией помещений, например на внутрискладском транспорте, используются нейтрализаторы. Они представляют собой устройства, содержащие катализаторы, через которые пропускают ОГ. Вредные вещества, содержащиеся в ОГ (оксид углерода, углеводороды), на поверхности катализаторов окисляются с образованием безвредных диоксида углерода и воды [5].

Стоимость нейтрализаторов составляет от 150 до 350 у.е. Причем в среднем на катализатор приходится около 60% стоимости нейтрализатора.

В практике нашли применение катализаторы с содержанием благородных металлов, таких как платина и палладий. Они используются как в восстановительной среде, так и в окислительной и применяются для очистки отходящих газов промышленных производств и ОГ ДВС.

Использование катализаторов в процессах нейтрализации ОГ ограничивается дефицитностью и высокой стоимостью благородных металлов.

Традиционные способы приготовления катализаторов сводятся к нанесению каталитических компонентов на носитель, например $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, удельная поверхность которого составляет около 100 м²/г [8]. Перед нанесением носитель обрабатывается сначала паром, потом пропитывается раствором солей каталитического состава и производится сушка и прокалка катализатора.

Процесс приготовления катализатора имеет ряд недостатков:

- уменьшение удельной поверхности носителя после нанесения каталитического компонента. Так, для носителя ШН-2 изменение составляет около 30% при нанесении соединений платины, т.е. удельная поверхность снижается со 100 до 75 м²/г;

- уменьшение общего объема пор на 20...45% (для катализатора ШПК – 2 с 0,37 до 0,2...0,29 см³/г);

- перерасход каталитического компонента с большой глубиной пропитки носителя приводит к лимитирующей стадии каталитической реакции, являющейся внешнедиффузионным торможением;

- уменьшение доступа реагентов к внутренним порам при эксплуатации приводит к росту кристаллов каталитического компонента (платины);

- резкое уменьшение удельной поверхности палладия и платины для ШПК-0,5 на 90% (с 85 до 7 м²/г) и для ШПК-2 на 83% (с 60 до 10 м²/г) получаемое при нагреве катализатора до 1000 °С в течение 100 часов [4].

Большое значение имеет глубина пропитки носителя. Если она превышает необходимую, то часть катализатора не работает. В среднем глубина пропитки составляет 0,3...0,4 мм. Поэтому для эффективного каталитического воздействия достаточно нанести катализатор только на поверхность [1, 6].

Катализаторы могут содержать благородные металлы и соединения неблагородных металлов. Опыт эксплуатации нейтрализаторов показал, что наиболее эффективны катализаторы с содержанием благородных металлов. Обычно содержание платины и палладия в катализаторах зарубежного производства составляет 0,5...2,5 масс.%, в отечественном производстве 0,1...0,5 масс.%. Следует отметить высокую стоимость катализаторов.

Большая часть представленных катализаторов в табл. 1 [7] приготовлены на базе шарикового носителя ШН-2 (производство катализаторной фабрики, г. Редкино), представляющих собой гранулы из γ -Al₂O₃ диаметром 3,5...6 мм, при стоимости 6700 у.е. за тонну.

В табл. 2 приводится стоимость каталитического компонента относительно стоимости катализатора и нейтрализатора.

Из табл. 2 следует, что на содержание каталитического компонента приходится в среднем около 86% стоимости катализатора и 50% стоимости нейтрализатора. В связи с этим необходим поиск технологий, снижающих стоимость приготовления катализатора.

Одним из способов, позволяющих решить эту задачу, является использование высокотехнологичных, экономичных процессов нанесения каталитических компонентов, например способом ионной имплантации [2].

Таблица 1

Стоимость промышленных катализаторов

Катализатор	Состав, масс. %	Носитель	Стоимость за 1 тонну, у.е.	Изготовитель
ШПК-2	0,2% Pt	ШН-2	46700	I
ШПК-1	0,1% Pt	ШН-2	38000	«—»
ОПК-2	0,2% Pt	ШН-2	72500	«—»
ШПК-0,5	0,5% Pd	ШН-2	48000	«—»
АЗИ-670	CuO:Cr ₂ O ₃ – 4,5:3,1%	ШН-2	30000	«—»
АМЦ-Ю	Cu – 7...8% Zn – 0,7...1%	экструдатор	30000	«—»
КМГ	>22% Cu	«—»	30800	«—»
АВК-10М	V ₂ O ₅ – 12...15% Mn ₂ O ₅ – 0,7%	«—»	30000	«—»
СМЦ	6 – 7% Cu	Цеолит	6000	II
СНМ-У	CuO – ZnO – 53:26%	Цилиндрики Ø 5, 6, 7 мм, длина 5 мм	10000	«—»

Примечания:

I – РФ, ЗАО «Юникс», Тверская область, г. Редкино, катализаторная фабрика.

II – Украина, Луганская область, г. Северодонецк, НИИ «Химтехнология».

Таблица 2

Стоимость каталитического компонента в устройствах нейтрализации

Показатели	ШПК-2	ШПК-1	ОПК-2	ШПК-0,5
Стоимость катализатора за 1 тонну, у.е.	46700	38000	72500	48000
Стоимость каталитического компонента, у.е.	40000	31300	65800	41300
Стоимость каталитического компонента, относительно стоимости катализатора, %	86	82	90	86
Стоимость каталитического компонента, относительно стоимости нейтрализатора, %	51	60	54	52

Ионная имплантация – это процесс, в котором посредством пучка высокоскоростных ионов практически любой элемент может быть внедрен в поверхность твердого тела, помещенного в вакуумную камеру. Ионы внедряются на глубину от 0,01 до 1 мкм [3].

Установка для осуществления данного процесса состоит из вакуумной рабочей камеры, в которой установлен источник ионов, управляемый блоком, и обрабатываемый носитель. К камере подсоединены вакуумный насос, система охлаждения источника ионов и система подачи плазмообразующего газа.

Источник ионов работает на принцип электрического разряда в скрещенных электрическом и магнитном полях в парах легирующего элемента и плазмообразующего газа. Варьируя в источнике ионов мишень (центральную сменную часть), получают ионы необходимого легирующего элемента.

Данный способ является высокотехнологичным процессом и обладает рядом преимуществ:

- свойства поверхности могут изменяться в широких пределах без связи с объемными свойствами образца;
- процесс, в противоположность обычному легированию, применим к самым разным материалам (металлам, керамике);
- отсутствуют поверхности раздела (как в случае покрытий), часто являющейся объектом коррозии или источником ухудшения механических свойств;

• после обработки поверхности, при соответствующем подборе режима обработки, наблюдается увеличение удельной поверхности;

• расходуется очень малое количество добавки, поэтому при необходимости возможно использовать дорогие и редкие элементы без значительного повышения стоимости процесса;

• поверхность после имплантации может повышать свою каталитическую активность;

• процесс технологичен, хорошо контролируется и воспроизводится.

Опытный катализатор на базе носителя ШН-2 был апробирован на ПО «Азот» (г. Северодонецк) на лабораторной установке АВК-10 в реакции восстановления оксидов азота аммиаком. Эффективность катализатора – 76%. При этом содержание платины составило около 0,02 масс. %.

В табл. 3 приводится сравнение показателей нейтрализатора с промышленным ШПК-2 и опытным катализаторами. Стоимость платины бралась согласно мировым ценам – 360 у.е. за тройскую унцию (11,5 у.е. за 1 грамм).

При сопоставлении приведенных данных был сделан вывод, что одним из реальных направлений снижения стоимости нейтрализатора является применение способа ионной имплантации.

Таблица 3

Сравнение показателей нейтрализатора с промышленным и опытным катализаторами

Показатели	Катализаторы	
	ШПК-2	Опытный
Содержание платины, масс. %	0,2	0,02
Масса платины в 1 тонне катализатора, г	2000	200
Стоимость платины в 1 тонне катализатора, у.е.	23000	2300
Стоимость катализатора за 1 тонну, у.е.	46700	26000
Снижение стоимости катализатора, %	56	
Снижение стоимости нейтрализатора, %	26	

В результате выявлено, что одним из путей снижения стоимости нейтрализаторов является уменьшение затрат на производство катализатора. Это происходит при производстве и использовании катализаторов современного высокотехнологичного способа ионной имплантации. Нанесение каталитических компонентов данным способом приводит к снижению стоимости катализатора на 60%, а нейтрализатора примерно на 25%.

Список литературы

1. Абдрашитов В.Г. Оптимальные режимы активации поверхности методом ионной имплантации / В.Г. Абдрашитов, В.В. Рыжов // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1989. – № 7. – С. 148–149.
2. Злобин В.Н. Современный метод модификации поверхностных свойств изделий / В.Н. Злобин, А.С. Кудашев, Л.Р. Куш // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2010. – Т. 10 (№ 1-2). – С. 216–218.
3. Ионная имплантация / под ред. Дж.К. Хирвонена: пер с англ. – М.: Металлургия, 1985. – 392 с.
4. Каталитические нейтрализаторы транспортных двигателей / О.И. Жегалин, Н.А. Китросский, В.И. Панчишный, Н.Н. Патрахальцев, А.И. Френкель. – М.: Машиностроение, 1979. – 80 с.
5. Метод ионной имплантации – перспективное направление модификации поверхности изделий в строительстве [Электронное издание] / А.В. Зёма, В.Н. Злобин, Н.А. Кляхина, Л.Р. Куш // Интернет-вестник ВолгГАСУ. Сер.: Политематическая. – 2011. – Вып. 3 (17) Режим доступа: [http://vestnik.vgasu.ru/attachments/ZemaZlobinKlyakhinaKushch-2011_3\(17\).pdf](http://vestnik.vgasu.ru/attachments/ZemaZlobinKlyakhinaKushch-2011_3(17).pdf).
6. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками / под ред. Дж.М. Пота и др.; пер. с англ. Н.К. Мышкина и др.; под ред. А.А. Углова. – М.: Машиностроение, 1987. – 424 с.
7. Окисление окиси углерода на окислах редкоземельных элементов, нанесенных на α – окись алюминия и промотированных палладием / Н.М. Попова, Д.В. Сокольский, Г.А. Щелкина и др. // Каталитическая очистка отходящих газов химических производств и автотранспорта. – Алма-Ата: ИОКЭ АН КазССР, 1973. – С. 47–69.
8. Технология катализаторов / И.П. Мухленов. – М.: Книга по требованию, 2013. – 272 с.

References

1. Abdrashitov V.G. Optimalnye rezhimy aktivacii poverhnosti metodom ionnoj implantacii / V.G. Abdrashitov, V.V. Ryzhov // Poverhnost. Fizika, himija, mehanika. 1989. no. 7. pp. 148–149.
2. Zlobin V.N. Sovremennyj metod modifikacii poverhnostnyh svojstv izdelij / V.N. Zlobin, A.S. Kudashov, L.R. Kushh // Fundamentalnye problemy radiojelektronnogo priborostroenija. 2010. T. 10 (no. 1–2). pp. 216–218.
3. Ionная implantacija / pod red. Dzh.K. Hirvonena: per s angl. M.: Metallurgija, 1985. 392 p.
4. Kataliticheskie nejtralizatory transportnyh dvigatelej / O.I. Zhegalin, N.A. Kitrosskij, V.I. Panchishnyj, N.N. Patrahalev, A.I. Frenkel. M.: Mashinostroenie, 1979. 80 p.
5. Metod ionnoj implantacii perspektivnoe napravlenie modifikacii poverhnosti izdelij v stroitelstve [Elektronnoe izdanie] / A.V. Zjoma, V.N. Zlobin, N.A. Kljahina, L.R. Kushh // Internet-vestnik VolgGASU. Ser.: Politematicheskaja. 2011. Vyp. 3 (17) Rezhim dostupa: [http://vestnik.vgasu.ru/attachments/ZemaZlobinKlyakhinaKushch-2011_3\(17\).pdf](http://vestnik.vgasu.ru/attachments/ZemaZlobinKlyakhinaKushch-2011_3(17).pdf).
6. Modificirovanie i legirovanie poverhnosti lazernymi, ionnymi i jelektronnymi puchkami / pod red. Dzh.M. Pouta i dr.; per. s angl. N.K. Myshkina i dr.; pod red. A.A. Uglova. M.: Mashinostroenie, 1987. 424 p.
7. Okislenie okisi ugleroda na okislah redkozemelnyh jelementov, nanesennyh na okis aljuminija i promotirovannyh palladiem / N.M. Popova, D.V. Sokolskij, G.A. Shhelkina i dr. // Kataliticheskaja ochistka othodjashhih gazov himicheskikh proizvodstv i avtotransporta. Alma-Ata: IOKJe AN KazSSR, 1973. pp. 47–69.
8. Tehnologija katalizatorov / I.P. Muhlenov. M.: Kniga po trebovaniju, 2013. 272 p.

Рецензенты:

Рогачев А.Ф., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Математическое моделирование и информатика», ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный аграрный университет», г. Волгоград;

Скитер Н.Н., д.э.н., профессор кафедры «Страхование и финансово-экономический анализ», ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный аграрный университет», г. Волгоград.