

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO HỘP XÚC TÁC XỬ LÝ KHÍ THẢI ĐỘNG CƠ BẰNG KIM LOẠI MẠ NIKEN COMPOSIT NANO CESI ĐIÔXÍT

Nguyễn Đức Hùng^{1,*}, Đào Khánh Dư²

¹Viện Hoá học Vật liệu, Bộ Quốc phòng

²Trường Cao đẳng kỹ thuật Cao Thắng

*Liên hệ với tác giả: nguyenduchung@gmail.com

Đến Tòa soạn ngày: 12/10/2010, Nhận đăng ngày: 20/3/2011

1. MỞ ĐẦU

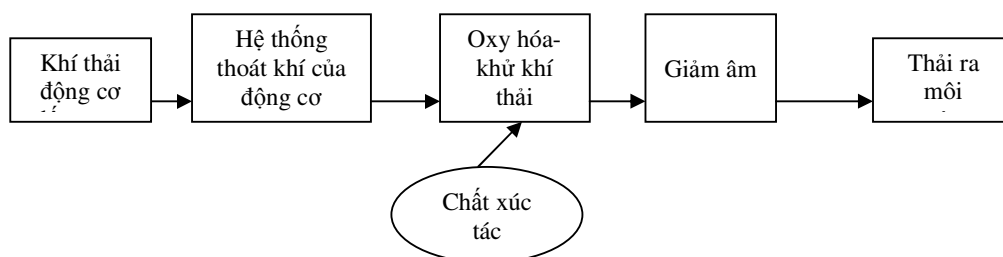
Ô nhiễm môi trường không khí do hoạt động của các động cơ ngày càng gia tăng trên toàn thế giới, đặc biệt ở các thành phố lớn. Có nhiều biện pháp kỹ thuật để giảm thiểu ô nhiễm do hoạt động của động cơ gây ra như [1]:

- Thay đổi chất lượng nhiên liệu, dùng xăng không chì, xăng sinh học, cồn,
- Cải tiến chế độ vận hành của động cơ tạo tỉ lệ tối ưu để nhiên liệu được đốt triệt để,
- Sử dụng các chất xúc tác như CeO_2 [2] cho quá trình cháy triệt để của nhiên liệu được bổ sung vào nhiên liệu hoặc trên đường thoát của khí thải [3, 4].

Nước ta đang quá trình công nghiệp hóa nên cũng phải đối mặt với quá trình ô nhiễm môi trường gia tăng, nhất là môi trường khí do hoạt động của hàng chục triệu ô tô, xe gắn máy [5]. Bên cạnh các chế tài thay đổi nhiên liệu không chứa các chất gây độc như chì, khuyến khích sử dụng nhiên liệu sinh học, cồn, nhập các xe được cải tiến chế độ vận hành và có gắn bộ xúc tác, việc nghiên cứu các biện pháp giảm thiểu và xử lý khí thải động cơ cũng đang được chú ý [6, 7]. Sử dụng kỹ thuật mạ niken nano composit với xúc tác CeO_2 sẽ nhằm tăng đa dạng hơn biện pháp xúc tác xử lý khí thải động cơ ở nước ta sẽ được nghiên cứu và trình bày tại bài báo này.

Từ khóa. xử lý khí thải động cơ, xúc tác CeO_2 , hộp xúc tác,

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU



Hình 1. Sơ đồ khối nguyên lý hệ thống xử lý khí thải động cơ đốt trong

Cấu trúc và thành phần của mẫu xúc tác nhập ngoại kèm theo ô tô được khảo sát nhằm xác định các thông số cấu tạo, thành phần xúc tác và tính chất xúc tác để so sánh với mẫu chế tạo. Thành phần CeO₂ của mẫu gồm nhập ngoại và trên sản phẩm mạ được xác định bằng phổ EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) trên thiết bị JEON JSM 6490, JET 2300 của Trung tâm đánh giá hư hỏng vật liệu COMPA tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện KH-CN VN. Lượng CeO₂ có kích thước micro-nano được đưa vào bề mặt lớp mạ niken dạng nanocomposit bằng kỹ thuật mạ điện hóa [8]. Thép lá dày 1 mm của băng thép rộng 25 mm được sử dụng để mạ niken nano composit CeO₂ cả 2 mặt. Để tăng diện tích bề mặt tiếp xúc với khí thải đồng thời tạo khoảng trống để thoát khí thải, băng thép kim loại được chế tạo gấp khúc lượn sóng và ghép xen kẽ với băng phẳng. Sơ đồ khối nguyên lý của hệ thống xử lý khí thải động cơ đốt trong băng vật liệu xúc tác được xây dựng như hình 1.

Động cơ thí nghiệm được sử dụng của hãng TOYOTA có chế độ kiểm soát hòa trộn không khí. Bộ xúc tác khí thải được lắp đặt trên đường thoát khí có thể thay đổi khoảng cách để thí nghiệm. Các thông số khảo sát là nhiệt độ và các khí CO cũng như hydrocacbon. Các thiết bị đo được sử dụng được trình bày tại bảng 1.

Bảng 1. Thông số tính năng của các thiết bị kiểm tra

STT	Tên thiết bị	Kí hiệu (Nước SX)	Độ chính xác
1	Đo độ khói khí xả Đ/C Diezel	Mod 495/01 (Italia)	%
3	Thiết bị đo nồng độ CO; CO ₂	Riken Keiki (Nhật)	%
4	Thiết bị lấy mẫu khí	AMETEK (Nhật)	1 ml/phút
5	Thiết bị lấy mẫu khí	AMETEK (Nhật)	0,5 ml/phút
6	Thiết bị lấy mẫu khí	Kimoto (Nhật)	%
7	Thiết bị lấy mẫu khí	SIBATA (Nhật)	%
8	Máy đo 4 chỉ tiêu khí độc	MultiCheck (QUEST – Mỹ)	%
9	Đồng hồ bấm giây	Nga	1%
10	Máy đo nhiệt độ từ xa	TESTO - 445	°C

3. KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

3.1. Diện tích tiếp xúc

Hình 2 trình bày cấu tạo mẫu gồm nhập ngoại a, b) kèm theo động cơ ô tô và thiết kế và sản phẩm từ lá thép (c, d). Từ mẫu gồm có thể xác định diện tích bề mặt tiếp xúc với khí thải cũng như thể tích để thoát khí thải.

Diện tích bề mặt trong các lỗ của mẫu gồm nhập ngoại tính được từ các kích thước: đường kính 90 mm, chiều dài 100 mm và kích thước lỗ: 1,4 mm × 1,4 mm. Diện tích tiếp xúc dọc theo 1 lỗ vuông được tính là:

$$1,4 \text{ mm} \times 4 \times 100 \text{ mm} = 560 \text{ mm}^2 \quad (1)$$

Điều đó có nghĩa là diện tích tiếp xúc của khí thải khi qua 1 lỗ là $5,6 \text{ cm}^2$. Số lỗ của bộ xúc tác gồm sẽ được tính là:

$$\{[(90 \text{ mm} \times 90 \text{ mm}) / 4] \times \pi\} : (1,4 \text{ mm} \times 1,4 \text{ mm}) = 3.246 \text{ lỗ.} \quad (2)$$

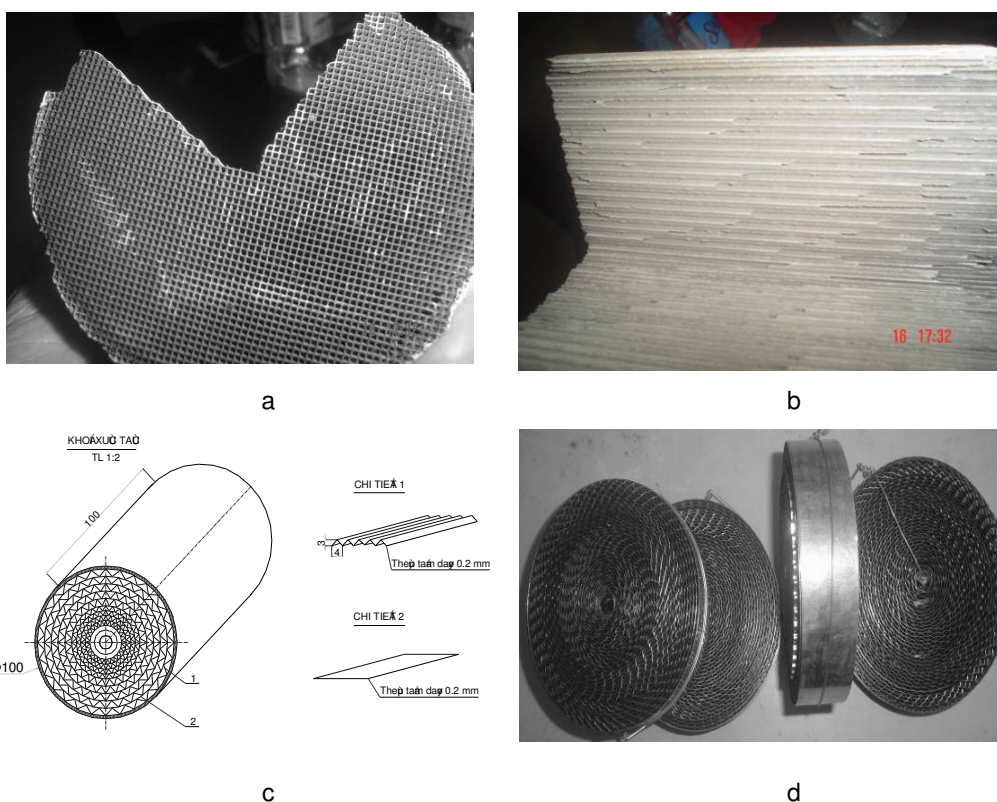
Như vậy tổng diện tích tiếp xúc của khí thải với chất xúc tác là:

$$3.246 \text{ lỗ} \times 5,6 \text{ cm}^2 = 18177,6 \text{ cm}^2 \text{ nghĩa là gần } 1,82 \text{ m}^2. \quad (3)$$

Diện tích bề mặt của cuộn thép hình 2d để mạ 2 mặt đo được là 58 dm^2 . Vậy với chiều dài 100 mm sẽ xếp được 4 cuộn nên tổng diện tích tiếp xúc là:

$$58 \text{ dm}^2 \times 4 = 232 \text{ dm}^2 = 2,32 \text{ m}^2. \quad (4)$$

Như vậy kết quả khảo sát mẫu nhập ngoại và mẫu được chế tạo cho thấy bề mặt của cuộn lá thép mạ CeO_2 cũng đạt được diện tích tiếp xúc với khí thải động cơ tương đương như mẫu được chế tạo từ gốm nhập ngoại kèm với ô tô.



Hình 2. Cấu trúc mặt cắt ngang (a) và cắt dọc (b) của gốm xúc tác ngoại nhập gắn với ô tô và cuộn lá thép mạ CeO_2 để xử lý giảm thiểu ô nhiễm khí thải động cơ (c, d)

3.2. Thể tích thoát khí thải

Thể tích các lỗ của mẫu gốm nhập ngoại được tính từ tổng thể tích các lỗ là:

$$V = [(1,4 \text{ mm} \times 1,4 \text{ mm}) \times 100 \text{ mm}] \times 3.246 \text{ lỗ} = 636.000 \text{ mm}^3 = 0,636 \text{ cm}^3. \quad (4)$$

Thể tích khoảng trống của cuộn được chế tạo từ lá thép có thể tính bằng công thức:

$$V = (S \times h) - V_{KL} = (50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times \pi) \times 100 \text{ mm} - \frac{m}{\rho_{Thép}}. \quad (5)$$

Theo [9] tỉ trọng của thép là 8,03 g/cm³ và trọng lượng của cuộn thép là 300 g vậy thể tích khoảng trống tính được là:

$$V = (50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times \pi) \times 100 \text{ mm} - \frac{300}{8,03} = 0,6378 \text{ dm}^3.$$

Như vậy kết quả khảo sát mẫu nhập ngoại và mẫu được chế tạo cho thấy thể tích khoảng trống của cuộn lá thép mạ CeO₂ cũng đạt được giá trị thông thoáng cho khí thải động cơ tương đương như mẫu được chế tạo từ gốm nhập ngoại kèm với ô tô.

3.3. Hàm lượng chất xúc tác

Kết quả phân tích EDX của bề mặt gốm mang xúc tác nhập ngoại được trình bày tại bảng 2 cho thấy các thành phần chủ yếu của chất mang là vật liệu gốm như các ôxít nhôm, canxi, manhê. Điều đặc biệt của xúc tác gốm là ngoài CeO₂ còn có lượng nhỏ paladi ôxít là kim loại rất quý và đắt. Vì vậy khi mang được CeO₂ lên bề mặt kim loại mạ sẽ giảm được không những giá thành về công nghệ chế tạo mà còn giảm được giá vật liệu nhờ đó tính khả thi trong ứng dụng rộng cũng sẽ cao hơn. Do mẫu nhập ngoại cùng với ô tô và hộp xúc tác trong ống xả đã qua hoạt động nên lượng cacbon được hấp thụ trên bề mặt gốm xốp cũng được phát hiện với hàm lượng khá cao từ 12,41% đến gần 24,49%. Nếu lượng bụi cacbon không được xúc tác cháy hết mà tích tụ trên bề mặt gốm xốp sẽ làm giảm hoạt tính xúc tác. Do bề mặt gốm xốp nên việc xử lí rửa sạch bụi cacbon cũng sẽ khó khăn hơn trên bề mặt kim loại mạ.

Bảng 2. Kết quả phân tích EDX về thành phần % của mẫu gốm xúc tác nhập ngoại

Mẫu	1	1-1	2	2-2	3	3-3	4	4-4
Ce, %	2,47	3,48	2,54	3,49	4,89	6,05	4,55	5,66
Pd, %	0,19	0,27			0,12	0,16		
CeO ₂ , %		4,28		4,29		7,43		6,96
PdO, %		0,31				0,18		
Al ₂ O ₃ , %		30,46		32,17		24,91		29,09
P ₂ O ₅ , %		28,56		30,21		34,47		31,14
CaO, %		8,47		9,20		10,78		11,09
MgO, %		3,43		3,43		2,00		1,78
C, %	14,33	24,49	12,41	20,63	13,37	18,85	13,34	18,98

Kết quả phân tích EDX lớp mạ niken composit với các hạt nano-micro CeO₂ được trình bày tại bảng 3 cũng cho thấy thành phần lớp mạ composit phản ánh bản chất hóa học của quá trình

mạ niken trên nền sắt với hàm lượng niken chủ yếu trên bề mặt đến hơn 70% và sắt đến 2,66%. Lượng oxy phát hiện được đến hơn 21% phản ánh sự có mặt các ôxit của các kim loại niken, sắt và chủ yếu là cesi. Lượng CeO₂ tương ứng phát hiện được trên bề mặt lớp mạ được xác định đã đạt từ 3,39 đến 6,74%.

Bảng 3. Kết quả EDX phân tích thành phần % của mẫu mạ niken composit với các hạt CeO₂

Chất Mẫu	O, %	Fe, %	Ni, %	Ce, %	FeO, %	NiO, %	CeO ₂ , %
M7-1	21,28	1,78	72,49	4,45	2,29	92,24	5,47
M7-2	21,32	2,10	73,05	3,54	2,70	92,96	4,34
M7-3	21,29	2,08	72,47	4,15	2,68	92,22	5,10
M7-4	21,26	1,68	72,04	5,02	2,16	91,67	6,17
M7-5	21,35	2,66	73,24	2,76	3,42	93,19	3,39
M7-6	21,26	1,05	72,92	4,77	1,35	92,79	5,86
M7-7	21,23	0,94	72,34	5,49	1,21	92,05	6,74
M7-8	21,30	2,01	72,73	3,96	2,58	92,55	4,87
M7-9	21,26	1,54	72,17	5,03	1,98	91,84	6,18

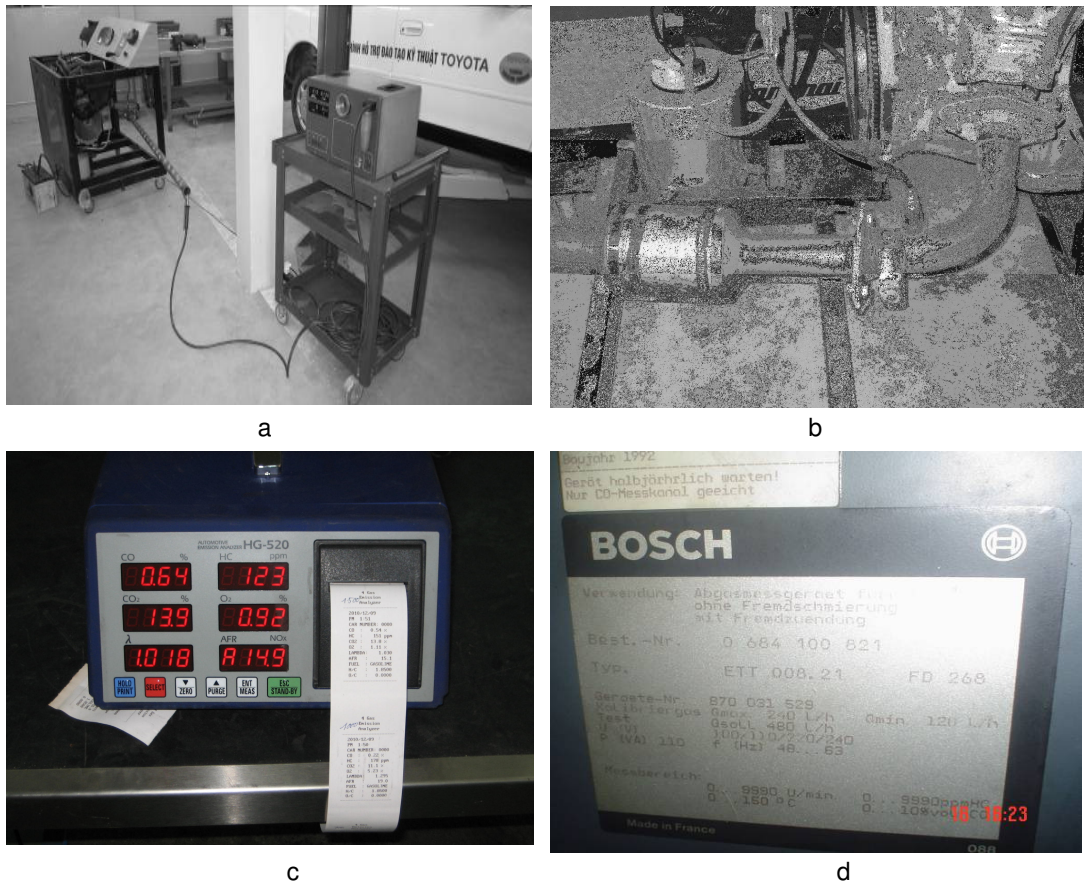
Thành phần CeO₂ trên bề mặt lớp mạ niken composit có thể so sánh được với mẫu gồm nhập ngoại (bảng 2) với hàm lượng CeO₂ từ 4,28% đến 7,43%. Kết quả phân tích EDX trên mẫu sắt tráng kẽm mạ niken composit với nano CeO₂ làm hộp xúc tác qua thử nghiệm xử lý khí thải được trình bày tại bảng 4. Mẫu xác định EDX được lấy ngẫu nhiên từ lá phẳng và lá lượn sóng đều cho thấy lượng kim loại Ce cơ bản vẫn trong vùng tạo được CeO₂ đủ để xúc tác. Kết quả thu được cũng cho thấy chưa có thành phần của bụi cacbon đọng lại như trên mẫu gồm nhập ngoại.

Bảng 4. Kết quả phân tích EDX của các mẫu tạo hộp xúc tác đã thử nghiệm

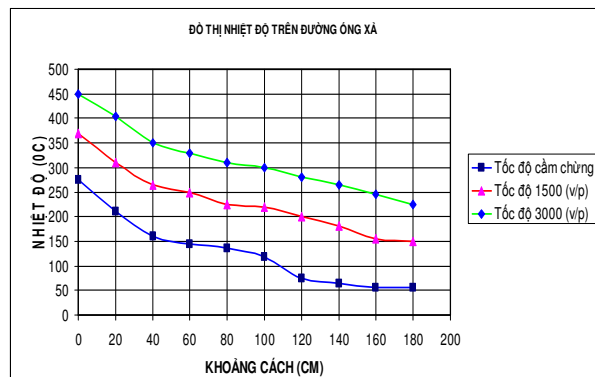
Chất Mẫu	O, %	Cl, %	Fe, %	Ni, %	Zn, %	Ce, %	Pb, %
Bề mặt phẳng	6,20	0,25	0,42	75,01	14,70	2,41	1,01
	8,34	0,29	14,56	73,53	2,20	1,08	-
	4,48	0,44	0,63	77,51	14,03	1,70	1,21
Bề mặt lượn sóng	7,01	0,46	2,88	74,33	12,66	1,45	1,21
	5,14	0,20	2,03	77,26	13,52	0,98	0,87
	5,59	0,32	1,65	72,16	13,52	6,31	0,45

3.4. Vị trí lắp đặt bộ xử lý khí thải động cơ

Hình 3 trình bày mô hình thiết bị xác định sự biến đổi nhiệt độ trong ống xả chọn vị trí đặt bộ xúc tác xử lý khí thải cũng như kết hợp với các thiết bị đo các giá trị khí thải để xác định khả năng xử lý khí thải của bộ xúc tác.



Hình 3. Mô hình hệ thống thiết bị (a), bộ xúc tác (b), đo nhiệt độ (c) và khí thải (d)



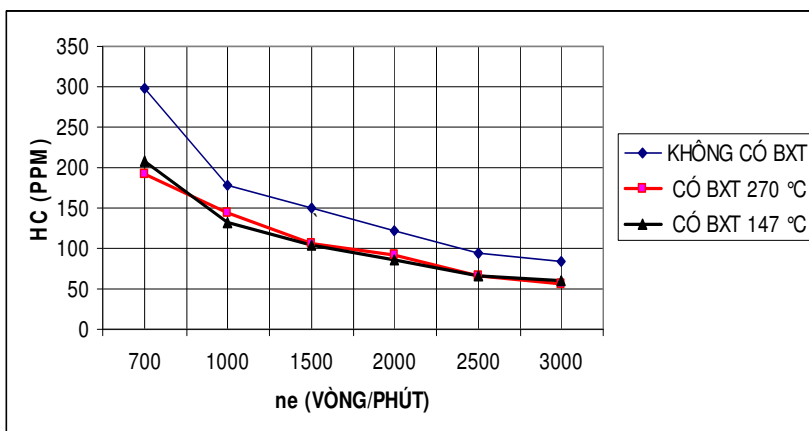
Hình 4. Nhiệt độ phân bố trên đường ống thải từ cổ góp chính đến cuối đường thải

Vị trí đặt bộ xúc tác được xác định từ kết quả đo nhiệt độ của khí thải thoát ra trong ống xả. Nhiệt độ được đo từ cổ góp chính đến cuối đường thải ở các số vòng quay động cơ khác nhau như từ cảm chừng 700 vòng/phút đến tốc độ trung bình 1500 vòng/phút và tốc độ cao 3000 vòng/phút. Kết quả sự biến đổi nhiệt độ tại 3 chế độ hoạt động của động cơ được trình bày tại hình 4 cho thấy nhiệt độ cao ở gần cổ góp chính và giảm dần đến cuối đường thải cũng như ở các số vòng quay lớn.

Từ hình 4 ta nhận thấy tại khoảng cách từ cổ góp chính 20 cm đến 60 cm nhiệt độ đo được từ 147 °C đến hơn 400 °C tùy thuộc vào tốc độ vận hành động cơ. Điều đó có nghĩa là ở vùng nhiệt độ này hoạt động của xúc tác của CeO₂ vẫn còn tốt. Vì vậy vùng này có thể chọn để lắp ghép bộ xúc tác cho quá trình khử của các khí thải nhiên liệu theo như lý thuyết vùng “bộ xúc tác” bắt đầu làm việc ở 250 °C và làm việc tốt bắt đầu từ 400 °C. Ở nhiệt độ cao quá vùng sát gần cổ góp có thể ảnh hưởng đến tuổi thọ của “bộ xúc tác” nhưng ở vùng quá xa, nhiệt độ thấp, hoạt tính xúc tác sẽ giảm. Kết quả này cũng cho thấy nhiệt độ của các vùng ống xả rất phụ thuộc vào chế độ vận hành động cơ. Điều đó có ý nghĩa rất quan trọng trong việc tạo nhiệt độ cần thiết cho quá trình xúc tác khí thải của nhiên liệu cháy.

3.5. Khả năng xử lý khí thải

Tác dụng xúc tác của CeO₂ trong hộp xử lý khí thải phải chịu tác động thay đổi theo nhiều yêu cầu thường ngược nhau do quá trình điều khiển động cơ hoạt động như: lưu lượng lớn và biến đổi, nhiệt độ biến đổi, nên có nhiều thông số cần được tối ưu hóa đối với mỗi loại động cơ cụ thể của người điều khiển động cơ. Vì vậy vấn đề được đề cập nghiên cứu ở đây phải là hướng cần được đầu tư nghiên cứu nhiều thông số biến đổi khi đã xây dựng được hệ thống thiết bị trên. Hình 3 trình bày một số hình ảnh của hệ thống thiết bị thử khả năng xúc tác của hộp khí thải của động cơ ô tô chuẩn của hãng TOYOTA. Động cơ có thể gắn với cảm biến ôxy như hình 3b. Nếu thử nghiệm cho xe máy hệ thống trên sẽ sử dụng động cơ xe máy thay cho động cơ ô tô.



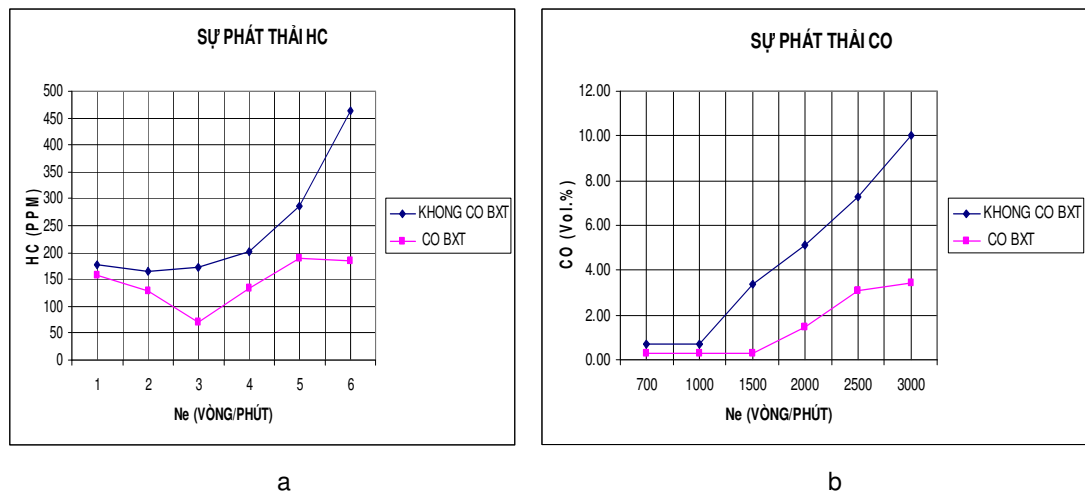
Hình 5. Sự phát thải HC có BXT ở nhiệt độ 270°C, 147°C và không có BXT

Kết quả xác định hàm HC trong khí thải ở các vị trí khác nhau tương ứng với vùng nhiệt độ 270 °C, 147 °C được trình bày tại hình 5. Từ hình 5 ta thấy ở vị trí lắp bộ xúc tác (BXT) 60 cm hiệu suất chuyển hóa HC là 29,1% bằng với vị trí lắp bộ xúc tác 20 cm, các vị trí lắp 80 cm và xa hơn có hiệu suất chuyển hóa thấp hơn. Kết quả trên cho thấy ngay tại nhiệt độ thấp 147°C

bộ xúc tác có cảm biến ôxi đã hoạt động khá tốt có nghĩa là tại vị trí cách cổ góp 80cm nhiệt độ làm việc của bộ xúc tác đã đảm bảo CeO_2 phát huy được hiệu quả xúc tác cho quá trình ôxi hóa tiếp tục khí thải động cơ. Kết quả xử lý CO với chế độ có cảm biến không xác định được.

Kết quả từ hình 5 chúng ta cũng nhận thấy hàm lượng HC trong khí thải có bộ xúc tác đã giảm được đến 1/3 ở cả 2 vùng nhiệt độ 270 °C, 147 °C. Khi tốc độ hoạt động của động cơ càng cao thì hàm lượng chất thải chứa HC càng giảm.

Trường hợp thử nghiệm xử lý khí thải với động cơ không sử dụng cảm biến lamda được trình bày tại hình 6 cho thấy lượng giảm phát thải trung bình HC và CO là 100 ppm ứng với hiệu suất chuyển hóa 41% và 67,%. Hiệu suất chuyển hóa tương đối cao, cho thấy rằng bộ xúc tác kim loại mạ CeO_2 này phù hợp với động cơ đốt trong không sử dụng cảm biến lamda như các xe gắn máy đang lưu hành.



Hình 6. Sự phát thải HC (a) và CO (b) khi không có và có bộ xúc tác kim loại mạ CeO_2

Hình 6 cũng cho thấy với chế độ hoạt động cao, số vòng quay tăng thì hiệu quả xử lý của xúc tác cũng tăng chứng tỏ ở vùng nhiệt độ cao 400 °C tác dụng xúc tác sẽ mạnh hơn ở vùng nhiệt độ thấp.

4. KẾT LUẬN

Bộ xúc tác xử lý khí thải đã được nghiên cứu chế tạo bằng các lá thép mạ CeO_2 . Diện tích bề mặt xúc tác đạt được 2,32 m², thể tích khoảng trống để thoát khí thải đạt được 0,638 cm³ và hàm lượng xúc tác CeO_2 trên bề mặt được xác định trong vùng 3,39 ÷ 6,74% đều tương đương với mẫu gồm ngoại nhập.

Với hệ thiết bị được xây dựng đã xác định vị trí đặt hộp xúc tác cách cổ góp từ 20 ÷ 60 cm và khả năng xử lý khí thải HC khí sử dụng bộ cảm biến ôxi là 29,1% nhưng đối với CO không xác định được. Với chế độ vận hành động cơ không có cảm biến là lượng HC được xử lý đạt 41% và với CO là 67%. Khả năng xúc tác của CeO_2 mạ trên thép lá sẽ cao ở khoảng vùng nhiệt độ cao 400°C khi vận hành động cơ ở chế độ tốc độ cao.

Lời cảm ơn. Tác giả cảm ơn quỹ NAFOSTED đã tạo điều kiện để thực hiện nghiên cứu trên.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Ngọc Châu - Ô nhiễm không khí và xử lý khí thải, Tập 1,2,3, Nhà Xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2001.
2. O'Keefe T., Yu P., Hayes S., Williams A., O'Keefe M. - Fundamental Evaluation of the Deposition of Cerium Oxide for Conversion Coating Applications, J. Electrochem. Soc., **149** (12) (2002) C623-C630.
3. John J. Mooney - The 3-Way Catalytic Converter, California Air Resources Board, 2007.
4. Charalampos Arapatsakos - The three way catalyst efficiency increase, International Journal of energy and environment **3** (2) (2009) 69-76.
5. Hoàng Dương Tùng - Hiện trạng ô nhiễm môi trường không khí tại Việt Nam, Cục Bảo vệ Môi trường, Hà Nội, 2004.
6. Trương Thị Hòa - Vật liệu xúc tác nano CuO/CeO₂, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học Công nghệ Việt Nam, 2007.
7. Võ Quang Mai, Trần Thị Cúc Phương - Tổng hợp cesi đioxit siêu mịn bằng phương pháp sol - gel từ cesi (IV) nitrat và axit tartaric, Tạp chí Khoa học, Đại học Huế (48) (2008) 119-224.
8. Nguyễn Đức Hùng - Sổ tay kỹ thuật mạ, NXB KH&KT, Hà Nội, 2000.
9. Tabellenbuch Chemie - VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1968.

SUMMARY

RESEARCH ON MANUFACTURING OF CATALYTIC BOXES FOR ENGINE EXHAUST TREATMENT BY COATING OF NICKEL NANOCOMPOSITES WITH CERIUM DIOXIDE

Catalytic exhaust treatment has been studied by making CeO₂ coated steel sheets. The catalytic surface area reached 2.32 m² and the volume space to achieve exhaust emission levels of 0.638 cm³ and the amount on-surface catalyst was determined to be of 3.39 ÷ 6.74%, which all are equivalent to those parameters of imported ceramic form.

With the made device the optimal position to localize the catalytic box was found, for which the system was capable of handling gas HC emissions of 29.1 % as measured by oxygen sensor. With the engine operating regime without sensor, the amount of treated HC and CO were 41% and 67%, respectively. The performance of exhaust gases treatment by use of the CeO₂ catalytic coated steel sheets exhibited to improve significantly for the working temperature of 400 °C which was gained when the engine operating at high speed mode.

Keyword. Catalytic box, engine exhaust treatment, nanocomposit coating, cerium dioxide.