

*І.В. Парсаданов, М.Д. Сахненко, В.О. Хижняк, Г.В. Каракуркчі*

## ПІДВИЩЕННЯ ЕКОЛОГІЧНОСТІ ДИЗЕЛІВ ШЛЯХОМ ВНУТРІШНЬОЦИЛІНДРОВОЇ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ ТОКСИЧНИХ РЕЧОВИН ВІДПРАЦЬОВАНИХ ГАЗІВ

*Розглянуто основи технології формування каталітичних покриттів на поверхні поршня, виготовленого з алюмінієвого сплаву АЛ-25. Приведено результати проведених досліджень одноциліндрового дизеля 1С12/14 з поршнем з нанесеними каталітичними покриттями на поверхні КЗ. При використанні каталітичних покриттів на поверхні КЗ поршня відбувається збільшення швидкості окиснювальних та відновних реакцій, що дозволяє інтенсифікувати процес згоряння палива, внаслідок чого покращується паливна економічність та знижуються викиди оксидів азоту в навколишнє середовище. Проаналізовано отримані результати досліджень по диференційному тепловиділенню, які показують, що використання на дизелі поршня з нанесеним каталітичним покриттям на основі оксиду кобальту призводить до скорочення першого піку тепловиділення, внаслідок чого відбувається зменшення максимальних тиску та температури в циліндрі, а також скорочення емісії оксидів азоту.*

### Вступ

Тенденція зростання кількості ДВЗ викликає збільшення викидів токсичних речовин з відпрацьованими газами (ВГ) у навколишнє середовище, що, в свою чергу, призводить до посилення обмежень їх викидів.

Резерви зменшення концентрацій токсичних речовин у ВГ ДВЗ при вдосконаленні робочого процесу практично вичерпані. Саме тому, актуальним і пріоритетним напрямком забезпечення ефективності нейтралізації токсичних речовин з ВГ ДВЗ може розглядатися *внутрішньоциліндровий катализ*. Внутрішньоциліндровий катализ дозволяє підвищити швидкість протікання окиснювальних і відновлювальних реакцій під дією каталітичного шару покриття, яке наноситься на поверхню камери згоряння (КЗ) поршня. В результаті каталітичних процесів на такті розширення відбувається перетворення продуктів неповного згоряння палива, а саме монооксиду вуглецю (СО), вуглеводнів ( $C_nH_m$ ) в нешкідливі речовини, зниження температури згоряння, і відповідне скорочення емісії оксидів азоту ( $NO_x$ ).

Фундаментальні дослідження з цього напрямку проводяться фахівцями різних країн, але інформація про комплексні дослідження такі, як: створення високоефективних каталітичних покриттів на основі перехідних металів і вивчення їх реакційних властивостей в умовах КЗ ДВЗ; розробка технології отримання міцного і термічно стійкого пористого носія покриття; дослідження робочого процесу ДВЗ в присутності каталізаторів практично відсутня.

### Основи технології нанесення каталітичних покриттів

Найбільш поширеним та перспективним серед гальванічних методів обробки алюмінію та його сплавів є плазмове електролітичне оксидування

(ПЕО). Це обумовлено як технологічністю і можливістю формування покриттів варійованої товщини, так і фізико-хімічними та фізико-механічними властивостями одержуваних покриттів [1]. Вказаний метод забезпечує включення каталітично активних компонентів в матрицю оксиду алюмінію завдяки суміщенню у високоенергетичних режимах електрохімічних та термохімічних реакцій. Отримані покриття міцно з'єднуються з основним матеріалом (алюмінієвим сплавом), не потребують додаткової обробки, їм притаманна висока когезійна міцність [2].

Визначальною ознакою технології ПЕО щодо одержання каталітично активних покриттів і їх функціональних властивостей є висока температура в розрядних каналах при анодному формуванні покриттів, яка, в свою чергу, приводить до випаровування розчинів електролітів і переплавлення їх мінеральної складової. Технологія ПЕО застосовується для створення покриттів на поверхні вентиляльних металів (Ti, Al, Zr, Mg тощо), саме тому як матеріал підкладки було використано поршень з алюмінієвого сплаву АЛ-25 [3].

Поверхня підкладки поміщається в скляну термостатовану комірку з подвійними стінками, між якими для охолодження циркулює проточна вода. У внутрішню порожнину комірки заливається лужно-перманганатний розчин (для покриття на основі оксиду марганцю)  $NaOH + KMnO_4$ , вертикально по центру розташовують катод – сталь марки Х18Н10Т, забезпечують постійне примусове перемішування (рис. 1).

Реалізують ПЕО в гальваностатичному режимі в дві стадії. На першій стадії при густині струму  $J = 20 \text{ А/дм}^2$  оксидування проводять до досягнення стану стабільного іскріння ( $\tau \approx 8-10 \text{ хв.}$ ). На цьому етапі стрімке зростання напруги відповідає утворенню фазового оксиду алюмінію, а висока густина

струму сприяє видаленню з поверхневого шару легуючих компонентів (Si, Cu, Ni, Fe). Після досягнення іскріння переходять до другої стадії формування шляхом зменшення густини струму до 10-15 А/дм<sup>2</sup>, в результаті отримують якісне покриття, товщина шару покриття залежить від часу оксидування і складає від 5 до 30 мкм. Встановлено, що загальний технологічно оптимальний час для проведення оксидування складає 40-50 хв. Аналогічно відбувається нанесення покриття на основі оксиду кобальту, але на першому етапі оксидування проводять в кобальто-пірофосфатному розчині  $K_4P_2O_7 + CoSO_4 \cdot 5H_2O$ , а другий етап у лужно-перманганатному розчині  $NaOH + KMnO_4$ . Такий двохстадійний режим оксидування дозволяє формувати матеріал з вищою істиною площею поверхні, що якісно впливає на каталітичні властивості, а також цей режим є менш енерговитратним [4].



Рис. 1. Установка по нанесенню каталітичного покриття методом ПЕО

### Результати досліджень

Для встановлення впливу каталітичного покриття поверхні КЗ поршня на протікання процесу згоряння та каталітичне перетворення токсичних речовин в циліндрі ДВЗ в лабораторії кафедри ДВЗ НТУ «ХП» були проведені дослідження одноциліндрового безнаддувного дизеля 1Ч12/14 за навантажувальними характеристиками при частоті обертання колінчастого валу 1400 хв<sup>-1</sup> [5]. В ході проведення досліджень використовувалося обладнання для індиціювання робочих процесів, вимірювання концентрації токсичних речовин ВГ, витратомір повітря фірми «Bosch», п'єзокварцові датчики, тощо.

Методика індиціювання двигуна передбачає отримання вихідних сигналів аналого-цифровим перетворювачем фірми AVL (Австрія) від датчиків, що встановлені на одноциліндровому дизелі та подальшому їх спрямуванні у програмний ком-

плекс PowerGraph 3.2 Pro, який встановлено на персональному комп'ютері. Після цього проводиться обробка файлів даних у програмному комплексі Analiz 5.2\_1cyl, що розроблена на кафедрі ДВЗ НТУ «ХП».

За результатами проведених досліджень було визначено, що покращується паливна економічність на 1-3%, відбувається зниження концентрації токсичних речовин з ВГ. Покриття поршня оксидом кобальту забезпечує зменшення викиду  $NO_x$  на режимах, де концентрація  $NO_x$  найбільш значна. Викиди CO при використанні каталізаторів на поверхні КЗ в поршні на основі оксидів марганцю та кобальту дещо збільшуються. Зростання емісії CO пов'язано з особливостями протікання реакцій у пристінкових зонах КЗ в присутності каталізатора [5].

Використання індикаторних діаграм дозволяє провести аналіз впливу нанесених на поверхні КЗ поршня каталітичних покриттів на процес згоряння в циліндрі двигуна та каталітичне перетворення токсичних речовин з ВГ.

Індикаторна діаграма одноциліндрового дизеля на режимі максимального навантаження при частоті обертання колінчастого валу 1400 хв<sup>-1</sup> приведена на рис. 2.

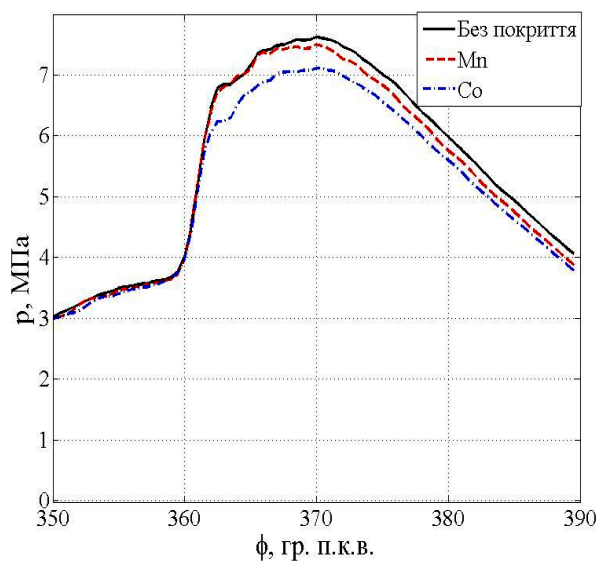


Рис. 2. Індикаторна діаграма на режимі максимального навантаження при частоті обертання колінчастого валу, 1400 хв<sup>-1</sup>

З індикаторної діаграми видно, що найбільші значення максимального тиску циклу ( $P_z$ ) були отримані для дизеля з поршнем без нанесеного покриття і з каталітичним покриттям на основі оксиду марганцю. Найменше значення  $P_z$  отримане для

дизеля з поршнем з каталітичним покриттям на основі оксиду кобальту.

Графік швидкості підвищення тиску ( $dP/d\phi$ )<sub>max</sub> наведено на рис. 3. Видно, що значення ( $dP/d\phi$ )<sub>max</sub> є найбільшими для дизеля з поршнем без нанесеного покриття та з каталітичним покриттям на основі

оксиду марганцю. Для дизеля з поршнем з каталітичним покриттям на основі оксиду кобальту значення ( $dP/d\phi$ )<sub>max</sub> є меншим.

Графік змінення температури в циліндрі дизеля наведено на рис. 4.

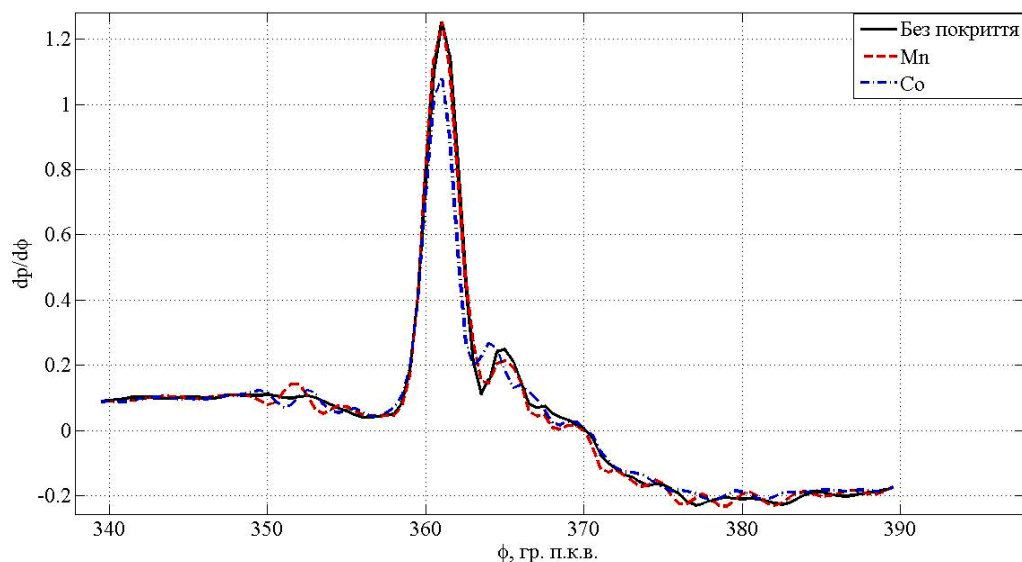


Рис. 3. Швидкість підвищення тиску на режимі максимального навантаження при частоті обертання колінчастого валу,  $1400 \text{ хв}^{-1}$

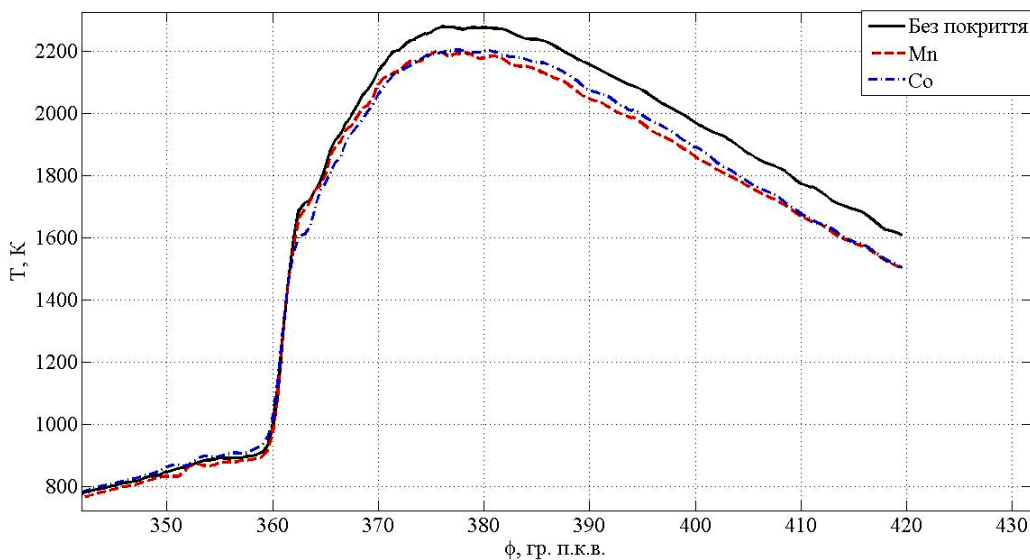


Рис. 4. Змінення температури в циліндрі на режимі максимального навантаження при частоті обертання колінчастого валу,  $1400 \text{ хв}^{-1}$

З діаграми (рис. 4), можна побачити, що найбільше значення температури в циліндрі відповідає дизелю з поршнем без нанесеного покриття і складає близько 2280 К. Зростання температури в циліндрі для дизеля з поршнем з каталітичними покриттями відбувається дещо повільніше. Для каталі-

тичних покриттів на основі оксиду марганцю та кобальту значення максимальної температури в циліндрі знаходиться на рівні 2200 К при  $375^\circ \text{ ПКВ}$ . В подальшому відбувається поступове зниження температури в циліндрі, із збереженням суттєвої різниці між показниками максимальної

температури для дизеля з поршнем без покриття та з каталітичними покриттями. Варто відзначити, що при використанні каталітичних покриттів відбувається зниження максимальної температури в циліндрі на 70-75 К. Отриманий ефект від зниження

температури в циліндрі двигуна впливає на зменшення концентрації оксидів азоту у ВГ, що було підтверджено вимірюваннями [5].

Графік диференційного тепловиділення представлено на рис. 5.

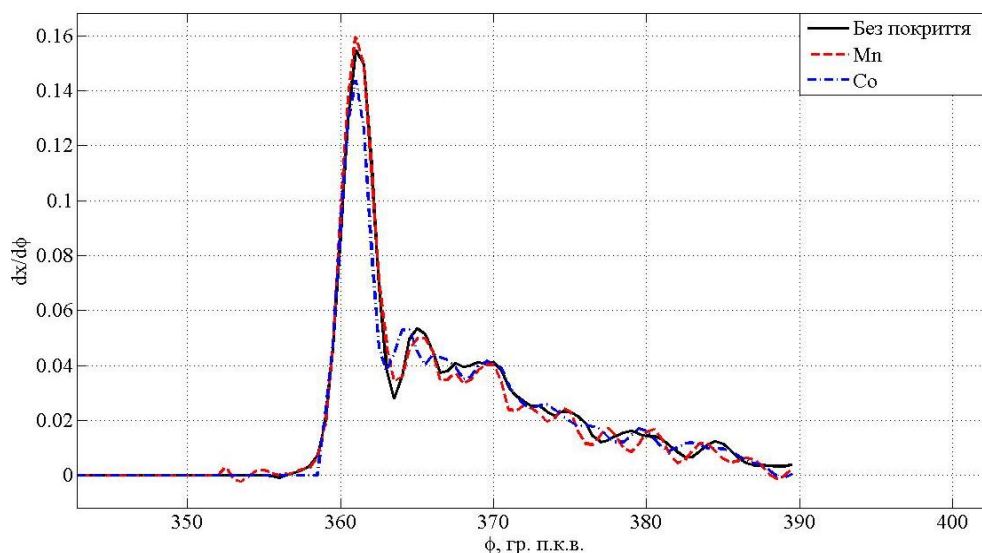


Рис. 5. Диференційне тепловиділення на режимі максимального тепловиділення при частоті обертання колінчастого валу, 1400 хв<sup>-1</sup>

З графіку можна побачити, що швидкість згорання для дизеля з поршнем з каталітичним покриттям на основі оксиду марганцю є дещо більшою, в порівнянні з дизелем з поршнем без нанесеного покриття. Для дизеля з поршнем з каталітичним покриттям на основі оксиду кобальту швидкість згорання є найменшою. Скорочення тривалості згорання відбувається для дизеля з поршнем з каталітичним покриттям на основі оксиду кобальту, внаслідок цього початок дифузійного згорання відбувається дещо раніше.

#### Висновки

Запропонована технологія нанесення каталітичних покриттів методом ПЕО є найбільш технологічно виправданою за фізико-хімічними і фізико-механічними властивостями одержуваних покриттів та можливості формування покриттів варійованої товщини. Саме за рахунок ПЕО відбувається включення каталітично активних компонентів в поверхневі шари алюмінієвого поршня. В результаті отримують якісні каталітичні покриття, які не поступаються за своїми властивостями групі благородних металів, таких як Pt, Pd тощо.

Експериментальні дослідження одноциліндрового дизеля показали, що використання каталітичного шару покриття дозволяє впливати на особливості протікання фізико-хімічних явищ під час

процесу згорання та каталітичні процеси нейтралізації токсичних речовин в циліндрі дизеля.

Результати аналізу процесу згорання показали, що внаслідок використання на поверхні КЗ поршня каталітичних покриттів на основі оксиду кобальту та марганцю відбувається зниження максимальних тиску та температури в циліндрі дизеля.

Використання на дизелі поршня з нанесеним каталітичним покриттям на основі оксиду кобальту призводить до скорочення фази некерованого згорання, зменшення тривалості згорання, при цьому відбувається зменшення максимальних тиску та температури в циліндрі, що призводить до скорочення емісії оксидів азоту.

#### Список літератури:

1. Sudheer B., Comparison of Micro Arc Oxidation and Friction Stir Processed Coatings on Aluminum Alloy / B. Sudheer, R.R. Raghu, P.L. Anand, R.K. Prasad, K.S. Raja M. Mirsa // *Chemical & Metallurgical Engineering*. – 2010. – Vol. 33. – № 5. – p. 37-41.
2. Ведь М.В. Формирование каталитически активных покрытий на рабочих поверхностях камер сгорания / М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко, Д.С. Андросчук, Т.П. Ярошок // *Двигатели внутреннего сгорания*. – 2014. – № 2. – с. 73-76.
3. Ведь М.В. Каталитичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей [Текст]: монографія / М. В. Ведь, М. Д. Сахненко; Харківський політехнічний ін-т, нац. техн. ун-т. - Харків: НТУ "ХПІ", 2010. - 272 с.
4. Андросчук Д.С. Формування покриттів оксидами маргану на високолегованих сплавах

алюмінію / Д.С. Андрощук, М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, Т.П. Ярошок // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2015. – № 1 (99). – с. 38-43. 5. Парсаданов І.В. Дослідження дизеля з каталітичним покриттям поверхні камери згоряння / І.В. Парсаданов, М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, І.М. Карягін, В.О. Хижняк, Д.С. Андрощук // *Двигатели внутреннего сгорания*. – 2015. – № 2. – с. 69-72.

***Bibliography (transliterated):***

1. Sudheer, B., Raghu, R.R., Anand, P.L., Prasad, R.K., Raja, K.S., Mirsa, M. (2010), "Comparison of Micro Arc Oxidation and Friction Stir Processed Coatings on Aluminum Alloy", *Chemical & Metallurgical Engineering*, vol. 33, No 5, pp. 37-41. 2. Ved', M.V., Sahnenko, N.D., Androshhuk, D.S., Yaroshok, T.P. (2014), "Active catalytic coating formation on the working surface of combustion chambers in ICE", *Internal Combustion Engines*, ["Formirovanie kataliticheski aktivnyh pokrytij na rabochih

poverhnostjah kamer sgoranija", *Dvigateli vnutrennego sgoranija*, No. 2, pp. 73-76. 3. Ved', M.V., Sahnenko, M.D. (2010), *Catalytic protective coatings and alloys, oxides and complex: electrochemical synthesis, forecasting properties: monograph* [Katalitychni ta zakhysni pokryttya splavamy i skladnymy oksydamy : elektrokhimichnyy syntez, prohnozuvannya vlastyvostry: monogr.], NTU "KhPI", Kharkiv, 272 p. 4. Androshhuk, D.S., Sahnenko, M.D., Ved', M.V., Yaroshok, T.P. (2015), "Formation of manganese oxide coatings on high alloys of aluminum", *Questions of Chemistry and Chemical Technology* ["Formuvannya pokryttiv oksydamy manhanu na vysokolehovanykh splavakh alyuminiyu", *Voprosy himii i himicheskoy tehnologii*], No. 1, pp. 38-43. 5. Parsadanov, I.V., Sakhnenko, M.D., Ved', M.V., Kariagin, I.M., Khyzhniak, V.O., Androshhuk, D.S. (2015), "The research of the diesel engine with a catalytic coating on the surface of the combustion chamber", *Internal Combustion Engines* ["Doslidzhennya dyzelya z katalitychnym pokryttyam poverkhni kamery zhoryannya", *Dvigateli vnutrennego sgoranija*], No. 2, pp. 69-76.

Поступила до редакції 06.07.2016 р.

**Парсаданов Ігор Володимирович** – доктор техн. наук, професор, заст. зав. кафедри двигунів внутрішнього згоряння з наукової роботи Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», Харків, Україна, e-mail: parsadanov@kpi.kharkov.ua, тел.: (057) 707-60-89.

**Сахненко Микола Дмитрович** – доктор техн. наук, професор, зав. кафедри фізичної хімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», Харків, Україна, e-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua, тел.: (057) 707-63-27.

**Хижняк Володимир Олександрович** – аспірант, кафедра двигуни внутрішнього згоряння Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», Харків, Україна, e-mail: Leo\_18@ukr.net, тел.: (063)-794-94-40.

**Каракуркчі Ганна Володимирівна** – канд. техн. наук, старший науковий співробітник кафедри загальної та неорганічної хімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут», Харків, Україна, e-mail: anyutikukr@gmail.com, тел.: (057) 707-64-01.

**ПОВЫШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧНОСТИ ДИЗЕЛЕЙ ПУТЕМ ВНУТРИЦИЛИНДРОВОЙ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ТОКСИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ОТРАБОТАННЫХ ГАЗОВ**

***И.В. Парсаданов, Н.Д. Сахненко, В.А. Хижняк, А.В. Каракуркчи***

Рассмотрены основы технологии формирования каталитических покрытий на поверхности поршня, изготовленного из алюминиевого сплава АЛ-25. Приведены результаты проведенных исследований одноцилиндрового дизеля 1Ch12/14 с поршнем с нанесённым каталитическим покрытием на поверхности КС. При использовании каталитических покрытий на поверхности КС поршня происходит увеличение скорости окислительных и восстановительных реакций, что позволяет интенсифицировать процесс сгорания топлива, вследствие этого, улучшается топливная экономичность и снижаются выбросы оксидов азота в окружающую среду. Проведен анализ полученных результатов исследований по дифференциальному тепловыделению, который показывает, что применение на дизеле поршня с нанесенным каталитическим покрытием на основе оксида кобальта приводит к сокращению первого пика тепловыделения, вследствие чего происходит уменьшение максимального давления и температуры в цилиндре, а также сокращение эмиссии оксидов азота.

**IMPROVING THE ENVIRONMENTAL PERFORMANCE OF ENGINES BY INTRA-CYLINDER NEUTRALIZATION OF TOXIC EXHAUST GASES**

***I.V. Parsadanov, M.D. Sakhnenko, V.O. Khyzhniak, G.V. Karakyrchi***

Fundamentals of forming technology of catalytic coatings on the surface of the piston is made of an aluminum alloy AL-25. Shows the results of studies of single cylinder diesel engine 1Ch12/14 with a plunger with a catalytic coating on the surface of the COP. When using catalytic coatings on the surface of the piston, the COP is going to increase the speed of oxidation reactions and recovery that allows to intensify the process of fuel combustion, therefore, improves fuel economy and reduces emissions of nitrogen oxides in the environment Wednesday. The analysis of the received results of studies on differential heat dissipation, which shows that the use of the diesel engine piston with a catalytic coating on the basis of cobalt oxide leads to a reduction of the first peak of the heat, resulting in a decrease of maximum temperature and pressure in the cylinder, as well as a reduction in emissions of nitrogen oxides.