

**«ΑΡΧΙΜΗΔΗΣ: ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΩΝ ΟΜΑΔΩΝ ΣΤΑ ΤΕΙ
(ΕΕΟΤ)»**

ΙΔΡΥΜΑ (Φορέας Υλοποίησης) : ΤΕΙ Σερρών

ΤΜΗΜΑ: Μηχανολογίας

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟΣ ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ: Γεώργιος Μήλτσιος

ΘΕΜΑ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ: Διερεύνηση της επίπτωσης της σύστασης των λιπαντικών στα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των εκπομπών σωματιδίων κινητήρων diesel

Συμπλήρωμα Πακέτου Εργασίας 5

Τελικές μετρήσεις βάσει του αναλυτικού πρωτοκόλλου

(Αποτελεί προκαταρκτικό τμήμα του ΠΕ 6)

Ηλίας Βουίτσης, Λεωνίδας Ντζιαχρήστος, Ζήσης Σαμαράς, Παναγιώτης
Πιστικόπουλος, Θεόδωρος Γρηγοράτος, Ελένη Τερζή, Κωνσταντίνη Σαμαρά,
Γεώργιος Μήλτσιος, Στάμος Στούρνας

Δεκέμβριος 2006

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο προηγούμενο παραδοτέο του υποέργου «Διερεύνηση της επίπτωσης της σύστασης των λιπαντικών στα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των εκπομπών σωματιδίων κινητήρων diesel» (Πακέτα Εργασίας (ΠΕ) 4 & 5) υπήρξε περιγραφή του αναλυτικού πρωτοκόλλου μέτρησης που σχεδιάστηκε (ΠΕ4) και εφαρμόστηκε στις τελικές μετρήσεις (ΠΕ5) σύγχρονου επιβατηγού οχήματος (Euro 4) με λιπαντικά διαφορετικής περιεκτικότητας σε θείο. Το λιπαντικό που ήταν τοποθετημένο στο όχημα από την Εταιρία κατασκευής θεωρούνταν υψηλής περιεκτικότητας σε θείο (~7000 ppm), ενώ το λιπαντικό που παρασκευάστηκε από την εταιρία Castrol χαμηλής περιεκτικότητας. Επίσης, στην έκθεση αναφερόταν ότι θα γινόταν επέκταση της έρευνας στη χημική σύσταση του λιπαντικού και των σωματιδίων όταν τα αποτελέσματα των σχετικών αναλύσεων θα ήταν διαθέσιμα και ότι όλα αυτά θα περιλαμβάνονταν στο ΠΕ6, όπου θα ολοκληρωνόταν η ανάλυση των αποτελεσμάτων και η εξαγωγή συμπερασμάτων. Όπως, όμως, έδειξε η χημική ανάλυση των λιπαντικών που θα παρουσιαστεί στη συνέχεια, η υπόθεση της διαφορετικής περιεκτικότητας σε θείο δεν ήταν ορθή και οδήγησε σε επαναπροσδιορισμό των προτεραιοτήτων του υποέργου. Υπό αυτήν την έννοια, ένας δεύτερος (από χρονολογική ή έστω από μεθοδολογική σκοπιά, αλλά ουδόλως από αξιολογική και ουσιαστική) στόχος επιτεύχθηκε πρώτος: η διερεύνηση της επίδρασης δύο λιπαντικών υψηλής τεχνολογίας και χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο στις σωματιδιακές εκπομπές πετρελαιοκίνητου οχήματος τελευταίας τεχνολογίας, εξοπλισμένου (και) με παγίδα αιθάλης, που λειτουργεί με καύσιμο επίσης υψηλής τεχνολογίας και χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (10 ppm). Τα αποτελέσματα της σύγκρισης και η ανάλυσή τους οδήγησαν στη συγγραφή εργασίας¹ η οποία υποβλήθηκε στην Αμερικανική Ένωση Μηχανικών Αυτοκίνησης (Society of Automotive Engineers, SAE) και έγινε αποδεκτή για δημοσίευση. Απομένει, έτσι, η διεξαγωγή των αντίστοιχων μετρήσεων με λιπαντικό υψηλής περιεκτικότητας σε θείο (οι οποίες σχεδιάστηκαν για τις αρχές του 2007), η ανάλυση και σύγκριση των συνολικών αποτελεσμάτων και η ένταξη όλων αυτών στο ΠΕ6 του Προγράμματος που θα αποτελέσει και την τελική έκθεση του υποέργου.

¹ Vouitsis, E., L. Ntziachristos, Th. Grigoratos, G. Miltsios, C. Samara, and Z. Samaras. *Effect of a DPF and Low Sulfur Lube Oil on PM Physicochemical Characteristics from a Euro 4 Light Duty Diesel Vehicle*, SAE 07PFL-569

Στην παρούσα έκθεση παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της παραπάνω έρευνας και επιχειρείται η εξαγωγή κάποιων συμπερασμάτων ή, ορθότερα, η διατύπωση κάποιων ισχυρών υποθέσεων. Για ολοκληρωμένη εικόνα της έρευνας και για διευκόλυνση του αναγνώστη δίνονται ορισμένες πληροφορίες που ήδη δόθηκαν στα ΠΕ 4 & 5 και αφορούν την πειραματική διάταξη, το πρωτόκολλο και τα αποτελέσματα του χημικού χαρακτηρισμού των καυσαερίων και του φυσικού χαρακτηρισμού των σωματιδίων. Επίσης, οι πληροφορίες αυτές συμπληρώνονται με επιπλέον στοιχεία της όλης διαδικασίας και ανάλυσης των αποτελεσμάτων που δεν είχαν τονιστεί ιδιαίτερα. Ακολούθως, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης των σωματιδίων και γίνεται σχολιασμός μαζί με τα προηγούμενα, υπό το φως του ευρήματος της χημικής ανάλυσης των λιπαντικών.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

2.1. Όχημα – Διαμορφώσεις Συστήματος Επεξεργασίας Καυσαερίου

Το όχημα που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις ήταν ένα σύγχρονο όχημα επιπέδου εκπομπών Euro 4 (Honda Accord 2.2 i-CTDi). Οι μετρήσεις έγιναν σε δύο διαμορφώσεις του συστήματος επεξεργασίας καυσαερίου:

α. στην βασική διαμόρφωση (οξειδωτικός προκαταλύτης και οξειδωτικός κυρίως καταλύτης δύο βαθμίδων με DeNOx χαρακτηριστικά). Στις εικόνες που ακολουθούν η διαμόρφωση αυτή σημαίνεται ως OAC (Original Aftertreatment Configuration).

β. με παγίδα αιθάλης εγκατεστημένη στη θέση του κυρίως καταλύτη. Στις εικόνες που ακολουθούν η διαμόρφωση αυτή σημαίνεται ως CDPF (Continuous Diesel Particle Filter).

Επιπρόσθετα, για τη διερεύνηση της επίδρασης του κυρίως καταλύτη στις εκπομπές έγινε και μια σειρά μετρήσεων με το όχημα εξοπλισμένο μόνο με τον οξειδωτικό προκαταλύτη. Στις εικόνες που ακολουθούν η διαμόρφωση αυτή σημαίνεται ως PCT (Pre-oxidation Catalyst).

2.2. Καύσιμα – Λιπαντικά

Το καύσιμο που χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις μετρήσεις ήταν χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (10 ppm) και πληρούσε τις απαιτήσεις της Ευρωπαϊκής Οδηγίας 2003/17EC (EN590:2004). Τα λιπαντικά που εξετάστηκαν ήταν δύο λιπαντικά τελευταίας τεχνολογίας και χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο (για τις ιδιότητές τους βλέπε Πίνακα 1). Διαφοροποιούνται ως προς τη χρήση τους: το μεν πρώτο που ήταν τοποθετημένο από τον κατασκευαστή είναι το θεωρούμενο λάδι «ρονταρίσματος» του κινητήρα (στη βιβλιογραφία αναφέρεται ως Initial Fill Oil (IFO)), το δε δεύτερο, που το ΕΕΘ προμηθεύτηκε από την εταιρία Castrol, είναι το σύνθετο λάδι που διακινείται στην αγορά (και στη βιβλιογραφία αναφέρεται ως Service Fill Oil (SFO)). Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες που αναγράφονται στον Πίνακα 1 είναι αποτέλεσμα της συνδυασμένης ανάλυσης που εφαρμόστηκε σε δείγματα των δύο λιπαντικών από το Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του ΕΜΠ στα πλαίσια των υποχρεώσεών του στο υπόεργο και από το

Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων και Υδρογονανθράκων (ΕΠΚΥ) του Ινστιτούτου Τεχνικής Χημικών Διεργασιών (ΙΤΧΗΔ), κατόπιν παραγγελίας του ΕΕΘ.

Πίνακας 1. Φυσικές και χημικές ιδιότητες λιπαντικών

Ιδιότητα	Initial Fill Oil	Service Fill Oil
Βασικός Τύπος (Base Stock)	Συνθετικό	Συνθετικό
Βαθμός Ιξώδους	0W - 30	0W - 40
Κινηματικό Ιξώδες στους 40 °C (KV40) (cSt)	39.8	74.48
Κινηματικό Ιξώδες στους 100 °C (KV100) (cSt)	7.58	12.8
Δείκτης Ιξώδους	164	174
Ασβέστιο (%)	0.368	0.154
Ψευδάργυρος (%)	0.090	0.075
Φωσφόρος (%)	0.075	0.078
Θείο (%)	0.221	0.176
Χαλκός (%)	0.0041	ΜΑ ^(*)
Σίδηρος (%)	0.0064	ΜΑ

^(*) Μη Ανιχνεύσιμο

Όπως έδειξε μια προκαταρκτική ανάλυση των δεδομένων του Πίνακα 1 και των μετρήσεων, δεν φαίνεται να υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση ανάμεσα στα δύο λιπαντικά και στα αποτελέσματα των μετρήσεων. Κατά συνέπεια, αποφασίστηκε η περαιτέρω ανάλυση και συζήτηση να μην αναφέρεται στην επίδραση διαφορετικών λιπαντικών στο σωματιδιακό προφίλ του οχήματος αλλά απλά στην επίδραση λιπαντικού χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο.

2.3. Μετρητική Διάταξη και Διαδικασία

Για την πρωτογενή αραίωση και σταθεροποίηση του καυσαερίου εφαρμόστηκε η μέθοδος δειγματοληψίας σταθερού όγκου (CVS) (ροή του αραιωμένου καυσαερίου ίση προς 500 m³/h σε κανονικές συνθήκες (0 °C, 1 bar)) (βλ. Εικόνα 3 του ΠΕ 4 & 5). Η ροή δείγματος μέσω του δειγματολήπτη μεγάλου όγκου μετριόταν πριν και μετά από κάθε μέτρηση και βρέθηκε ίση προς 380 dm³/min περίπου. Στους υπολογισμούς, η τιμή αυτή προσθέτονταν στη μετρημένη τιμή που αντιστοιχούσε στον αγωγό πλήρους αραίωσης. Ο αέρας αραίωσης φιλτράρονταν με φίλτρο τύπου HEPA (class H13/EN1822), του οποίου ο βαθμός απόδοσης μετρήθηκε ίσος προς 90%. Κατά τη διάρκεια του μετρητικού προγράμματος η συγκέντρωση υποβάθρου κυμαινόταν μεταξύ 800 και 3500 #/cm³, ανάλογα με τα επίπεδα του περιβάλλοντος.

2.4. Σταθεροποίηση Μετρητικής Διάταξης και Μετρητική Διαδικασία -

Πρωτόκολλο

Οι μετρήσεις περιελάμβαναν μεταβατικά και σταθερά σημεία λειτουργίας του κινητήρα. Οι μεταβατικοί κύκλοι οδήγησης που εφαρμόστηκαν ήταν, κατά σειρά: ο Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης που προβλέπει η νομοθεσία (New European Driving Cycle, NEDC) και στη συνέχεια οι τρεις πειραματικοί κύκλοι του Ευρωπαϊκού Προγράμματος ARTEMIS – ο αστικός κύκλος (ARTEMIS Urban), ο περιαστικός κύκλος (ARTEMIS Road) και ο υπεραστικός κύκλος (ARTEMIS Motorway). Ο NEDC είναι συνδυασμός ενός αστικού κύκλου (UDC) με κρύα εκκίνηση και ενός υπεραστικού κύκλου (EUDC). Οι κύκλοι ARTEMIS είναι όλοι θερμής εκκίνησης. Το όχημα εξετάστηκε επίσης σε δύο σταθερά σημεία λειτουργίας του κινητήρα: 50 και 120 kph. Μια μετρητική μέρα και η σειρά των μετρήσεων δίνονται στον Πίνακα 2. Στο τέλος κάθε μέρας το όχημα έκανε τρεις επιπλέον κύκλους EUDC για σταθεροποίηση της εγκατάστασης για την επόμενη μέρα.

Πίνακας 2. Σειρά μετρήσεων μιας μετρητικής μέρας

Σειρά	Κύκλος Οδήγησης/Δοκιμή	Σημείο Λειτουργίας Κινητήρα
1	Cold start NEDC	Μεταβατικό
3	Urban Artemis	Μεταβατικό
4	Road Artemis	Μεταβατικό
5	Motorway Artemis	Μεταβατικό
6	50 kph	Σταθερό
7	120 kph	Σταθερό
8	3×EUDC, σταθεροποίηση εγκατάστασης για την επόμενη μέρα	Μεταβατικό

2.4.1. Δειγματοληψία και Μέτρηση Αερίων Ρύπων

Οι εκπομπές αερίων ρύπων προσδιορίστηκαν σύμφωνα με τη νομοθεσία. Οι εκπομπές υδρογονανθράκων μετρήθηκαν με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) θερμαινόμενης γραμμής μεταφοράς δείγματος. Οι εκπομπές οξειδίων του αζώτου μετρήθηκαν με αναλυτή χημειοφωταύγειας (CLD), οι εκπομπές οξειδίων του άνθρακα με αναλυτές μη διασπειρόμενης υπέρυθρης ακτινοβολίας (Non-dispersive Infra-Red, NDIR), ενώ η κατανάλωση καυσίμου προσδιορίστηκε με βάση το ανθρακικό περιεχόμενο του καυσαερίου. Επιπροσθέτως, μετρήθηκε ο λόγος NO₂/NO_x με χρήση αναλυτή χημειοφωταύγειας ταχείας απόκρισης δύο καναλιών (Cambustion Ltd, model fNO_x400). Στην περίπτωση αυτή, το δείγμα μη αραιωμένου καυσαερίου λαμβανόταν μέσω θερμαινόμενων δειγματοληπτών σε απόσταση 3 m από την απόληξη του αυλού εξαγωγής του οχήματος. Η συγκέντρωση του NO₂ προέκυπτε με ταυτόχρονη μέτρηση NO και NO_x.

2.4.2. Δειγματοληψία και Χημική Ανάλυση Σωματιδιακής Ύλης - Ex situ

Χαρακτηρισμός

Για τον προσδιορισμό της εκπεμπόμενης μάζας σε g/km, η σωματιδιακή ύλη (ΣΥ) συλλέχτηκε σε φίλτρα Teflon 47 mm (TX40H120-WW). Μετά τη ζύγιση, τα φίλτρα τεμαχίζονταν σε δύο ίσα μέρη για την ανάλυση της συλλεχθείσας ΣΥ σε ιοντικά συστατικά και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAH). Το μισό της ποσότητας κάθε μισού φίλτρου εκχυλιζόταν με υπερήχους χρησιμοποιώντας απιονισμένο – απεσταγμένο νερό και μικρή ποσότητα ισοπροπυλικής αλκοόλης για τη μείωση της υδροφοβικότητας της επικάλυψης του φίλτρου. Τα υδατοδιαλυτά ιόντα προσδιορίστηκαν με χρωματογραφία ιόντος (IC). Το έτερο ήμισυ του φίλτρου εκχυλιζόταν με ακετονιτρώλιο και αποπλενόταν εκχυλιζόμενο μέσα από στερεή φάση C₁₈. Οι PAH προσδιορίστηκαν με υγρό χρωματογράφο υψηλής πίεσης εξοπλισμένο με προγραμματίσιμο ανιχνευτή φθορισμού (HPLC/FD) και βαθμονομημένο με ένα τυπικό μείγμα 16 PAHs (NIST 1647a Standard PAH Mixture). Η ανάκτηση ιόντων και PAHs εξετάστηκε με ανάλυση των δειγμάτων μετά από ενίσχυσή τους με βασικές (στάνταρ) ενώσεις σε υψηλές συγκεντρώσεις. Τα ιόντα ανακτήθηκαν σχεδόν εξ ολοκλήρου ενώ η ανάκτηση των PAHs κυμαινόταν, ανάλογα με την ένωση, από 79 – 106 %. Η εκτιμώμενη ακρίβεια του χρωματογράφου ιόντος και του υγρού χρωματογράφου υψηλής πίεσης ήταν καλύτερες από ±10% και ±15%, αντίστοιχα.

Για τη συλλογή ΣΥ με στόχο τη μέτρηση του στοιχειακού (EC) και του οργανικού άνθρακα (OC) χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα Quartz 47 mm (Pallflex 2500QAT-UP). Η ανάλυση έγινε με τη μέθοδο Walkley-Black.

Τέλος, η συλλογή ΣΥ με στόχο τη μέτρηση του μεταλλικού περιεχομένου της έγινε σε φίλτρα κελουλόζης (.5" × 10"). Το μεταλλικό περιεχόμενο μετρήθηκε με φασματομέτρο διασποράς ενέργειας φθορισμού ακτίνων X (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis, ED-XRF). Τα όρια ανιχνευσιμότητας ποικίλουν, ανάλογα με το μεταλλικό στοιχείο, από 1-100 ng cm⁻². Η εκτιμώμενη ακρίβεια της μεθόδου κυμαίνεται μεταξύ 0.1% και 30% πάλι ανάλογα με το μεταλλικό στοιχείο, αν και για τα περισσότερα από αυτά ήταν καλύτερη από 5%.

Να σημειωθεί ότι στις μετρήσεις όπου στο όχημα είχε εγκατασταθεί παγίδα αιθάλης, και για την αύξηση της συλλεγόμενης μάζας στο φίλτρο, χρησιμοποιήθηκε ένα μόνο φίλτρο για όλους τους κύκλους οδήγησης. Επομένως, η χημική ανάλυση της ΣΥ αυτών των φίλτρων αναφέρεται σε μια «σύνθεση» κύκλων.

2.4.3. Δειγματοληψία και Μέτρηση Αιωρούμενης Σωματιδιακής Ύλης - In situ

Χαρακτηρισμός

Η δειγματοληψία του πρωτογενώς αραιωμένου καυσαερίου από το CVS και η περαιτέρω αναγκαία για τη μέτρηση του αεροζόλ αραιώση του δείγματος γινόταν με το σύστημα Fine Particle Sampler (Model FPS-4000) της Dekati, Ltd. (Tampere, Finland). Ανάλογα με τη συγκέντρωση του δείγματος (π.χ., όχημα εξοπλισμένο με παγίδα ή μη εξοπλισμένο), ακολουθούσαν μία ή δύο περαιτέρω αραιώσεις του δείγματος με αραιωτήρα τύπου ακροφυσίου (ejector dilutor). Ο λόγος αραιώσης στο FPS ρυθμιζόταν καθόλη τη διάρκεια του μετρητικού προγράμματος με μέτρηση του CO₂ σε αραιωμένο και μη αραιωμένο δείγμα καυσαερίου, ενώ ο λόγος αραιώσης στους αραιωτήρες τύπου ακροφυσίου καθορίστηκε εφ' άπαξ κατά την έναρξη του προγράμματος.

Η μέτρηση περιελάμβανε:

- Συνολική αριθμητική συγκέντρωση σε πραγματικό χρόνο με *Απαριθμητή Σωματιδίων Συμπύκνωσης* (Condensation Particle Counter, CPC, Model 3010, TSI Inc., Shoreview, MN)

- Κατανομές μεγέθους σε σταθερά σημεία λειτουργίας με Κατανεμητή Μεγέθους Κινητικότητας Σωματιδίων (Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS, Model 3936L, TSI Inc., Shoreview, MN)

Η ροή του περιβάλλοντος αέρα ρυθμίστηκε στα 10 lpm και η ροή του μονομεγέθους αεροζόλ στο 1 lpm ώστε το φάσμα των εξεταζόμενων μεγεθών να είναι 7.64-289 nm.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1. ΦΥΣΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

3.1.1. Μεταβατικοί Κύκλοι Οδήγησης

3.1.1.1. Νομοθετημένες Εκπομπές

Οι Εικόνες 1 - 4 συγκεντρώνουν τα δεδομένα των αερίων εκπομπών του οχήματος με διαφορετικές διαμορφώσεις επεξεργασίας του καυσαερίου. Μαζί δίνονται και τα ισχύοντα στις χώρες της ΕΕ όρια εκπομπών (Euro 4) όπως και τα προτεινόμενα όρια για το άμεσο μέλλον (Euro 5).

Είναι σαφές ότι το όχημα πληρεί τις προδιαγραφές αερίων εκπομπών όταν εξετάζεται στον νομοθετημένο κύκλο (NEDC): με ευκολία στο CO (Εικόνα 1) , οριακά στα NOx (Εικόνα 2) και στο άθροισμα HC + NOx (Εικόνα 2). Είναι χαρακτηριστικό ότι το όχημα εξακολουθεί να πληρεί τις προδιαγραφές εκπομπής NOx ακόμα και χωρίς τον κυρίως καταλύτη.

Αντίθετα, στους μη νομοθετημένους κύκλους οι εκπομπές NOx βρέθηκαν σημαντικά υψηλότερες από τα νομοθετημένα όρια – όρια που βασίζονται στο νομοθετημένο κύκλο. Ήταν κατά 3.2, 2.0 και 2.1 φορές υψηλότερες από το όριο Euro 4 στον αστικό κύκλο (ARTEMIS Urban), στον περιαστικό κύκλο (ARTEMIS Road) και στον υπεραστικό κύκλο (ARTEMIS Motorway), αντίστοιχα. Η διαφορά αυτή είναι σημαντική και υπογραμμίζει την ανάγκη να περιληφθεί σε μοντέλα απογραφής εκπομπών. Στην περίπτωση των πολύ υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται κατά τον υπεραστικό κύκλο (ARTEMIS Motorway), η χρήση του κυρίως καταλύτη δείχνει να οδηγεί σε μείωση περί το 10% στις εκπομπές NOx. Αντίστοιχα αποτελέσματα δείχνει και η χρήση παγίδας αιθάλης. Στην περίπτωση αυτή, η μείωση μάλλον οφείλεται σε αύξηση της ανακύκλωσης του καυσαερίου που έρχεται ως αποτέλεσμα της αυξημένης αντίθλιψης που δημιουργείται στον αυλό των καυσαερίων. Η παρατήρηση αυτή υποδεικνύει ότι με κατάλληλη ρύθμιση του κινητήρα και των συσκευών επεξεργασίας του καυσαερίου είναι δυνατή η μείωση των εκπομπών NOx σε συνθήκες εκτός νομοθετημένου κύκλου.

Οι εκπομπές σωματιδιακής ύλης (Εικόνα 4) βρέθηκαν να ακολουθούν την κατανάλωση καυσίμου (Εικόνα 5). Η μέση εκπομπή στον κύκλο NEDC ήταν εντός των ορίων Euro 4 όταν το όχημα ήταν εξοπλισμένο με την βασική διαμόρφωση (OAC) και αυξανόταν περίπου κατά 10% όταν αφαιρούνταν ο κυρίως καταλύτης. Ο τελευταίος οδηγούσε σε μια μείωση της

εκπεμπόμενης ΣΥ περίπου κατά 10% όταν εξεταζόταν στον περιαστικό και τον υπεραστικό κύκλο ARTEMIS.

Στον αστικό ARTEMIS, η διαμόρφωση PCT δείχνει να οδηγεί σε χαμηλότερα επίπεδα εκπομπών, αν και αυτό μάλλον οφείλεται σε «ψευδώς» υψηλές εκπομπές κατά την εξέταση με διαμόρφωση OAC (κινητήρας-σύστημα επεξεργασίας καυσαερίου εκτός «φυσικής» κατάστασης (outlier)). Αγνοώντας αυτές τις υψηλές εκπομπές, η σύγκριση δείχνει παρόμοια συμπεριφορά για τις δύο διαμορφώσεις (31 mg/km), υποδεικνύοντας τη χαμηλή απόδοση του κυρίως καταλύτη στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών. Η συμπεριφορά αυτή ήταν αναμενόμενη δοθέντος ότι στην περιοχή αυτή η επίδραση του οξειδωτικού προκαταλύτη (PCT) στην οξείδωση του ημιπτητικού υλικού είναι μεγαλύτερη από την επίδραση του κυρίως καταλύτη. Ακόμη, πρέπει να σημειωθεί ότι η διαφοροποίηση των εκπομπών ΣΥ μεταξύ διαφορετικών κύκλων οδήγησης είναι μικρότερη συγκριτικά με αυτήν των εκπομπών NOx όπως, επίσης, ότι οι εκπομπές ΣΥ μπορεί να είναι χαμηλότερες σε μη νομοθετημένους και, κατά υπόθεση, αντιπροσωπευτικότερους κύκλους οδήγησης.

Η παγίδα αιθάλης (CDPF) οδηγεί σε μείωση των εκπομπών ΣΥ περί το 10% στον αστικό κύκλο ARTEMIS και περί το 95% στους υπόλοιπους κύκλους οδήγησης. Πρέπει να τονιστεί ιδιαίτερα το γεγονός της άνετης ικανοποίησης των προτεινόμενων ορίων Euro 5 με τη χρήση παγίδας. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα πλειάδας άλλων σχετικών ερευνών που δείχνουν ένα σημαντικό δυναμικό μείωσης των εκπομπών ΣΥ και υπογραμμίζουν τις μεγάλες δυνατότητες της συγκεκριμένης τεχνολογίας.

3.1.1.2. Μη Νομοθετημένες Εκπομπές

3.1.1.2.1 Λόγος NO₂/NOx

Αν και σε παλαιότερες τεχνολογίες ο λόγος NO₂/NOx κυμαινόταν από 0.1 έως 0.3, τα σύγχρονα οχήματα σχετίζονται με υψηλότερες τιμές του λόγου και αυτό κυρίως λόγω της εφαρμογής συστημάτων επεξεργασίας που ευνοούν την οξείδωση των συστατικών του καυσαερίου. Τέτοιες υψηλές τιμές του λόγου NO₂/NOx μετρήθηκαν και στο όχημα της ποαρούσας έρευνας (Εικόνα 6). Συγκεκριμένα, υπερέβαιναν το 50% για όλες τις διαμορφώσεις επεξεργασίας καυσαερίου και σε όλους τους κύκλους οδήγησης που εξετάστηκε το όχημα. Η βασική διαμόρφωση (OAC) οδήγησε σε μεγαλύτερη μετατροπή NO (από 8-15%) από τη διαμόρφωση προκαταλύτη (PCT). Οι υψηλότερες εκπομπές μετρήθηκαν στη διαμόρφωση με παγίδα αιθάλης (CDPF). Το γεγονός αυτό ήταν επίσης

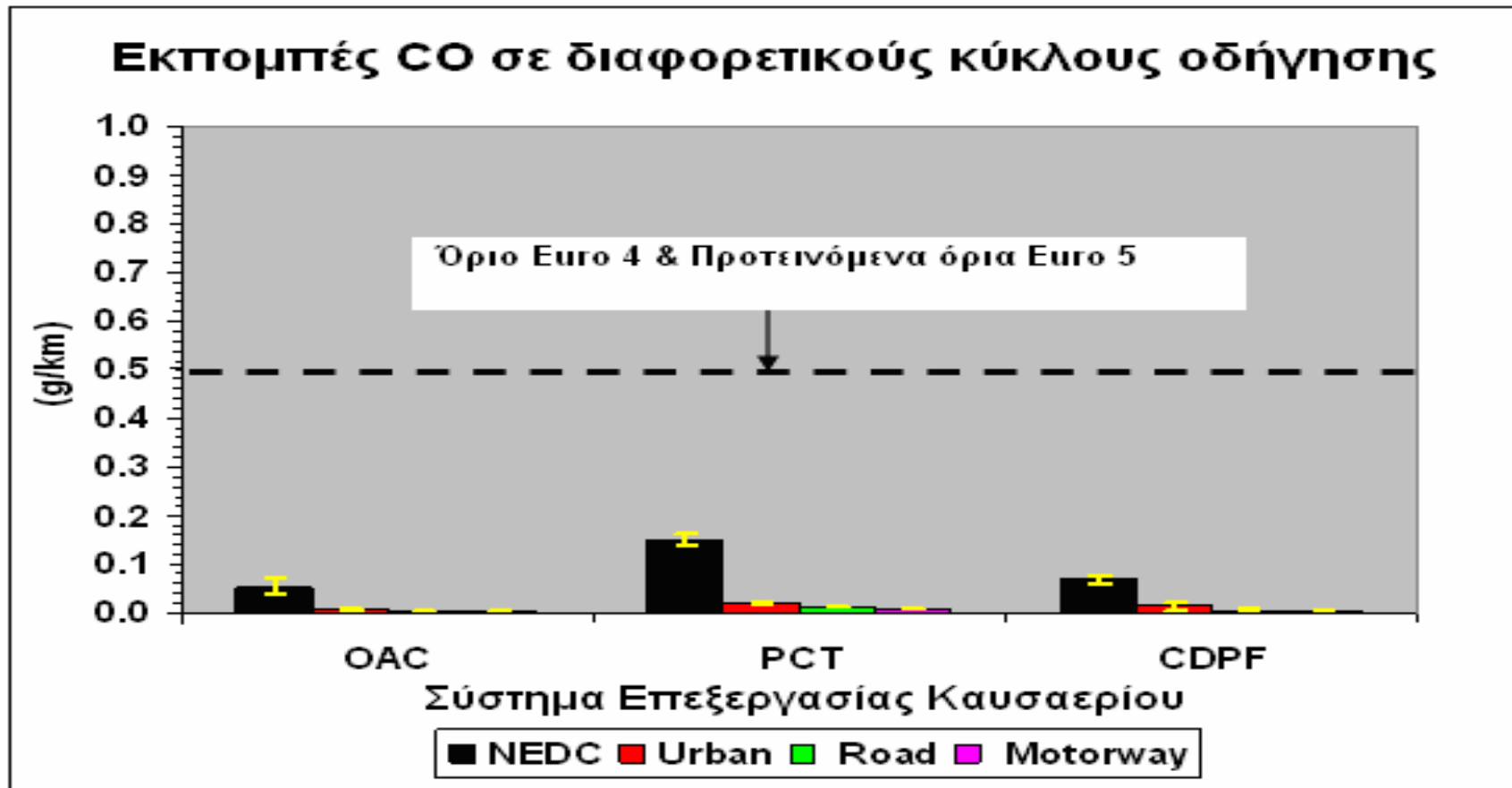
αναμενόμενο λόγω του σχεδιασμού της παγίδας να διατηρεί υψηλή τιμή του λόγου NO_2/NO_x , ώστε να εξασφαλίζεται οξείδωση της συσσωρευμένης αιθάλης ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον δείχνει να έχει η επίδραση του κύκλου οδήγησης στην τιμή του λόγου NO_2/NO_x . Για όλες τις διαμορφώσεις επεξεργασίας καυσαερίου, η χαμηλότερη τιμή του λόγου μετρήθηκε στον υψηλών θερμοκρασιών υπεραστικό κύκλο ARTEMIS, αποτέλεσμα μάλλον των περιορισμών που θέτει η Θερμοδυναμική στη μετατροπή NO προς NO_2 σε υψηλές θερμοκρασίες. Ακόμη, ο ψυχρής εκκίνησης Ευρωπαϊκός Κύκλος NEDC έδωσε τη μικρότερη τιμή του λόγου, μάλλον λόγω ακριβώς της ψυχρής εκκίνησής του, η οποία επιβάλλει μια σημαντική περίοδο λειτουργίας του καταλύτη σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από αυτές που ευνοούν την οξείδωση NO προς NO_2 . Έτσι, η τιμή του λόγου στο ψυχρό αστικό τμήμα του NEDC (το UDC τμήμα) μετρήθηκε ίση προς 55% ενώ στο υπεραστικό τμήμα (το EUDC τμήμα) ίση προς 77%.

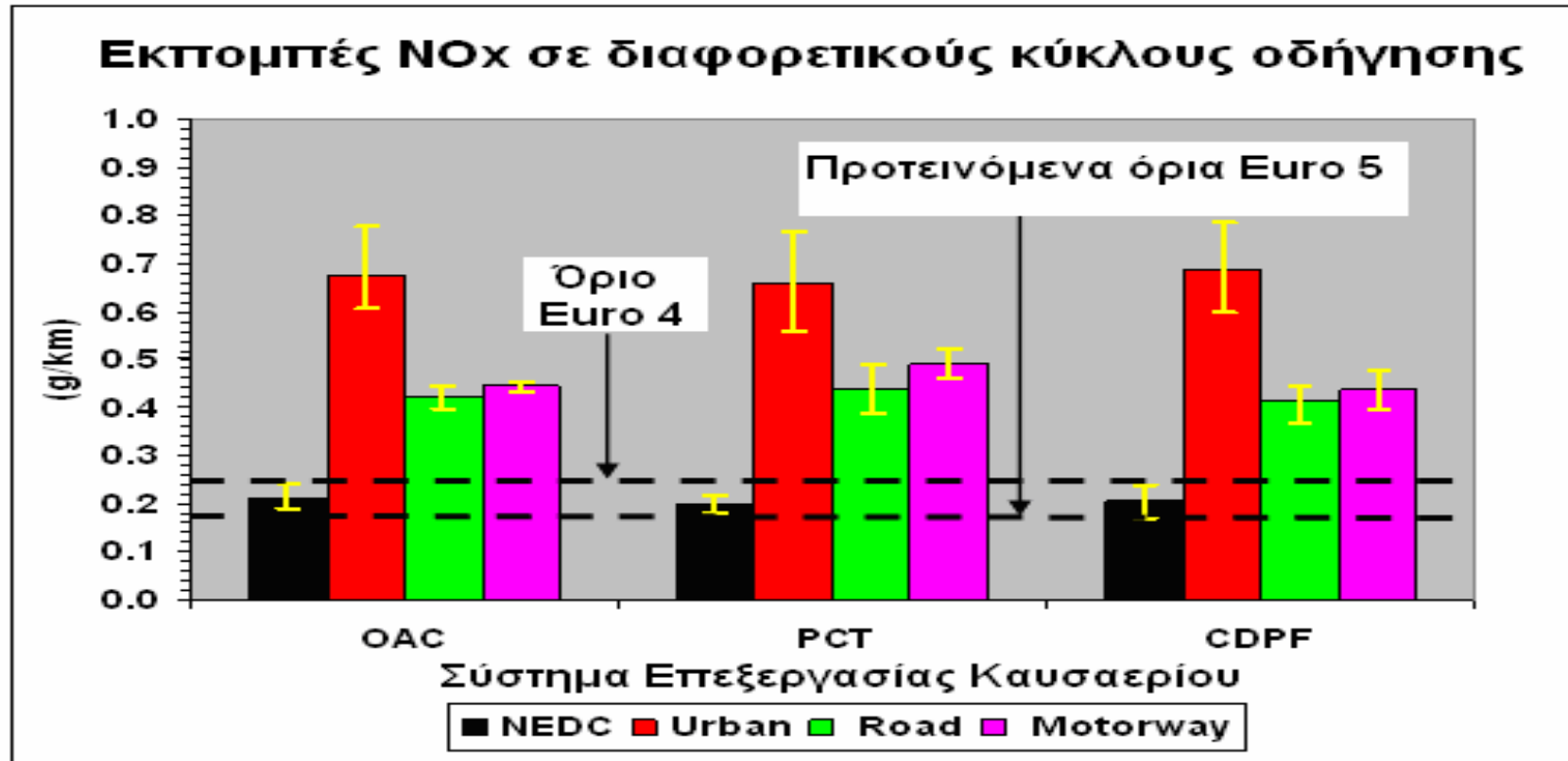
3.1.1.2.2 Εκπομπές Αριθμού Σωματιδίων

Οι εκπομπές συνολικού αριθμού σωματιδίων με τις διαφορετικές διαμορφώσεις επεξεργασίας καυσαερίου που εξετάστηκε το όχημα στους 4 διαφορετικούς κύκλους συγκεντρώνονται στην Εικόνα 7. Η συνολική εκπομπή αριθμού σωματιδίων με την βασική διαμόρφωση (OAC) ήταν μεταξύ 6.2×10^{13} - $8 \times 10^{13} \text{ km}^{-1}$, ανάλογα με τον κύκλο οδήγησης. Ο εκπεμπόμενος αριθμός σωματιδίων αυξήθηκε κατά 25% όταν απομακρύνθηκε ο κυρίως καταλύτης, ενώ μειώθηκε δραματικά (περί τις δύο τάξεις μεγέθους) όταν τοποθετήθηκε παγίδα σωματιδίων.

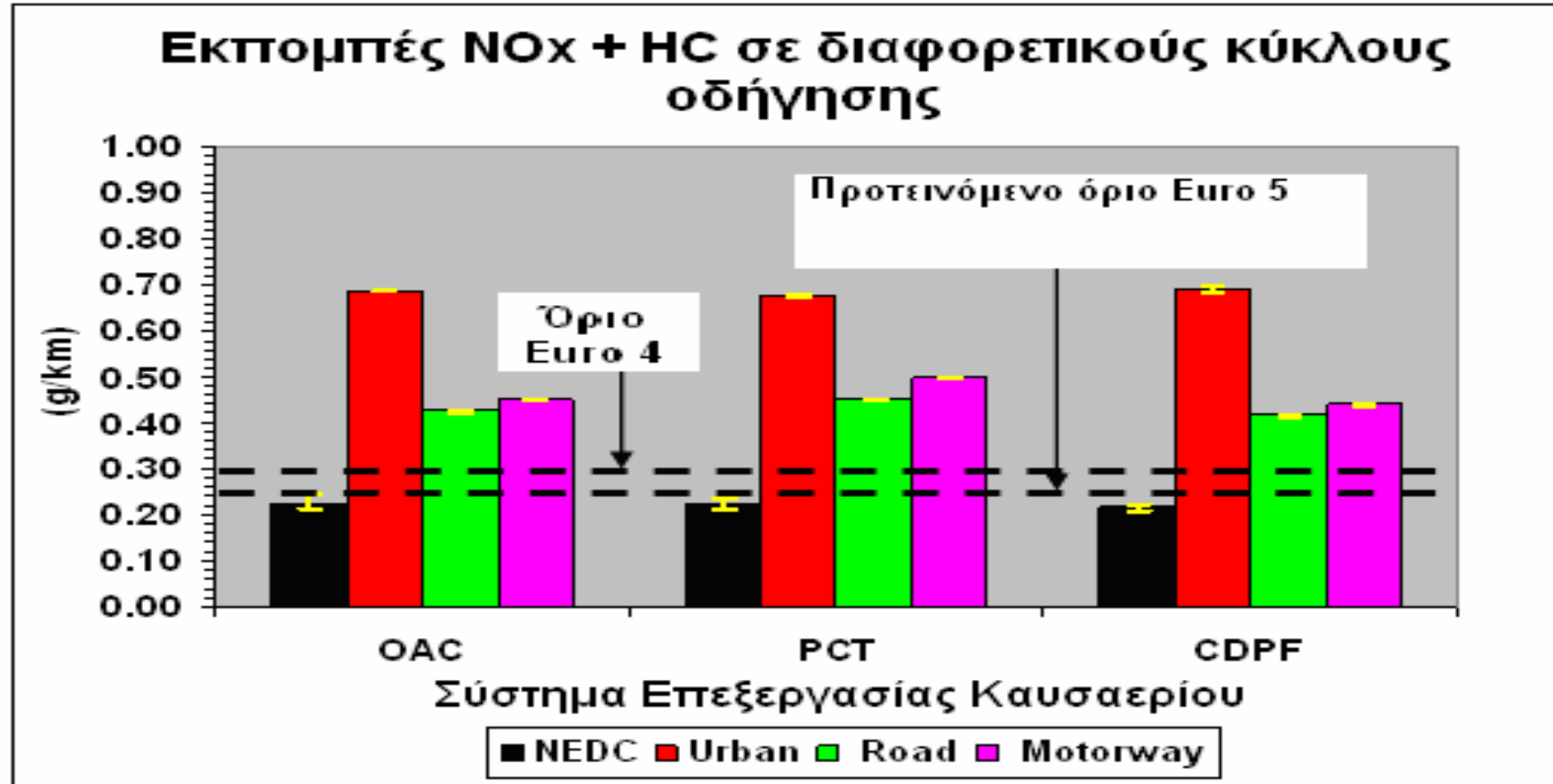
Οι καταγραφές εκπομπής αριθμού σωματιδίων σε πραγματικό χρόνο (Εικόνα 8) δείχνουν αυξημένη εκπομπή στα πρώτα 300 δευτερόλεπτα του κύκλου οδήγησης. Η αυξημένη αυτή εκπομπή το πιθανότερο είναι να οφείλεται σε πτητικά νανοσωματίδια που δημιουργούνται από συμπύκνωση του πτητικού που είχε προσροφηθεί στην παγίδα και ελευθερώνεται κατά τη βαθμιαία θέρμανσή της. Το φαινόμενο είναι πολύ πιο ήπιο στις υπόλοιπες διαμορφώσεις αφού η ήδη υψηλή συγκέντρωση σωματιδίων το αποκρύπτει αλλά και γιατί το δυναμικό προσρόφησης πτητικού υλικού σε καταλύτες είναι πολύ μικρότερο από το δυναμικό προσρόφησης σε παγίδες (στο υπόστρωμα της παγίδας και στο στρώμα της σωρευμένης ΣΥ).



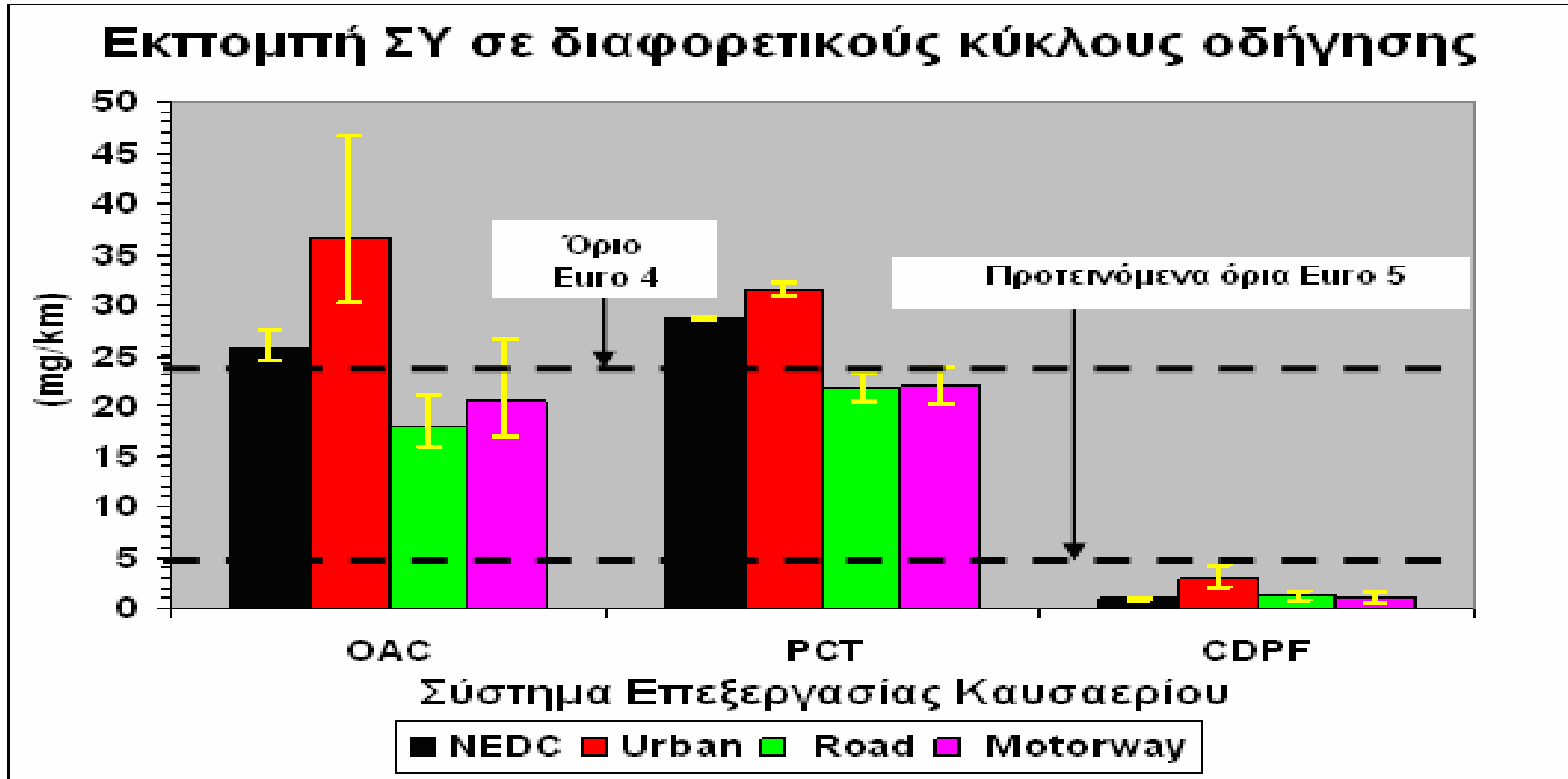
Εικόνα 1. Εκπομπές CO (g/km) με διαφορετικά συστήματα επεξεργασίας καυσαερίου σε διαφορετικούς κύκλους οδήγησης. OAC: Original Aftertreatment Configuration, PCT: Pre-oxidation Catalyst, CDPF: Continuous Diesel particle Filter, NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός (c) Motorway: ARTEMIS υπεραστικός



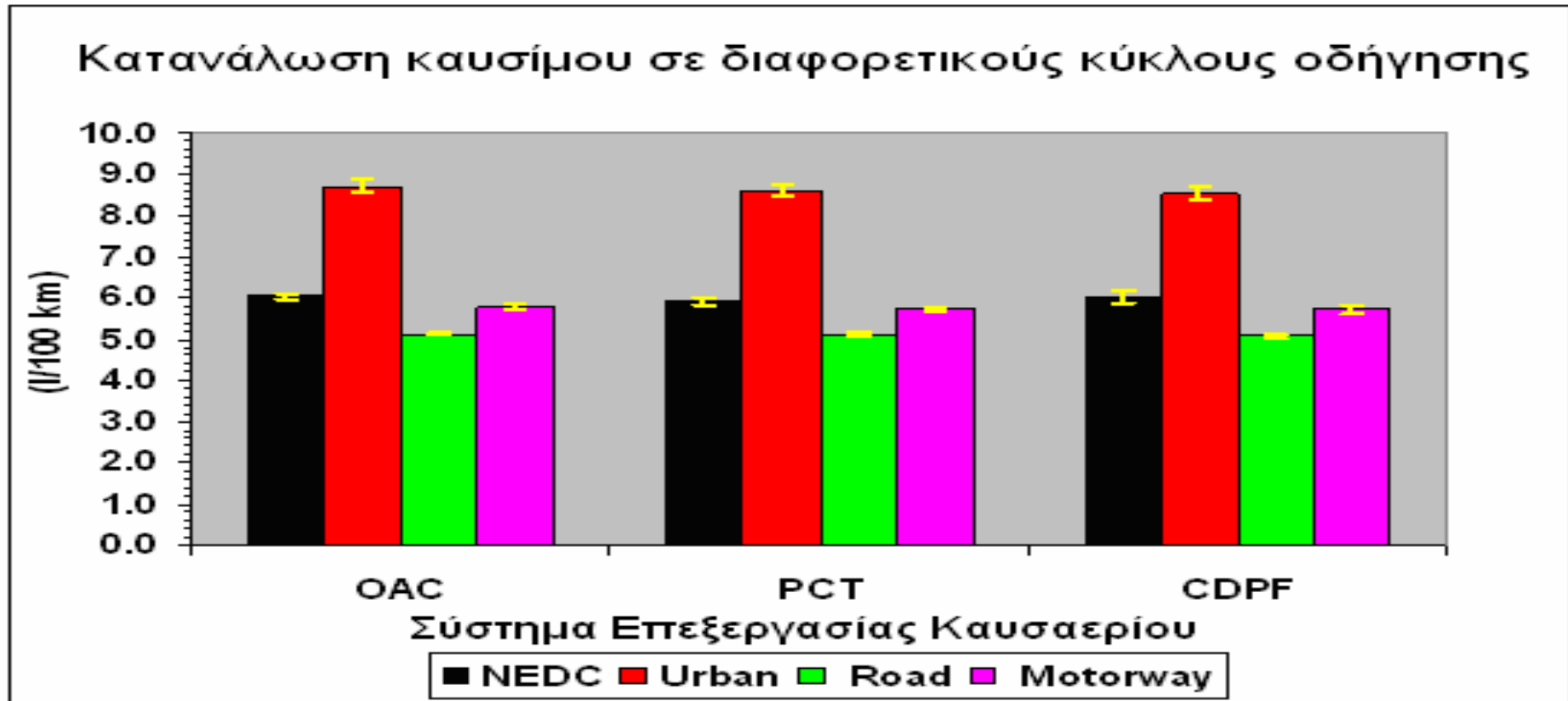
Εικόνα 2. Εκπομπές NOx (g/km) με διαφορετικά συστήματα επεξεργασίας καυσαερίου σε διαφορετικούς κύκλους οδήγησης. OAC: Original Aftertreatment Configuration, PCT: Pre-oxidation Catalyst, CDPF: Continuous Diesel particle Filter, NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός (c) Motorway: ARTEMIS υπεραστικός



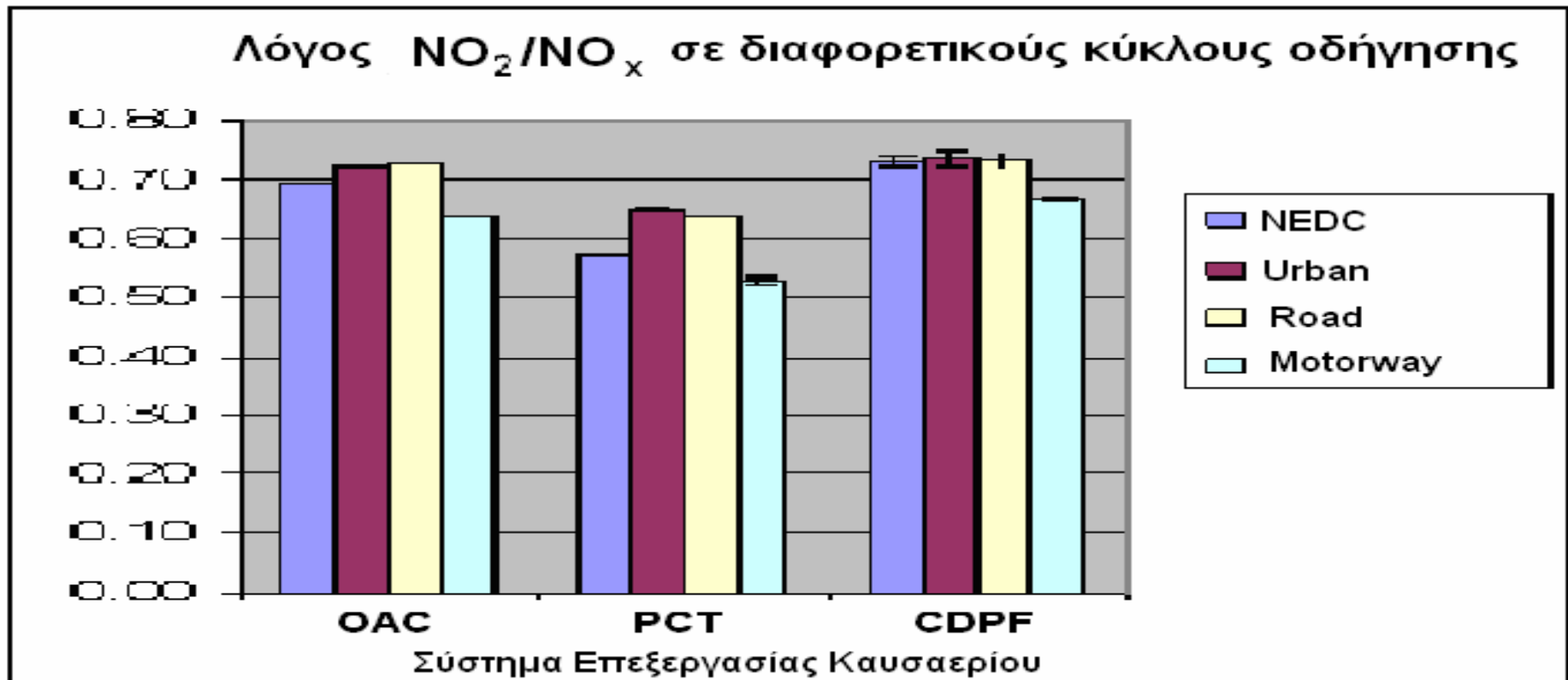
Εικόνα 3. Εκπομπές NOx + HC (g/km) με διαφορετικά συστήματα επεξεργασίας καυσαερίου σε διαφορετικούς κύκλους οδήγησης. OAC: Original Aftertreatment Configuration, PCT: Pre-oxidation Catalyst, CDPF: Continuous Diesel particle Filter, NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός (ε) Motorway: ARTEMIS υπεραστικός



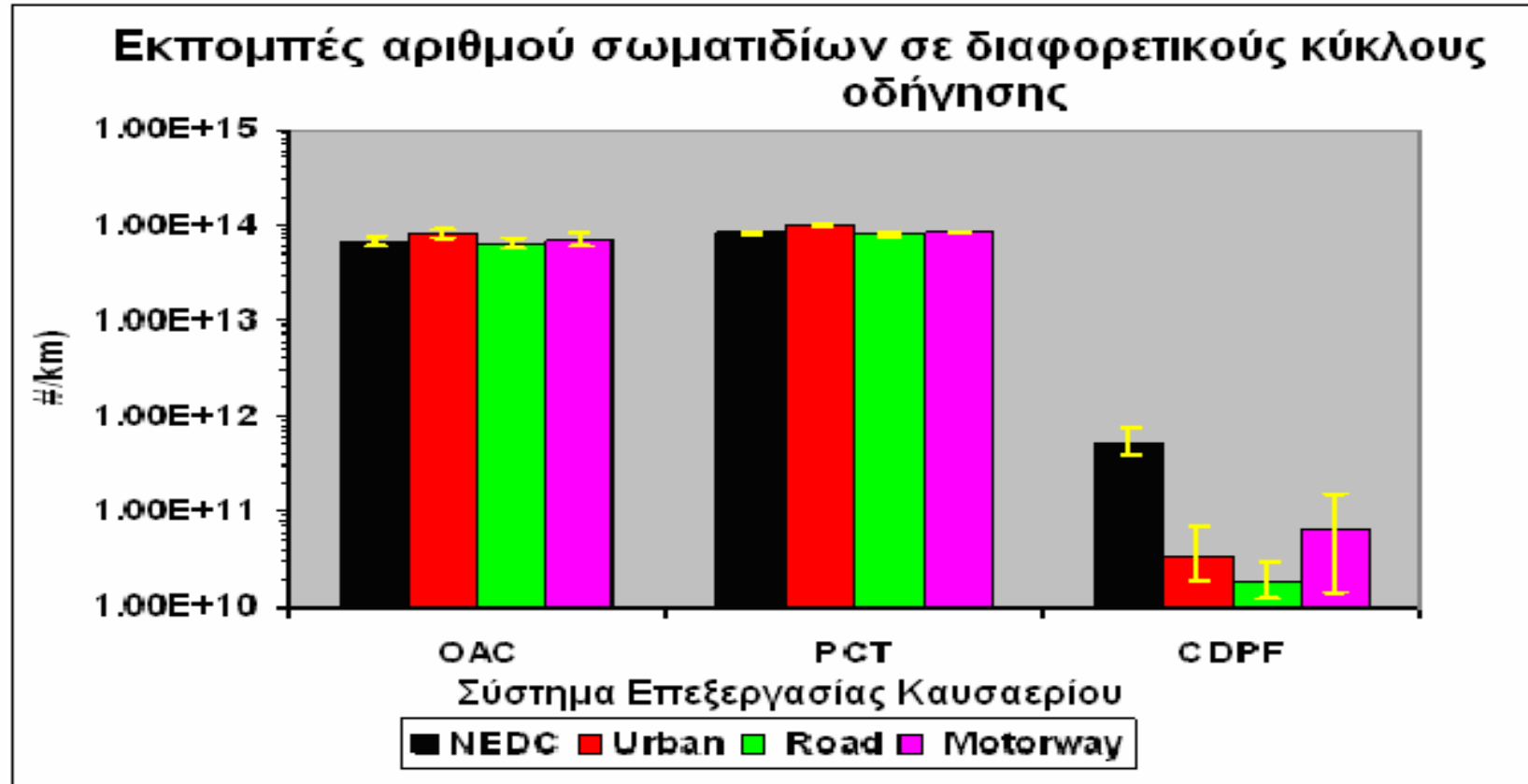
Εικόνα 4. Εκπομπές NO_x + HC (g/km) με διαφορετικά συστήματα επεξεργασίας καυσαερίου σε διαφορετικούς κύκλους οδήγησης. OAC: Original Aftertreatment Configuration, PCT: Pre-oxidation Catalyst, CDPF: Continuous Diesel particle Filter, NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός (ε) Motorway: ARTEMIS υπεραστικός



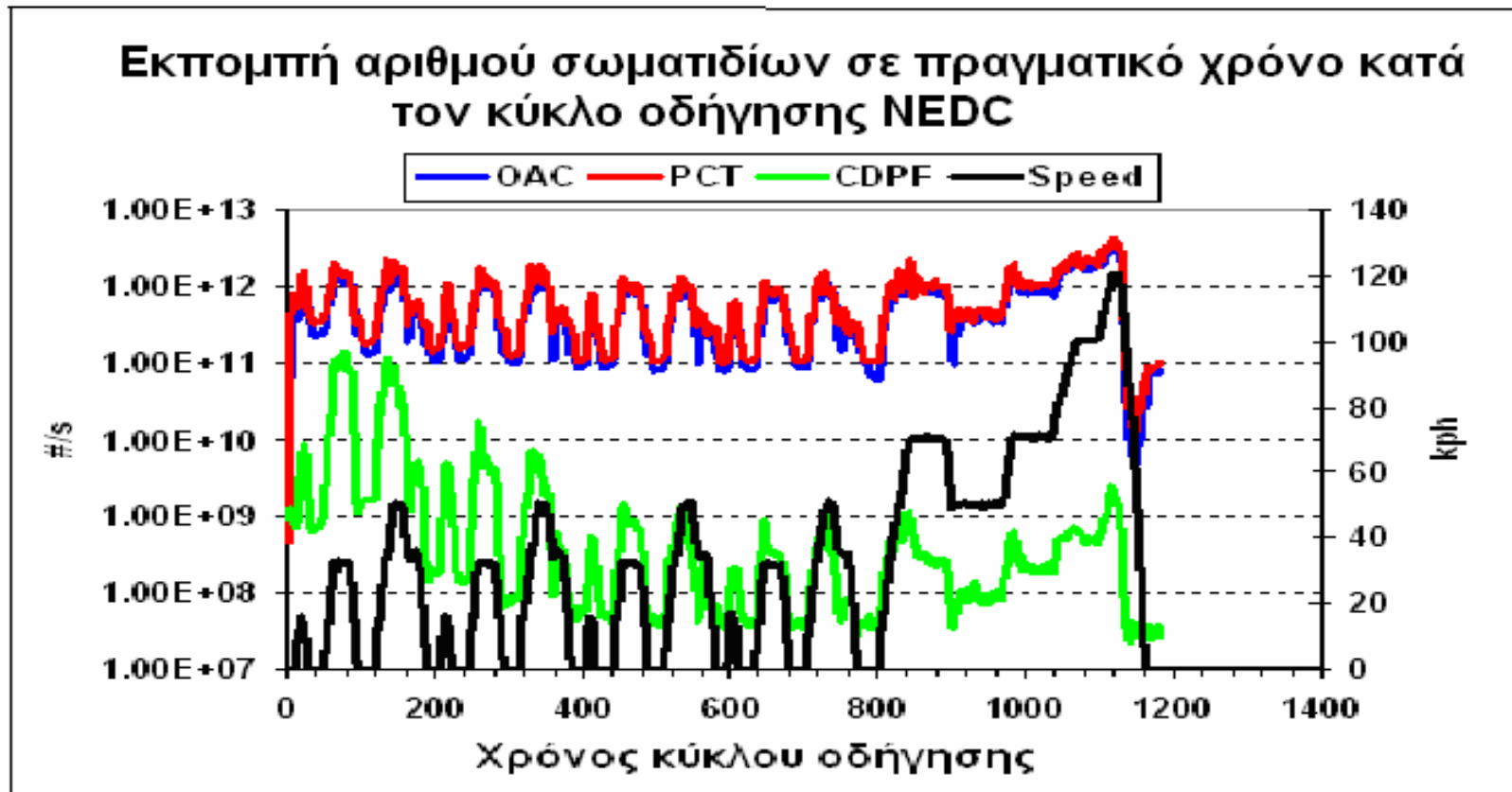
Εικόνα 5. Κατανάλωση καυσίμου (l/100 km) με διαφορετικά συστήματα επεξεργασίας καυσαερίου σε διαφορετικούς κύκλους οδήγησης. OAC: Original Aftertreatment Configuration, PCT: Pre-oxidation Catalyst, CDPF: Continuous Diesel particle Filter, NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός (c) Motorway: ARTEMIS υπεραστικός



Εικόνα 6. Λόγος NO_2/NO_x με διαφορετικά συστήματα επεξεργασίας καυσαερίου σε διαφορετικούς κύκλους οδήγησης. OAC: Original Aftertreatment Configuration, PCT: Pre-oxidation Catalyst, CDPF: Continuous Diesel particle Filter, NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός (ε) Motorway: ARTEMIS υπεραστικός



Εικόνα 7. Εκπομπές αριθμού σωματιδίων (km^{-1}) Λόγος NO_2/NO_x με διαφορετικά συστήματα επεξεργασίας καυσαερίου σε διαφορετικούς κύκλους οδήγησης. OAC: Original Aftertreatment Configuration, PCT: Pre-oxidation Catalyst, CDPF: Continuous Diesel particle Filter, NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός (c) Motorway: ARTEMIS υπεραστικός



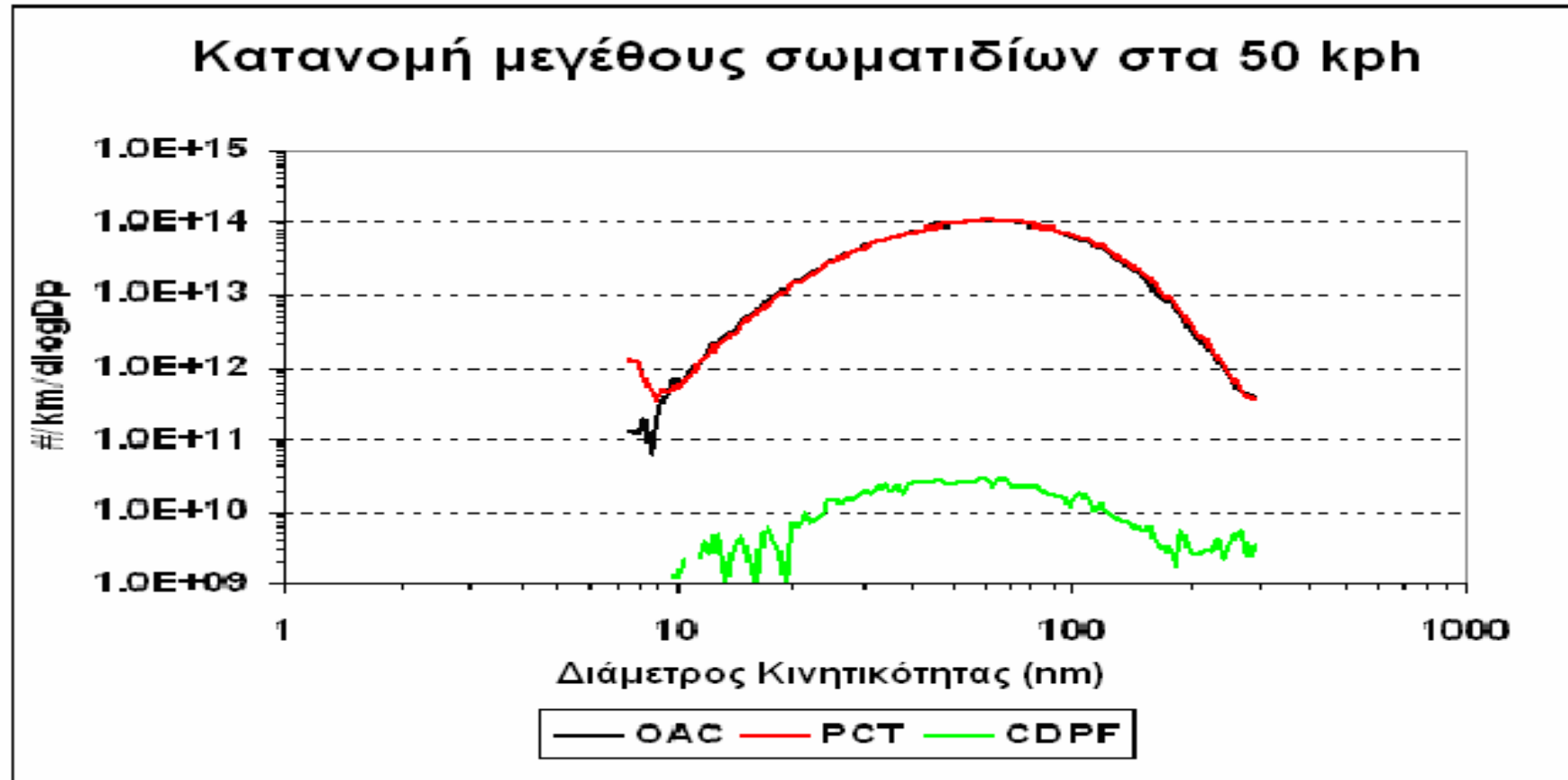
Εικόνα 8. Εκπομπές αριθμού σωματιδίων σε πραγματικό χρόνο (s^{-1}) με διαφορετικά συστήματα επεξεργασίας καυσαερίου στον Ευρωπαϊκό Κύκλο Οδήγησης (NEDC). OAC: Original Aftertreatment Configuration, PCT: Pre-oxidation Catalyst, CDPF: Continuous Diesel particle Filter

3.1.2. Σταθερά Σημεία Λειτουργίας

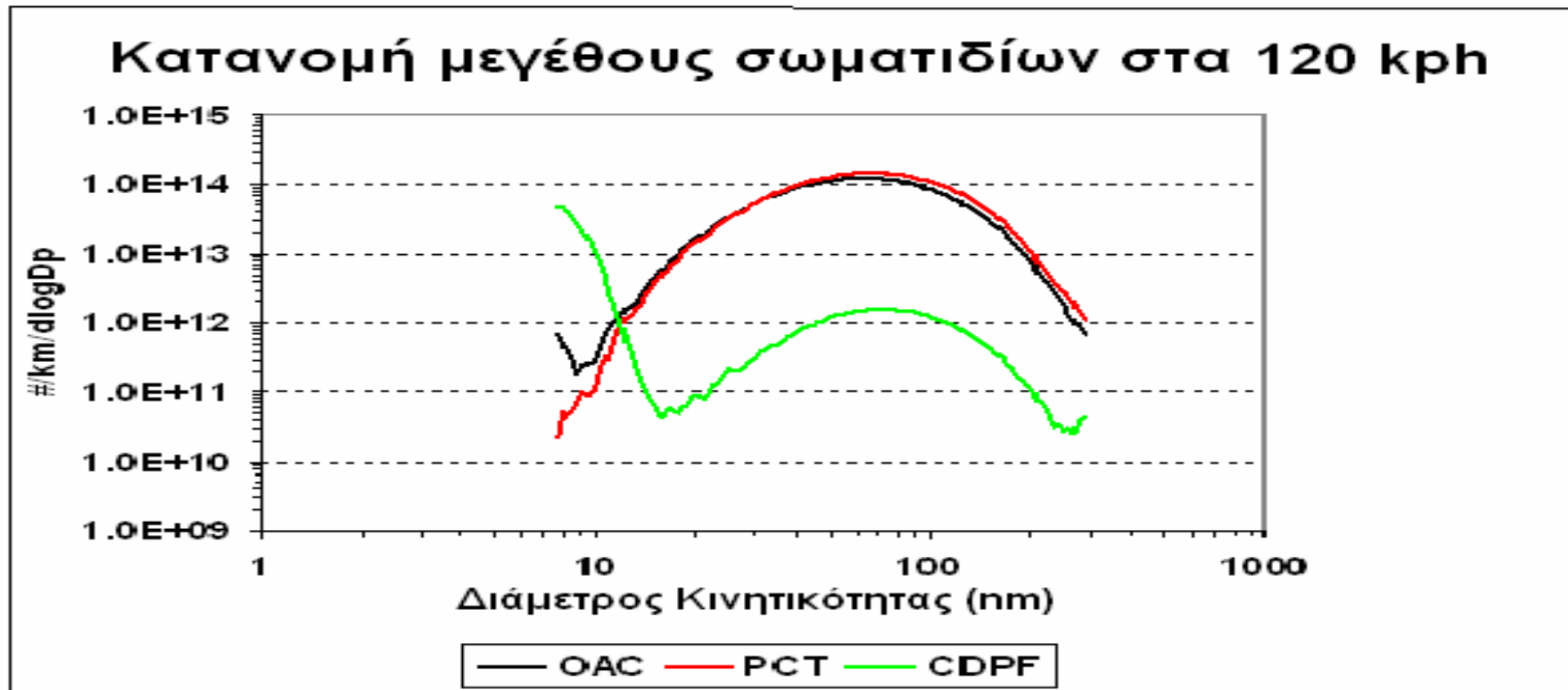
Οι κατανομές αριθμού - μεγέθους που καταγράφηκαν στα 50 kph και 120 kph φαίνονται στις Εικόνες 9 και 10, αντίστοιχα.

Στα 50 kph η βασική διαμόρφωση (OAC) και η διαμόρφωση προκαταλύτης (PCT) έδωσαν παρόμοιες λογαριθμικές κανονικές κατανομές με μέσο γεωμετρικό όρο στην περιοχή των 55 nm. Με την παγίδα αιθάλης εγκαταστημένη στο όχημα, η εκπομπή αριθμού μειώνεται περισσότερο από 3 τάξεις μεγέθους. Οι κατανομές παραμένουν λογαριθμικές κανονικές ενώ ο μέσος γεωμετρικός όρος υπολογίζεται στην περιοχή των 53 nm.

Παρομοίως, στα 120 kph η βασική διαμόρφωση (OAC) και η διαμόρφωση προκαταλύτης (PCT) έδωσαν παρόμοιες λογαριθμικές κανονικές κατανομές με μέσο γεωμετρικό όρο στην περιοχή των 60 nm. Με την παγίδα αιθάλης εγκαταστημένη στο όχημα, η αριθμητική συκέντρωση της περιοχής συσσώρευσης (accumulation mode) μειώνεται σχεδόν κατά 2 τάξεις μεγέθους ενώ σχηματίζεται ένα διακριτό αεροζόλ που σχηματίζει την περιοχή πυρήνωσης (nucleation mode). Το φαινόμενο αποδίδεται στην πυρηνογένεση του θεικού οξέος κατά την ψύξη – αραίωση του καυσαερίου, το οποίο και ευνοείται σε συνθήκες ελάχιστης μάζας στερεής φάσης όπως αυτές που επικρατούν στην έξοδο της παγίδας αιθάλης. Όπως έχει υποδείξει και εργασία του ΕΕΘ, κάτι τέτοιο είναι δυνατό αν υποτεθεί μεγάλη μετατροπή των θεικών συστατικών του καυσαερίου προς ατμούς θεικού οξέος και κινητικός (χωρίς ενεργειακό φράγμα) σχηματισμός πυρήνων συμπυκνωμένου θεικού οξέος.



Εικόνα 9. Κατανομή μεγέθους σωματιδίων στα 50 kph με διαφορετικά συστήματα επεξεργασίας καυσαερίου. OAC: Original Aftertreatment Configuration, PCT: Pre-oxidation Catalyst, CDPF: Continuous Diesel particle Filter



Εικόνα 10. Κατανομή μεγέθους σωματιδίων στα 120 kph με διαφορετικά συστήματα επεξεργασίας καυσαερίου. OAC: Original Aftertreatment Configuration, PCT: Pre-oxidation Catalyst, CDPF: Continuous Diesel particle Filter

3.2. ΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

3.2.1. Εκπομπή Ιχνοστοιχείων

Τα μεταλλικά στοιχεία που ανιχνεύτηκαν στα φίλτρα κελουλόζης με XRF δίνονται στον Πίνακα 3. Να σημειωθεί ότι μετρήθηκαν επίσης και εκπομπές πυριτίου (Si) οι οποίες όμως είναι εξαιρετικά αβέβαιες και εξαρτώνται σημαντικά από τη συγκέντρωση υποβάθρου. Για τον λόγον αυτόν αποφασίστηκε να μη γίνεται αναφορά στις εκπομπές αυτές.

Όπως φαίνεται στον πίνακα, οι διαφορές στις εκπομπές μεταξύ της βασικής διαμόρφωσης (OAC) και της διαμόρφωσης Προκαταλύτης (PCT) είναι μικρές. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει μικρή επίδραση του κυρίως καταλύτη στα μεταλλικά στοιχεία. Επίσης, υποδεικνύει ότι κανένα στοιχείο (από αυτά που μετρήθηκαν) δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως στοιχείο χαρακτηριστικό του καταλύτη (ίχνος). Και στις δύο διαμορφώσεις, τα στοιχεία που απαντούσαν σε σχετικά μεγάλες ποσότητες ήταν το Βάριο (Ba), ο κασσίτερος (Sn), ο ψευδάργυρος (Zn), το κάδμιο (Cd) και ο σίδηρος (Fe).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [1, 2] ο Fe είναι από τα στοιχεία σε αφθονία στο καυσαέριο οχημάτων diesel, ενώ παρόμοιες αναφορές γίνονται και για τον Zn και το Cr [3]. Το Cd, επίσης, αναφέρεται ως σχετικό με τις μηχανές εσωτερικής καύσης [4]. Όπως φαίνεται, μερικά από τα στοιχεία του Πίνακα 3 υπάρχουν και στα λιπαντικά, χωρίς αυτό, όμως, να σημαίνει ότι το λιπαντικό είναι και η μοναδική πηγή τους. Πιθανές φθορές του κινητήρα, στοιχεία που δεν συγκρατήθηκαν από το φίλτρο του αέρα εισαγωγής, στοιχεία που υπάρχουν στο καύσιμο, όλα αυτά μπορούν εξίσου να συνεισφέρουν στην εκπομπή μεταλλικών στοιχείων [4].

Αξιοσημείωτη είναι η υψηλή (και μεταβαλλόμενη) εκπομπή Ba και αξίζει περαιτέρω μνείας. Ενώσεις Ba, με τη μορφή προσθέτων στο καύσιμο, έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν ως αποτρεπτικά σχηματισμού καπνού [5, 6] και δεν μπορεί να αποκλειστεί το ενδεχόμενο να έχουν χρησιμοποιηθεί και στο καύσιμο της παρούσας έρευνας. Στην περίπτωση αυτή, και όταν ο κινητήρας λειτουργεί σε σχετικά ψυχρές συνθήκες, άλατα Ba, και κυρίως ανθρακικό Ba, επικάθηνται στις βαλβίδες εξαγωγής και στα ακροφύσια. Όταν ο κινητήρας λειτουργήσει με αυξημένο φορτίο, οι επικαθήσεις αποκολλώνται από τα μεταλλικά μέρη και απαντούν στο καυσαέριο. Με τον μηχανισμό αυτόν εξηγείται και η αφθονία και η μεταβαλλόμενη ποσότητα Ba. Μια επίσης πιθανή πηγή Ba είναι και η επίστρωση του καταλύτη, όπου το Ba χρησιμοποιείται ως σταθεροποιητικό. Το Ba είναι γνωστό για την ικανότητά του να αποθηκεύει NO_x και αναμένεται να απαντά σε υψηλές συγκεντρώσεις στον «τετραοδικό» καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα έρευνα.

Η επίδραση του κύκλου οδήγησης είναι σημαντική και αφορά όλα τα στοιχεία. Οι εκπομπές τους ακολουθούν γενικά τις εκπομπές ΣΥ (Εικόνα 4) και, όπως αναμενόταν, οι υψηλότερες τιμές μετρήθηκαν στον αστικό κύκλο ARTEMIS (urban), ενώ οι χαμηλότερες στον υπεραστικό κύκλο ARTEMIS (motorway).

Η επίδραση της παγίδας αιθάλης είναι ουσιαστική, αφού μετρήθηκε συνολική μείωση στην εκπομπή μεταλλικών στοιχείων περί το 75%, συγκριτικά με την αντίστοιχη εκπομπή στην βασική διαμόρφωση. Στην περίπτωση αυτή, το μόνο στοιχείο που εκέμπονταν σε συγκρίσιμες ποσότητες ήταν ο Fe.

Πίνακας 3. Μέση εκπομπή ($\mu\text{g}/\text{km}$) και τυπική απόκλιση ιχνοστοιχείων που ανιχνεύτηκαν στη σωματιδιακή ύλη. OAC: Original Aftertreatment Configuration, PCT: Pre-oxidation Catalyst, CDPF: Continuous Diesel particle Filter, NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός (c) Motorway: ARTEMIS υπεραστικός.

Ιχνοστοιχείο	NEDC		Urban		Road		Motorway		CDPF ^a
	OAC	PCT	OAC	PCT	OAC	PCT	OAC	PCT	
Ba	64.6±62.6	62.5±8.1	181±121	134±54.7	33.4±30.8	29.5±10.3	22.3±23.7	MA	MA
Cd	18.8±2.7	18.1±1.7	65.8±15.6	69.1±26.9	18.1±3.9	9.0±4.2	10.6±0.1	3.9±1.4	3.0±1.9
Co	3.0±2.3	MA	6.8±6.1	7.9±5	1.5±0.4	MA	1.5±1.1	1.2±0.7	MA
Cr	16.4±5.6	12.9±0.6	30.3±6.7	38.0±14.2	8.6±1.6	MA	5.6±0.7	MA	3.4±0.9
Cu	8.9±8.7	8.8±5.7	17.9±2.6	17.9±5.2	4.0±0.6	6.3±5.8	3.8±0.2	5.0±2.7	2.5±0.9
Fe	12.5±5.6	5.9±1.1	53.7±8.1	69.6±48.7	8.4±3.2	23.8±22.7	9.0±3.1	5.4±3.2	21.2±9.4
Mn	3.4±0.7	MA	10.2±3.9	MA	MA	2.1±0.1	2.4±1.3	MA	MA
Ni	3.8±2.1	3.9±3	17.3±14.8	16.1±8.1	6.2±2.8	6.9±3.2	3.2±0.7	4.0±0.3	2.3±0.3
P	MA*	MA	MA	MA	6.2±8	8.1±1.9	MA	MA	MA
Pb	5.7±1.4	MA	4.5±3.5	10.2±6.3	2.7±2	2.3±2.1	2.2±1.8	3.34±1.0	MA
Sb	2.2±0.6	MA	34.9±5.9	24.1±15.3	12.9±6.6	MA	MA	MA	MA
Se	2.7±1.4	3.6±0.6	12.1±3	8.5/1.5	1.7/±.3	3.4±0.4	2.4±0.8	2.4±1.3	1.1±0.1
Sn	27±11.8	29.7/8.5	69.5±29	66.9±2.1	17.6±4.6	16.3±2.7	18.3±2.1	14.1±5.5	3.6±2.1
Sr	MA	0.9±0.6	4.2±1.5	MA	0.4±0.3	MA	2.4±1.6	0.9±0.5	MA
Ti	MA	9.3±0.6	24.1±3.2	MA	6.2±0.6	MA	4.5±0.1	MA	MA
Zn	25.6±8.1	25.1±1.0	69±0.8	9±5.9	30.9±10.7	47±8.6	23.4±3.4	32.4±3.2	4.2±0.2

*MA: Μη ανιχνεύσιμο

3.2.2. Εκπομπή Ιόντων

Τα ιοντικά συστατικά που προσδιορίστηκαν (νιτρικά, θειικά και αμμωνιακά) δίνονται στον Πίνακα 4. Με την εξαίρεση της εκπομπής θεικών στον υπεραστικό κύκλο ARTEMIS, σε όλες τις περιπτώσεις, η εκπομπή θεικών και νιτρικών συστατικών ήταν υψηλότερη όταν το όχημα ήταν εξοπλισμένο με την βασική διαμόρφωση (OAC). Το εύρημα αυτό είναι σύμφωνο με το αυξημένο δυναμικό οξειδωσης που αναμένεται με τη διαμόρφωση αυτή συγκριτικά με τη διαμόρφωση προκαταλύτης (PCT). Αξίζει, επίσης, να σημειωθεί η υψηλότερη (σε απόλυτη κλίμακα) εκπομπή νιτρικών σε σχέση με τα θειικά, γεγονός που πιθανότατα οφείλεται στο χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο καύσιμο και λιπαντικό. Πρέπει, περαιτέρω, να σημειωθεί η συμφωνία της εκπομπής νιτρικών με την εκπομπή οξειδίων του αζώτου που συζητήθηκε στην Εικόνα 2.

Η απόλυτη τιμή της εκπομπής και η επίδραση της διαμόρφωσης επεξεργασίας καυσαερίου τόσο στα νιτρικά όσο και στα θειικά βρέθηκαν να εξαρτώνται από τον κύκλο οδήγησης που εφαρμοζόταν.

Στον Νέο Ευρωπαϊκό Κύκλο Οδήγησης (NEDC) η βασική διαμόρφωση οδήγησε σε αύξηση τόσο στην εκπομπή θεικών (περί το 29 %) όσο και στην εκπομπή νιτρικών (περί το 58%), συγκριτικά με τη διαμόρφωση προκαταλύτης. Η διαφορά αυξήθηκε σημαντικά στους κύκλους ARTEMIS και ειδικά η εκπομπή θεικών στον αστικό κύκλο. Στην περίπτωση αυτή, η εκπομπή με τη διαμόρφωση προκαταλύτης είναι πολύ χαμηλή. Αντίθετα, στην περίπτωση του υπεραστικού κύκλου ARTEMIS, η εκπομπή θεικών είναι αυξημένη όταν το όχημα εξετάζεται με τη διαμόρφωση προκαταλύτης και ο λόγος για τον οποίον συμβαίνει αυτό είναι άγνωστος. Το φαινόμενο της περιοδικής αποθήκευσης – απελευθέρωσης θεικών από τη γραμμή εξαγωγής των καυσαερίων, αλλά και από τη γραμμή δειγματοληψίας, είναι πολύ πιθανό να είναι η αιτία αυτών των αντιφατικών ευρημάτων και της μεγάλης διασποράς των τιμών. Τα φαινόμενα αυτά μπορούν να ελεγχθούν καλύτερα με χρήση συστήματος μερικής πρωτογενούς αραίωσης και δειγματοληψίας στη θέση του συστήματος ολικής αραίωσης και δειγματοληψίας που χρησιμοποιήθηκε.

Η εκπομπή αμμωνιακών συστατικών είναι χαμηλότερη από αυτή των νιτρικών και θεικών συστατικών. Μάλιστα, στην περίπτωση αυτή, η βασική διαμόρφωση οδηγούσε σε μείωση της εκπομπής, ανεξάρτητα από τον κύκλο οδήγησης που εφαρμοζόταν.

Η επίδραση της παγίδας αιθάλης στην εκπομπή ιοντικών συστατικών μπορεί να συγκριθεί με τις άλλες διαμορφώσεις με υπολογισμό της συνολικής εκπομπής ιόντων στις περιπτώσεις αυτές, όπως στην περίπτωση των ιχνοστοιχείων. Έτσι, σε αυτή τη βάση

σύγκρισης, η χρήση παγίδας οδηγεί σε μείωση των νιτρικών, θειικών και αμμωνιακών συστατικών κατά 23%, 70% και 57%, αντίστοιχα, σε σύγκριση με την βασική διαμόρφωση. Πάντως, η μείωση στην εκπομπή ιόντων με τη χρήση παγίδας είναι μικρότερη από την αντίστοιχη μείωση που παρατηρείται στην εκπομπή ΣΥ. Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στο οξειδωτικό περιβάλλον της παγίδας, το οποίο μπορεί να προωθεί την οξείδωση του οργανικού μέρους της ΣΥ αλλά να αποτυγχάνει στην προώθηση της οξείδωσης των ιοντικών συστατικών.

Πίνακας 4. Μέση εκπομπή ($\mu\text{g}/\text{km}$) και τυπική απόκλιση ιοντικών συστατικών που ανιχνεύτηκαν στη σωματιδιακή ύλη. OAC: Original Aftertreatment Configuration, PCT: Pre-oxidation Catalyst, CDPF: Continuous Diesel particle Filter, NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός (c) Motorway: ARTEMIS υπεραστικός.

Ιόν	NEDC		Urban		Road		Motorway		CDPF
	OAC	PCT	OAC	PCT	OAC	PCT	OAC	PCT	
NO_3^-	505±56.9	320±90.5	1908±41	699±50.6	1205±49.6	600±3.2	1116±4.9	436±2.5	841±7.9
SO_4^-	203±77.5	157±15.5	1065±108	72±2.8	217±72.8	114±11	289±79.2	423±38.8	96±71.2
NH_4^+	75±15.3	192±24.6	342±50.9	418±15.2	109±48.4	127±6.1	83±18.2	143±19.9	47±40

3.2.3. Εκπομπή Οργανικού Υλικού

3.2.3.1. Στοιχειακός και Οργανικός Άνθρακας

Ο Πίνακας 5 συγκεντρώνει τα αποτελέσματα εκπομπής οργανικού (OC) και στοιχειακού (EC) άνθρακα για την βασική διαμόρφωση και την παγίδα αιθάλης. Η συνολική εκπομπή (στοιχειακός και οργανικός) άνθρακα ακολουθεί πολύ στενά την εκπομπή μάζας ΣΥ που δίνεται στην Εικόνα 4, με την εξαίρεση την εκπομπή που μετρήθηκε στον υπεραστικό κύκλο ARTEMIS. Η υψηλότερη τιμή καταγράφηκε στον αστικό κύκλο ARTEMIS (35% πάνω από τον NEDC). Για τους υπόλοιπους κύκλους ARTEMIS, η εκπομπή άνθρακα ήταν μικρότερη από αυτήν του NEDC (κατά 33% και για τους δύο κύκλους). Ο λόγος EC/OC ήταν υψηλότερος στον NEDC και τον υπεραστικό κύκλο ARTEMIS και μειωνόταν σημαντικά στον αστικό και περιαστικό κύκλο ARTEMIS. Η παγίδα αιθάλης οδηγούσε σε μείωση τόσο του οργανικού όσο και του στοιχειακού άνθρακα, σε συμφωνία με την εκπομπή μάζας ΣΥ (~90% μείωση).

Πίνακας 5. Μέση εκπομπή (mg/km) και τυπική απόκλιση οργανικού (OC) και στοιχειακού (EC) άνθρακα που ανιχνεύτηκε στη σωματιδιακή ύλη. OAC: Original Aftertreatment Configuration, PCT: Pre-oxidation Catalyst, CDPF: Continuous Diesel particle Filter, NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός (c) Motorway: ARTEMIS υπεραστικός.

Μορφή Άνθρακα	NEDC	Urban	Road	Motorway	CDPF
	OAC	OAC	OAC	OAC	
<i>EC</i>	20.1±7.5	19.5±8.5	7.7±4.1	15.2±4.8	1.2±0.0
<i>OC</i>	7.5±2.4	17.1±18.2	10.5±.3	3.3±2.4	0.5±0.0
<i>Συνολικά</i>	27.5±5.3	36.6±10.3	18.2±8.0	18.5±6.6	1.6±0.0
<i>EC/OC</i>	2.7±1.9	1.1±2.0	0.7±2.0	4.7±4.4	2.4±0.0

3.2.3.2. Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες

Στα δείγματα ΣΥ που συλλέχθηκαν προσδιορίστηκαν 16 πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAHs). Οι ελαφροί PAHs (Μοριακό Βάρος < 252) απαντούν σε μεγαλύτερη ποσότητα από τους βαρύτερους, σε συμφωνία με τα ευρήματα άλλων ερευνητών. Επίσης, φαίνεται ότι η επίδραση της διαμόρφωσης επεξεργασίας του καυσαερίου δεν είναι απλή ούτε και ευθέως ερμηνεύσιμη. Γενικά μιλώντας, μπορεί να διακριθεί μια μείωση στην εκπομπή των ελαφρύτερων υδρογονανθράκων και μια ελαφρά αύξηση των βαρύτερων (με την εξαίρεση του φλουρανθενίου) με χρήση της βασικής διαμόρφωσης και παγίδας αιθάλης, διαμορφώσεις που επιβάλλουν εντονότερο οξειδωτικό περιβάλλον. Να σημειωθεί, ωστόσο, ότι οι ελαφροί PAHs είναι περισσότερο πτητικοί και, επομένως, μπορεί να απαντούν εναλλακτικά στην αέρια και τη σωματιδιακή φάση, συνεισφέροντας έτσι στη μεταβλητότητα της μέτρησης.

Είναι ιδιαίτερα σημαντικό το γεγονός ότι η παγίδα αιθάλης δεν οδηγεί σε μείωση των PAHs ανάλογη με τη μείωση της ΣΥ. Έτσι, η εκπομπή PAH ήταν μικρότερη κατά 59%, 58%, 53% και 1% στους NEDC, αστικό, περιαστικό και υπεραστικό, αντίστοιχα, όταν το όχημα ήταν εξοπλισμένο με παγίδα (σε σχέση με την εκπομπή της βασικής διαμόρφωσης). Η πολύ μικρή μείωση που σημειώθηκε στον υπεραστικό κύκλο οφείλεται μάλλον στην αυξημένη εκπομπή φλουρενίου και βενζο [a,c,d,f,lm] περυλενίου (ΤΒΠ). Να σημειωθεί ότι η μικρότερη αυτή μείωση σε περιεχόμενο PAH, σε σύγκριση με τη μείωση σε μάζα ΣΥ, μπορεί να συσχετιστεί με την υψηλότερη τοξικότητα ανά μάζα που παρατηρήθηκε σε παρόμοια εργασία για τη ΣΥ κατάντη της παγίδας από αυτή κατάντη οξειδωτικού καταλύτη [3].

Σε κάθε περίπτωση, τα όποια συμπεράσματα σχετικά με την τοξικότητα του καυσαερίου πάσχουν από μεγάλες αβεβαιότητες στον προσδιορισμό του «πραγματικού» επιπέδου εκπομπών. Παρόλα αυτά, η σύγκριση μεταξύ διαφορετικών τεχνολογιών επεξεργασίας του καυσαερίου είναι δυνατή και μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες-οδηγούς στη νομοθεσία των εκπομπών από οχήματα diesel.

Πίνακας 5. Μέση εκπομπή (ng/km) και τυπική απόκλιση πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAH) που προσδιορίστηκαν στη σωματιδιακή ύλη. OAC: Original Aftertreatment Configuration, PCT: Pre-oxidation Catalyst, CDPF: Continuous Diesel particle Filter, NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός (c) Motorway: ARTEMIS υπεραστικός.

PAH	NEDC			Urban			Road			Motorway		
	OAC	PCT	CDPF	OAC	PCT	CDPF	OAC	PCT	CDPF	OAC	PCT	CDPF ^a
ακεναφθένιο	4813±1090	6148	1855	17926	26135±10761	5599±3372	1760±101	13136±12369	MA	1752±1268	MA	405±286
φλουρανθένιο	3558±1658	2286±662	1472±87	5303±132	3054	1002	1505±261	950	MA	1169±445	1273	279±197
φαινανθρένιο	1874±446	4065±677	418±301	4112±1103	7821±2327	1100±654	1692±/1058	4885±1597	280±224	858±657	3621±2273	224±/218
ανθρακένιο	MA*	806±53	1678±1326	MA	1698	MA	MA	871±277	1091/59	88	465	829/
Φλουρένιο	811±651	4026±737	2770±110	3118	6260	5017±4417	1124±97	4694±1565	1318	383	2476±277	1349±1134
Πυρένιο	5095±2160	8296±495	919± MA 876	2830±921	8126±2759	892±795	719±/255	2930/562	359±237	526±161	1685	234±168
ΤΒΠ**	1544±441	1089	MA	2495	10887±3389	MA	596	3843±899	MA	511±306	1367	2707±1914
Βενζο [a] ανθρακένιο	836±74	1742±199	630±379	1072	MA	1528	232±30	844	209±178	146±81	465	173±151
Κρυσένιο	963±538	1558	271	59	MA	223	MA	MA	120	233	MA	40
Βενζο [e] πυρένιο	11802±3378	MA	MA	MA	MA	MA	MA	MA	MA	MA	MA	MA
Βενζο [a] φλουρανθένιο	1067±324	MA	720±315	156	MA	771±765	169±19	550±416	328	89	234±121	98±69
Βενζο [k] φλουρανθένιο	MA	MA	202±94	MA	MA	328	MA	MA	MA	MA	30	MA
Βενζο [a] πυρένιο	MA	MA	181	1072	MA	MA	85	743±/96	MA	MA	MA	MA
d Βενζο [a,h] ανθρακένιο	454	MA	673	1001	3512	601±540	MA	MA	268	88±41	190±143	84±59
Benzo [g,h,i] περυλένιο	391	4483	MA	468	8182	MA	422±513	MA	MA	87	1191	MA
Ινδενο [1,2,3-cd] πυρένιο	MA	2177	1615	1559	7024	MA	593±176	1962	210	561	MA	MA

*MA: Μη ανιχνεύσιμο

** ΤΒΠ: τεταρτοταγές βενζο [a,cd,f,lm] περυλένιο

4. ΣΥΝΟΨΗ

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ

ΔΡΑΣΕΙΣ

Στην παρούσα έκθεση παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών σωματιδίων diesel που ελήφθησαν με όχημα εξοπλισμένο με διαφορετικές διαμορφώσεις επεξεργασίας καυσαερίου, που λειτουργούσε με καύσιμο χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο και λιπαντικά σύγχρονης τεχνολογίας επίσης χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο. Οι διαμορφώσεις επεξεργασίας καυσαερίου που εξετάστηκαν ήταν η βασική διαμόρφωση, η διαμόρφωση με εγκαταστημένο μόνο τον προκαταλύτη της βασικής διαμόρφωσης και μια διαμόρφωση όπου στη θέση του κυρίως καταλύτη της βασικής διαμόρφωσης εγκαταστάθηκε μια παγίδα αιθάλης. Προκαταρκτική ανάλυση των δεδομένων και των μετρήσεων έδειξε στατιστικά μη σημαντική διαφοροποίηση ανάμεσα στα δύο λιπαντικά και στα αποτελέσματα των μετρήσεων. Κατά συνέπεια, η όλη ανάλυση και συζήτηση δεν αναφερόταν στην επίδραση διαφορετικών λιπαντικών στο σωματιδιακό προφίλ, αλλά, απλά, στην επίδραση λιπαντικού χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο στο σωματιδιακό αλλά και γενικά στο προφίλ καυσαερίων του οχήματος.

4.1. Συμπεράσματα

Τα ακόλουθα συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν από την έως τώρα έρευνα:

- Οι εκπομπές NO_x εξαρτώνται σημαντικά από τον εφαρμοζόμενο κύκλο οδήγησης. Στους μη νομοθετημένους κύκλους, οι εκπομπές αυτές βρέθηκαν σημαντικά υψηλότερες από τις αντίστοιχες του NEDC. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι τόσο ο κινητήρας όσο και το σύστημα μετεπεξεργασίας του καυσαερίου δεν είναι ρυθμισμένα ώστε να παρέχουν αποτελεσματική μείωση των εκπομπών σε σημεία λειτουργίας που δεν προβλέπονται από τη νομοθεσία και είναι, ίσως, αντιπροσωπευτικότερα της πραγματικότητας.
- Η παγίδα αιθάλης μειώνει σημαντικά την εκπομπή σωματιδιακής μάζας – συγκεκριμένα επιφέρει μείωση περί το 90% σε σύγκριση με την βασική διαμόρφωση. Στην περίπτωση αυτή ικανοποιούνται και τα προτεινόμενα όρια Euro 5. Με την παγίδα αιθάλης μειώνεται σημαντικά και η εκπομπή αριθμού (περί τις 2 τάξεις μεγέθους).
- Παρά τη χρήση καυσίμου και λιπαντικού χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο, πτητικά νανοσωματίδια σχηματίζονται κατόντη της παγίδας υπό συγκεκριμένες συνθήκες (ψυχρή εκκίνηση και υψηλά φορτία) και επισκιάζουν τη μείωση στην εκπομπή αριθμού.

- Η παγίδα αιθάλης οδηγεί σε μείωση της συνολικής εκπομπής μεταλλικών στοιχείων κατά 76% σε σύγκριση με την βασική διαμόρφωση. Το στοιχείο που απαντούσε σε μεγαλύτερη αφθονία στο καυσαέριο ήταν το βάριο και μάλλον οφειλόταν σε πρόσθετα της καταλυτικής επίστρωσης ή/και του καυσίμου.
- Από τα ιοντικά συστατικά που μετρήθηκαν, τη μεγαλύτερη εκπομπή την παρουσίασαν τα νιτρικά. Σε σύγκριση με την βασική διαμόρφωση, η παγίδα οδήγησε σε μείωση όλων των ιοντικών συστατικών (23%, 70% και 57% για νιτρικά, θειικά και αμμωνιακά, αντίστοιχα). Οι μειώσεις αυτές ήταν πάντως μικρότερες από τη μείωση της συνολικά εκπεμπόμενης μάζας σωματιδίων και υποδεικνύουν μη ισοδύναμο έλεγχο της εκπομπής ιόντων από την παγίδα αιθάλης.
- Παρομοίως, η μείωση της εκπομπής PAH με τη χρήση παγίδας αιθάλης δεν ήταν ισοδύναμη με τη μείωση της συνολικά εκπεμπόμενης μάζας σωματιδίων. Το γεγονός αυτό μπορεί να συσχετιστεί με τη μεγαλύτερη τοξικότητα ανά μάζα που παρατηρήθηκε κατάντη παγίδας σε σύγκριση με αυτή που παρατηρήθηκε κατάντη οξειδωτικού καταλύτη.

4.2. Μελλοντικές Δράσεις

Όπως αναφέρθηκε εκτεταμένα, η χημική ανάλυση των δύο λιπαντικών που εξετάστηκαν στα πλαίσια του ΠΕ 5 του Προγράμματος «Διερεύνηση της επίπτωσης της σύστασης των λιπαντικών στα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των εκπομπών σωματιδίων κινητήρων diesel» έδειξε παρόμοια συγκέντρωση θείου στα δύο λιπαντικά και ακύρωσε την υπόθεση περί δύο λιπαντικών διαφορετικής περιεκτικότητας σε θείο που υιοθετήθηκε στην ανάλυση των μετρήσεων που παρουσιάστηκαν στα ΠΕ 4&5. Η λάθος υπόθεση εγκαταλείφθηκε και τα αποτελέσματα των μετρήσεων ξανασυζητήθηκαν υπό το φως του ευρήματος.

Για τις μελλοντικές ανάγκες του Προγράμματος, όπως αυτές προέκυψαν από τα παραπάνω ευρήματα, αποφασίστηκε η διεξαγωγή παρόμοιου πρωτοκόλλου με χρήση λιπαντικού με βασικό τύπο ορυκτέλαιο και εγνωσμένα χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο. Το λιπαντικό προμήθευσε η Εταιρία Shell (Shell HELIX Super, Mineral Motor Oil, 15W-40) και η προκαταρκτική χημική ανάλυση που έγινε στο Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών Διεργασιών έδειξε περιεκτικότητα σε θείο περί το 0.830%.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ- ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Kweon, C.-B., et al., Detailed chemical composition and particle size assessment of diesel engine exhaust. SAE Technical Paper Series, 2002. 2002-01-2670.
2. Okada, S., et al., Measurement of trace metal composition in Diesel engine particulate and its potential for determining oil consumption. SAE Technical Paper Series, 2003. 2003-01-0076.
3. Geller, M.D., et al., Physicochemical redox characteristics of particulate matter (PM) emitted from gasoline and diesel passenger cars. Atmospheric Environment, 2006. 40: p. 6988-7004.
4. Sternbeck, J., A. Sjödin, K. Areasson, Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension - results from two tunnel studies. Atmospheric Environment, 2002. 36: p. 4735-4744.

Ο Επιστημονικός Υπεύθυνος του Υποέργου

Γεώργιος Μήλτσιος
Δρ. Μηχανολόγος Μηχανικός
Καθηγητής