

**«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

Πακέτο Εργασίας 6

Ανάλυση αποτελεσμάτων μετρήσεων – Τελικά συμπεράσματα.

(Τελική έκθεση)

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

Αύγουστος 2007

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία εντάσσεται στο υποέργο «Διερεύνηση της επίπτωσης της σύστασης των λιπαντικών στα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των εκπομπών σωματιδίων κινητήρων diesel» που χρηματοδοτήθηκε στα πλαίσια του Προγράμματος «ΑΡΧΙΜΗΔΗΣ: ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΩΝ ΟΜΑΔΩΝ ΣΤΑ ΤΕΙ (ΕΕΟΤ)» (ΕΠΕΑΚ II) με φορέα υλοποίησης το ΤΕΙ Σερρών (ΤΜΗΜΑ: Μηχανολογίας). Στο έργο εξετάστηκε σύγχρονο πετρελαιοκίνητο όχημα προδιαγραφών Euro 4 με δύο διαμορφώσεις επεξεργασίας του καυσαερίου: α. τη στάνταρτ διαμόρφωση και β. με καταλυτική παγίδα στη θέση του κυρίως οξειδωτικού καταλύτη της στάνταρτ διαμόρφωσης. Εξετάστηκαν δύο συνθετικά λιπαντικά (ένα αρχικής λειτουργίας – ρονταρίσματος και ένα κανονικής χρήσης) και ένα λιπαντικό ορυκτής βάσης. Το όχημα μετρήθηκε σε διάφορους κύκλους οδήγησης και καταγράφηκαν φυσικά χαρακτηριστικά (μάζα σωματιδίων, αριθμός σωματιδίων, κατανομή μεγέθους – αριθμού σωματιδίων) και χημικά χαρακτηριστικά (νομοθετημένοι αέριοι ρύποι, μεταλλικά στοιχεία σωματιδιακής ύλης, ιοντικά συστατικά και πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες. Τα δύο συνθετικά λιπαντικά δεν έδειξαν να διαφοροποιούνται ιδιαίτερα αν και το λιπαντικό κανονικής χρήσης έδειξε κατά τι καλύτερη συμπεριφορά. Η σύγκριση συνθετικού λιπαντικού – ορυκτέλαιου έδειξε ότι οι σημαντικότερες διαφορές εντοπίζονται στις εκπομπές μάζας ΣΥ με τη στάνταρτ διαμόρφωση, όπου το συνθετικό λιπαντικό δείχνει να μπορεί να ικανοποιήσει τα νομοθετημένα όρια σε αντίθεση με το ορυκτέλαιο. Σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν τα αποτελέσματα που ελήφθησαν με συνθετικό λιπαντικό ήταν καλύτερα συγκριτικά με αυτά του ορυκτέλαιου. Πέρα από την επίδραση του λιπαντικού μπορούν να στοιχειοθετηθούν τα παρακάτω: Οι εκπομπές NO_x εξαρτώνται σημαντικά από το κύκλο οδήγησης που εφαρμόζεται, η καταλυτική παγίδα αιθάλης μειώνει τις εκπομπές μάζας PM πάνω από 95%, ανεξάρτητα από το χρησιμοποιούμενο λιπαντικό, η καταλυτική παγίδα αιθάλης μειώνει δραματικά και τον αριθμό των σωματιδίων (κατά 2-3 τάξεις μεγέθους κατά τον NEDC), η καταλυτική παγίδα αιθάλης μειώνει τις εκπομπές μεταλλικών ιχνοστοιχείων κατά 5 φορές στην περίπτωση του συνθετικού λιπαντικού και κατά 4 φορές στην περίπτωση του ορυκτέλαιου. Το μεταλλικό στοιχείο σε μεγαλύτερη αφθονία ήταν το Ba, προερχόμενο πιθανόν από την καταλυτική επίστρωση ή/και από πρόσθετα του καυσίμου. Ανάλογα αποτελέσματα ελήφθησαν και για τα ιοντικά συστατικά, ενώ για τους πολυαρωματικές ενώσεις η επίδραση της παγίδας ήταν μικρότερη. Συνοψίζοντας

και λαμβάνοντας υπόψη όλα τα αποτελέσματα του Προγράμματος, μπορεί να υποστηριχτεί με ασφάλεια ότι η χρήση συνθετικού λιπαντικού σε έναν σύγχρονο κινητήρα diesel είναι ένας ακόμη παράγοντας που συμβάλλει στη βελτίωση του προφίλ εκπομπών του κινητήρα αυτού.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	σελ
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ & ΜΕΤΡΗΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	12
2.1 Όχημα – Διαμορφώσεις Συστήματος Επεξεργασίας Καυσαερίου	13
2.2 Καύσιμα – Λιπαντικά	13
2.3 Πρωτόκολλο Κύκλων Οδήγησης	17
2.4 Αγωγός δειγματοληψίας σταθερού όγκου (CVS tunnel)	21
2.5 Μετρήσεις Αερίων Ρύπων	24
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	27
3.1 Συνθετικά Λιπαντικά	29
3.1.1 Μεταβατικοί Κύκλοι Οδήγησης	30
3.1.2 Σταθερά Σημεία Λειτουργίας	40
3.1.3 Χημικός Χαρακτηρισμός Σωματιδίων	42
3.2 Σύγκριση συνθετικού Λιπαντικού – Λιπαντικού Ορυκτής Βάσης	51
3.2.1 Μεταβατικοί Κύκλοι Οδήγησης	52
3.2.2 Σταθερά Σημεία Λειτουργίας	64
3.2.3 Χημικός Χαρακτηρισμός Σωματιδίων	67
4 ΣΥΝΟΨΗ – ΣΥΜΠΕΡΑΜΑΤΑ	75
5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	82
6 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ	85

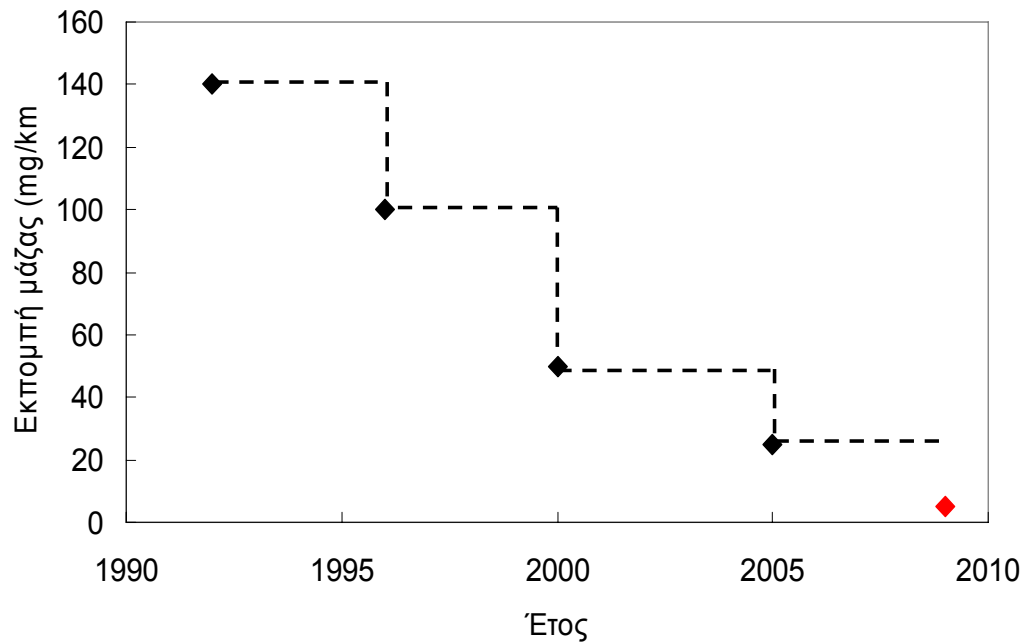
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι κινητήρες ντίζελ αποτελούν μια από τις σημαντικότερες πηγές σωματιδιακής ύλης (ΣΥ) και υπάρχουν σημαντικές ενδείξεις συσχέτισης αυτής της ΣΥ με καρκινογένεση και προβλήματα του αναπνευστικού και κυκλοφορικού συστήματος (EPA, 2002). Για το λόγο αυτό οι ντίζελ υπόκεινται σε νομοθετικό περιορισμό (Εικόνα 1.1).

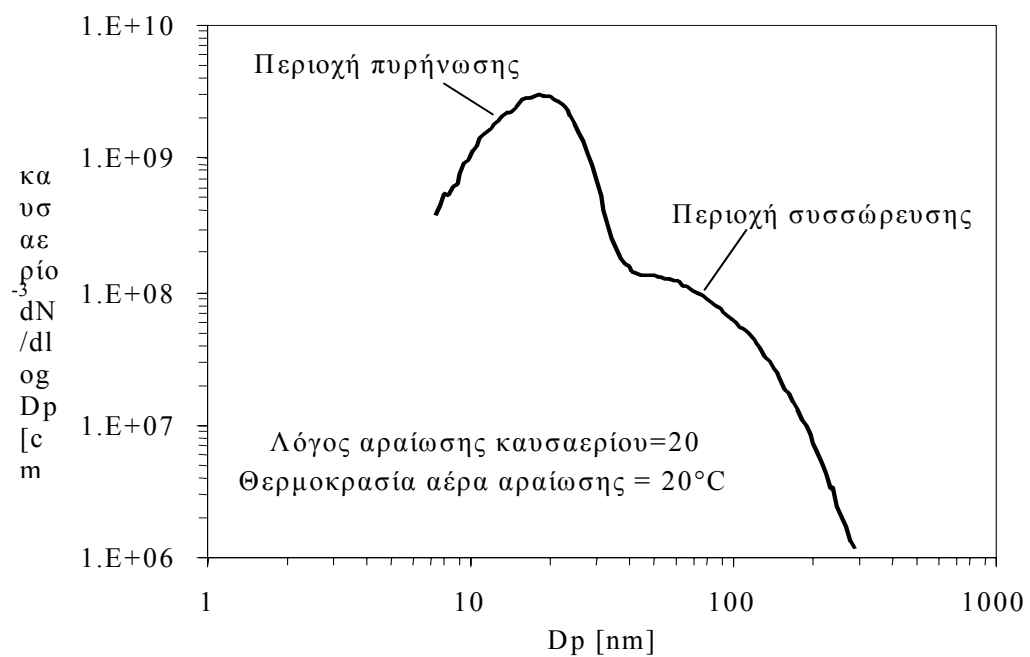
Δεν υπάρχει ακριβής ορισμός της εκπεμπόμενης από τους κινητήρες ντίζελ ΣΥ. Ο ορισμός εξαρτάται από τη μέθοδο δειγματοληψίας, η οποία καθεαυτή αποτελεί ένα σημαντικό μέρος της νομοθεσίας (Vouitsis et al. 2003). Η τελευταία προδιαγράφει μεταφορά του καυσαερίου σε αγωγό αραίωσης, αραίωση με φιλτραρισμένο αέρα, ισοκινητική παραλαβή δείγματος και διέλευση αυτού από φίλτρο που βρίσκεται σε θερμοκρασία μικρότερη των 52 °C. Η εκπομπή μάζας προσδιορίζεται με ζύγιση του φίλτρου μετά από σταθεροποίηση σε ειδικό θάλαμο. Με βάση τη νομοθετημένη μέθοδο δειγματοληψίας, η ΣΥ των ντίζελ αποτελείται από σωματίδια άνθρακα τα οποία έχουν υποστεί συσσωμάτωση και πάνω τους έχουν προσροφηθεί ανόργανες και οργανικές ενώσεις. Ένα ποσοστό της ΣΥ αντιστοιχεί σε μεταλλικές ενώσεις.

Είναι προφανές ότι οποιαδήποτε αλλαγή στη διαδικασία μπορεί να δώσει διαφορετικά αποτελέσματα και η τυποποίηση της μεθόδου είναι μεγίστης σημασίας για τη σύγκριση δεδομένων από διαφορετικά εργαστήρια. Τέτοια τυποποίηση υπάρχει μόνο για την μέτρηση μάζας και γίνεται εντατική έρευνα για τη διερεύνηση των δυνατοτήτων τυποποίησης μεθόδου δειγματοληψίας - ορισμού - μέτρησης και άλλων παραμέτρων (αριθμός, μέγεθος, ειδική επιφάνεια) (PARTICULATES, PMP, Ntziachristos et al. 2003, Thompson et al. 2004).

Με βάση πειραματικές και μη αυστηρά τυποποιημένες μεθόδους δειγματοληψίας - μέτρησης, η ΣΥ των πετρελαιοκίνητων οχημάτων μπορεί να οριστεί ως ένα μεικτό σύστημα σωματιδίων με το μέγιστο της αριθμητικής συγκέντρωσης στην περιοχή πυρήνων (nucleation mode, μέση διάμετρος < 30 nm) και το μέγιστο της συγκέντρωσης μάζας στην περιοχή συσσώρευσης (accumulation mode, μέση διάμετρος = 30 – 100 nm) (Εικόνα 1.2). Αν και ο παραπάνω ορισμός είναι αρκετά γενικός και μπορεί να θεωρηθεί αυθαίρετος (αφού εργαστηριακές μετρήσεις υποδεικνύουν ότι μόνο υπό συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας του κινητήρα



Εικόνα 1.1. Διαχρονική εξέλιξη της ευρωπαϊκής νομοθεσίας για τα όρια εκπομπής ΣΥ από οχήματα ντίζελ ελαφρού καθήκοντος



Εικόνα 1.2. Κατανομή μεγέθους ΣΥ καυσαερίου επιβατηγού οχήματος ντίζελ

(υψηλά φορτία) καταγράφεται το αεροζόλ της Εικόνας 1-2), είναι συμβατός με μετρήσεις της αστικής ατμόσφαιρας και ειδικότερα με μετρήσεις στο πεζοδρόμιο δρόμων πυκνής κυκλοφορίας που υποδεικνύουν παρόμοιου τύπου αεροζόλ. Έτσι, αποδεχόμενοι τη «μερικότητα» των εργαστηριακών μετρήσεων που πιθανόν να «χάνουν» την περιοχή πυρήνων που μπορεί να δημιουργείται κατά την αραίωση του καυσαερίου στην ατμόσφαιρα, προτιμάται ο γενικός ορισμός στην ανάλυση - συζήτηση που ακολουθεί στα παρακάτω κεφάλαια.

Η εξέλιξη της τεχνολογίας έδωσε τη δυνατότητα θεαματικής μείωσης της εκπεμπόμενης σωματιδιακής μάζας σύμφωνα με τις απαιτήσεις της νομοθεσίας (Εικόνα 1.2). Απαιτήσεις για περαιτέρω μείωση, οδηγούν στην ανάγκη εφαρμογής τεχνολογιών επεξεργασίας του καυσαερίου (π.χ., φίλτρα ΣΥ). Οι τεχνολογίες αυτές που μειώνουν την εκπεμπόμενη ΣΥ σε ποσοστό μεγαλύτερο από 99% (Mayer et al. 2002) είναι ιδιαίτερα ευαίσθητες στην ποιότητα του καυσίμου (ειδικά στο περιεχόμενο θείου) και στον τύπο και την ποιότητα του λιπαντικού.

Με την παρούσα Τελική Έκθεση (Πακέτο Εργασίας 6 (ΠΕ6)) ολοκληρώνεται η έρευνα που διενεργήθηκε από την ερευνητική ομάδα πάνω στην επίδραση της σύστασης των λιπαντικών στα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των σωματιδιακών εκπομπών των κινητήρων diesel. Το θέμα έχει αποκτήσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον αφού η τεχνολογική εξέλιξη κινητήρων, συστημάτων επεξεργασίας καυσαερίου, καυσίμων και λιπαντικών δίνει τη δυνατότητα σημαντικότητας μείωσης των εκπομπών αυτών. Στα πλαίσια αυτά, Κυβερνήσεις και Βιομηχανία ενδιαφέρονται ιδιαίτερα για την επίτευξη βέλτιστων τεχνολογικών συνδυασμών με στόχο την ικανοποίηση των αυστηρών μελλοντικών ορίων εκπομπών. Η επίδραση της τεχνολογίας του λιπαντικού, που σε μεγάλο βαθμό καθορίζεται από την τεχνολογία επεξεργασίας καυσαερίου, αναμένεται σημαντική και αποτελεί ένα από τα πεδία στα οποία θα κατευθυνθεί η έρευνα τα επόμενα χρόνια.

Το Υπόεργο «Διερεύνηση της επίπτωσης της σύστασης των λιπαντικών στα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των εκπομπών σωματιδίων κινητήρων diesel» που χρηματοδοτήθηκε στα πλαίσια του Προγράμματος «ΑΡΧΙΜΗΔΗΣ: ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΩΝ ΟΜΑΔΩΝ ΣΤΑ ΤΕΙ (ΕΕΟΤ)» (ΕΠΕΑΚ ΙΙ) με φορέα υλοποίησης

το ΤΕΙ Σερρών (ΤΜΗΜΑ: Μηχανολογίας) οργανώθηκε έτσι ώστε να δώσει απαντήσεις πάνω στα ακόλουθα ερωτήματα:

- Υπάρχουν σημαντικές διαφορές στις εκπομπές και κατά πόσο μπορούν να αποδοθούν στο λιπαντικό;
- Αν ναι, κατά πόσο αυτό οφείλεται στο βασικό τύπο του λιπαντικού και κατά πόσο στα χρησιμοποιούμενα πρόσθετα;
- Είναι δυνατή η πρόβλεψη συγκεκριμένων εκπομπών (πιθανότερα οξειδίων μετάλλων) από τις ιδιότητες του λιπαντικού και του καυσίμου;
- Είναι δυνατή η ταυτοποίηση εμπειρικής σχέσης μεταξύ ιδιοτήτων λιπαντικού και εκπομπών;
- Ποιά η επίδραση του λιπαντικού στην απόδοση και τον ωφέλιμο χρόνο ζωής των συσκευών επεξεργασίας καυσαερίου;

Τα ερωτήματα αυτά διαμορφώνουν ουσιαστικά ένα πεδίο που σε μεγάλο βαθμό είναι αδιερεύνητο και οι επιμέρους απαντήσεις απαιτούν χρονοβόρες και αυξημένου κόστους πειραματικές διερευνήσεις. Η σχετική έρευνα σε παλιότερους κινητήρες έχει δείξει ότι το λιπαντικό συνεισφέρει κατά σημαντικό ποσοστό στις σωματιδιακές εκπομπές, τόσο στο πτητικό όσο και στο μη-πτητικό (ανθρακικό) κλάσμα. Όσον αφορά το τελευταίο αναφέρεται συνεισφορά του λιπαντικού 15-25%, ενώ όσον αφορά το πτητικό κλάσμα αναφέρεται συνεισφορά 19-88%. Σε κάθε περίπτωση, η επίδραση ποικίλει ανάλογα με τον τύπο του κινητήρα και τις συνθήκες λειτουργίας, το καύσιμο και τη σύνθεση του λιπαντικού και το σύστημα επεξεργασίας του καυσαερίου. Η πολυπλοκότητα των φαινομένων υποδεικνύεται και από την αντιφατικότητα των πρόσφατα δημοσιευμένων αποτελεσμάτων.¹

Στα ΠΕ1&2 του Υποέργου συλλέχθηκε, μελετήθηκε και αξιολογήθηκε η σχετική με το αντικείμενο του έργου διεθνής βιβλιογραφία, έγινε η σύνθεση των ευρημάτων και προδιαγράφηκαν τα δείγματα καυσίμων και λιπαντικών. Περαιτέρω, αναπτύχθηκε η λογική, η επιχειρηματολογία και η μεθοδολογία στις οποίες βασίστηκε η

¹ Για μια επισκόπηση των αποτελεσμάτων αυτών βλ. ΠΕ1&2 «Βιβλιογραφική Διερεύνηση - Δημιουργία μητρώου λιπαντικών – παραγωγή δειγμάτων»

ερευνητική ομάδα για την όσο το δυνατόν καλύτερη προσέγγιση των ερευνητικών στόχων.

Πάνω σ' αυτήν την κατευθυντήρια γραμμή και στοχεύοντας στον καλύτερο δυνατό έλεγχο της επίδρασης του λιπαντικού, η ερευνητική ομάδα κατέληξε στο σχήμα:

- Ένα όχημα τελευταίας τεχνολογίας
- Ένα καύσιμο τελευταίας τεχνολογίας
- Δύο συστήματα επεξεργασίας καυσαερίου τελευταίας τεχνολογίας
- Δύο λιπαντικά: Συνθετικό λιπαντικό τελευταίας τεχνολογίας και ορυκτέλαιο λιπαντικό συμβατικής τεχνολογίας.

Στο επόμενο κεφάλαιο παρουσιάζονται η πειραματική διάταξη και η μετρητική μεθοδολογία και διαδικασία με αναφορές στα σχετικά Πακέτα Εργασίας. Ακολουθούν η παρουσίαση και συζήτηση των αποτελεσμάτων και τα τελικά συμπεράσματα της έρευνας.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Όπως αναφέρθηκε στο κλείσιμο της Εισαγωγής, το μετρητικό σχήμα στο οποίο κατέληξε η ερευνητική ομάδα, ήταν: ένα όχημα (Euro 4), ένα καύσιμο, δύο συστήματα επεξεργασίας καυσαερίου όλα τελευταίας τεχνολογίας και δύο λιπαντικά, το ένα συνθετικό τελευταίας τεχνολογίας και το άλλο ορυκτέλαιο συμβατικής τεχνολογίας. Το σχήμα υιοθετήθηκε μετά από σειρά προκαταρκτικών μετρήσεων που στόχευαν στη διερεύνηση συσχέτισης σωματιδιακών εκπομπών – συσκευών επεξεργασίας (σε κινητήρα diesel Euro 1) και στη διερεύνηση συσχέτισης σωματιδιακών εκπομπών – καυσίμου (σε κινητήρα diesel Euro 3). Πιο αναλυτικά η πειραματική διάταξη και η μετρητική διαδικασία έχουν ως εξής:

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, βλ. Παράρτημα). Το όχημα μετρήθηκε σε δύο διαμορφώσεις συστήματος επεξεργασίας καυσαερίου:

α. στην στάνταρτ διαμόρφωση (οξειδωτικός προκαταλύτης και οξειδωτικός κυρίως καταλύτης δύο βαθμίδων με DeNO_x χαρακτηριστικά ή «τετραοδικός» καταλύτης, (4WC)).

β. με καταλυτική παγίδα αιθάλης εγκατεστημένη στη θέση του κυρίως καταλύτη. (Continuous Diesel Particle Filter (CDPF), 5.66”×10”, με επιφανειακή πυκνότητα κελιών 300 cpsi και πορώδες 52%).

Να σημειωθεί, επίσης, ότι το όχημα μετρήθηκε και με εγκαταστημένο μόνο τον οξειδωτικό προκαταλύτη, μέτρηση που είχε στόχο την πιο στοχευμένη διερεύνηση της επίδρασης της τεχνολογίας επεξεργασίας καυσαερίου στη ΣΥ. Τα αποτελέσματα της έρευνας περιγράφηκαν στο ΠΕ 5 του Προγράμματος και δεν θα επαναληφθούν εδώ που η συζήτηση θα επικεντρωθεί σε πιο ρεαλιστικές πρακτικές που αφορούν τη διαθέσιμη τεχνολογία και πιθανές εναλλακτικές λύσεις.

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 διαφορετικών τεχνολογιών:

1. Συνθετικό λιπαντικό τελευταίας τεχνολογίας και χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο.
2. Λιπαντικό ορυκτής προέλευσης και υψηλής περιεκτικότητας σε θείο.

Λόγω λανθασμένων υποθέσεων (στην αρχική φάση του Προγράμματος) πάνω στις ιδιότητες των λιπαντικών, που ανασκευάστηκαν στη συνέχεια με τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης, η ερευνητική διαδικασία ανατράπηκε υπό την έννοια ότι ένας δεύτερος (από χρονολογική ή έστω από μεθοδολογική σκοπιά αλλά ουδόλως από αξιολογική και ουσιαστική) στόχος επιτεύχθηκε πρώτος: η διερεύνηση της επίδρασης λιπαντικού 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).

Έτσι, τα συνθετικά λιπαντικά που εξετάστηκαν ήταν δύο και διαφοροποιούνταν 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 η προμήθειά του έγινε από την εταιρία Castrol, είναι το σύνηθες λάδι που διακινείται στην αγορά (και στη βιβλιογραφία αναφέρεται ως Service Fill Oil (SFO)). Οι φυσικές και χημικές ιδιότητές τους δίνονται στον Πίνακα 2.1 μαζί με τις ιδιότητες του λιπαντικού ορυκτής προέλευσης που είναι SFO. Ο Πίνακας 2.1 είναι αποτέλεσμα της συνδυασμένης ανάλυσης που εφαρμόστηκε σε δείγματα των δύο λιπαντικών από το Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του ΕΜΠ στα πλαίσια των υποχρεώσεων του στο Υπόεργο και από το Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων και Υδρογονανθράκων (ΕΠΚΥ) του Ινστιτούτου Τεχνικής Χημικών Διεργασιών (ΙΤΧΗΔ), κατόπιν παραγγελίας.

Πίνακας 2.1. Φυσικές ιδιότητες λιπαντικών και περιεκτικότητα σε ιχνοστοιχεία (ppm)

Ιδιότητα	Initial Fill Oil	Service Fill Oil	Service Fill Oil
Βασικός Τύπος (Base Stock)	Συνθετικό	Συνθετικό	Ορυκτέλαιο
Βαθμός Ιξώδους	0W - 30	0W - 40	15W - 40
ACEA grade	B3 initial fill oil	B3 service fill oil	B2-98 motor oil
Κινηματικό Ιξώδες στους 40 °C (KV40) (cSt)	39.8	74.48	105.94
Κινηματικό Ιξώδες στους 100 °C (KV100) (cSt)	7.58	12.8	14.94
Δείκτης Ιξώδους	164	174	148
Ασβέστιο (Ca)	3680	1540	MA(*)
Ψευδάργυρος (Zn)	900	750	MA
Φωσφόρος (P)	750	605±40	883±45
Θείο (S)	2210	1760	8890
Χαλκός (Cu)	0.041	0.062±0.002	0.063±0.002
Σίδηρος (Fe)	64.1	19±0.3	13.5±0.1
Βάριο (Ba)	ΔM(**)	0.066±0.002	0.067±0.002
Κάδμιο (Cd)	ΔM	0.01±0.001	0.32±0.003
Χρόμιο (Cr)	ΔM	3.9±0.1	1.76±0.1
Νικέλιο (Ni)	ΔM	2.72±0.1	1.344±0.05
Αντιμόνιο (Sb)	ΔM	0±<0.4	0±<0.4
Μαγγάνιο (Mn)	ΔM	0.41±0.01	0.035±0.01

Σελήνιο (Se)	ΔM	$0\pm<0.1$	$0\pm<0.1$
Πυρίτιο (Si)	ΔM	$0\pm<0.1$	$0\pm<0.1$
Κασσίτερος (Sn)	ΔM	$0\pm<0.4$	$0\pm<0.4$
Στρόντιο (Sr)	ΔM	0.54 ± 0.05	0.072 ± 0.004

(*) Μη Ανιχνεύσιμο

(**) Δεν Μετρήθηκε

Τα δύο συνθετικής βάσης λιπαντικά έχουν παραπλήσια ροϊκά χαρακτηριστικά ενώ διαφοροποιούνται στο περιεχόμενο θείου, ψευδάργυρο και φωσφόρο (το IFO περισσότερο κατά 20-25%), στο περιεχόμενο ασβέστιο (το IFO περισσότερο κατά ένα συντελεστή 2.3) και στον περιεχόμενο σίδηρο (το IFO περισσότερο κατά ένα συντελεστή 3.4).

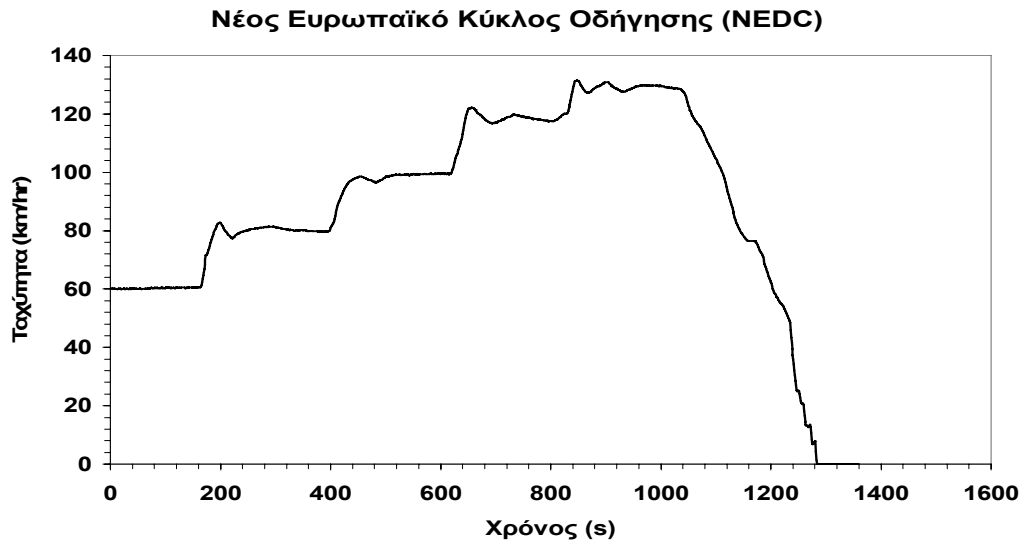
Σε σχέση με το ορυκτέλαιο, τα συνθετικά λιπαντικά έχουν σημαντικά μικρότερη περιεκτικότητα σε θείο (το ορυκτέλαιο έχει περισσότερο θείο κατά ένα συντελεστή 4 ή 5, ανάλογα με το συνθετικό λιπαντικό). Έχουν ακόμη καλύτερο Δείκτη Ιξώδους (VI) (αυξημένο κατά 10 - 18%, ανάλογα με το συνθετικό λιπαντικό), πολύ μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε κάδμιο (κατά ένα συντελεστή 32) και μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε φωσφόρο (~45%). Από την άλλη μεριά, το λιπαντικό ορυκτής προέλευσης έχει μικρότερη περιεκτικότητα στα περισσότερα μεταλλικά στοιχεία: Μαγγάνιο (92%), στρόντιο (87%), χρώμιο (57%), νικέλιο (50%) και σίδηρος (29%).

2.3. Πρωτόκολλο Κύκλων Οδήγησης

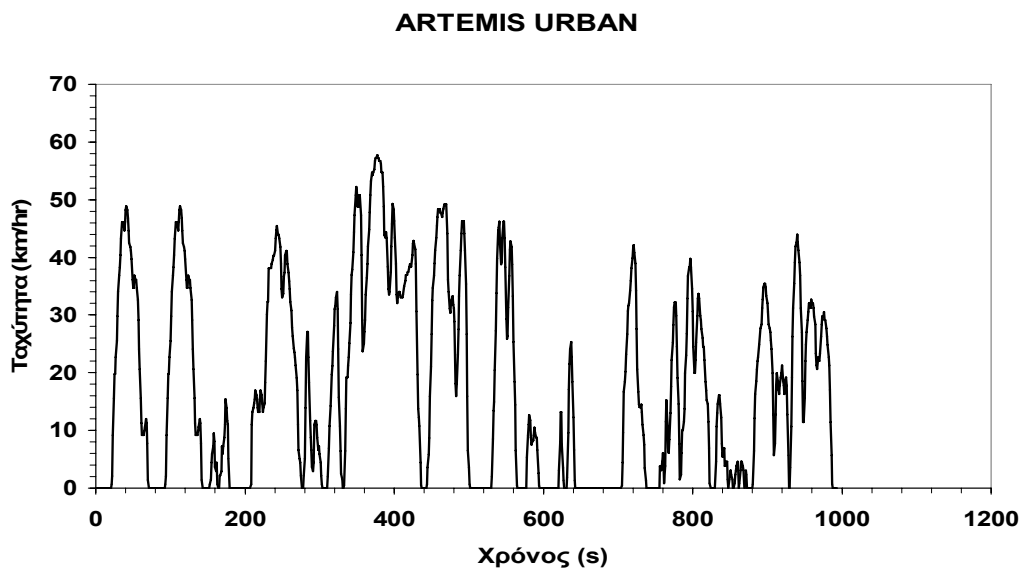
Για την υπέρβαση των δυσκολιών και των αβεβαιοτήτων που εισάγει η μη ύπαρξη προδιαγεγραμμένης διαδικασίας μέτρησης της κατά μέγεθος κατανομής των εκπεμπόμενων σωματιδίων και της χημικής τους σύστασης, σχεδιάστηκε και εξετάστηκε πειραματικά ως προς την επαναληψιμότητα του συγκεκριμένου πρωτόκολλο που περιελάμβανε κύκλους οδήγησης και σταθερά σημεία λειτουργίας σε δυναμομετρική εξέδρα. Οι κύκλοι που εφαρμόστηκαν ήταν, κατά σειρά (Πίνακας 2.2, Εικόνες 2.1-2.4): 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). Τα σταθερά σημεία λειτουργίας που εφαρμόστηκαν ήταν τα 50 και 120 km/h. Μετά το τέλος της μετρητικής μέρας η εγκατάσταση και το όχημα σταθεροποιούνταν για την επόμενη μέρα με την εκτέλεση 3 νομοθετημένων κύκλων (EUDC).

Πίνακας 2.2. Σειρά μετρήσεων μιας μετρητικής μέρας

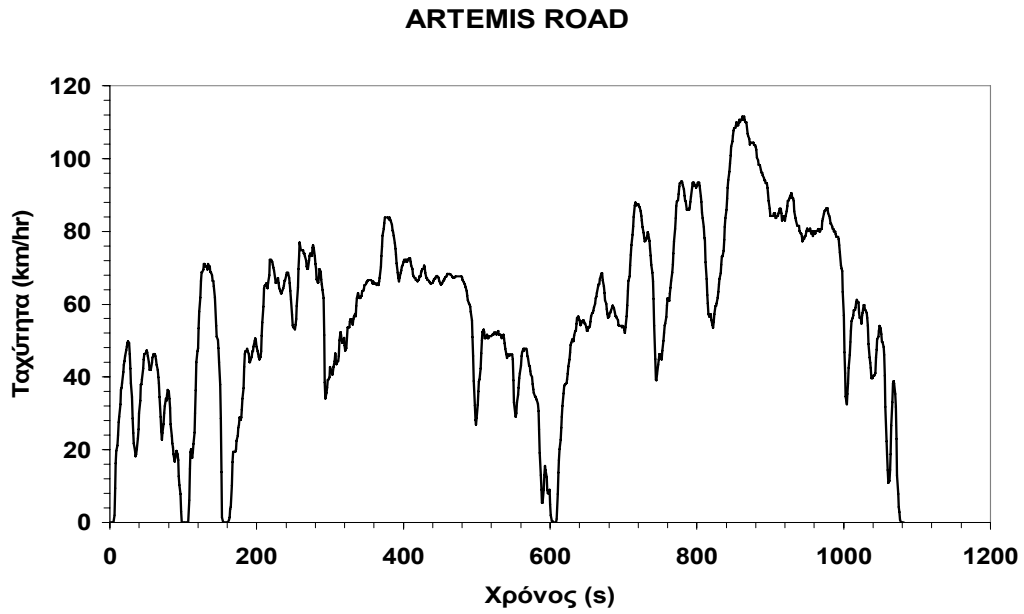
Σειρά	Κύκλος Οδήγησης/Δοκιμή	Σημείο Λειτουργίας Κινητήρα
1	Cold start NEDC	Μεταβατικό
3	Urban Artemis	Μεταβατικό
4	Road Artemis	Μεταβατικό
5	Motorway Artemis	Μεταβατικό
6	50 kph	Σταθερό
7	120 kph	Σταθερό
8	3×EUDC, σταθεροποίηση εγκατάστασης για την επόμενη μέρα	Μεταβατικό



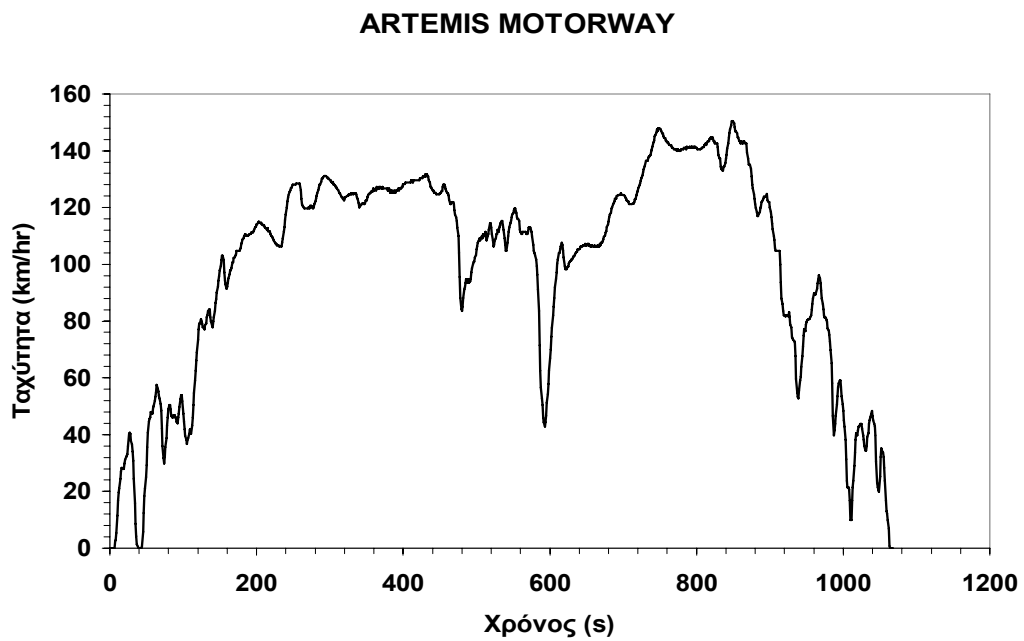
Εικόνα 2.1. Προφίλ ταχύτητας Νέου Ευρωπαϊκού Κύκλου Οδήγησης (NEDC)



Εικόνα 2.2. Προφίλ ταχύτητας ARTEMIS Urban



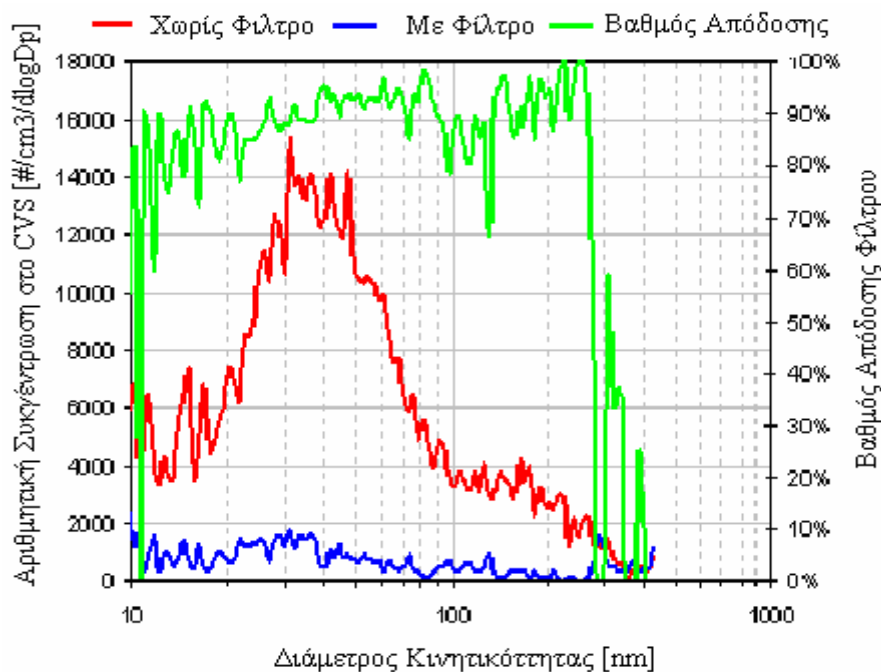
Εικόνα 2.3. Προφίλ ταχύτητας ARTEMIS Road



Εικόνα 2.4. Προφίλ ταχύτητας ARTEMIS Motorway

2.4. Αγωγός δειγματοληψίας σταθερού όγκου (CVS tunnel)

Για την πρωτογενή αραίωση και σταθεροποίηση του καυσαερίου εφαρμόστηκε η μέθοδος δειγματοληψίας σταθερού όγκου: το σύνολο του καυσαερίου μεταφερόταν μέσω μονωμένου μεταλλικού αγωγού από τον αγωγό καυσαερίου του οχήματος στον αγωγό αραίωσης, όπου λάμβανε χώρα ταχεία πρωτογενής αραίωση υπό συνθήκες τυρβώδους πίδακα (turbulent jet). Η ροή του αραιωμένου καυσαερίου ελεγχόταν με αντλία θετικής εκτοπίσεως. Η ροή που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις ήταν $500 \text{ m}^3/\text{h}$ σε κανονικές συνθήκες ($0 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 bar). Η ακριβής ροή εντός του αγωγού πλήρους αραίωσης ρυθμιζόταν με ένα διάφραγμα. Ωστόσο, αφού το διάφραγμα είναι τοποθετημένο στην έξοδο της περιστροφικής αντλίας και των ακροσωληνίων δειγματοληψίας (sampling probe), το δείγμα που λαμβάνεται για χαρακτηρισμό σωματιδίων επέστρεφε πίσω στον αγωγό στην είσοδο του διαφράγματος.

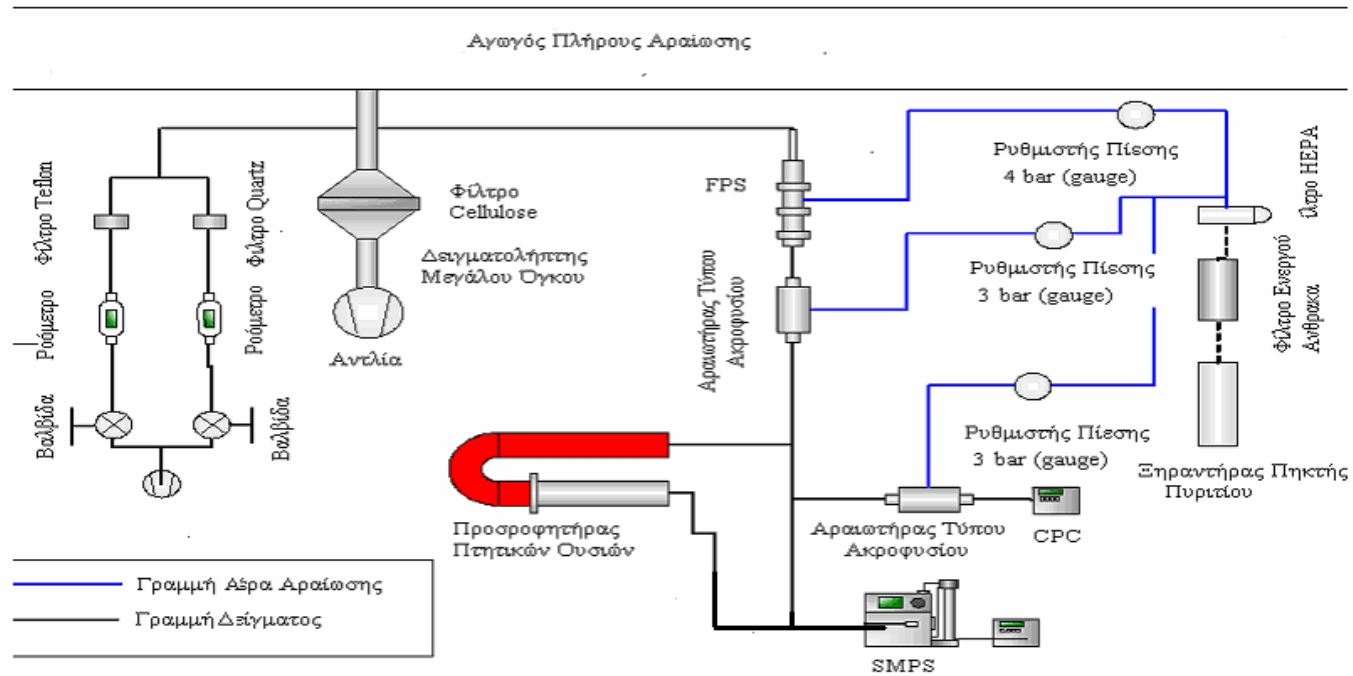


Εικόνα 2.5. Σύγκριση των κατανομών αριθμού – μεγέθους στον αγωγό πλήρους αραίωσης καυσαερίου με και χωρίς φίλτρο.

Στις μετρήσεις η διαδικασία αυτή δεν ακολουθούνταν για τη δειγματοληψία μεγάλου όγκου. Η ροή δείγματος μέσω του δειγματολήπτη μεγάλου όγκου μετριόταν πριν και μετά από κάθε μέτρηση και βρέθηκε ίση προς $380 \text{ dm}^3/\text{min}$ 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% (μέτρηση με Κατανεμητή Κινητικότητα Σωματιδίων - Εικόνα 2.5). Κατά τη διάρκεια του μετρητικού προγράμματος η συγκέντρωση υποβάθρου κυμαινόταν μεταξύ 800 και 3500 #/cm³, ανάλογα με τα επίπεδα του περιβάλλοντος.

Στην Εικόνα 2.6 δίνεται μια σχηματική αναπαράσταση της μετρητικής διάταξης.



Εικόνα 2.6. Σχηματική αναπαράσταση της μετρητικής διάταξης

2.5. Μετρήσεις Αερίων Ρύπων

Σε όλα τα σημεία λειτουργίας του οχήματος που εξετάστηκαν μετρήθηκαν οι ακόλουθοι αέριοι ρύποι:

- ♦ Μονοξείδιο του άνθρακα – CO, με αναλυτή μη διασπειρόμενης υπέρυθρης ακτινοβολίας (NDIR)
- ♦ Υδρογονάνθρακες – HC, με αναλυτή ιονισμού φλόγας (FID)
- ♦ Οξείδια του Αζώτου – NO_x, με αναλυτή χημειοφωταύγειας (CLD)
- ♦ Λόγος NO₂/NO_x, με δικάναλο αναλυτή χημειοφωταύγειας ταχείας απόκρισης

Επίσης σε κάθε σημείο λειτουργίας μετρούνταν οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) με NDIR και βάση αυτού υπολογίζονταν η κατανάλωση καυσίμου.

2.6. Μετρήσεις Σωματιδιακής Ύλης

A. Χαρακτηρισμός - In situ

Ο in situ χαρακτηρισμός της εκπεμπόμενης σωματιδιακής ύλης γινόταν με τα παρακάτω όργανα:

- ♦ **Απαριθμητής Σωματιδίων Συμπύκνωσης 3010** της **TSI (Condensation Particle Counter, CPC)**. Ο Απαριθμητής Σωματιδίων Συμπύκνωσης χρησιμοποιήθηκε για την καταγραφή της συνολικής αριθμητικής συγκέντρωσης σε πραγματικό χρόνο κατά τη διάρκεια των κύκλων οδήγησης, λειτουργώντας με μια διαφορά θερμοκρασιών εξατμιστή – συμπυκνωτή 17 °C (50% cutpoint ~ 10 nm).
- ♦ **Κατανεμητής Κινητικότητας Σωματιδίων 3936 L** της **TSI (Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS)**. Ο Κατανεμητής Κινητικότητας Σωματιδίων χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις σταθερών σημείων για την καταγραφή των κατανομών αριθμού – μεγέθους (διάμετρος κινητικότητας) της εκπεμπόμενης σωματιδιακής ύλης. Η ροή του αέρα (sheath air) ρυθμίστηκε στα 6 lpm και η ροή του συστήματος απλής διασποράς στα 0.6 lpm.
- ♦ **Προσροφητήρας Πτητικών Ουσιών της Dekati (Thermodenuder)**. Ο **Προσροφητήρας Πτητικών Ουσιών** χρησιμοποιήθηκε για την απομάκρυνση των πτητικών ουσιών του δείγματος.

B. Χαρακτηρισμός – Ex situ

Για τη συλλογή δειγμάτων ικανής ποσότητας σωματιδιακής ύλης για περαιτέρω χημική ανάλυση εφαρμόστηκε η μέθοδος δειγματοληψίας μεγάλου όγκου δείγματος (High Volume Sampler, ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ). Χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα διαφορετικών μεγεθών και υλικών. Αυτά ήταν:

- ♦ **Φίλτρα Teflon 47 mm (TX40H120-WW)**. Τα φίλτρα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της εκπεμπόμενης σωματιδιακής ύλης με τη σταθμική μέθοδο (σύμφωνα με τη νομοθεσία). Η σωματιδιακή ύλη που συλλεγόταν στα φίλτρα αυτά αναλύθηκε για υδατοδιαλυτές ιοντικές ενώσεις.
- ♦ **Φίλτρα Quartz 47 mm (2500QAT-UP)**. Η συλλεγόμενη στα φίλτρα αυτά σωματιδιακή ύλη θα αναλύθηκε για στοιχειακό και οργανικό άνθρακα.
- ♦ **Φίλτρα Cellulose 8,5"x10"**. Η συλλεγόμενη στα φίλτρα αυτά σωματιδιακή ύλη θα αναλύθηκε για μέταλλα και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες.

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 δειγματοληψία και η μέτρηση αερίων ρύπων, όπως και της εκπεμπόμενης μάζας της σωματιδιακής ύλης, έγινε σύμφωνα με τη νομοθεσία. Μετά τη ζύγιση, τα φίλτρα **Teflon 47 mm** τεμαχίζονταν σε δύο ίσα μέρη για την ανάλυση της συλλεγείσας ΣΥ σε ιοντικά συστατικά και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAH). Η ανάλυση για στοιχειακό (EC) και οργανικό (OC) άνθρακα έγινε με τη μέθοδο Walkley-Black. Η μέτρηση του μεταλλικού περιεχομένου έγινε με φασματομέτρο διασποράς ενέργειας φθορισμού ακτίνων X (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis, ED-XRF). Στις μετρήσεις που 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.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Όπως ήδη αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, λανθασμένες υποθέσεις που αφορούσαν τη σύσταση των λιπαντικών (και ανασκευάστηκαν μετά από χημική ανάλυση δειγμάτων των λιπαντικών) οδήγησαν στη μερική ανασκευή και του Προγράμματος από χρονολογική και μεθοδολογική σκοπιά. Στην παρούσα ανάλυση θα ακολουθηθεί η χρονική σειρά που ακολούθησε τελικά το Πρόγραμμα. Δηλαδή θα παρουσιαστούν πρώτα τα αποτελέσματα που αφορούν τη σύγκριση των δύο συνθετικών λιπαντικών και στη συνέχεια τη σύγκριση συνθετικού λιπαντικού – ορυκτελαίου.

Κατά την επεξεργασία των μετρήσεων, οι καταγραφές σε πραγματικό χρόνο συγχρονίστηκαν με τις καταγραφές ταχύτητας οχήματος και ροής στον αγωγό πλήρους αραίωσης. Έτσι, ο συνολικός αριθμός εκπομπής στη διάρκεια του κύκλου πολλαπλασιαζόταν με τη συνολική ροή στον αγωγό πλήρους αραίωσης (σε κανονικές συνθήκες) και διαιρούνταν με την αντίστοιχη διανύμενη απόσταση. Τα αποτελέσματα του Απαριθμητή Σωματιδίων Συμπύκνωσης διορθώθηκαν ως προς την πιθανότητα επαναμέτρησης της αριθμητικής συγκέντρωσης (coincidence effects). Η διόρθωση ήταν γενικά μικρή (< 8%), αφού η αριθμητική συγκέντρωση του δείγματος διατηρούνταν σημαντικά χαμηλή (κάτω από 10000 #/cm³). Οι απώλειες των στερεών σωματιδίων στον Προσροφητήρα Πτητικών Ουσιών υπολογίστηκαν σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή. Για τη ροή που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις (~ 10 lpm), οι απώλειες ήταν σχεδόν σταθερές και ίσες προς το 23% για σωματίδια μεγαλύτερα από 60 nm ενώ αυξάνονταν στο 34% για τα μικρότερα σωματίδια (10 nm).

3.1. ΣΥΝΘΕΤΙΚΑ ΛΙΠΑΝΤΙΚΑ

3.1.1. ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΟΙ ΚΥΚΛΟΙ ΟΔΗΓΗΣΗΣ

3.1.1.1. Νομοθετημένες Εκπομπές

Οι Εικόνες 3.1 - 3.4 συγκεντρώνουν τις νομοθετημένες εκπομπές του οχήματος (κύκλος οδήγησης NEDC) για τα δύο λιπαντικά με διαφορετικές διαμορφώσεις επεξεργασίας του καυσαερίου και εκπομπές των ίδιων ρύπων σε μη νομοθετημένους κύκλους. Μαζί δίνονται και τα ισχύοντα στις χώρες της ΕΕ όρια εκπομπών (Euro 4) όπως και τα προτεινόμενα όρια για το άμεσο μέλλον (Euro 5) (*Type approval of motor vehicles with respect to emissions and access to vehicle repair information*, 2006).

Είναι σαφές ότι το όχημα πληροί τις προδιαγραφές αερίων εκπομπών όταν εξετάζεται στον νομοθετημένο κύκλο (NEDC): με ευκολία στο CO (Εικόνα 3.1) και πιο δύσκολα στα NO_x (Εικόνα 3.2) και στο άθροισμα HC + NO_x (Εικόνα 3.3). Οι μετρήσεις είχαν καλή επαναληψιμότητα. Ο συντελεστής μεταβλητότητας (coefficient of variance) = τυπική απόκλιση / μέση τιμή) κυμάνθηκε από 10-13% στα NO_x και 10-20% στα NO_x + HC, ενώ ήταν αυξημένος έως και 60% στο CO στην περίπτωση της καταλυτικής παγίδας. Η μεταβλητότητα αυτή είναι αποτέλεσμα των πολύ χαμηλών εκπομπών που πολλές φορές αγγίζουν την ανιχνευσιμότητα του οργάνου μέτρησης.

Οι εκπομπές NO_x μετρήθηκαν ιδιαίτερα υψηλές υπερβαίνοντας σημαντικά τα νομοθετημένα όρια (νομοθετημένα βάσει του NEDC) στην περίπτωση των κύκλων ARTEMIS και για τα δύο λιπαντικά. Έτσι στην περίπτωση του κύκλου Urban οι εκπομπές ήταν υψηλότερες κατά 2.0-2.4 φορές και κατά 1.5 φορά περίπου στους άλλους δύο κύκλους (Πίνακας 3.1).

Πίνακας 3.1. Κλάσμα μετρημένων εκπομπών προς νομοθετημένα όρια

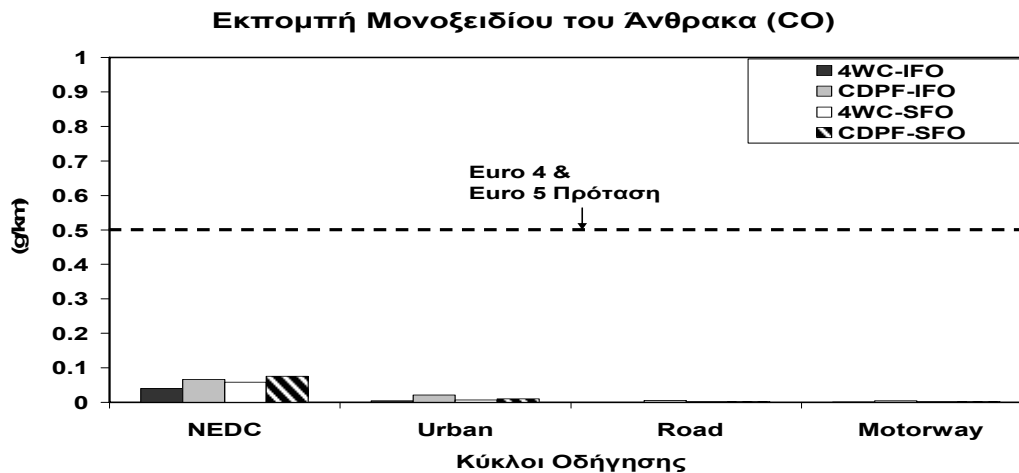
	4WC-IFO	CDPF-IFO	4WC-SFO	CDPF-SFO
NEDC	0.7	0.6	0.7	0.7
Urban	2.0	2.2	2.4	2.4
Road	1.3	1.3	1.4	1.5
Motorway	1.4	1.4	1.5	1.6

Τα αποτελέσματα αυτά υποστηρίζουν την υπόθεση ότι οι χαμηλές εκπομπές NO_x που μετρούνται στο νομοθετημένο κύκλο οφείλονται σε ρύθμιση-βελτιστοποίηση του κινητήρα και όχι σε κάποια αναγωγική δράση του καταλυτικού μετατροπέα. Κατά τα αναμενόμενα, το

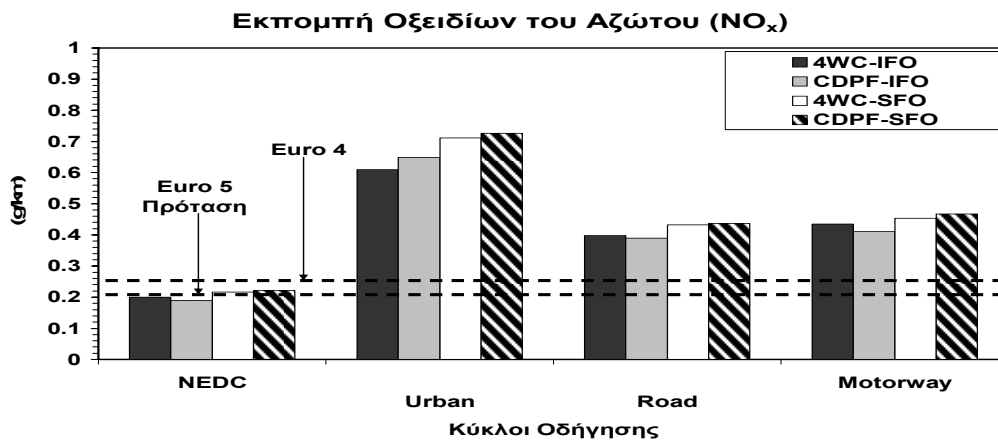
προφίλ εκπομπών HC+NO_x (Εικόνα 3.3) ήταν παρόμοιο με αυτό των NO_x. Σε καμία περίπτωση δεν καταγράφηκε ουσιαστική διαφοροποίηση μεταξύ των δύο λιπαντικών.

Στίς εκπομπές μάζας PM (Εικόνα 3.3, Πίνακας 3.2) μετρήθηκε οριακή υπέρβαση κατά τον NEDC και για τα δύο λιπαντικά όταν το όχημα λειτουργούσε με τη στάνταρτ διαμόρφωση (τετραοδικός καταλύτης). Στους μη νομοθετημένους κύκλους η συμπεριφορά ήταν κάπως αντιφατική. Με το IFO το όχημα έδειξε μια σχετικά σταθερή εκπομπή (με μικρή υπέρβαση του ορίου εκτός από την περίπτωση του ROAD κύκλου όπου οι εκπομπές ήταν κάτω από το όριο). Με το SFO οι εκπομπές παρουσίασαν μεγαλύτερη μεταβλητότητα: υπερέβαιναν το όριο στους NEDC και Urban (στην περίπτωση αυτή καταγράφηκε η υψηλότερη εκπομπή), ενώ ήταν κάτω του ορίου και κάτω από τις αντίστοιχες εκπομπές IFO στους άλλους δύο κύκλους ARTEMIS. Ενώ με τον τριοδικό καταλύτη τα δύο λιπαντικά εμφανίζουν την ίδια εκπομπή στον NEDC, διαφοροποιούνται στους κύκλους ARTEMIS και ειδικότερα στον Motorway όπου η διαφορά φτάνει στο 35% (χαμηλότερη εκπομπή με το SFO)). Οι εκπομπές PM συναρτήσει των κύκλων οδήγησης έδειξαν παρόμοια συμπεριφορά με τις εκπομπές NO_x, υποδεικνύοντας περαιτέρω την υπόθεση μείωσης των εκπομπών με ρύθμιση-βελτιστοποίηση του κινητήρα. Επίσης, όπως φαίνεται από τη σύγκριση των προηγούμενων εικόνων με την Εικόνα 3.5 οι εκπομπές NO_x και PM ήταν συνάρτηση της κατανάλωσης καυσίμου. Η τελευταία, έτσι όπως υπολογίζεται από το ισοζύγιο άνθρακα με βάση τις μετρήσεις καυσαερίου (CO₂), δε βρέθηκε να διαφοροποιείται μεταξύ των δύο λιπαντικών.

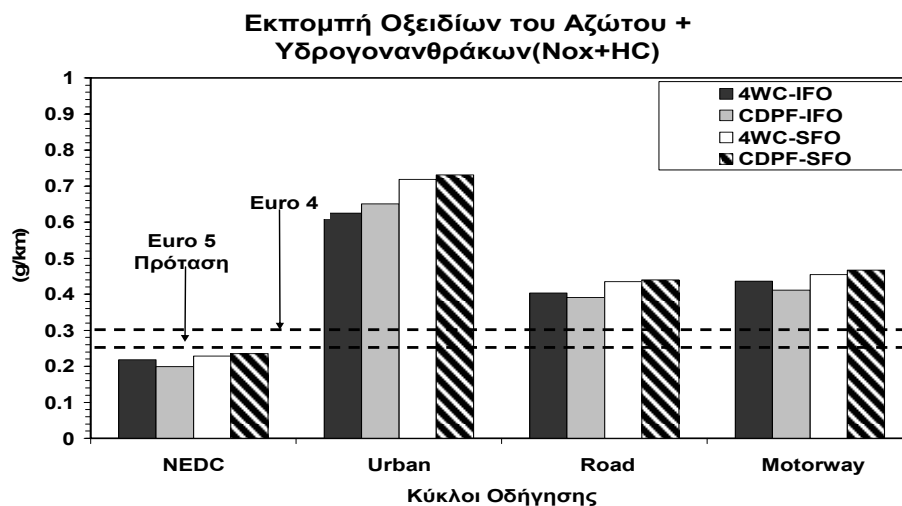
Η επίδραση της καταλυτικής παγίδας είναι εμφανής αφού σε κάθε περίπτωση η μείωση στην εκπομπή μάζας PM είναι πάνω από 90%. Πιο συστηματική ήταν η μείωση κατά τον NEDC αφού και για τα δύο λιπαντικά ξεπέρασε το 96%. Να σημειωθεί ότι με την παγίδα ικανοποιείται με άνεση (εκτός από την περίπτωση του Urban όπου το αποτέλεσμα είναι οριακό) και το προτεινόμενο όριο Euro 5. Και στην περίπτωση της καταλυτικής παγίδας το IFO εμφάνισε υψηλότερη εκπομπή (ειδικότερα στον Motorway όπου η διαφορά φτάνει στο 55% (χαμηλότερη εκπομπή με το SFO)). Τελευταία, αλλά όχι και λιγότερο σημαντική, είναι η παρατήρηση που έχει να κάνει με την τάση που δείχνει η παγίδα να αυξάνει τις εκπομπές NO_x.



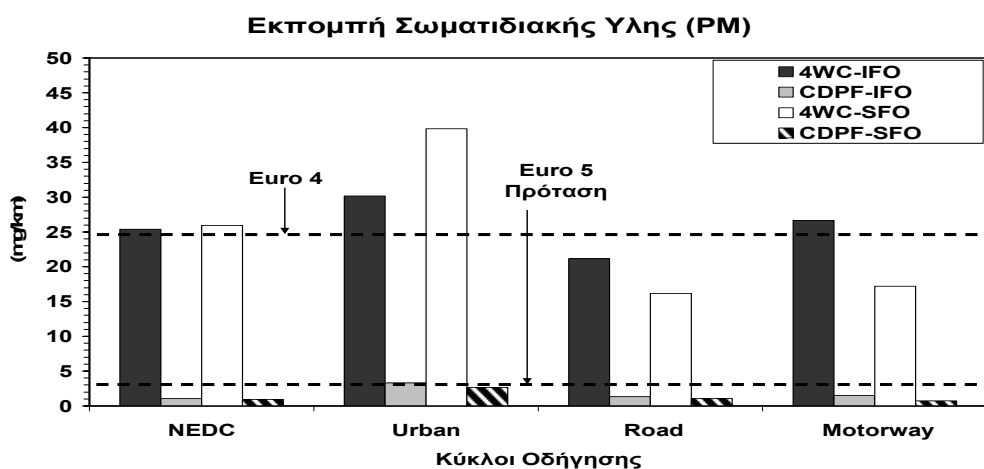
Εικόνα 3.1. Εκπομπή μονοξειδίου του άνθρακα (CO) g/km με διαφορετικά συνθετικά λιπαντικά (initial fill oil (IFO) vs Service fill oil (SFO)) και διαφορετικά συστήματα επεξεργασίας καυσαερίου (τετραοδικός καταλύτης (4WC) vs καταλυτική παγίδα αιθάλης (CDPF)) σε διαφορετικούς κύκλους οδήγησης (NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός, Motorway: ARTEMIS υπεραστικός). Συντελεστής μεταβλητότητας=10-60%



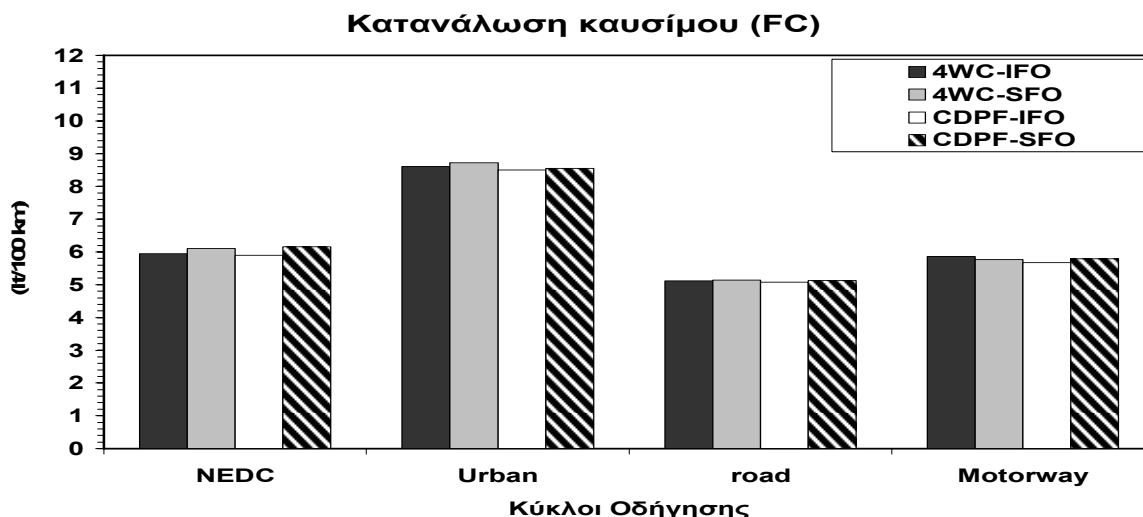
Εικόνα 3.2. Εκπομπή οξειδίων του αζώτου (NO_x) σε g/km με διαφορετικά συνθετικά λιπαντικά (initial fill oil (IFO) vs Service fill oil (SFO)) και διαφορετικά συστήματα επεξεργασίας καυσαερίου (τετραοδικός καταλύτης (4WC) vs καταλυτική παγίδα αιθάλης (CDPF)) σε διαφορετικούς κύκλους οδήγησης (NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός, Motorway: ARTEMIS υπεραστικός). Συντελεστής μεταβλητότητας=10-13%



Εικόνα 3.3. Εκπομπή οξειδίων του αζώτου και συνολικών υδρογονανθράκων (NO_x+HC) σε g/km με διαφορετικά συνθετικά λιπαντικά (initial fill oil (IFO) vs Service fill oil (SFO)) και διαφορετικά συστήματα επεξεργασίας καυσαερίου (τετραοδικός καταλύτης (4WC) vs καταλυτική παγίδα αιθάλης (CDPF)) σε διαφορετικούς κύκλους οδήγησης (NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός, Motorway: ARTEMIS υπεραστικό. Συντελεστής μεταβλητότητας=10-20%



Εικόνα 3.4. Εκπομπή μάζας σωματιδιακής ύλης (PM) σε mg/km με διαφορετικά συνθετικά λιπαντικά (initial fill oil (IFO) vs Service fill oil (SFO)) και διαφορετικά συστήματα επεξεργασίας καυσαερίου (τετραοδικός καταλύτης (4WC) vs καταλυτική παγίδα αιθάλης (CDPF)) σε διαφορετικούς κύκλους οδήγησης (NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός, Motorway: ARTEMIS υπεραστικός. Συντελεστής μεταβλητότητας=5-50%



Εικόνα 3.5. Κατανάλωση καυσίμου (FC) σε l/100 km με διαφορετικά συνθετικά λιπαντικά (initial fill oil (IFO) vs Service fill oil (SFO)) και διαφορετικά συστήματα επεξεργασίας καυσαερίου (τετραοδικός καταλύτης (4WC) vs καταλυτική παγίδα αιθάλης (CDPF)) σε διαφορετικούς κύκλους οδήγησης (NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός, Motorway: ARTEMIS υπεραστικός, Συντελεστής μεταβλητότητας=1-2%

Πίνακας 3.2. Συντελεστής μεταβλητότητας (%) στις μετρήσεις εκπομπής μάζας PM.

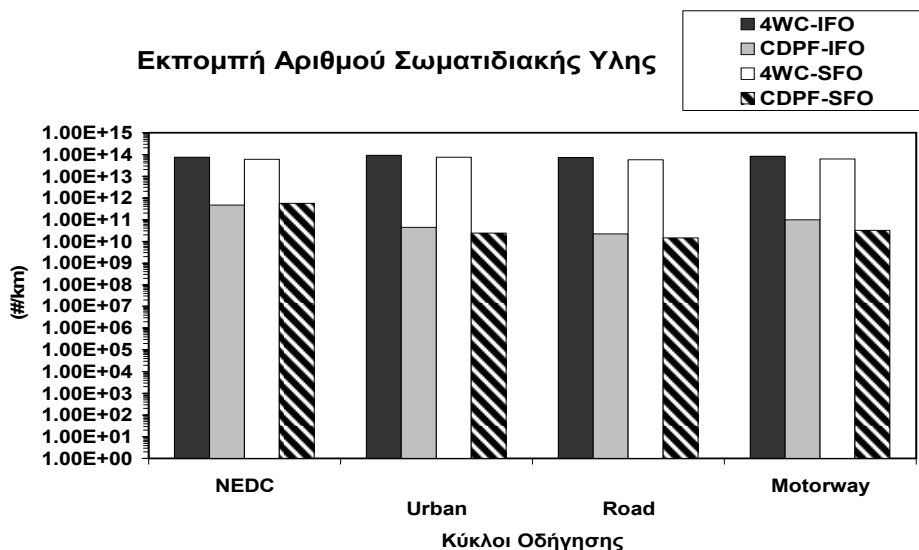
	NEDC	Urban	Road	Motorway
4WC-IFO				
CDPF-IFO	21	38	36	16
4WC-SFO	8	24	3	2
CDPF-SFO	6	28	27	16

3.1.1.2. Μη Νομοθετημένες Εκπομπές

Στις εκπομπές αριθμού ΣΥ (Εικόνα 3.6, Πίνακας 3.3) το IFO εμφάνισε επίσης υψηλότερη εκπομπή. Στην περίπτωση του τετραοδικού καταλύτη κατά ένα συντελεστή 1.2 στους κύκλους NEDC και ARTEMIS Urban και κατά ένα συντελεστή 1.3 και 1.4 στους κύκλους ARTEMIS Road και ARTEMIS Motorway, αντίστοιχα. Στην περίπτωση της καταλυτικής παγίδας οι συντελεστές είναι 1.8, 1.6 και 3.1 για τους ARTEMIS Urban, Road και Motorway, αντίστοιχα. Μοναδική εξαίρεση ο NEDC όπου το IFO εμφανίζει κατά 20% περίπου χαμηλότερη εκπομπή. Και στην περίπτωση αυτή η καταλυτική παγίδα έχει δραστική επίδραση αφού μειώνει το αριθμό κατά 2-3 τάξεις μεγέθους.

Στις εκπομπές αριθμού σε πραγματικό χρόνο (Εικόνες 3.7 – 3.10) φαίνεται ότι η μορφή της εκπομπής ακολουθεί το προφίλ της ταχύτητας του οχήματος. Επίσης, φαίνεται και εδώ ξεκάθαρα η επίδραση της παγίδας. Η διαφοροποίηση του IFO είναι ορατή σε όλους τους κύκλους και ιδιαίτερα στον κύκλο ARTEMIS Motorway όπου η εκπομπή αυξάνεται γραμμικά με το χρόνο κατά τη διάρκεια του κύκλου. Το πού οφείλεται αυτό δεν είναι ξεκάθαρο. Το IFO είναι πιο πλούσιο σε μεταλλικό περιεχόμενο, γεγονός που μπορεί να υποστηρίξει τη συμμετοχή μεταλλικής τέφρας ή/και μεταλλικών νανοσωματιδίων. Από την άλλη μεριά, είναι πιθανή η αυξημένη παραγωγή υγρών νανοσωματιδίων μέσω πυρινογένεσης κατά την αραίωση του καυσαερίου. Η υπόθεση αυτή υποστηρίζεται από την προσεχτική παρατήρηση των εικόνων που υποδεικνύει αύξηση του αριθμού κατά τη μετάβαση σε υψηλά φορτία (επιταχύνσεις), δηλαδή σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου η οξείδωση των θεικών συστατικών προς θεικό οξύ είναι πιο έντονη.

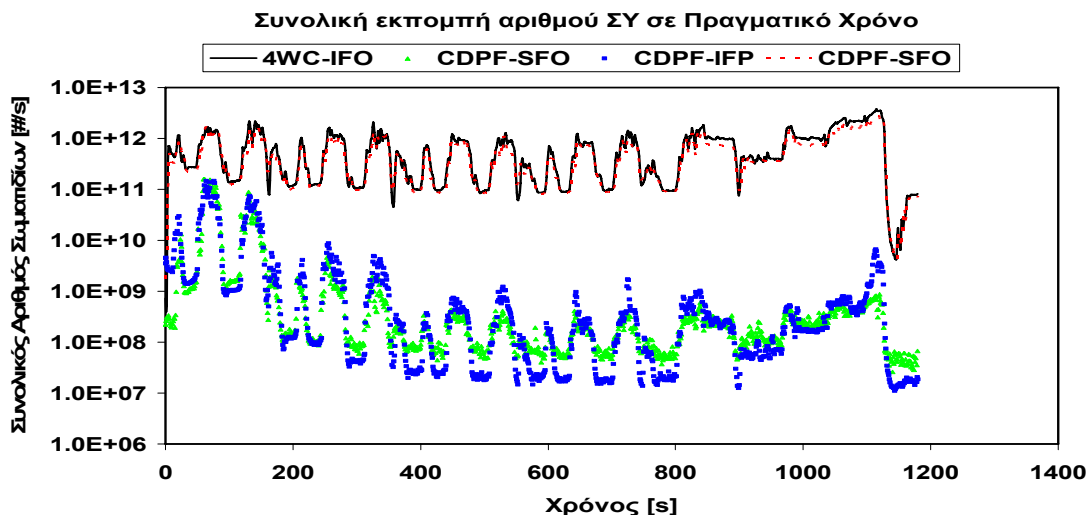
Στην Εικόνα 3.11 δίνεται ο λόγος NO_2/NO_x . Είναι σαφές ότι το διοξείδιο του αζώτου είναι σε κάθε περίπτωση το κυρίαρχο οξείδιο (65-70%) και ανεξάρτητα από το εφαρμοζόμενο λιπαντικό (αν και με το SFO διαφαίνεται μια τάση για ακόμη μεγαλύτερη μετατροπή σε NO_2) όπως και ανεξάρτητα από το εφαρμοζόμενο σύστημα επεξεργασίας καυσαερίου. Δε θα επεκταθούμε περισσότερο στο σημείο αυτό αφού το ζήτημα θα σχολιαστεί εκτεταμένα παρακάτω, στη σύγκριση συνθετικού λιπαντικού – ορυκτέλαιου.



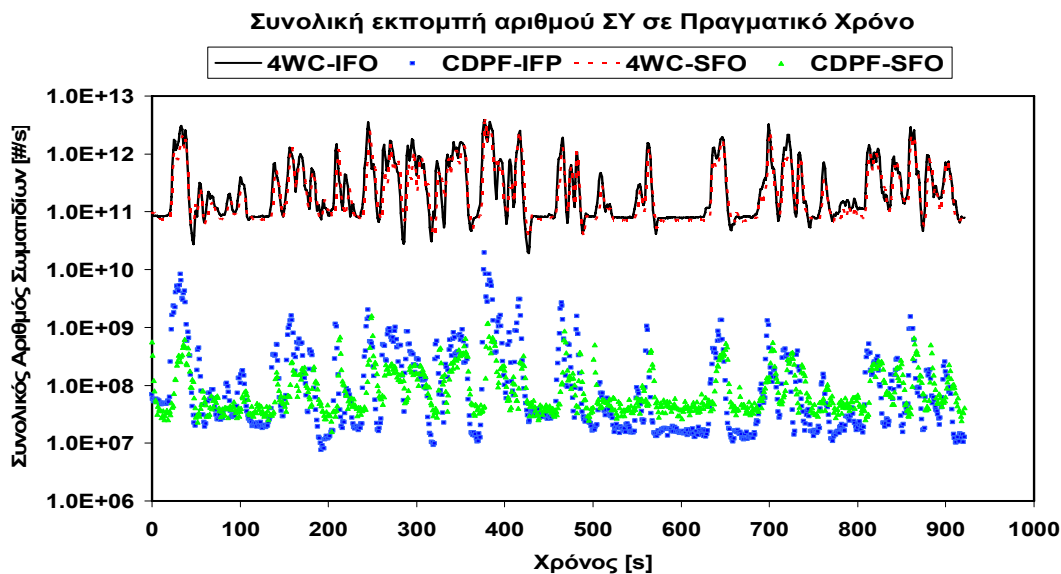
Εικόνα 3.6. Εκπομπή αριθμού σωματιδιακής ύλης (PM) σε #/km με διαφορετικά συνθετικά λιπαντικά (initial fill oil (IFO) vs Service fill oil (SFO)) και διαφορετικά συστήματα επεξεργασίας καυσαερίου (τετραοδικός καταλύτης (4WC) vs καταλυτική παγίδα αιθάλης (CDPF)) σε διαφορετικούς κύκλους οδήγησης (NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός, Motorway: ARTEMIS υπεραστικός)

Πίνακας 3.3. Συντελεστής μεταβλητότητας (%) στις μετρήσεις εκπομπής αριθμού PM.

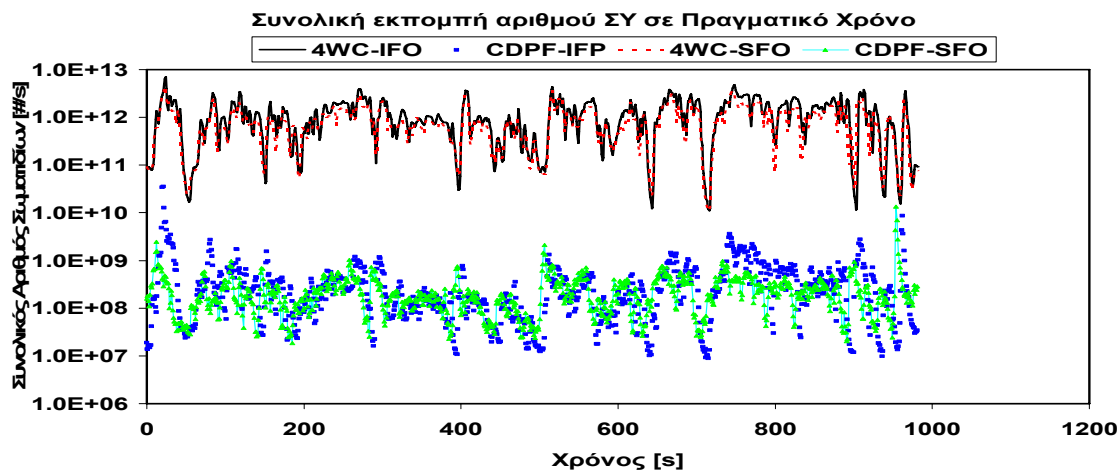
	NEDC	Urban	Road	Motorway
4WC-IFO				
CDPF-IFO	23	81	46	77
4WC-SFO	3	6	3	4
CDPF-SFO	44	2	19	77



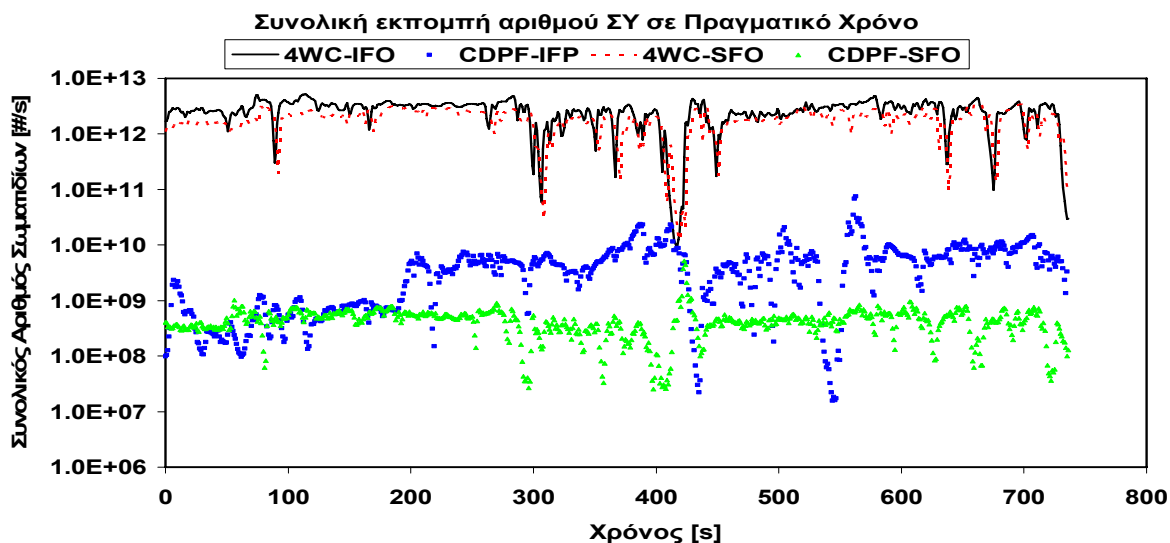
Εικόνα 3.7. Συνολική εκπομπή αριθμού σωματιδιακής ύλης (PM) σε #/km κατά τον Νέο Ευρωπαϊκό Κύκλο Οδήγηση (NEDC) με διαφορετικά συνθετικά λιπαντικά (initial fill oil (IFO) vs Service fill oil (SFO)) και διαφορετικά συστήματα επεξεργασίας καυσαερίου (τετραοδικός καταλύτης (4WC) vs καταλυτική παγίδα αιθάλης (CDPF)).;



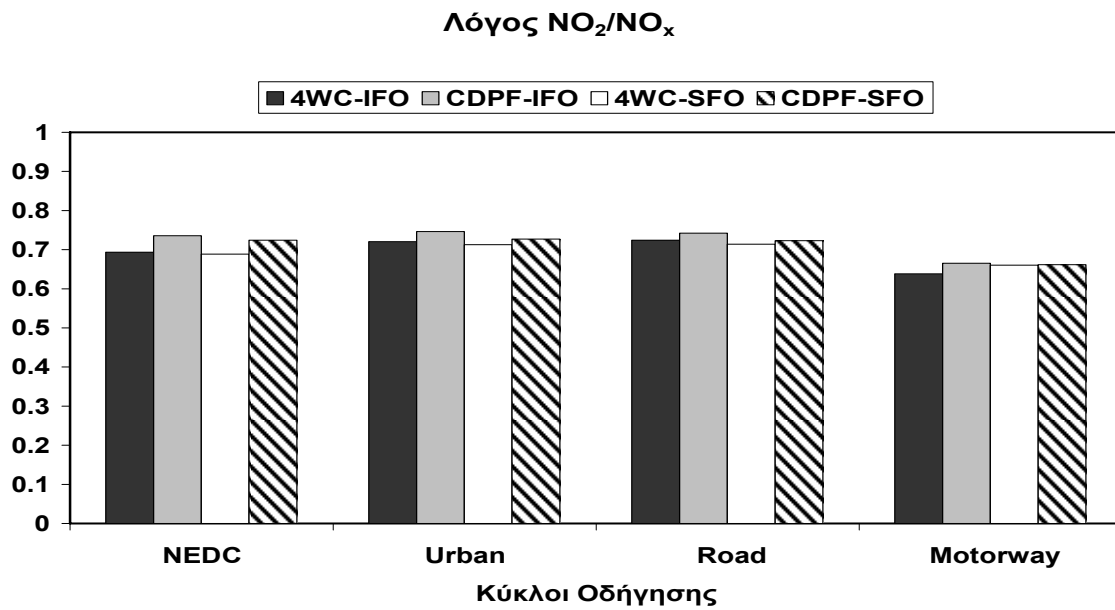
Εικόνα 3.8. Συνολική εκπομπή αριθμού σωματιδιακής ύλης (PM) σε #/km κατά τον ARTEMIS Urban με διαφορετικά συνθετικά λιπαντικά (initial fill oil (IFO) vs Service fill oil (SFO)) και διαφορετικά συστήματα επεξεργασίας καυσαερίου (τετραοδικός καταλύτης (4WC) vs καταλυτική παγίδα αιθάλης (CDPF))



Εικόνα 3.9. Συνολική εκπομπή αριθμού σωματιδιακής ύλης (PM) σε #/km κατά τον ARTEMIS Road με διαφορετικά συνθετικά λιπαντικά (initial fill oil (IFO) vs Service fill oil (SFO)) και διαφορετικά συστήματα επεξεργασίας καυσαερίου (τετραοδικός καταλύτης (4WC) vs καταλυτική παγίδα αιθάλης (CDPF))



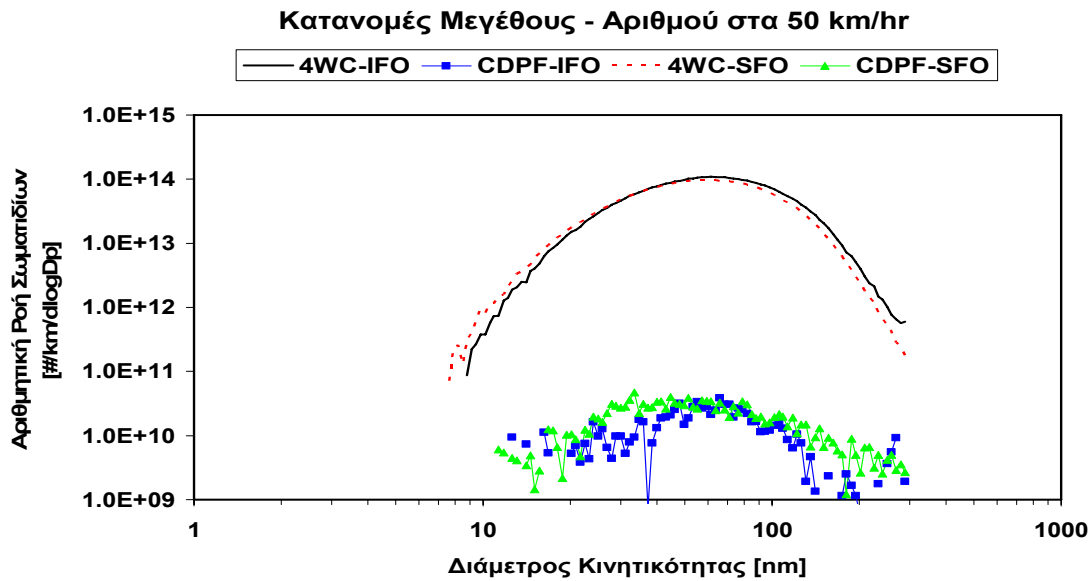
Εικόνα 3.10. Συνολική εκπομπή αριθμού σωματιδιακής ύλης (PM) σε #/km κατά τον ARTEMIS Motorway με διαφορετικά συνθετικά λιπαντικά (initial fill oil (IFO) vs Service fill oil (SFO)) και διαφορετικά συστήματα επεξεργασίας καυσαερίου (τετραοδικός καταλύτης (4WC) vs καταλυτική παγίδα αιθάλης (CDPF))



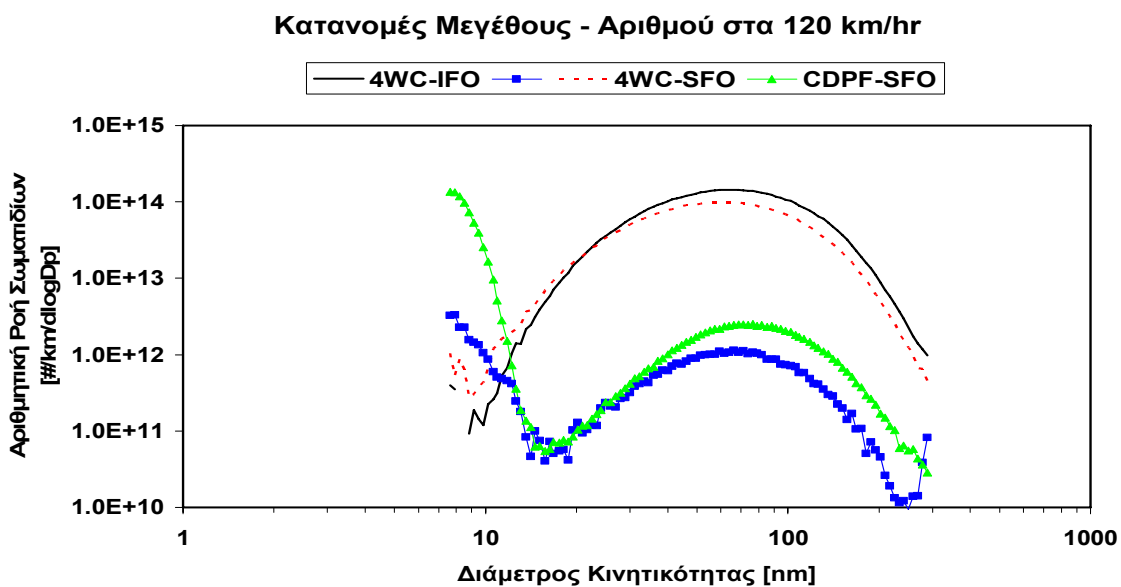
Εικόνα 3.11. Λόγος NO_2/NO_x με διαφορετικά συνθετικά λιπαντικά (initial fill oil (IFO) vs Service fill oil (SFO)) και διαφορετικά συστήματα επεξεργασίας καυσαερίου (τετραοδικός καταλύτης (4WC) vs καταλυτική παγίδα αιθάλης (CDPF)) σε διαφορετικούς κύκλους οδήγησης (NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός, Motorway: ARTEMIS υπεραστικός)

3.1.2. ΣΤΑΘΕΡΑ ΣΗΜΕΙΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Οι κατανομές αριθμού - μεγέθους στα 50 και 120 km/h όπως καταγράφηκαν από τον Κατανεμητή Κινητικότητας Σωματιδίων φαίνονται στις Εικόνες 3.12 και 3.13, αντίστοιχα. Στα 50 km/h καταγράφονται κατανομές με μέση γεωμετρική διάμετρο ~70 nm για IFO και ~60 nm για την περίπτωση SFO. Η παγίδα μειώνει τον αριθμό στα επίπεδα του περιβάλλοντος και δεν παρατηρείται σχηματισμός νέων (πτητικών) σωματιδίων. Αντίθετα στα 120 km/h, όπου χωρίς παγίδα καταγράφονται παρόμοιες με τα 50 km/h κατανομές, όταν εγκαθίσταται παγίδα, το στερεό μέρος μειώνεται αλλά η κατάσταση του καυσαερίου είναι τέτοια που σε συνδυασμό με τη μείωση του στερεού μέρους οδηγεί σε πυρηνογένεση και περαιτέρω ανάπτυξη των πυρήνων με συμπύκνωση των υπάρχοντων ατμών (πιθανόν υδρογονανθράκων – αλκανίων από το λιπαντικό). Με αυτήν την υπόθεση (Vouitsis, 2005) εξηγούνται οι κατανομές που καταγράφονται όταν το όχημα εξοπλίζεται με φίλτρο σωματιδίων, κατανομές οι οποίες εμφανίζουν διπλή κορυφή (bimodal) με υψηλές συγκεντρώσεις νανοσωματιδίων (<20 nm). Στην περίπτωση του SFO η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων δείχνει να είναι μεγαλύτερη και αυτό δεν μπορεί να συσχετιστεί με το περιεχόμενο θείου αφού το SFO έχει λιγότερο θείο.



Εικόνα 3.12. Κατανομές μεγέθους – αριθμού στα 50 km/hr με διαφορετικά συνθετικά λιπαντικά (initial fill oil (IFO) vs Service fill oil (SFO)) και διαφορετικά συστήματα επεξεργασίας καυσαερίου (τετραοδικός καταλύτης (4WC) vs καταλυτική παγίδα αιθάλης (CDPF)).



Εικόνα 3.13. Κατανομές μεγέθους – αριθμού στα 120 km/hr με διαφορετικά συνθετικά λιπαντικά (initial fill oil (IFO) vs Service fill oil (SFO)) και διαφορετικά συστήματα επεξεργασίας καυσαερίου (τετραοδικός καταλύτης (4WC) vs καταλυτική παγίδα αιθάλης (CDPF)).

3.1.3. ΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

3.1.3.1. Ιοντικά Συστατικά

Τα ιοντικά συστατικά που προσδιορίστηκαν (νιτρικά, θειικά και αμμωνιακά) δίνονται στον Πίνακα 3.4. Με την εξαίρεση των νιτρικών στον ARTEMIS Motorway, το SFO σε όλες τις περιπτώσεις με τετραοδικό καταλύτη εμφανίζει υψηλότερη εκπομπή ιόντων. Αντίθετα, με την καταλυτική παγίδα τα πράγματα είναι προς την άλλη μεριά και το SFO εκπέμπει λιγότερα ιόντα. Τα δύο αυτά ευρήματα βρίσκονται σε μερική συμφωνία με τις εκπομπές μάζας ΣΥ: στον NEDC και στον Urban στην περίπτωση του τετραοδικού καταλύτη (αλλά όχι στον Road και Motorway) και γενικά στην περίπτωση της καταλυτικής παγίδας όπου με το SFO η τάση είναι για χαμηλότερες εκπομπές. Επίσης, τα αποτελέσματα τα σχετικά με τα ιόντα έρχονται σε αντίθεση με την εκπομπή αριθμού, όπου συστηματικά είναι χαμηλότερη με το SFO.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η εκπομπή θεικών συστατικών που στην περίπτωση του SFO είναι ιδιαίτερα αυξημένη φθάνοντας (στους κύκλους NEDC και Urban) ένα συντελεστή 14 και 19, αντίστοιχα. Το αποτέλεσμα αυτό έρχεται σε πλήρη αντίθεση με τα δεδομένα σύστασης των λιπαντικών που δίνουν το SFO να έχει μικρότερη περιεκτικότητα σε θείο. Οι λόγοι για την τόσο αυξημένη εκπομπή παραμένουν αδιευκρίνιστοι. 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.

Αξίζει επίσης να σημειωθεί η υψηλότερη (σε απόλυτη κλίμακα) εκπομπή νιτρικών σε σχέση με τα θειικά, γεγονός που πιθανότατα οφείλεται στα 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 3.3.

Η εκπομπή αμμωνιακών συστατικών είναι χαμηλότερη από αυτή των νιτρικών και θεικών συστατικών. Μάλιστα, στην περίπτωση αυτή, η στάνταρτ 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. Έτσι, σε αυτή τη βάση σύγκρισης, η χρήση παγίδας οδηγεί σε μείωση των νιτρικών, θεικών και αμμωνιακών συστατικών κατά 23%, 70% και 57%, αντίστοιχα, σε σύγκριση με τη στάνταρτ διαμόρφωση (τετραοδικός καταλύτης). 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 οξειδωση του οργανικού μέρους της ΣΥ αλλά να αποτυγχάνει στην προώθηση της οξειδωσης των ιοντικών συστατικών.

3.1.3.2. Μεταλλικά Στοιχεία

Τα μεταλλικά στοιχεία που ανιχνεύτηκαν στα φίλτρα κελουλόζης με XRF, δίνονται στον Πίνακα 3.5. Να σημειωθεί ότι μετρήθηκαν επίσης και εκπομπές πυριτίου (Si) οι οποίες όμως είναι εξαιρετικά αβέβαιες και εξαρτώνται σημαντικά από τη συγκέντρωση υποβάθρου. Για το λόγο αυτό αποφασίστηκε να μη γίνεται αναφορά στις εκπομπές αυτές.

Όπως φαίνεται στον πίνακα, το IFO δίνει υψηλότερες κατά πλειοψηφία εκπομπές. Εξαιρέσεις αποτελούν, στον τετραοδικό καταλύτη το χρώμιο (Cr) και ο κασσίτερος (Sn) σε όλους τους κύκλους οδήγησης και το νικέλιο (Ni), ο φωσφόρος (P) και το σελήνιο (Se) σε ορισμένες περιπτώσεις και στην καταλυτική παγίδα μόνο νικέλιο και το σελήνιο.

Από τα αποτελέσματα υποδεινύεται 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 (Kweon et al. 2002, Okada et al. 2003) ο Fe είναι από τα στοιχεία σε αφθονία στο καυσαέριο οχημάτων diesel, ενώ παρόμοιες αναφορές γίνονται και για τον Zn και το Cr (Geller et al. 2006). Το Cd επίσης αναφέρεται ως σχετικό με τις μηχανές εσωτερικής καύσης (Sternbeck et al 2002). Όπως φαίνεται, μερικά από τα στοιχεία του Πίνακα 3.5 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 (Sternbeck et al 2002).

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 και δεν μπορεί να αποκλειστεί το ενδεχόμενο να έχουν χρησιμοποιηθεί και στο καύσιμο. Στην περίπτωση αυτή, και όταν ο κινητήρας λειτουργεί σε σχετικά ψυχρές συνθήκες, άλατα Ba και κυρίως ανθρακικό Ba επικάθονται στις βαλβίδες εξαγωγής και στα ακροφύσια. Όταν ο κινητήρας λειτουργήσει με αυξημένο φορτίο οι επικαθήσεις αποκολλούνται από τα μεταλλικά μέρη και απαντούν στο καυσαέριο. Με το μηχανισμό αυτό 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 NOx 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 και 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 στη στάνταρτ διαμόρφωση. Στην περίπτωση αυτή, το μόνο στοιχείο που εκπέμπονταν σε συγκρίσιμες ποσότητες ήταν ο Fe.

3.1.3.3. Οργανικός και Στοιχειακός Άνθρακας.

Ο Πίνακας 3.6 συγκεντρώνει τα αποτελέσματα εκπομπής οργανικού (OC) και στοιχειακού (EC) άνθρακα. Για τον τετραοδικό καταλύτη η συνολική εκπομπή (στοιχειακός και οργανικός) άνθρακα ακολουθεί σχετικά καλά την εκπομπή μάζας και ειδικά στην περίπτωση SFO. Και εδώ το IFO εμφάνισε υψηλότερη συνολική εκπομπή άνθρακα σε σχέση με το SFO, εκτός από τον Motorway όπου η εκπομπή ήταν παρόμοια. Ο στοιχειακός άνθρακας βρέθηκε στα ίδια επίπεδα στους κύκλους Motorway και Road ενώ το λιπαντικό SFO εμφανίζει πολύ αυξημένη εκπομπή στον Urban. Στον NEDC το IFO εμφανίζει πάλι υψηλότερη εκπομπή.

Ο λόγος EC/OC ήταν υψηλότερος στον NEDC και τον Motorway και μειωνόταν σημαντικά στον Urban και Road για το λιπαντικό IFO. Η παγίδα αιθάλης οδηγούσε σε μείωση τόσο του οργανικού όσο και του στοιχειακού άνθρακα, σε συμφωνία με την εκπομπή μάζας ΣΥ (~ 90% μείωση). Τα αποτελέσματα ήταν ταυτόσημα για τα δύο λιπαντικά.

3.1.3.4. Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAH)

Στους Πίνακες 3.7 και 3.8 δίνονται οι εκπομπές PAH για τον τετραοδικό καταλύτη και την καταλυτική παγίδα, αντίστοιχα. Όπως προκύπτει από τους πίνακες, το όχημα εκπέμπει συνολικά περισσότερους PAH με λιπαντικό SFO με τετραοδικό καταλύτη, ενώ με καταλυτική παγίδα οι εκπεμπόμενοι PAH είναι περισσότεροι με IFO. Με την παγίδα

επιτυγχάνεται μείωση της εκπομπής, και για το SFO η μείωση κυμαίνεται στα επίπεδα μείωσης εκπομπής μάζας (>95%), ενώ για το IFO η μείωση είναι μικρότερη (75-80%). Τις μεγαλύτερες επιμέρους εκπομπές εμφανίζουν το ακεναφθένιο, το πυρένιο, το Βενζο [e] πυρένιο και το κορονένιο.

Πίνακας 3.4. Μέση εκπομπή ($\mu\text{g}/\text{km}$) και τυπική απόκλιση ιοντικών συστατικών για τα δύο συνθετικά λιπαντικά (initial fill oil (IFO) vs Service fill oil (SFO). Τετραοδικός καταλύτης (4WC), καταλυτική παγίδα αιθάλης (CDPF)). NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός, Motorway: ARTEMIS υπεραστικός

Ion	NEDC		Urban		Road		Motorway		CDPF-IFO	CDPF-SFO
	4WC-IFO	4WC-SFO	4WC-IFO	4WC-SFO	4WC-IFO	4WC-SFO	4WC-IFO	4WC-SFO		
NO_3^-	279	617±298	1279	2223±794	909	1352±764	934	1207±838	888	794
SO_4^-	21	293±157	84	1555±1095	88	281±157	90	389±213	145	48
NH_4^+	62	81±11	151	437±76	86	120±69	88	80±20	61	34

Πίνακας 3.5. Μέση εκπομπή (μg/km) και τυπική απόκλιση μεταλλικών στοιχείων για τα δύο συνθετικά λιπαντικά (initial fill oil (IFO) vs Service fill oil (SFO). Τετραοδικός καταλύτης (4WC), καταλυτική παγίδα αιθάλης (CDPF)). NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός, Motorway: ARTEMIS υπεραστικός

Ιχνοστοιχείο	NEDC		Urban		Road		Motorway		CDPF ^a	
	4WC-SFO	4WC-IFO	4WC-SFO	4WC-IFO	4WC-SFO	4WC-IFO	4WC-SFO	4WC-IFO	SFO	IFO
Ba	64.6	371.5	111.0	649.4	12.3	236.8	32.6	233.3	9.4	75.8
Cd	18.8	30.4	61.4	76.2	20.2	21.5	10.6	18.1	3.0	8.8
Co	3.0	4.6	10.9	45.7	1.5	2.8	1.5	8.6	1.2	2.5
Cr	22.7	1.5	58.3	4.0	9.4	0.6	9.1	0.6	3.4	6.4
Cu	8.7	17.5	16.8	89.8	4.1	21.5	3.8	24.8	2.5	7.5
Fe	12.5	167.7	62.3	390.3	6.6	108.8	9.2	84.5	21.2	46.0
Mn	3.4	19.5	7.4	48.7		6.5	2.4	10.9		3.9
Ni	3.8	9.3	27.7	19.5	4.6	3.6	3.2	3.7	2.3	1.9
P		2.9	57.6	6.6	8.8	9.9		1.3		0.6
Pb	5.7	41.2	6.9	56.7	2.7	20.6	2.6	10.2		7.2
Sb	2.2	81.0	39.0	308.1	9.9	34.6		46.7		10.2
Se	2.7	5.3	12.4	19.2	1.8	11.7	2.9	1.7	1.1	0.5
Sn	27.0	11.2	63.8	32.5	16.7	7.4	18.3	6.1	3.6	38.2
Sr	6.0	22.6	4.2	43.7	0.3	18.9	2.0	13.9		5.6
Ti		33.1	24.1	33.1	6.2	14.0	4.5	6.5		2.8
Zn	25.6	83.6	87.9	163.3	26.3	67.4	24.4	70.6	4.2	9.2

a: οι εκπομπές στην περίπτωση αυτή εξήχθησαν από το σύνολο των κύκλων οδήγησης

Πίνακας 3.6. Μέση εκπομπή (mg/km) και τυπική απόκλιση οργανικού άνθρακα (OC) και στοιχειακού άνθρακα (EC) για τα δύο συνθετικά λιπαντικά (initial fill oil (IFO) vs Service fill oil (SFO). Τετραοδικός καταλύτης (4WC), καταλυτική παγίδα αιθάλης (CDPF)). NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός, Motorway: ARTEMIS υπεραστικός

Μορφή Ανθρακα	NEDC		Urban		Road		Motorway		CDPFa	
	4WC-IFO	4WC-SFO	4WC-IFO	4WC-SFO	4WC-IFO	4WC-SFO	4WC-IFO	4WC-SFO	IFO	SFO
EC	27.8	16.2±5.0	9.8	24.3±3.3	7.8	7.7±5.8	15.6	15.0±6.7	1.2	1.2
OC	5.6	8.4±2.5	38.1	6.6±1.2	19.5	6.0±4.2	1.4	4.2±2.5	0.5	0.5
Sum	33.3	24.6±2.5	48.0	30.9±4.4	27.3	13.6±1.6	16.9	19.2±9.2	1.6	1.6
EC/OC	5.0	2.1±1.2	0.3	3.6±0.2	0.4	2.1±2.5	11.4	3.7±0.6	2.5	2.5

Πίνακας 3.7. Μέση εκπομπή (μg/km) PAH για τα δύο συνθετικά λιπαντικά (initial fill oil (IFO) vs Service fill oil (SFO)) και τετραοδικό καταλύτη (4WC). NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός, Motorway: ARTEMIS υπεραστικός

		4WC-IFO	4WC-IFO	4WC-IFO	4WC-IFO	4WC-SFO	4WC-SFO	4WC-SFO	4WC-SFO
PAH	PAH	NEDC	URBAN	ROAD	MOTORWAY	NEDC	URBAN	ROAD	MOTORWAY
ακεναφθένιο	Ac	5.6	7.5			4.2		2.8	5.9
φλουρανθένιο	F		2.2			3.5±1.7	2.2	2.2±	2.5±
φαινανθρένιο	Ph	2.4	2.2	4.4	0.8	1.61±0.1	1.4±0.1	1.6±0.1	2.4±1.5
ανθρακένιο	An								0.2
Φλουρένιο	Fl	2.5				1.2	1.3	1.7±0.1	0.8
Πυρένιο	Py	4.0	1.5	1.5		5.6±2.8	1.0±0.3	0.8±0.1	1.1±0.5
ΤΒΠ**	Tph	2.0				1.2±0.1	1.0	0.9	1.1±0.7
Βενζο [a] ανθρακένιο	B(a)An	1.0	0.4	0.4	0.2	0.7		0.3	0.5
Κρυσένιο	Chry	1.3			0.1	0.6			0.5
Βενζο [e] πυρένιο	B(e)Py					11.8±3.4			
Βενζο [a] φλουρανθένιο	B(b)Fl			0.4	0.2	1.0±0.3		0.1	
Βενζο [k] φλουρανθένιο	B(k)Fl						0.1		
Βενζο [a] πυρένιο	B(a)Py		0.4					0.1	
d Βενζο [a,h] ανθρακένιο	dB(a,h)An	2.4	0.6		0.1	0.5	0.3		0.3
Benzo [g,h,i] περυλένιο	B(ghi)Pe			1.5			0.2	0.2±0.1	0.2
Ινδενο [1,2,3-cd] πυρένιο	Ipy						0.6	0.9±0.3	
Κορονένιο	Cor				1.2	8.3	5.2	5.8	5.6

Πίνακας 3.8. Μέση εκπομπή (μg/km) PAH για τα δύο συνθετικά λιπαντικά (initial fill oil (IFO) vs Service fill oil (SFO)) και καταλυτική παγίδα (CDPF). NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός, Motorway: ARTEMIS υπεραστικός

		CDPF-IFO	CDPF-IFO	CDPF-IFO	CDPF-IFO	CDPF-SFO	CDPF-SFO	CDPF-SFO	CDPF-SFO
PAH	PAH	NEDC	URBAN	ROAD	MOTORWAY	NEDC	URBAN	ROAD	MOTORWAY
ακεναφθένιο	Ac		0.69		0.25		0.47		
φλουρανθένιο	F	0.42			0.18	0.15			
φαινανθρένιο	Ph	0.1±0.0	0.1±0.0	0.1±0.0	0.2±0.0	0.0±	0.04	0.04±0.01	0.02±0.01
ανθρακένιο	An	0.49		0.3±0.0	0.37	0.03			0.02
Φλουρένιο	Fl	0.5±	0.64	0.39	0.91		0.15		0.08
Πυρένιο	Py	0.38	0.17	0.14	0.17	0.08±0.01	0.04	0.03±0.01	0.04±0.01
ΤΒΠ**	Trph				1.70				
Βενζο [a] ανθρακένιο	B(a)An	0.1±0.1	0.12	0.1±0.0	0.1±0.0			0.01	
Κρυσένιο	Chry	0.05		0.04					
Βενζο [e] πυρένιο	B(e)Py								
Βενζο [a] φλουρανθένιο	B(b)Fl	0.1±0.1	1.16	0.10	0.06		0.02		
Βενζο [k] φλουρανθένιο	B(k)Fl	0.1±0.0	0.03	0.03					
Βενζο [a] πυρένιο	B(a)Py	0.04							
d Βενζο [a,h] ανθρακένιο	dB(a,h)An	0.13	0.08	0.08	0.05		0.02		
Benzo [g,h,i] περυλένιο	B(ghi)Pe								
Ινδενο [1,2,3-cd] πυρένιο	Ipy	1.16		0.06					
Κορονένιο	Cor	1.07	0.61		0.54	0.38			

**3.2. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΣΥΝΘΕΤΙΚΟΥ
ΛΙΠΑΝΤΙΚΟΥ – ΛΙΠΑΝΤΙΚΟΥ ΟΡΥΚΤΗΣ
ΒΑΣΗΣ**

Στην παρακάτω συζήτηση – ανάλυση που αφορά τη σύγκριση ενός συνθετικού λιπαντικού τελευταίας τεχνολογίας και τύπου SFO – το ίδιο λιπαντικό με αυτό που συζητήθηκε στα προηγούμενα - και ενός λιπαντικού ορυκτής βάσης και τύπου SFO, η διάκριση θα γίνεται αναφερόμενοι στο συνθετικό λιπαντικό ως λιπαντικό χαμηλού θείου (LSL=low sulfur lube) ενώ στο ορυκτέλαιο ως λιπαντικό υψηλού θείου (HSL=high sulfur lube)

3.2.1. ΜΕΤΑΒΑΤΙΚΟΙ ΚΥΚΛΟΙ ΟΔΗΓΗΣΗΣ

3.2.1.1. Νομοθετημένες Εκπομπές

Οι Εικόνες 3.13 – 3.16 συγκεντρώνουν τα δεδομένα των αερίων εκπομπών του οχήματος με διαφορετικές διαμορφώσεις επεξεργασίας του καυσαερίου.

Είναι σαφές ότι το όχημα πληροί τις προδιαγραφές αερίων εκπομπών όταν εξετάζεται στον νομοθετημένο κύκλο (NEDC): με ευκολία στο CO (Εικόνα 13), οριακά στα NO_x (Εικόνα 14) και στο άθροισμα HC + NO_x (Εικόνα 15).

Οι εκπομπές NO_x μετρήθηκαν ιδιαίτερα αυξημένες και υπερέβαιναν σημαντικά τα νομοθετημένα όρια (νομοθετημένα βάσει του NEDC) στην περίπτωση των κύκλων ARTEMIS. Έτσι, οι εν λόγω εκπομπές ήταν:

α. 3.7, 2.1 και 2.6 φορές μεγαλύτερες από το νομοθετημένο όριο για τους κύκλους Urban, Road και Motorway, αντίστοιχα, στην περίπτωση της στάνταρτ διαμόρφωσης και για λιπαντικό υψηλού θείου.

β. 3.4, 2.1 και 2.6 φορές μεγαλύτερες από το νομοθετημένο όριο για τους κύκλους Urban, Road και Motorway, αντίστοιχα, στην περίπτωση της καταλυτικής παγίδας και για λιπαντικό υψηλού θείου.

γ. 3.3, 2.0 και 2.1 φορές μεγαλύτερες από το νομοθετημένο όριο για τους κύκλους Urban, Road και Motorway, αντίστοιχα, τόσο στην περίπτωση της στάνταρτ διαμόρφωσης όσο και στην περίπτωση της καταλυτικής παγίδας και για λιπαντικό χαμηλού θείου.

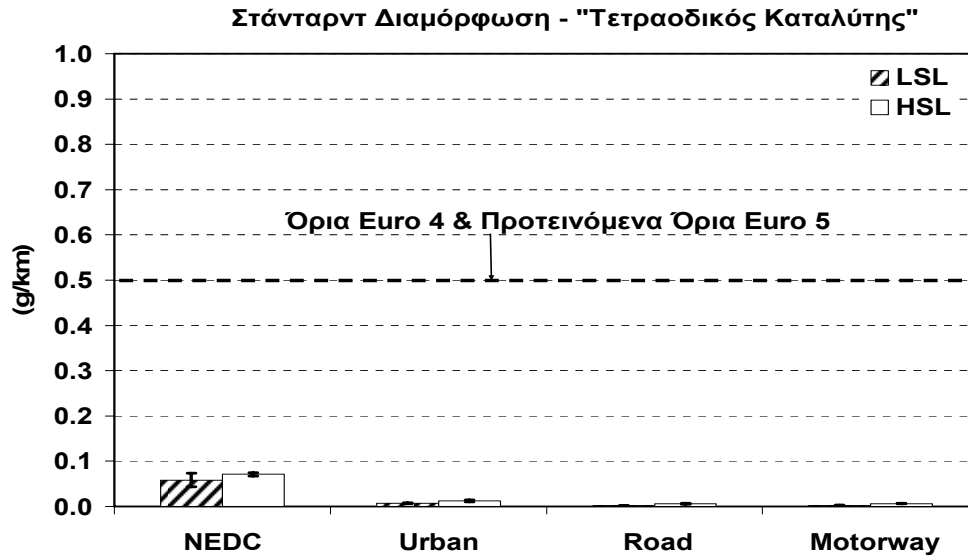
Να σημειωθεί ότι οι εκπομπές NO_x είναι σχετικά αυξημένες με την καταλυτική παγίδα αιθάλης. Η παρατήρηση αυτή υποστηρίζει την υπόθεση ότι οι χαμηλές εκπομπές NO_x που μετρούνται στο νομοθετημένο κύκλο οφείλονται σε ρύθμιση-βελτιστοποίηση του κινητήρα και όχι σε κάποια αναγωγική δράση του καταλυτικού μετατροπέα. Κατά τα αναμενόμενα, το προφίλ εκπομπών HC+NO_x (Εικόνα 3.15) ήταν παρόμοιο με αυτό των NO_x.

Στην περίπτωση των αερίων ρύπων δεν καταγράφηκε ουσιαστική διαφοροποίηση μεταξύ των δύο λιπαντικών,

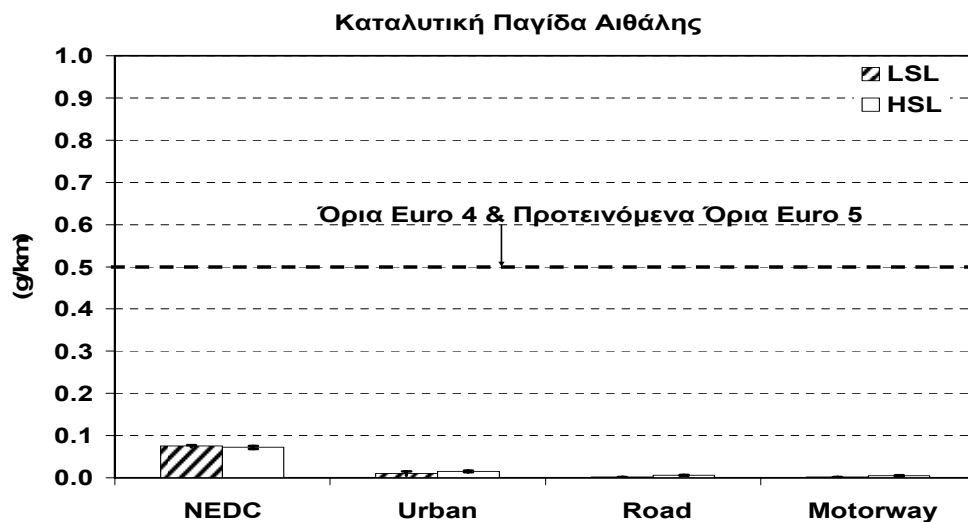
Στίς εκπομπές PM το όχημα ήταν εντός των ορίων Euro 4 με τον τετραοδικό καταλύτη και το λιπαντικό χαμηλού θείου. Όταν το λιπαντικό άλλαζε σε υψηλού θείου οι εκπομπές αυξανόταν κατά 12%. Οι εκπομπές PM με λιπαντικό χαμηλού θείου ήταν μειωμένες και στους κύκλους ARTEMIS: κατά 14% στον κύκλο Road και κατά 21% στον κύκλο Motorway. Εξαιρέση αποτέλεσε ο κύκλος Urban όπου οι εκπομπές με λιπαντικό χαμηλού θείου βρέθηκαν αυξημένες κατά 10% περίπου. Να σημειωθεί, επιπλέον, ότι οι εκπομπές PM κατά τη διάρκεια του κύκλου αυτού μετρήθηκαν γενικά αυξημένες.

Όπως αναμενόταν, η καταλυτική παγίδα αιθάλης οδήγησε σε σημαντική μείωση των εκπομπών PM. Για το λιπαντικό χαμηλού θείου η μείωση ήταν 96% στον NEDC και στον Motorway και 93% στον Urban και στον Road. Για το λιπαντικό υψηλού θείου η μείωση ήταν: 97% στον NEDC, 88% στον Urban, 95% στον Road, και 81% στον Motorway. Στην περίπτωση της καταλυτικής παγίδας αιθάλης το λιπαντικό χαμηλού θείου έδειξε καλύτερη συμπεριφορά, ιδιαίτερα στους κύκλους Urban και Motorway.

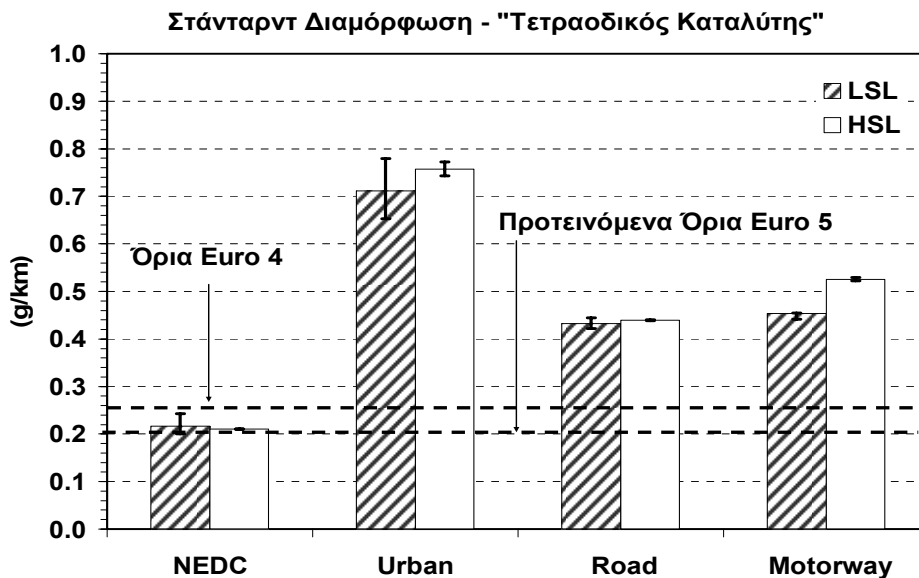
Οι εκπομπές PM ακολουθούσαν, γενικά, το προφίλ της κατανάλωσης καυσίμου (Εικόνα 3.17). Η τελευταία, έτσι όπως υπολογίζεται από το ισοζύγιο άνθρακα με βάση τις μετρήσεις καυσαερίου (CO₂), βρέθηκε σημαντικά χαμηλότερη στην περίπτωση του λιπαντικού χαμηλού θείου: 10% στον NEDC και στον Urban και περίπου 7% στους Road και Motorway. Αν και μια διαφορά στην κατανάλωση καυσίμου μπορεί να αποδοθεί στις καλύτερες ιδιότητες λίπανσης του (συνθετικού) λιπαντικού χαμηλού θείου (μείωση τριβών, κτλ), το 10% είναι πέρα από τα όρια του αναμενόμενου. Παρόλα αυτά, δε φαίνεται να υπάρχει κάποιος άλλος προφανής λόγος που να εξηγεί τη διαφορά.



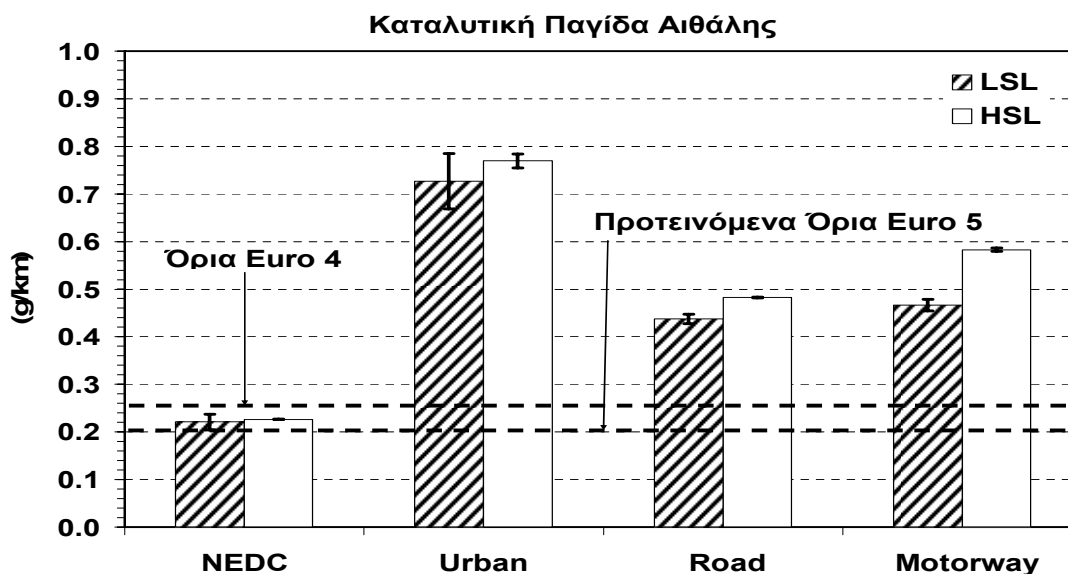
Εικόνα 3.13α. Εκπομπές CO (g/km) με τετραοδικό καταλύτη σε διαφορετικούς κύκλους οδήγησης. LSL=Λιπαντικό Χαμηλού Θείου, HSL=Λιπαντικό Υψηλού Θείου, NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός, Motorway: ARTEMIS υπεραστικός



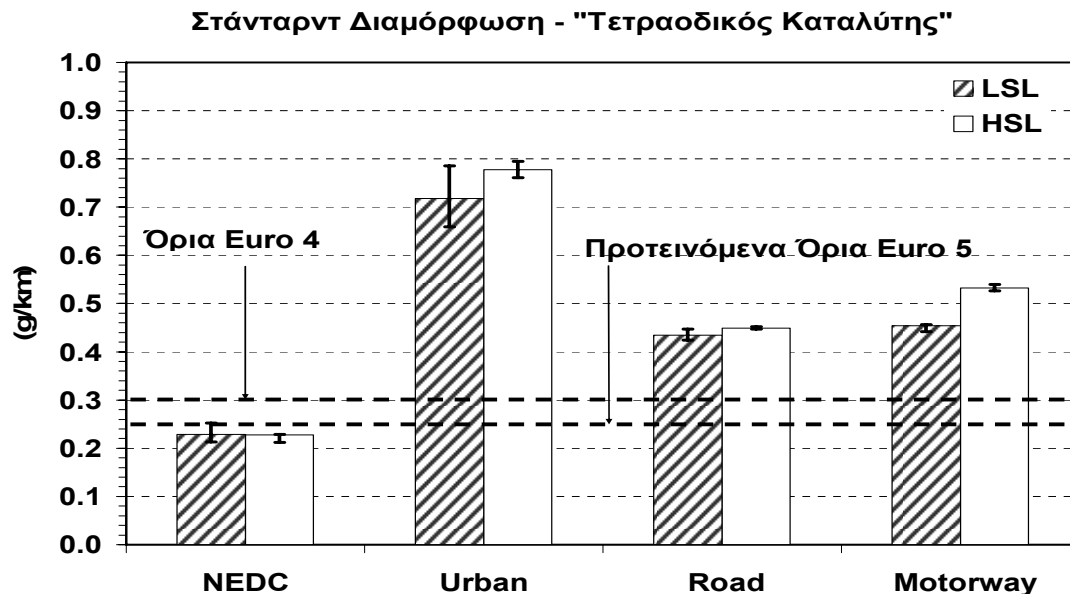
Εικόνα 3.13β. Εκπομπές CO (g/km) με καταλυτική παγίδα αιθάλης σε διαφορετικούς κύκλους οδήγησης. LSL=Λιπαντικό Χαμηλού Θείου, HSL=Λιπαντικό Υψηλού Θείου, NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός, Motorway: ARTEMIS υπεραστικός



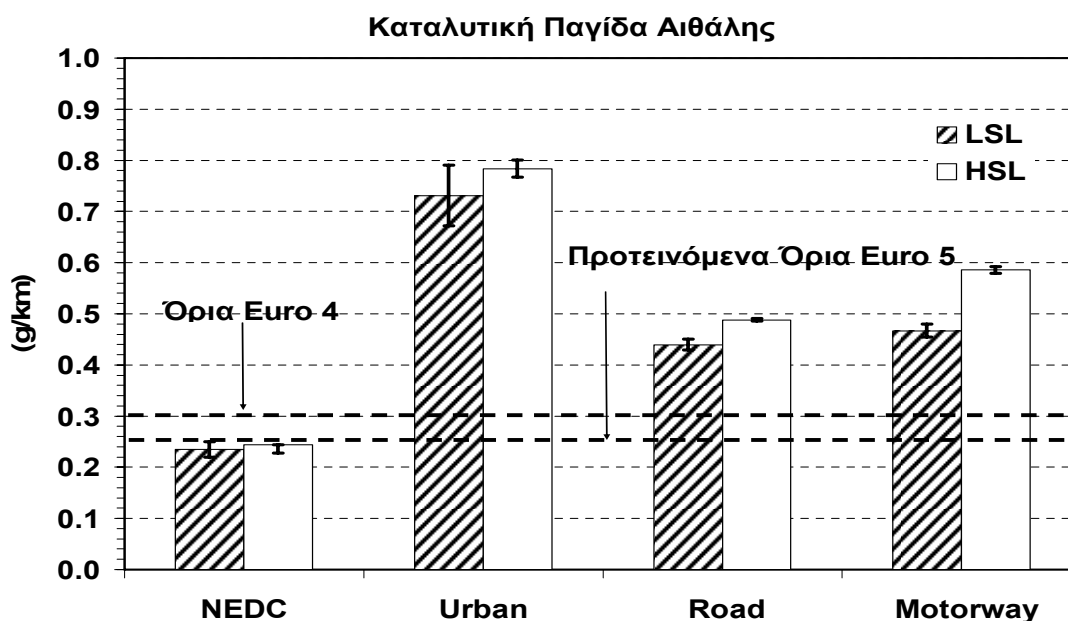
Εικόνα 3.14a. Εκπομπές NO_x (g/km) με τετραοδικό καταλύτη σε διαφορετικούς κύκλους οδήγησης. LSL=Λιπαντικό Χαμηλού Θείου, HSL=Λιπαντικό Υψηλού Θείου, NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός, Motorway: ARTEMIS υπεραστικός



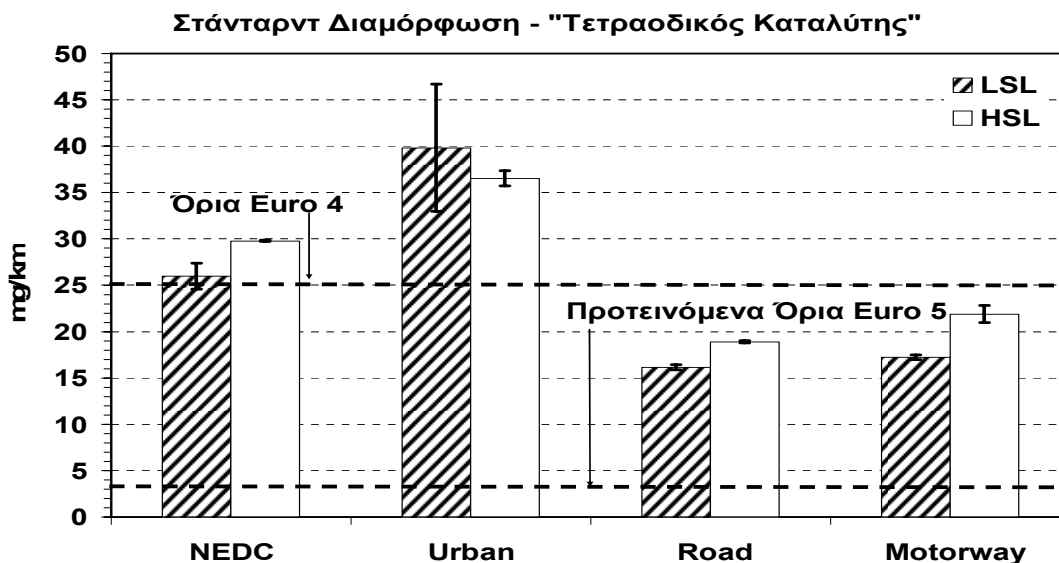
Εικόνα 3.14b. Εκπομπές NO_x (g/km) με καταλυτική παγίδα αιθάλης σε διαφορετικούς κύκλους οδήγησης. LSL=Λιπαντικό Χαμηλού Θείου, HSL=Λιπαντικό Υψηλού Θείου, NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός, Motorway: ARTEMIS υπεραστικός]



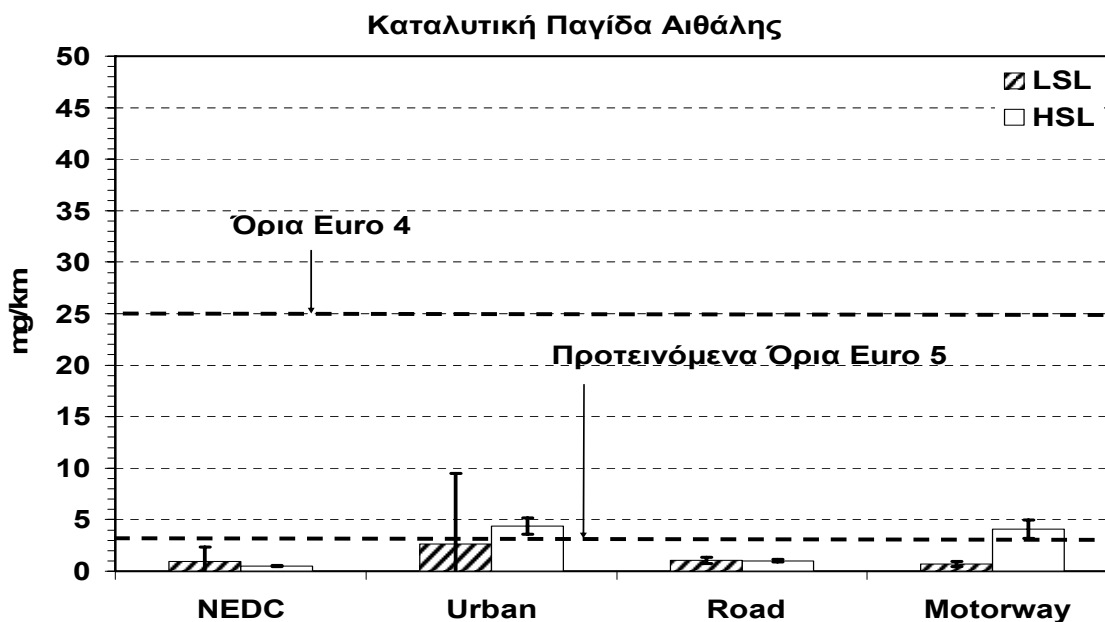
Εικόνα 3.15α. Εκπομπές HC+NO_x (g/km) με τετραοδικό καταλύτη σε διαφορετικούς κύκλους οδήγησης. LSL=Λιπαντικό Χαμηλού Θείου, HSL=Λιπαντικό Υψηλού Θείου, NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός, Motorway: ARTEMIS υπεραστικός



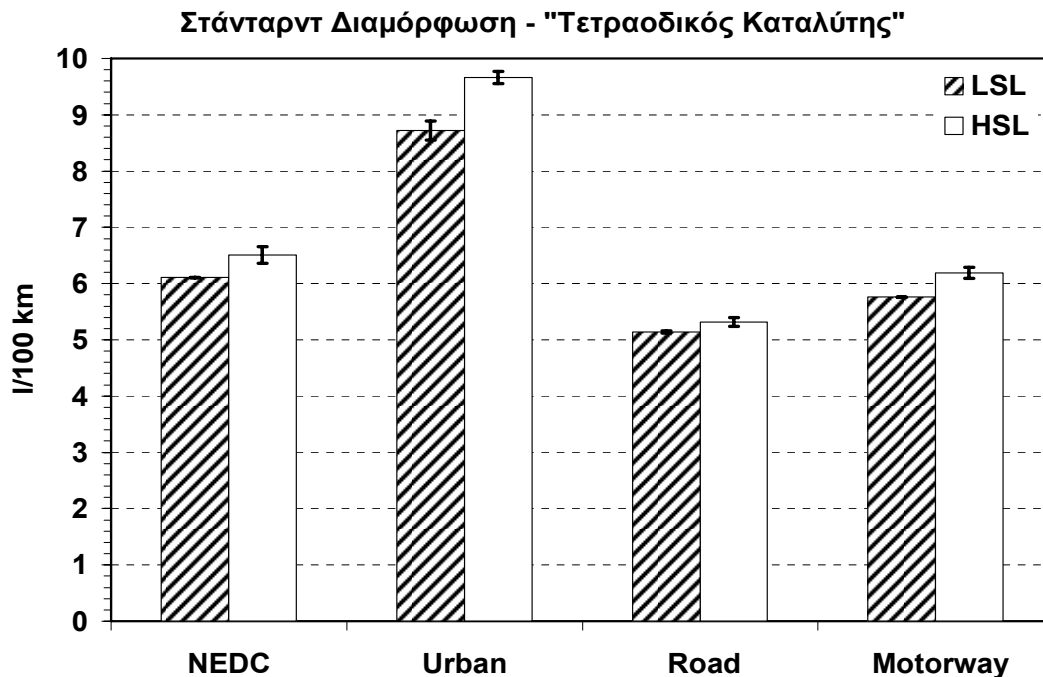
Εικόνα 3.15β. Εκπομπές HC+NO_x (g/km) με καταλυτική παγίδα αιθάλης σε διαφορετικούς κύκλους οδήγησης. LSL=Λιπαντικό Χαμηλού Θείου, HSL=Λιπαντικό Υψηλού Θείου, NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός, Motorway: ARTEMIS υπεραστικός



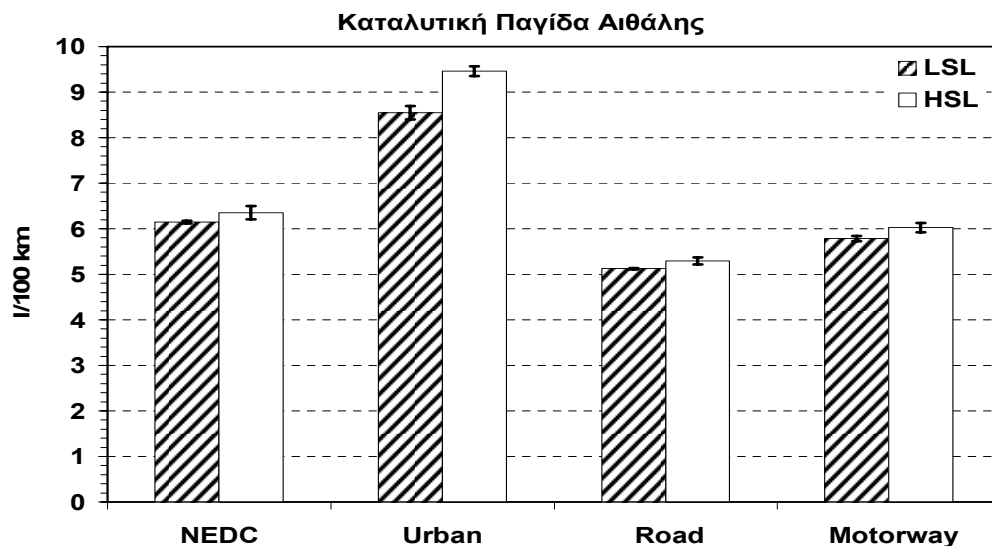
Εικόνα 3.16α. Εκπομπές PM (mg/km) με τετραοδικό καταλύτη σε διαφορετικούς κύκλους οδήγησης. LSL=Λιπαντικό Χαμηλού Θείου, HSL=Λιπαντικό Υψηλού Θείου, NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός, Motorway: ARTEMIS υπεραστικός



Εικόνα 3.16β. Εκπομπές PM (mg/km) με καταλυτική παγίδα αιθάλης σε διαφορετικούς κύκλους οδήγησης. LSL=Λιπαντικό Χαμηλού Θείου, HSL=Λιπαντικό Υψηλού Θείου, NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός, Motorway: ARTEMIS υπεραστικός



Εικόνα 3.17α. Κατανάλωση καυσίμου (l/100 km) με τετραοδικό καταλύτη σε διαφορετικούς κύκλους οδήγησης. LSL=Λιπαντικό Χαμηλού Θείου, HSL=Λιπαντικό Υψηλού Θείου, NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός, Motorway: ARTEMIS υπεραστικός



Εικόνα 3.17β. Κατανάλωση καυσίμου (l/100 km) με καταλυτική παγίδα σε διαφορετικούς κύκλους οδήγησης. LSL=Λιπαντικό Χαμηλού Θείου, HSL=Λιπαντικό Υψηλού Θείου, NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός, Motorway: ARTEMIS υπεραστικός

3.2.1.2. ΜΗ ΝΟΜΟΘΕΤΗΜΕΝΕΣ ΕΚΠΟΜΠΕΣ

Οι υψηλές τιμές του λόγου NO_2/NO_x που σχετίζονται με σύγχρονα οχήματα (Carslaw et al, 2004a και 2004b, Richards and Kalischewski, 2003), μετρήθηκαν και στην παρούσα εργασία. Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενο ΠΕ, αυτό οφείλεται στην εφαρμογή συστημάτων επεξεργασίας που ευνοούν την οξείδωση των συστατικών του καυσαερίου. Έτσι, σε όλες τις δοκιμές ο λόγος ξεπέρασε το 50% (Εικόνα 3.18). Η στάνταρτ διαμόρφωση με τον τετραοδικό καταλύτη έδωσε μεγαλύτερο βαθμό μετατροπής του NO σε NO_2 (5-8%) όταν χρησιμοποιούνταν λιπαντικό υψηλού θείου. Αντίθετα, όταν το όχημα ήταν εξοπλισμένο με καταλυτική παγίδα αιθάλης, ο αντίστοιχος βαθμός μετατροπής ήταν μεγαλύτερος για το λιπαντικό χαμηλού θείου (2-5%), εκτός από την περίπτωση του Motorway. Και στις δύο διαμορφώσεις, η καταλυτική επίστρωση επιταχύνει την οξείδωση NO σε NO_2 . Η επιτάχυνση αυτής της οξείδωσης είναι αναγκαία για την προώθηση της οξείδωσης των PM στις σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες που επικρατούν στο καυσαέριο. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με την μειωμένη επίδραση του θείου του καυσίμου στην καταλυτική επίστρωση (περιορισμένη προσρόφηση θεικών στα ενεργά κέντρα της καταλυτικής επιφάνειας), εξηγεί τον αυξημένο λόγο NO_2/NO_x που παρατηρείται.

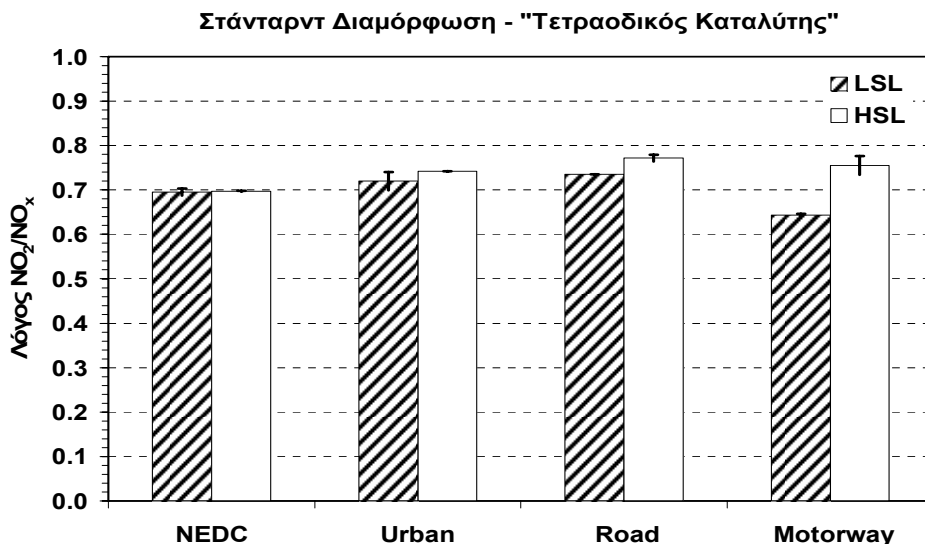
Η επίδραση του κύκλου οδήγησης πάνω στο λόγο NO_2/NO_x δεν είναι αρκετά σαφής. Πάντως, υποδεικνύονται μερικές γενικές τάσεις. Έτσι, με λιπαντικό χαμηλού θείου ο ελάχιστος λόγος μετρήθηκε στον Motorway, ενώ με λιπαντικό υψηλού θείου ο χαμηλότερος λόγος μετρήθηκε στο νομοθετημένο κύκλο (NEDC). Στην περίπτωση του Motorway, που είναι κύκλος υψηλών θερμοκρασιών, η μετατροπή δείχνει να περιορίζεται από τη χημική ισορροπία $\text{NO} \leftrightarrow \text{NO}_2$, που στην περίπτωση των υψηλών θερμοκρασιών μετατοπίζεται προς τα αριστερά. Στην περίπτωση του NEDC η χαμηλή τιμή του λόγου δείχνει να οφείλεται στην κρύα εκκίνηση. Αυτό μπορεί να γίνει διακριτό από τη σύγκριση των τιμών του λόγου στο αστικό μέρος (cold UDC) και στο υπεραστικό μέρος του NEDC (EUDC part): 50-60% στην πρώτη περίπτωση και 70-77% στη δεύτερη.

Η Εικόνα 3.19 συνοψίζει τα αποτελέσματα εκπομπής συνολικού αριθμού σωματιδίων. Στην στάνταρτ διαμόρφωση με λιπαντικό χαμηλού θείου η εκπομπή αριθμού ήταν $5.6-7.5 \times 10^{13} \text{ km}^{-1}$ για τους διάφορους κύκλους οδήγησης. Η αντίστοιχη εκπομπή για λιπαντικό υψηλού θείου ήταν $7.3-9.9 \times 10^{13} \text{ km}^{-1}$, δηλαδή αυξημένη κατά έναν μέσο όρο περί το 20%. Όταν εγκαθίσταται στο όχημα παγίδα αιθάλης, η εκπομπή αριθμού μειώνεται δραματικά (δύο έως και τρεις τάξεις μεγέθους), με την εξαίρεση της διαμόρφωσης καταλυτική παγίδα αιθάλης-λιπαντικό υψηλού θείου. Στην περίπτωση αυτή, ο συνολικός αριθμός σωματιδίων

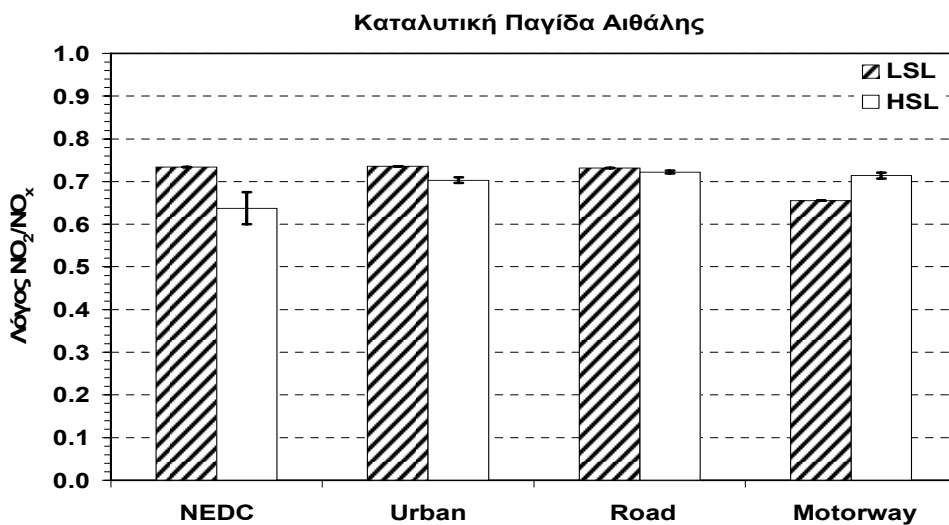
που μετρήθηκε ήταν περί τις τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερος από αυτόν της διαμόρφωσης καταλυτική παγίδα αιθάλης-λιπαντικό χαμηλού θείου, περί τις 2.1 φορές από τον αριθμό σωματιδίων της στάνταρτ διαμόρφωσης με λιπαντικό χαμηλού θείου και περί τις 1.3 φορές μεγαλύτερος από τον αριθμό σωματιδίων που μετρείται με την στάνταρτ διαμόρφωση και λιπαντικό υψηλού θείου.

Το αποτέλεσμα αυτό αποδίδεται σε φαινόμενα πυρηνογένεσης - συμπύκνωσης συστατικών του καυσαερίου (κυρίως θεικών ενώσεων) που απαντούν σε αυξημένες συγκεντρώσεις λόγω της έντονης οξειδωτικής συμπεριφοράς του καταλύτη. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με τη μεγάλη μείωση της στερεάς επιφάνειας που διατίθεται για συμπύκνωση - προσρόφηση (ως αποτέλεσμα της παγίδας), οδηγεί σε αυξημένη δημιουργία πτητικών σωματιδίων με ομογενή πυρηνογένεση κατά την αραίωση - ψύξη του καυσαερίου.

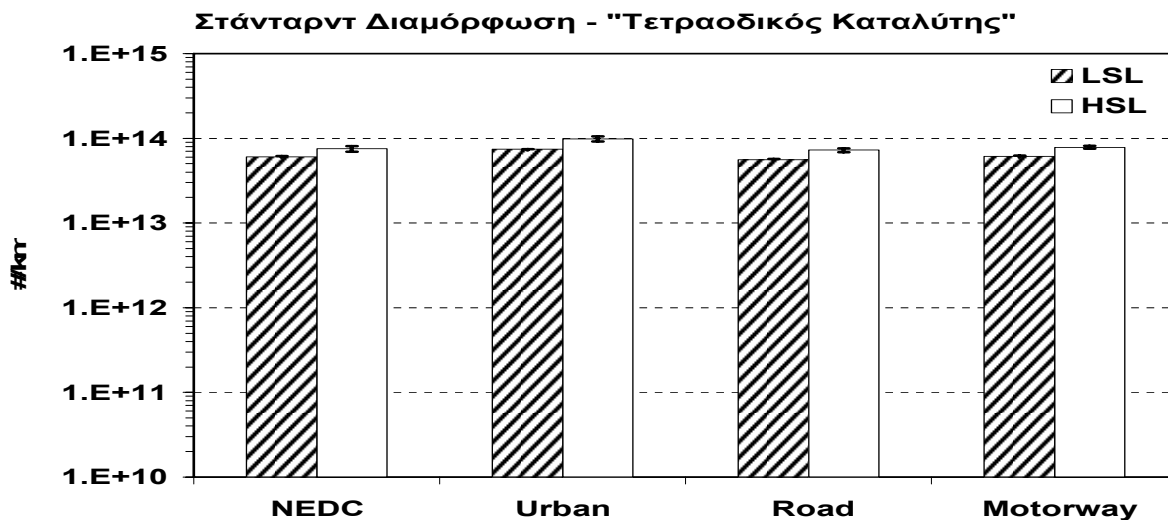
Περαιτέρω, σημαντική αύξηση στην αριθμητική συγκέντρωση παρατηρείται στην περίπτωση της παγίδας και κατά τη διάρκεια του αστικού μέρους του NEDC (κρύα εκκίνηση) όταν αυτό συγκρίνεται με τους Urban και Road κύκλους. Η δημιουργία πτητικών σωματιδίων με πυρηνογένεση μπορεί να εξηγήσει και στην περίπτωση αυτή την αυξημένη αριθμητική συγκέντρωση. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.20, η αριθμητική συγκέντρωση είναι αυξημένη κατά τα πρώτα 300 s του κύκλου. Το φίλτρο μετά την κρύα εκκίνηση και υπό συνθήκες μεταβλητής ροής και θερμοκρασίας εκροφά πτητικά συστατικά τα οποία στη συνέχεια συμπυκνώνονται ομογενώς και δίνουν μεγάλο αριθμό πτητικών σωματιδίων. Το φαινόμενο είναι μικρότερης εντάσεως στην περίπτωση του τετραοδικού καταλύτη αφού η συγκέντρωση της αιθάλης είναι σημαντική και είτε «κρύβει» το φαινόμενο είτε το εμποδίζει μέσω ετερογενούς συμπύκνωσης – προσρόφησης.



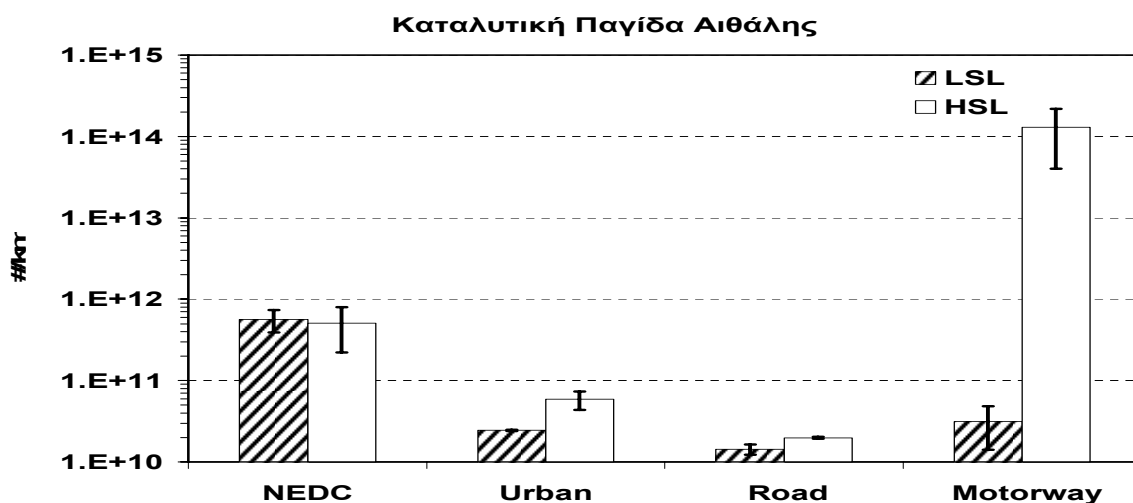
Εικόνα 3.18α. Λόγος NO_2/NO_x με τετραοδικό καταλύτη σε διαφορετικούς κύκλους οδήγησης. LSL=Λιπαντικό Χαμηλού Θείου, HSL=Λιπαντικό Υψηλού Θείου, NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός, Motorway: ARTEMIS υπεραστικός



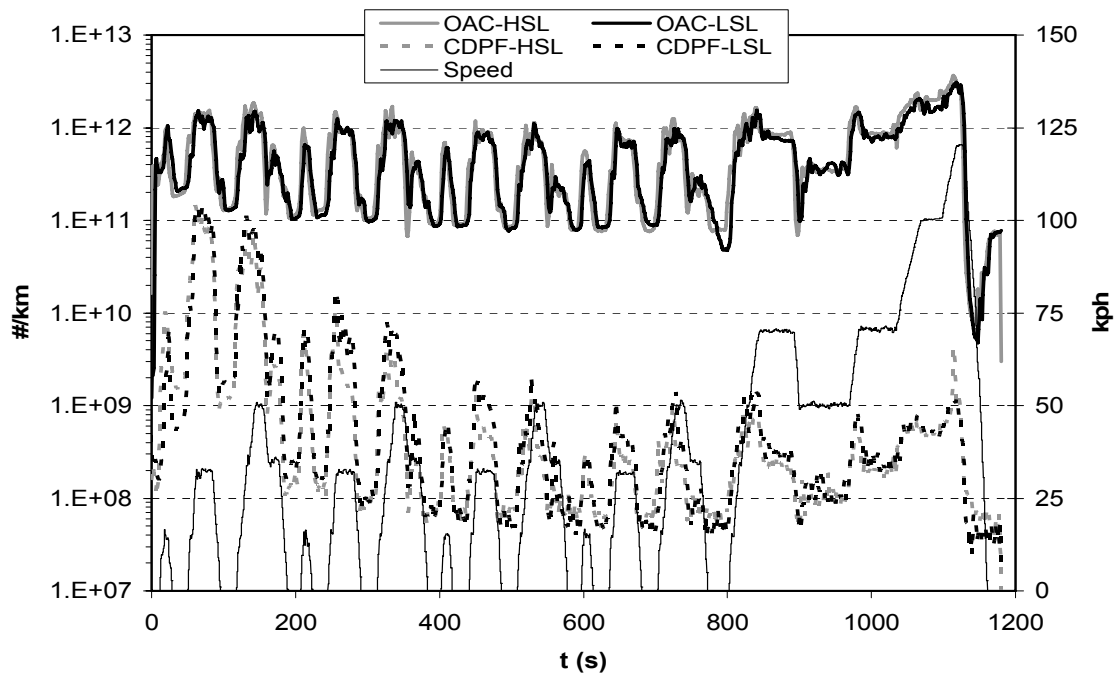
Εικόνα 3.18b. Λόγος NO_2/NO_x με καταλυτική παγίδα αιθάλης σε διαφορετικούς κύκλους οδήγησης. LSL=Λιπαντικό Χαμηλού Θείου, HSL=Λιπαντικό Υψηλού Θείου, NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός, Motorway: ARTEMIS υπεραστικός



Εικόνα 3.19α. Αριθμός σωματιδίων (#/km) με τετραοδικό καταλύτη σε διαφορετικούς κύκλους οδήγησης. LSL=Λιπαντικό Χαμηλού Θείου, HSL=Λιπαντικό Υψηλού Θείου, NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός, Motorway: ARTEMIS υπεραστικός



Εικόνα 3.19β. Αριθμός σωματιδίων (#/km) καταλυτική παγίδα αιθάλης σε διαφορετικούς κύκλους οδήγησης. LSL=Λιπαντικό Χαμηλού Θείου, HSL=Λιπαντικό Υψηλού Θείου, NEDC: Νέος Ευρωπαϊκός Κύκλος Οδήγησης, Urban: ARTEMIS Αστικός, Road: ARTEMIS περιαστικός, Motorway: ARTEMIS υπεραστικός



Εικόνα 3.20. Αριθμός σωματιδίων ($\#/km$) κατά τον NEDC. LSL=Λιπαντικό Χαμηλού Θείου, HSL=Λιπαντικό Υψηλού Θείου, OAC=σπάνταρτ διαμόρφωση-τετραοδικός καταλύτης, CDPF=καταλυτική παγίδα αιθάλης.

3.2.2. ΣΤΑΘΕΡΑ ΣΗΜΕΙΑ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

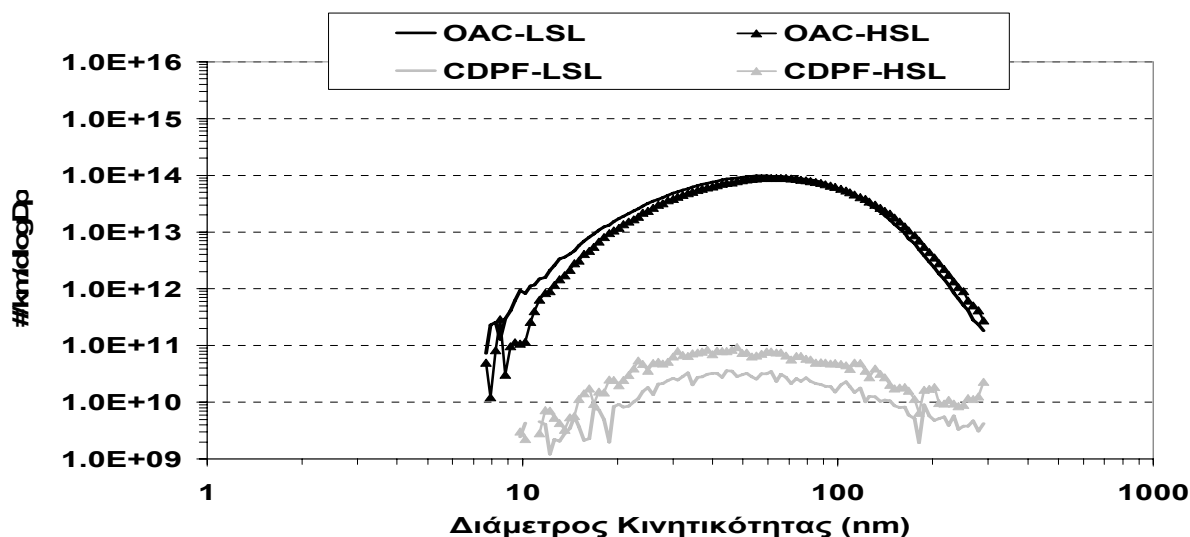
Οι Εικόνες 3.21 και 3.22 δείχνουν την κατανομή μεγέθους – αριθμητικής συγκέντρωσης στα 50 kph και 120 kph, αντίστοιχα. Στην πρώτη περίπτωση, και όταν το όχημα ήταν στην στάνταρτ διαμόρφωση, τα δύο λιπαντικά έδωσαν παρόμοιες λογαριθμικές - κανονικές κατανομές με μέση γεωμετρική διάμετρο στην περιοχή των 55-60 nm (59 nm για το λιπαντικό υψηλού θείου και 55 nm για το λιπαντικό χαμηλού θείου). Με την καταλυτική παγίδα αιθάλης η αριθμητική συγκέντρωση μειώθηκε περί τις τρεις τάξεις μεγέθους, ενώ οι κατανομές παρέμειναν λογαριθμικές – κανονικές με μέση γεωμετρική διάμετρο 54 nm. Και στην περίπτωση αυτή τα δύο λιπαντικά έδειξαν παρόμοια συμπεριφορά.

Στα 120 kph οι κατανομές που μετρήθηκαν για τα δύο λιπαντικά ήταν ξανά παρόμοιες (μέση γεωμετρική διάμετρος=58 nm) όταν το όχημα ήταν στην στάνταρτ διαμόρφωση. Όταν τοποθετήθηκε παγίδα αιθάλης, η περιοχή συσσώρευσης μειώθηκε περί τις δύο τάξεις μεγέθους ενώ την ίδια στιγμή σχηματίστηκε ένα διακριτό αεροζόλ στην περιοχή πυρήνων. Η αυξημένες συγκεντρώσεις συμπυκνώσιμων θεικών λόγω της αυξημένης οξειδωτικής συμπεριφοράς του προκαταλύτη (υψηλές θερμοκρασίες) και η μείωση της συγκέντρωσης αιθάλης που ευνοεί την ομογενή πυρηνογένεση, εξηγούν και στην περίπτωση αυτή την αυξημένη αριθμητική συγκέντρωση.

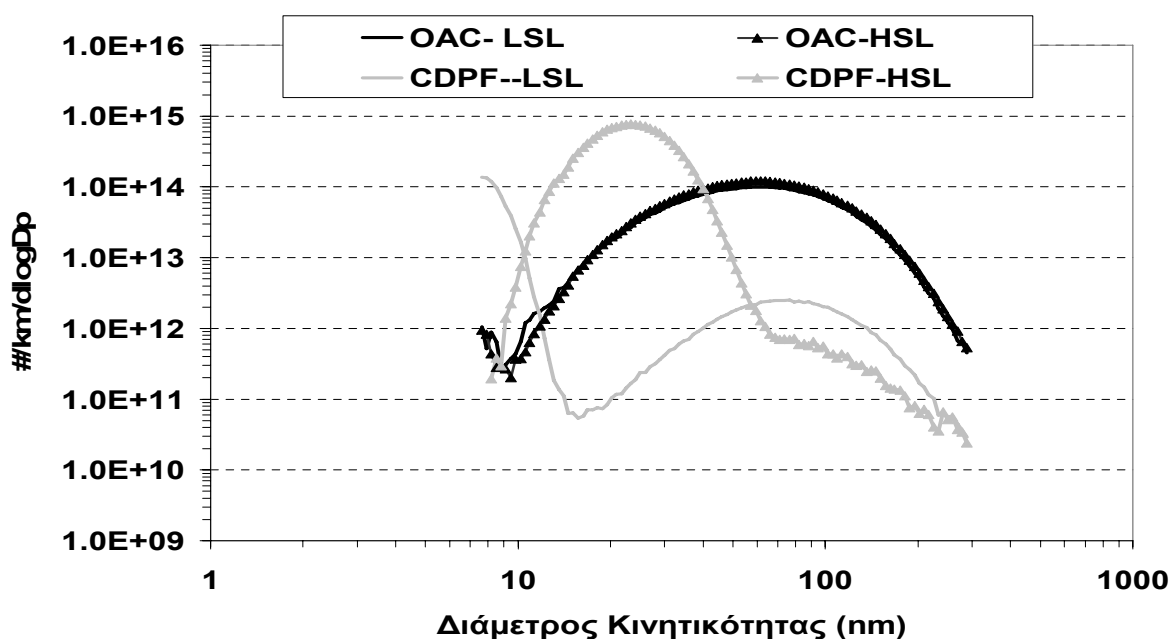
Είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρον εδώ να σχολιαστεί η επίδραση του λιπαντικού. Σύμφωνα με τα παραπάνω, η αυξημένη αριθμητική συγκέντρωση οφείλεται στην πυρηνογένεση του θεικού οξέος. Εδώ υποδεικνύεται ότι ακόμη και με καύσιμο πολύ χαμηλού θείου, όπως αυτού της εργασίας, το θείο που περιέχεται στο λιπαντικό μπορεί να συνεισφέρει σημαντικά στο αεροζόλ περιοχής πυρήνων που ανιχνεύεται στα καυσαέρια. Έτσι, το τεστ των σταθερών σημείων δείχνει να είναι το καλύτερο για τη σύγκριση των δύο λιπαντικών. Στην περίπτωση του λιπαντικού υψηλού θείου το αεροζόλ της περιοχής πυρήνων έχει αναπτυχθεί πλήρως και έχει μια μέση γεωμετρική διάμετρο περί τα 23 nm. Στην περίπτωση του λιπαντικού χαμηλού θείου το αεροζόλ της περιοχής πυρήνων μετατοπίζεται σε μικρότερες διαμέτρους και δεν μπορεί να καταγραφεί πλήρως λόγω ορίων ανιχνευσιμότητας των οργάνων. Παρόλα αυτά, εύκολα μπορεί να εξαχθεί η γεωμετρική διάμετρος η οποία είναι στην περιοχή των 10 nm.

Περαιτέρω, η συνολική αριθμητική συγκέντρωση που μετριέται με το λιπαντικό υψηλού θείου είναι περίπου 20 φορές μεγαλύτερη από αυτή που μετριέται με το λιπαντικό χαμηλού θείου, ενώ η συγκέντρωση μάζας είναι 8.5 φορές μεγαλύτερη. Η τελευταία αναλογία υπερβαίνει κατά πολύ την αναλογία συγκέντρωσης θείου στα λιπαντικά ($0.889/0.176 = \sim 5.1$)

και υποδεικνύει και άλλους λόγους για τις αυξημένες εκπομπές πέραν των θεικών. Το πιθανότερο είναι ένας συνδυασμός παραγόντων όπως: αυξημένη οξειδωτική συμπεριφορά – αύξηση θεικών, φαινόμενα προσρόφησης – εκρόφησης, διαφοροποιήσεις στην κατανάλωση λιπαντικού. Επιπλέον, οι αυξημένες εκπομπές HC που μετρήθηκαν με το λιπαντικό υψηλού θείου, που μπορεί να είναι αποτέλεσμα της μη-συνθετικής βάσης του λιπαντικού (ορυκτέλαιο), υποδεικνύουν συμμετοχή οργανικού υλικού στη μάζα του αεροζόλ περιοχής πυρήνων.



Εικόνα 3.21. Κατανομή μεγέθους σωματιδίων στα 50 kph με διαφορετικά συστήματα επεξεργασίας καυσαερίου και διαφορετικά λιπαντικά (LSL=Λιπαντικό Χαμηλού Θείου, HSL=Λιπαντικό Υψηλού Θείου, OAC=σάνταρτ διαμόρφωση-τετραοδικός καταλύτης, CDPF=καταλυτική παγίδα αιθάλης)



Εικόνα 3.22. Κατανομή μεγέθους σωματιδίων στα 120 kph με διαφορετικά συστήματα επεξεργασίας καυσαερίου και διαφορετικά λιπαντικά (LSL=Λιπαντικό Χαμηλού Θείου, HSL=Λιπαντικό Υψηλού Θείου, OAC=σάνταρτ διαμόρφωση-τετραοδικός καταλύτης, CDPF=καταλυτική παγίδα αιθάλης)

3.2.3. ΧΗΜΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

3.2.3.1 Ιοντικά Συστατικά

Τα ιοντικά συστατικά που προσδιορίστηκαν με χρωματογραφία ιόντος (νιτρικά, θειικά και αμμωνιακά) δίνονται στον Πίνακα 3.9. Στην στάνταρτ διαμόρφωση το λιπαντικό υψηλού θείου έδωσε μεγαλύτερες εκπομπές ιόντων από το λιπαντικό χαμηλού θείου, με την εξαίρεση του κύκλου Urban. Οι εκπομπές νιτρικών ακολουθούν το προφίλ των NOx και για τα δύο λιπαντικά. Όπως και για τα δύο λιπαντικά, οι συνολικές εκπομπές ιόντων και η επίδραση του συστήματος επεξεργασίας καυσαερίου μεταβάλλονται συναρτήσει του κύκλου οδήγησης που εφαρμόζεται. Έτσι, είναι αυξημένες στους κύκλους ARTEMIS και ειδικότερα στον Urban.

Η επίδραση της παγίδας αιθάλης στις εκπομπές ιόντων μπορεί να εκτιμηθεί με τον ίδιο τρόπο που εκτιμήθηκε η επίδραση στις εκπομπές ιχνοστοιχείων, υπολογίζοντας τις «μέσες» εκπομπές για τα δύο λιπαντικά. Έτσι, στην περίπτωση του λιπαντικού υψηλού θείου, η παγίδα αιθάλης βρέθηκε να μειώνει τις εκπομπές νιτρικών και αμμωνιακών κατά 35 φορές και τις εκπομπές θεικών κατά 5 φορές. Στην περίπτωση του λιπαντικού χαμηλού θείου οι μειώσεις ήταν: 1.6 φορές για τα νιτρικά, 6.5 φορές για τα θειικά και 4.2 φορές για τα αμμωνιακά.

Οι διαφορές μεταξύ των δύο λιπαντικών στις εκπομπές ιόντων είναι εντυπωσιακές. Έτσι, στην περίπτωση της στάνταρτ διαμόρφωσης, όταν εφαρμόζεται συνθετικό λιπαντικό, τα νιτρικά μειώνονται κατά 9.5 φορές στον NEDC, κατά 4 φορές στον Urban, κατά 14 φορές στον Road και κατά 15 φορές στον Motorway. Αντίθετα, αυξάνονται κατά 2.5 φορές όταν εφαρμόζεται καταλυτική παγίδα αιθάλης. Πιθανόν, διάφορα νιτρικά άλατα να συμπυκνώνονται πιο έντονα στην περίπτωση αυτή και να συμμετέχουν σε μεγαλύτερη αναλογία στη συλλεγόμενη σωματιδιακή ύλη. Προς την ίδια κατεύθυνση κυμάνθηκαν και οι εκπομπές των θεικών και των αμμωνιακών (με εξαίρεση τα θειικά στον Urban) στην περίπτωση της στάνταρτ διαμόρφωσης, ενώ, στην περίπτωση αυτή, και η καταλυτική παγίδα οδηγεί σε μειωμένες εκπομπές (κατά 10 περίπου φορές στα θειικά και κατά 10% στα αμμωνιακά).

3.2.3.2 Εκπομπή Ιχνοστοιχείων

Οι εκπομπές των μεταλλικών στοιχείων που συλλέχθηκαν στα φίλτρα κελουλόζης δίνονται στον Πίνακα 3.10. Το λιπαντικό υψηλού θείου έδειξε σημαντικά υψηλότερη εκπομπή μεταλλικών στοιχείων από το λιπαντικό χαμηλού θείου ανεξάρτητα από το σύστημα

επεξεργασίας καυσαερίου που ήταν εγκαταστημένο στο όχημα: 4.5 φορές στον NEDC, τον Road και τον MOTORWAY και 3.2 φορές στον Urban.

Τα περισσότερα από τα στοιχεία του Πίνακα 3.10 ταυτοποιήθηκαν και στη χημική ανάλυση των λιπαντικών (Πίνακας 2.1). Και στα δύο λιπαντικά, τα στοιχεία που απαντούν σε μεγαλύτερη ποσότητα είναι τα Βάριο (Ba), κασσίτερος (Sn), ψευδάργυρος (Zn), κάδμιο (Cd), σίδηρος (Fe), χαλκός (Cu), χρώμιο (Cr). Fe, Zn, και Cr ανιχνεύτηκαν σε σχετικά μεγάλες ποσότητες και στα δύο λιπαντικά, χωρίς όμως κάτι τέτοιο να συμβαίνει για τα άλλα μέταλλα.

Ο Fe είναι ένα από τα μέταλλα που αναφέρεται να απαντά σε αφθονία στη σωματιδιακή ύλη του diesel (Richards et al., 2003, Kweon et al., 2002), ενώ από ορισμένους ερευνητές αναφέρονται τόσο ο Zn όσο και το Cr σε σωματιδιακή ύλη επιβατηγού οχήματος. Επίσης, η καύση έχει ταυτοποιηθεί ως σημαντική πηγή Cd, ενώ άλλες πηγές ιχνοστοιχείων περιλαμβάνουν τη φθορά του κινητήρα και στοιχεία που δεν κατακρατήθηκαν από το φίλτρο αέρα εισαγωγής, όπως και στοιχεία που υπάρχουν στο καύσιμο (Sternbeck et al, 2002, Wang et al., 2003).

Οι υψηλές και έντονα μεταβαλλόμενες εκπομπές Ba αξίζουν έναν περαιτέρω σχολιασμό. Ενώσεις Ba με τη μορφή προσθέτων στο καύσιμο έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν ως αποτρεπτικά σχηματισμού καπνού 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, επικάθονται στις βαλβίδες εξαγωγής και στα ακροφύσια. Όταν ο κινητήρας λειτουργήσει με αυξημένο φορτίο, οι επικαθήσεις αποκολλούνται από τα μεταλλικά μέρη και απαντούν στο καυσαέριο. Με το μηχανισμό αυτό 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 NOx και αναμένεται να απαντά σε υψηλές συγκεντρώσεις στον «τετραοδικό» καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα έρευνα (Ntziachristos, 2004).

Η επίδραση του κύκλου οδήγησης στις εκπομπές ιχνοστοιχείων είναι σημαντική σε κάθε περίπτωση και ακολουθούν σε γενικές γραμμές τις εκπομπές PM. Έτσι, οι υψηλότερες εκπομπές μετρήθηκαν στον Urban και οι χαμηλότερες στον MOTORWAY. Όμως, η πιο σημαντική επίδραση παρατηρήθηκε όταν στο όχημα τοποθετήθηκε παγίδα. Οι συνολικές εκπομπές ιχνοστοιχείων μειώθηκαν κατά 5.2 φορές στην περίπτωση του λιπαντικού χαμηλού θείου και 4.4 φορές στην περίπτωση του λιπαντικού υψηλού θείου. Η ειδική εκπομπή για

κάθε ιχνοστοιχείο επίσης μειώνεται, με την εξαίρεση των Cr και Sn στην περίπτωση του λιπαντικού υψηλού θείου. Μόνο ο Fe απαντά σε συγκρίσιμες ποσότητες στις δύο διαμορφώσεις επεξεργασίας καυσαερίου.

3.2.3.2 Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAH)

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης της σωματιδιακής ύλης σε πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAH) για τα δύο λιπαντικά στις δύο διαμορφώσεις επεξεργασίας καυσαερίου που εξετάστηκαν δίνονται στον Πίνακα 3.11.

Στο λιπαντικό χαμηλού θείου οι ελαφρείς PAH (Μοριακό Βάρος < 252) απαντούν σε μεγαλύτερη ποσότητα από τους βαρύτερους, σε συμφωνία με τα ευρήματα άλλων ερευνητών. Η διαφοροποίηση μεταξύ των δύο λιπαντικών δεν είναι εμφανής και το πλήθος των μετρήσεων δεν επαρκεί για την εξαγωγή – διατύπωση έστω και υπόθεσης.

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 μερικές εξαιρέσεις, πχ φλουρανθένιο) με χρήση της στάνταρτ διαμόρφωσης και παγίδας αιθάλης, διαμορφώσεις που επιβάλλουν εντονότερο οξειδωτικό περιβάλλον. Να σημειωθεί, ωστόσο, ότι οι ελαφρείς 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 PAH ανάλογη με τη μείωση της ΣΥ. Έτσι, η εκπομπή PAH για λιπαντικό χαμηλού θείου 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 στάνταρτ διαμόρφωσης). Η πολύ μικρή μείωση που σημειώθηκε στον υπεραστικό κύκλο οφείλεται μάλλον στην αυξημένη εκπομπή φλουρενίου και βενζο [a,c,d,f,l,m] περυλενίου (TBΠ). Τα αποτελέσματα μπορεί να θεωρηθούν καλύτερα για το λιπαντικό υψηλού θείου (με δεδομένη την επισφάλεια των συγκεκριμένων αναλύσεων).

Πίνακας 3.9. Μέση εκπομπή ($\mu\text{g}/\text{km}$) και τυπική απόκλιση ιοντικών συστατικών. OAC=σπάνταρ διαμόρφωση-τετραοδικός καταλύτης, CDPF=καταλυτική παγίδα αιθάλης, LSL=Λιπαντικό Χαμηλού Θείου, HSL=Λιπαντικό Υψηλού Θείου

Ion	OAC-NEDC		OAC-Urban		OAC-Road		OAC-Motorway		CDPF	
	LSL	HSL	LSL	HSL	LSL	HSL	LSL	HSL	LSL	HSL
NO_3^-	617±298	5940	2220±794	8660	1350±764	18500	1207±838	17650	841 ±7.9	360
SO_4^-	293±11.6	2800	1555±1095	1272	281±157	4380	380±213	12580	96.3±68.6	1010
NH_4^+	81.5 ±2.1	1460	437±76.2	3780	120±69.2	1563	79.9±20.2	564	47.4±19	52.5

Πίνακας 3.10. Μέση εκπομπή (μg/km) και τυπική απόκλιση ιχνοστοιχείων. OAC=σάνταρτ διαμόρφωση-τετραοδικός καταλύτης, CDPF=καταλυτική παγίδα αιθάλης, LSL=Λιπαντικό Χαμηλού Θείου, HSL=Λιπαντικό Υψηλού Θείου

Trace Element	OAC-NEDC		OAC-Urban		OAC-Road		OAC-Motorway		CDPF ^a	
	LSL	HSL	LSL	HSL	LSL	HSL	LSL	HSL	LSL	HSL
Ba	64.6±62.6	371.5	111±16	650	12.3±2.4	236.8	32.6±21.5	233	9.4	75.8
Cd	18.8±2.4	30.4	61.4±19.4	76.2	20.2±2.19	21.5	10.6±0.1	18.1	3.0±1.9	8.8
Co	3.0±2.0	4.6	10.9±8	45.7	1.5±0.4	2.8	1.5±1.1	8.6	1.16	2.5
Cr	16.4±7.6	1.5	28.8±8.8	4.0	8.9±2.2	0.6	5.6±0.7	0.6	3.4±0.9	6.4
Cu	8.7±8.6	17.5	16.8±2.5	89.2	4.1±0.6	21.5	3.8±0.2	24.8	2.5±0.9	7.5
Fe	12.5±6.7	167.7	62.3±49.6	390	6.6±0.7	108.8	9.2±4.4	84.5	21.2±9.4	46.0
Mn	3.4±0.4	19.5	7.4±2.3	48.7	MA	6.5	2.4±1.3	10.9	MA	3.9
Ni	3.8±2.3	9.3	27.7±10.7	19.5	4.6±1.1	3.6	3.2±1.0	3.7	2.3±0.3	1.9
P	MA	2.9	57.6±2.9	6.6	8.8±0.8	9.9	MA	1.3	MA	0.6
Pb	5.7±1.9	41.2	6.9±2.1	56.7	2.7±0.3	20.6	2.6±2.5	10.2	MA	7.2
Sb	2.2±0.6	81.0	39.0±12.5	308	9.9±5.8	34.6	MA	46.7	MA	10.2
Se	2.7±1.6	5.3	12.4±4.2	19.2	1.8±0.4	11.7	2.9±0.2	1.7	1.1±0.1	0.5
Sn	27±16.8	11.2	63.8±38.5	32.5	16.7±6.2	7.4	18.3±2.1	6.1	3.6±2.1	38.2
Sr	6.0	22.6	4.2±1.8	43.7	0.3±0.1	18.9	2.0±1.6	13.9	MA	5.6
Ti	MA	33.1	24.1±4.2	33.1	6.2±0.6	14.0	4.5±0.1	6.5	MA	2.8
Zn	25.6±0.2	83.6	87.9±53.2	163	26.3±10.2	67.4	24.4±4.1	70.6	4.2±0.2	9.2

*MA: Μη ανιχνεύσιμο

Πίνακας 11a. Μέση εκπομπή (ng/km) και τυπική απόκλιση πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAH) με τη στάνταρτ διαμόρφωση –τετραοδικός καταλύτης. LSL=Λιπαντικό Χαμηλού Θείου, HSL=Λιπαντικό Υψηλού Θείου

PAH		NEDC		Urban		Road		Motorway	
		LSL	HSL	LSL	HSL	LSL	HSL	LSL	HSL
Ac	ακεναφθένιο	4813±1090	8348	17926	8189	1760±101	1164±150	1752±126 8	1014±188
Fl	φλουρανθένιο	3558±1658	284	5303±132	MA	1505±261		1169±445	
Ph	φαινανθρένιο	1874±446	8211±2719	4112±1103	3664	1692±1058	985±318	858±657	839±195
An	ανθρακένιο	MA*	88±24	MA	164±2	MA	23	88	88±102
F	Φλουρένιο	811±651	5897	3118	3118±35	1124±97	864±181	383	583±149
Py	Πυρένιο	5095±2160	770±768	2830±921	MA	719±/255	MA	526±161	
Tph	TBΠ**	1544±441	2758±1388	2578±1388	827	596	827	511±306	
B(a)An	Βενζο [a] ανθρακένιο	836±74	7208±315	1072	17537	232±30	MA	146±81	
Chry	Κρυσένιο	963±538	158±123	59	MA	MA	MA	233	24±11
B(e)Py	Βενζο [e] πυρένιο	11802±3378	1847	MA	MA	MA	MA	MA	
B(a)Fl	Βενζο [a] φλουρανθένιο	1067±324	MA	156	MA	169±19	MA	89	
B(k)Fl	Βενζο [k] φλουρανθένιο	MA	MA	MA	MA	MA	MA	MA	
B(a)Py	Βενζο [a] πυρένιο	MA	MA	1072	MA	85	MA	MA	
dB(a,h)A n	d Βενζο [a,h] ανθρακένιο	454	MA	1001	MA	MA	MA	88±41	
B(ghi)Pe	Benzo [g,h,i] περυλένιο	391	MA	468	MA	422±513	MA	87	
Ipy	Ινδενο [1,2,3-cd] πυρένιο	MA	MA	1559	MA	593±176	MA	561	
Np		MA	23198	MA	4473±108	MA	2259±610	MA	4664±740

*MA: Μη ανιχνεύσιμο

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

Πίνακας 11b. Μέση εκπομπή (ng/km) και τυπική απόκλιση πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAH) με τη καταλυτική παγίδα αιθάλης. LSL=Λιπαντικό Χαμηλού Θείου, HSL=Λιπαντικό Υψηλού Θείου

PAH		NEDC		Urban		Road		Motorway	
		LSL	HSL	LSL	HSL	LSL	HSL	LSL	HSL
Ac	ακεναφθένιο	1855	1762±219	5599±3372	4030±234	MA	1862	405±286	816±352
Fl	φλουρανθένιο	1472±87	MA	1002		MA	MA	279±197	MA
Ph	φαινανθρένιο	418±301	371±24	1100±654	2544±1392	280±224	443±73	224±/218	236±43
An	ανθρακένιο	1678±1326	MA	MA	MA	1091/59	MA	829/	
F	Φλουρένιο	2770±110	MA	5017±4417	MA	1318	MA	1349±1134	244
Py	Πυρένιο	919±876	MA	892±795	MA	359±237	MA	234±168	39
Tph	TBΠ**	MA	MA	MA	873±363	MA	365±106	2707±1914	MA
B(a)An	Βενζο [a] ανθρακένιο	630±379	MA	1528	MA	209±178	97±8	173±151	MA
Chry	Κρυσένιο	271	MA	223	MA	120	37±10	40	MA
B(e)Py	Βενζο [e] πυρένιο	MA	MA	MA	MA	MA		MA	MA
B(a)Fl	Βενζο [a] φλουρανθένιο	720±315	MA	771±765	MA	328	MA	98±69	MA
B(k)Fl	Βενζο [k] φλουρανθένιο	202±94	MA	328	MA	MA	MA	MA	10
B(a)Py	Βενζο [a] πυρένιο	181	MA	MA	MA	MA	MA	MA	10
dB(a,h)An	d Βενζο [a,h] ανθρακένιο	673	MA	601±540	MA	268	MA	84±59	MA
B(ghi)Pe	Benzo [g,h,i] περυλένιο	MA	MA	MA	MA	MA	MA	MA	MA
Ipy	Ινδενο [1,2,3-cd] πυρένιο	1615	MA	MA		210		MA	
Np		MA	MA	MA		MA		MA	527±181

4. ΣΥΝΟΨΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η διερεύνηση της επίδρασης του λιπαντικού στα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά των σωματιδιακών εκπομπών από σύγχρονους κινητήρες diesel. Για να προχωρήσει η έρευνα έγινε μια σειρά μεθοδολογικών επιλογών οι οποίες και τεκμηριώθηκαν στα ΠΕ εργασίας που περιέγραφαν την εξέλιξη του έργου. Στόχος ήταν η απομόνωση της παραμέτρου λιπαντικό έτσι, ώστε να είναι δυνατή η καλύτερη σύγκριση των διαφορετικών λιπαντικών χωρίς να υπεισέρχονται παράγοντες που ανεβάζουν το κόστος της έρευνας σε απαγορευτικά ύψη. Συμπυκνωμένα, το ερευνητικό σχήμα είχε ως εξής: ένα σύγχρονο όχημα, ένα καύσιμο σύγχρονης τεχνολογίας και «μηδενικής» περιεκτικότητας σε θείο, δύο τεχνολογίες επεξεργασίας καυσαερίου, δύο λιπαντικά διαφορετικών τεχνολογιών: Ένα συνθετικό λιπαντικό τελευταίας τεχνολογίας και χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο και ένα λιπαντικό ορυκτής προέλευσης και υψηλής περιεκτικότητας σε θείο. Η διερεύνηση προχώρησε με σύγκριση δυο συνθετικών λιπαντικών που διαφοροποιούνται ως προς τη χρήση τους: το ένα ήταν το λιπαντικό που τοποθετεί ο κατασκευαστής του οχήματος ως λιπαντικό «ρονταρίσματος» του κινητήρα και αναφέρεται ως Initial Fill Oil (IFO) και το άλλο λιπαντικό που απευθύνεται στο χρήστη του οχήματος και αναφέρεται ως Service Fill Oil (SFO), και συνεχίστηκε με τη σύγκριση του συνθετικού λιπαντικού SFO με ένα ορυκτέλαιο επίσης τύπου SFO. Το συνθετικό λιπαντικό ήταν χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο ενώ το ορυκτέλαιο υψηλής. Τα αποτελέσματα της έρευνας δημοσιεύτηκαν από την Αμερικανική Ένωση Μηχανικών Αυτοκίνησης (Society of Automotive Engineers, SAE)² και η μια εξ αυτών (SAE 2007 -01-0314) σε ιδιαίτερο τόμο με τις σημαντικότερες εργασίες πάνω στο πεδίο των Δοκιμών Οχημάτων και Μετρήσεων Εκπομπών. Επίσης, πάνω σε μέρος των αποτελεσμάτων της έρευνας βασίστηκε και επιστημονικό άρθρο που υποβλήθηκε προς δημοσίευση στα «Τεχνικά Χρονικά».³

Τα αποτελέσματα της έρευνας όσον αφορά τα δύο συνθετικά λιπαντικά μπορούν να συνοψιστούν στα εξής:

² 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 2007-01-0314.

Vouitsis, E., L. Ntziachristos, Z. Samaras, L. Chrysikou, G., C. Samara and G. Miltsios, «Effect of Lube Oil on the Physicochemical Characteristics of Particulate Matter Emitted from a Euro 4 Light Duty Diesel Vehicle», SAE 2007-24-0110

³ Βουίτσης Η., Ντζιαχρήστος Α., Σαμαράς Ζ., Χριστικού Α., Σαμαρά Κ., Μήλτσιος Γ., «Φυσικός και Χημικός Χαρακτηρισμός Σωματιδιακής Ύλης Σύγχρονου Επιβατηγού Οχήματος Diesel», υποβλήθηκε για δημοσίευση στα «Τεχνικά Χρονικά».

- Το όχημα εμφανίζει σχετικά το ίδιο προφίλ αερίων εκπομπών – αν και με το SFO δείχνει να εκπέμπει ελαφρώς περισσότερα NO_x.
- Παρομοίως και το προφίλ εκπομπής μάζας ΣΥ - αν και με το IFO το όχημα εμφανίζει σχετικά πιο σταθερή εκπομπή ανεξάρτητα από τον εφαρμοζόμενο κύκλο οδήγησης.
- Οι εκπομπές μάζας συναρτήσει των κύκλων οδήγησης δείχνουν παρόμοια συμπεριφορά με τις εκπομπές NO_x, υποδεικνύοντας περαιτέρω την υπόθεση μείωσης των εκπομπών με ρύθμιση-βελτιστοποίηση του κινητήρα.
- Εκτός νομοθετημένου κύκλου οδήγησης, οι εκπομπές NO_x και ΣΥ υπερβαίνουν σημαντικά τα όρια εκπομπής και ανεξάρτητα από το εφαρμοζόμενο λιπαντικό–ειδικά στον κύκλο ARTEMIS Urban.
- Η καταλυτική παγίδα μειώνει δραματικά την εκπομπή μάζας ανεξάρτητα από το εφαρμοζόμενο λιπαντικό.
- Οι εκπομπές αριθμού ΣΥ είναι συστηματικά υψηλότερες με το IFO.
- Ο λόγος NO₂/NO_x είναι σταθερά μεγαλύτερος από 0.5 ανεξάρτητα από το εφαρμοζόμενο λιπαντικό όπως και από το εφαρμοζόμενο σύστημα επεξεργασίας καυσαερίου.
- Με τετραοδικό καταλύτη η κατανομή αριθμού – μεγέθους είναι απλής κορυφής στα 50 km/hr και 120 km/hr με μέση γεωμετρική διάμετρο ~70 nm για το IFO και ~60 nm για το SFO. Με καταλυτική παγίδα ο αριθμός μειώνεται περί τις 2-3 τάξεις μεγέθους. Μοναδικό πρόβλημα με την καταλυτική παγίδα είναι η κατανομή διπλής κορυφής που ανιχνεύεται στα 120 km/hr και για τα δύο λιπαντικά.
- Με την εξαίρεση των νιτρικών ιόντων στον ARTEMIS Motorway, το SFO με τετραοδικό καταλύτη εμφανίζει υψηλότερη εκπομπή ιόντων.
- Με καταλυτική παγίδα το IFO εμφανίζει υψηλότερη εκπομπή ιόντων.
- Οι εκπομπές θειικών ιόντων που καταγράφονται με SFO είναι ιδιαίτερα αυξημένες και σε αντίθεση με τα δεδομένα σύστασης των λιπαντικών που δίνουν το SFO να έχει μικρότερη περιεκτικότητα σε θείο.
- Το IFO δίνει υψηλότερες κατά πλειοψηφία μεταλλικές εκπομπές.

- Το IFO εμφανίζει υψηλότερη συνολική εκπομπή άνθρακα (οργανικού και στοιχειακού μαζί).
- Σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις το κλάσμα EC/OC είναι μεγαλύτερο της μονάδας.
- Το όχημα εκπέμπει συνολικά περισσότερους PAH με λιπαντικό SFO όταν εφαρμόζεται τετραοδικός καταλύτης, ενώ στην περίπτωση της καταλυτικής παγίδας οι εκπομπές είναι υψηλότερες με IFO.
- Η καταλυτική παγίδα μειώνει την εκπομπή PAH κατά ανάλογο τρόπο με τη μάζα της ΣΥ (μείωση >95%) με το SFO ενώ με το IFO η μείωση είναι μικρότερη.

Αν και δεν είναι σαφής κάποια σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των προφίλ εκπομπών του οχήματος ανάλογα με το εφαρμοζόμενο λιπαντικό, μια συνολική θεώρηση υποδεικνύει ότι με το SFO το όχημα εμφανίζει σχετικά καλύτερο προφίλ εκπομπών.

Τα αποτελέσματα της έρευνας όσον αφορά τη σύγκριση συνθετικού λιπαντικού – ορυκτέλαιου (και τα δύο τύπου SFO) μπορούν να συνοψιστούν στα εξής:

- Το λιπαντικό δεν έχει επίδραση στις νομοθετημένες εκπομπές αερίων ρύπων.
- Το όχημα πληροί τις νομοθετημένες εκπομπές PM (Euro 4) μόνο με το λιπαντικό συνθετικής βάσης και χαμηλού θείου – και σε αυτήν την περίπτωση οριακά.
- Το λιπαντικό υψηλού θείου (ορυκτέλαιο) οδηγεί σε εντονότερα φαινόμενα πυρηνογένεσης-συμπύκνωσης με αποτέλεσμα σχηματισμό αεροζόλ περιοχής πυρήνων και αυξημένη αριθμητική συγκέντρωση. Το φαινόμενο εντείνεται περισσότερο στην περίπτωση της καταλυτικής παγίδας αιθάλης λόγω μείωσης της στερεής επιφάνειας της αιθάλης.
- Η εφαρμογή συνθετικού λιπαντικού οδηγεί σε σημαντική μείωση των εκπομπών μεταλλικών ιχνοστοιχείων, ανεξάρτητα από τον κύκλο που εφαρμόζεται.
- Οι εκπομπές ιόντων μειώνονται σημαντικά με συνθετικό λιπαντικό.
- Οι εκπομπές PAH φαίνεται να είναι χαμηλότερες όταν χρησιμοποιείται ορυκτέλαιο.
- Το συνθετικό λιπαντικό οδηγεί σε σημαντικά μειωμένη κατανάλωση.

Πέρα από την επίδραση του λιπαντικού, μπορούν να στοιχειοθετηθούν τα παρακάτω:

- Οι εκπομπές NO_x εξαρτώνται σημαντικά από το κύκλο οδήγησης που εφαρμόζεται. Κατά τους μη νομοθετημένους κύκλους ARTEMIS οι εκπομπές αυτές βρέθηκαν σημαντικά υψηλότερες από το νομοθετημένο όριο, υποδεικνύοντας ότι τόσο ο κινητήρας όσο και το σύστημα επεξεργασίας του καυσαερίου δεν είναι βελτιστοποιημένα για ελεγχόμενη εκπομπή NO_x εκτός του νομοθετημένου κύκλου.
- Η καταλυτική παγίδα αιθάλης μειώνει τις εκπομπές μάζας PM πάνω από 95%, ανεξάρτητα από το χρησιμοποιούμενο λιπαντικό.
- Η καταλυτική παγίδα αιθάλης μειώνει δραματικά και τον αριθμό των σωματιδίων (κατά 2-3 τάξεις μεγέθους κατά τον NEDC).
- Η καταλυτική παγίδα αιθάλης μειώνει τις εκπομπές μεταλλικών ιχνοστοιχείων κατά 5.2 φορές στην περίπτωση του συνθετικού λιπαντικού και κατά 4.4 φορές στην περίπτωση του ορυκτέλαιου. Το μεταλλικό στοιχείο σε μεγαλύτερη αφθονία είναι το Ba, προερχόμενο πιθανόν από την καταλυτική επίστρωση ή/και από πρόσθετα του καυσίμου.
- Τέλος, σε όλες σχεδόν τις περιπτώσεις που εξετάστηκαν, τα αποτελέσματα που ελήφθησαν με συνθετικό λιπαντικό είναι καλύτερα συγκριτικά με αυτά του ορυκτέλαιου.

Κλείνοντας και επανερχόμενοι στα αρχικά ερωτήματα τα οποία καλούμασταν να απαντήσουμε, έχουμε:

- Υπάρχουν σημαντικές διαφορές στις εκπομπές και κατά πόσο μπορούν να αποδοθούν στο λιπαντικό;

Μεταξύ των συνθετικών λιπαντικών δεν υπάρχει κάποια ουσιαστική διαφοροποίηση. Το γεγονός ότι το Service Fill Oil έδειξε, συνολικά θεωρούμενη, καλύτερη συμπεριφορά μπορεί να θεωρηθεί προς τη θετική κατεύθυνση αφού τέτοιο είναι το λιπαντικό που θα χρησιμοποιεί ο χρήστης του οχήματος κατά το μεγαλύτερο μέρος του κύκλου ζωής του οχήματος.

Οι διαφορές μεταξύ συνθετικού λιπαντικού – ορυκτέλαιου εντοπίζονται στις εκπομπές μάζας ΣΥ με τετραοδικό καταλύτη, όπου το συνθετικό λιπαντικό δείχνει να μπορεί να ικανοποιήσει τα νομοθετημένα όρια σε αντίθεση με το ορυκτέλαιο. Αυτό μάλλον οφείλεται στις καλύτερες

λιπαντικές του ιδιότητες, οι οποίες αντανακλώνται και στη σημαντικά μειωμένη κατανάλωση καυσίμου. Σημαντικές διαφορές υπάρχουν και στις εκπομπές ιχνοστοιχείων και ιόντων με το συνθετικό λιπαντικό να εμφανίζει καλύτερη συμπεριφορά. Επίσης, καταγράφηκαν διαφορές στις εκπομπές νανοσωματιδίων (αεροζόλ περιοχής πυρήνων) με το ορυκτέλαιο να οδηγεί σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (μεγαλύτερων) νανοσωματιδίων.

- Αν ναι, κατά πόσο αυτό οφείλεται στο βασικό τύπο του λιπαντικού και κατά πόσο στα χρησιμοποιούμενα πρόσθετα;

Οι διαφορές που αναφέρθηκαν δείχνουν να οφείλονται σε συνδυασμό των δύο παραγόντων.

- Είναι δυνατή η πρόβλεψη συγκεκριμένων εκπομπών (πιθανότερα μετάλλων) από τις ιδιότητες του λιπαντικού και του καυσίμου;

Η περιεκτικότητα σε θείο ενός λιπαντικού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση – πρόβλεψη της έντασης των σωματιδιακών εκπομπών και ειδικά των σωματιδίων περιοχής πυρήνων. Επίσης, η χημική ανάλυση του λιπαντικού μπορεί να χρησιμοποιηθεί με σχετική ασφάλεια στην πρόβλεψη εκπομπών μεταλλικών ιχνοστοιχείων.

- Είναι δυνατή η ταυτοποίηση εμπειρικής σχέσης μεταξύ ιδιοτήτων λιπαντικού και εκπομπών;

Δε φάνηκε να είναι δυνατή μια τέτοια ταυτοποίηση. Όπως υποδεικνύεται από την έρευνα απαιτείται μια σειρά χρονοβόρων μετρήσεων για την πιθανή εξαγωγή μιας τέτοιας σχέσης.

- Ποια η επίδραση του λιπαντικού στην απόδοση και τον ωφέλιμο χρόνο ζωής των συσκευών επεξεργασίας καυσαερίου;

Στα πλαίσια του Προγράμματος δεν φάνηκε μια τέτοια επίδραση. Όπως σημειώθηκε και παραπάνω, απαιτείται μια σειρά χρονοβόρων μετρήσεων για την απάντηση αυτού του ερωτήματος.

Συνοψίζοντας και λαμβάνοντας υπόψη όλα τα αποτελέσματα του Προγράμματος, μπορεί να υποστηριχτεί με ασφάλεια ότι η χρήση συνθετικού λιπαντικού σε έναν σύγχρονο κινητήρα diesel είναι ένας ακόμη παράγοντας που συμβάλλει στη βελτίωση του προφίλ εκπομπών του κινητήρα αυτού.

Ο Επιστημονικός Υπεύθυνος του Υποέργου

Γεώργιος Μήλτσιος
Δρ. Μηχανολόγος Μηχανικός
Καθηγητής

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. *Type approval of motor vehicles with respect to emissions and access to vehicle repair information*. European Parliament legislative resolution on the proposal for a regulation of the European Parliament and of the Council on type approval of motor vehicles with respect to emissions and on access to vehicle repair information, amending Directive 72/306/EEC and Directive .././EC (COM(2005)0683 – C6-0007/2006 – 2005/0282(COD))
2. Carslaw, D.C. and S.D. Beevers, 2004a. New Directions: Should road vehicle emissions legislation consider primary NO₂. *Atmospheric Environment*, 38: 1233-1234.
3. Carslaw, D.C. and S.D. Beevers, 2004b. Investigating the potential importance of primary NO₂ emissions in a Street Canyon. *Atmospheric Environment*, 38: 3585-3594.
4. Geller, M.D., L. Ntziachristos, A. Mamakos, Z. Samaras, et al., 2006. Physicochemical and redox characteristics of particulate matter (PM) emitted from gasoline and diesel passenger cars. *Atmospheric Environment*, 40: 6988-7004.
5. Kweon, C.-B., D.E. Foster, J.J. Schauer, and S. Okada, 2002. Detailed chemical composition and particle size assessment of diesel engine exhaust. *SAE Technical Paper Series*, 2002-01-2670.
6. Ntziachristos, L., A. Mamakos, Z. Samaras, U. Mathis, et al., 2004. Overview of the European "Particulates" Project on the Characterization of Exhaust Particulate Emissions from Road Vehicles: Results for Light-Duty Vehicles. *SAE Technical Paper Series*, 2004-01-1985
7. Okada, S., et al., Measurement of trace metal composition in Diesel engine particulate aMA its potential for determining oil consumption. *SAE Technical Paper Series*, 2003. 2003-01-0076.
8. PARTICULATES – Characterization of Exhaust Particulates from Motor Vehicles. 5FP Project of the European Commission in the Competitive and Sustainable Growth (GROWTH) Programme, sponsored by DG TREN Contract No: 2000-RD.10429. Διαδικτυακή σύνδεση: <http://vergina.eng.auth.gr/mech/lat/particulates/>
9. Particle Measurement Programme. Report of the GRPE Particle Measurement Programme (PMP) Government Sponsored Work Programmes July 2003.

Διαδικτυακή σύνδεση: <http://www.unece.org/trans/doc/2002/wp29grpe/TRANS-WP29-GRPE-44-inf05e.pdf>.

10. Richards, R. and W. Kalischewski, 2003. Retrofitting of Diesel Particulate Filters— Particulate Matter and Nitrogen Dioxide. *SAE Technical Paper Series*, 2003-01-1883
11. Sternbeck, J., A. Sjodin, and K. Andreasson, 2002. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension - results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment*, 36: 4735-4744
12. Vouitsis, E., Ntziachristos, L., and Samaras, Z. (2003). Particulate matter mass measurements for low emitting diesel powered engines: what's next? *Progress in Energy and Combustion Science* 29, 635–672.
13. Vouitsis, E., L. Ntziachristos, and Z. Samaras, 2005. Modelling of Diesel Exhaust Aerosol during Laboratory Sampling. *Atmospheric Environment*, 39: 1335-1345.
14. Wang, Y.-F., K.-L. Huang, C.-T. Li, H.-H. Mi, et al., 2003. Emissions of fuel metals content from a diesel vehicle engine. *Atmospheric Environment*, 37: 4637-4643.

Ο Επιστημονικός Υπεύθυνος του Υποέργου

Γεώργιος Μήλτσιος
Δρ. Μηχανολόγος Μηχανικός
Καθηγητής

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α – Όχημα και μετρητική εγκατάσταση



Εικόνα Α. Άποψη οχήματος και γραμμής ολικής δειγματοληψίας



Εικόνα Β. Διαμόρφωση Προκαταλύτης+Φίλτρο σωματιδίων



Εικόνα Γ. Εγκατάσταση δειγματολήπτη μεγάλου όγκου



Εικόνα Δ. Ακροσωλήνια δειγματοληψίας για φίλτρα 47 mm

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β – Μεθοδολογία χημικής ανάλυσης

B1. Προσδιορισμός ανόργανων ιόντων με την ιοντική χρωματογραφία

Ο προσδιορισμός των κυριότερων ιοντικών συστατικών που περιέχονται στη σωματιδιακή ύλη πραγματοποιείται με τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας (Ion Chromatography). Η μέθοδος είναι απλή και θεωρείται η πλέον αξιόπιστη για τα ιοντικά συστατικά. Εφαρμόζεται παγκοσμίως σε ευρεία κλίμακα με μικρές παραλλαγές οι οποίες αφορούν κατά κύριο λόγο την προκατεργασία του δείγματος, τα τεχνικά χαρακτηριστικά του ιοντικού χρωματογράφου καθώς και τη διάταξη ανίχνευσης. Η μέθοδος έχει μικρό κόστος και πολύ καλά αποτελέσματα.

Πρότυπα διαλύματα

Τα πρότυπα διαλύματα που παρασκευάζονται στο εργαστήριο χρησιμεύουν στη δημιουργία της πρότυπης καμπύλης αναφοράς, με βάση την οποία πραγματοποιείται ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των ιόντων στα δείγματα. Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάζονται με την προσθήκη αλάτων υψηλής καθαρότητας (> 99%) σε υπερκάθαρο νερό. Όλα τα πρότυπα διαλύματα διατηρούνται στο ψυγείο σε θερμοκρασία 4⁰C. Η κατασκευή των καμπυλών αναφοράς γίνεται με τη χρήση του λογισμικού Clarity Chromatography Station for Windows στον Η/Υ, όπου γίνεται η αποθήκευσή τους, όπως και η αποθήκευση των χρωματογραφικών κορυφών. Το εκλουστικό διάλυμα που χρησιμοποιείται για την ανάλυση των ανιόντων είναι μίγμα φθαλικού οξέος και υδροξειδίου του λιθίου (LiOH•H₂O) συγκέντρωσης 4 mM, σε pH 4,2. Το αντίστοιχο εκλουστικό για τα κατιόντα είναι διάλυμα Methane sulfonic acid 3 mM. Αρχικά παρασκευάζονται συμπυκνωμένα διαλύματα εκλουστικού (40 mM μίγματος φθαλικού οξέος με υδροξείδιο του λιθίου σε pH 4,2 και 30 mM Methane sulfonic acid). Το εκλουστικό που χρησιμοποιείται κάθε φορά παρασκευάζεται από το συμπυκνωμένο διάλυμα με 1/10 αραίωσή του με υπερκάθαρο νερό. Πριν τη χρήση του διηθείται με συσκευή διήθησης κενού (Millipore) μέσω φίλτρων 0,45 μm. Ακολουθεί διαλυτοποίηση του εκλουστικού σε λουτρό υπερήχων για περίπου 10 min. Κατόπιν το δοχείο με το εκλουστικό απαερώνεται για περίπου 10 min με τη διαβίβαση αερίου ηλίου (He).

Ανάλυση

Η ιοντική χρωματογραφία είναι ένας τύπος υγρής χρωματογραφίας όπου χρησιμοποιείται διαφορετικός μηχανισμός διαχωρισμού των συστατικών. Ο κυριότερος μηχανισμός που χρησιμοποιεί η ιοντική χρωματογραφία περιλαμβάνει ιονανταλλακτικές

ρητίνες ώστε να επιτευχθεί ο διαχωρισμός των ιόντων με βάση την αλληλεπίδρασή τους με τις ρητίνες. Στην ιοντική χρωματογραφία το δείγμα εγχύεται στη ροή ενός εκλουστικού (κινητή φάση) και διέρχεται από ιονανταλλακτική στήλη, σε συνθήκες υψηλής πίεσης. Τα διαφορετικά ιόντα του διαλύματος διαχωρίζονται με βάση τη σχετική συγγενείά τους με τη στήλη. Ως πληρωτικό υλικό χρησιμοποιούνται ιονανταλλακτικές ρητίνες οι οποίες είναι συνδεδεμένες με αδρανή σωματίδια πολυμερών υλικών. Τα συνθετικά πολυμερή που χρησιμοποιούνται είναι σταθερά σε μεγάλο εύρος pH, αλλά είναι ακριβά. Η κατακράτηση και ο διαχωρισμός των ιόντων στηρίζεται στην αλληλεπίδρασή τους με την κινητή και τη στατική φάση. Τα ιόντα συγκρατούνται λόγω ιονανταλλαγής πάνω στις αντίθετα φορτισμένες ομάδες της στατικής φάσης. Ιόντα περιέχει και η κινητή φάση, ο ρόλος των οποίων είναι η απελευθέρωση των ιόντων του δείγματος από τη στατική φάση όταν αυτά συζευχθούν. Η ρητίνη που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των ανιόντων είναι ανταλλάκτης ανιόντων. Συνήθως χρησιμοποιούνται πολυμερή πολυστυρολίου / διβινυλοβενζολίου τα οποία καλύπτονται εξωτερικά από στρώμα σουλφονικού οξέος.

Χρωματογραφικές συνθήκες προσδιορισμού ανιόντων

Στον πίνακα Β1 δίνονται οι χρωματογραφικές συνθήκες που επικρατούν κατά τον προσδιορισμό των ανιόντων (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) και των κατιόντων (NH_4^+ , Na^+ , κτλ.).

Πίνακας Β1: Χρωματογραφικές συνθήκες κατά τον προσδιορισμό των ιόντων

Κινητή φάση	Φθαλικό οξύ και υδροξείδιο του λιθίου (4 mM)	Methane sulfonic acid (3 mM)
pH κινητής φάσης	4,2	
Ροή εκλουστικού	1 mL/min	1 mL/min
Θερμοκρασία φούρνου	35°C	35°C
Πίεση	770-800 psi	450-550 psi
Ευαισθησία ανιχνευτή	0,1 μS/cm	0,1 μS/cm

Πλεονεκτήματα ιοντικής χρωματογραφίας

Γενικά, δεν υπάρχουν διαθέσιμες μέθοδοι ταχείας ανάλυσης ανιόντων. Μέθοδοι όπως η θολερομετρία και η φωτομετρία απαιτούν χρόνο και είναι ιδιαίτερα επιρρεπείς σε σφάλματα. Επίσης, οι υπάρχουσες μέθοδοι ανάλυσης των κατιόντων (AAS, AES, ICP), παρά το γεγονός ότι είναι ιδιαίτερα αποδοτικές, παρουσιάζουν άλλα μειονεκτήματα. Η ιοντική χρωματογραφία ξεπερνά τα προβλήματα αυτά και προσφέρει τη δυνατότητα ανάλυσης των ιόντων με τα εξής πλεονεκτήματα:

- Μικρό χρόνο ανάλυσης
- Υψηλή ευαισθησία

- Μεγάλη εκλεκτικότητα
- Δυνατότητα ταυτόχρονης ανάλυσης
- Εύκολη προετοιμασία δείγματος

Ο χρόνος που απαιτείται για τη λήψη ενός φάσματος όλων των ανιόντων δε ξεπερνά τα 25 min, ενώ για τα κατιόντα τα 15 min. Η ευαισθησία της μεθόδου είναι αρκετά υψηλή καθώς παρέχει τη δυνατότητα ταυτοποίησης ιόντων της τάξης των ppb χωρίς προηγούμενη προσυγκέντρωση των δειγμάτων. Το όριο ανίχνευσης ενός δείγματος με απευθείας έγχυση μπορεί να φτάσει και τα 10 ppb. Η εκλεκτικότητα εξασφαλίζεται με την επιλογή του κατάλληλου συστήματος διαχωρισμού και ανίχνευσης, ανάλογα με το είδος του δείγματος. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της ιοντικής χρωματογραφίας είναι η δυνατότητα ταυτόχρονου προσδιορισμού διαφορετικών συστατικών ενός δείγματος.

B2. Προσδιορισμός στοιχειακού και οργανικού άνθρακα

Ο ταυτόχρονος προσδιορισμός στοιχειακού και οργανικού άνθρακα (Elemental and Organic Carbon) στη σωματιδιακή ύλη των καυσαερίων Diesel επιτυγχάνεται με μία αναλυτική μέθοδο που αναπτύχθηκε στην Αυστραλία το 1995 [Y. Chan et al., 1995]. Η μέθοδος αυτή αποτελεί παραλλαγή της μεθόδου Walkley-Black για τον προσδιορισμό οργανικού άνθρακα σε χωμάτινα δείγματα [A. Page et al., 1982] και είναι αρκετά σύντομη και αποτελεσματική.

Αρχή της μεθόδου

Η μέθοδος βασίζεται στην ικανότητα του μίγματος διχρωμικού καλίου-θεικού οξέος να οξειδώνει τον οργανικό και στοιχειακό άνθρακα που περιέχονται σε ένα φίλτρο, κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες. Σε θερμοκρασία δωματίου (25°C) περίσσεια του μίγματος διχρωμικού καλίου-θεικού οξέος οξειδώνει τον οργανικό άνθρακα του φίλτρου σχεδόν ποσοτικά. Στους 25°C, παράλληλα με τον οργανικό άνθρακα, οξειδώνεται και το 30% του στοιχειακού άνθρακα. Τελικά, σε θερμοκρασία δωματίου ισχύει:

$$\text{Μάζα άνθρακα που οξειδώνεται, 25°C} = \text{OC} + 0,3 \text{ EC} \quad (1)$$

Με θέρμανση σε θερμοκρασία 145°C περίσσεια του μίγματος διχρωμικού καλίου-θεικού οξέος οξειδώνει τον οργανικό άνθρακα του φίλτρου ποσοτικά. Παράλληλα με τον οργανικό άνθρακα, στους 145°C οξειδώνεται ποσοτικά και ο στοιχειακός άνθρακας. Τελικά, στους 145°C ισχύει:

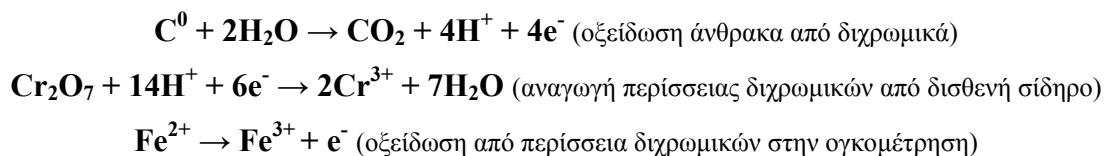
Μάζα άνθρακα που οξειδώνεται, 145°C = OC + EC (2)

Για να προσδιοριστούν ο στοιχειακός και ο οργανικός άνθρακας από τις εξισώσεις (1) και (2) είναι απαραίτητο να βρεθεί η μάζα του άνθρακα που οξειδώνεται, τόσο στους 25°C όσο και στους 145°C. Για να βρεθεί η μάζα του άνθρακα αρκεί σε κάθε περίπτωση να βρεθεί η ποσότητα του διχρωμικού καλίου που καταναλώθηκε για να οξειδώσει τον άνθρακα. Έτσι, πραγματοποιείται ογκομέτρηση της ποσότητας του διχρωμικού καλίου που **δεν** αντέδρασε με διάλυμα δισθενούς θεικού σιδήρου 0,05 M και δείκτη φαινανθρολίνη (phenanthroline). Παράλληλα πραγματοποιείται ογκομέτρηση σε λευκό διάλυμα διχρωμικού καλίου-θεικού οξέος (διάλυμα που δεν περιέχει δείγμα άρα και άνθρακα προς οξείδωση). Υπολογίζοντας τη διαφορά των mmol του θεικού σιδήρου που καταναλώνονται στο λευκό διάλυμα διχρωμικού καλίου-θεικού οξέος με τα αντίστοιχα mmol στο κανονικό διάλυμα, προσδιορίζεται μέσω των εξισώσεων (3) και (4) η μάζα του άνθρακα που οξειδώνεται.

$$[\text{Μάζα άνθρακα που οξειδώνεται στους } 25^{\circ}\text{C σε mg}] = (\text{mmol FeSO}_4 \text{ που καταναλώνονται στο λευκό διάλυμα, } 25^{\circ}\text{C} - \text{mmol FeSO}_4 \text{ που καταναλώνονται στο δείγμα, } 25^{\circ}\text{C}) \times 12 / 4 \quad (3)$$

$$[\text{Μάζα άνθρακα που οξειδώνεται στους } 145^{\circ}\text{C σε mg}] = (\text{mmol FeSO}_4 \text{ που καταναλώνονται στο λευκό διάλυμα, } 145^{\circ}\text{C} - \text{mmol FeSO}_4 \text{ που καταναλώνονται στο δείγμα, } 145^{\circ}\text{C}) \times 12 / 4 \quad (4)$$

Τελικά από τις εξισώσεις (1), (2), (3) και (4) υπολογίζονται ο οργανικός και στοιχειακός άνθρακας λαμβάνοντας υπόψη τους συντελεστές που προκύπτουν από τις αντίστοιχες οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που εμπλέκονται συνοψίζονται στις:



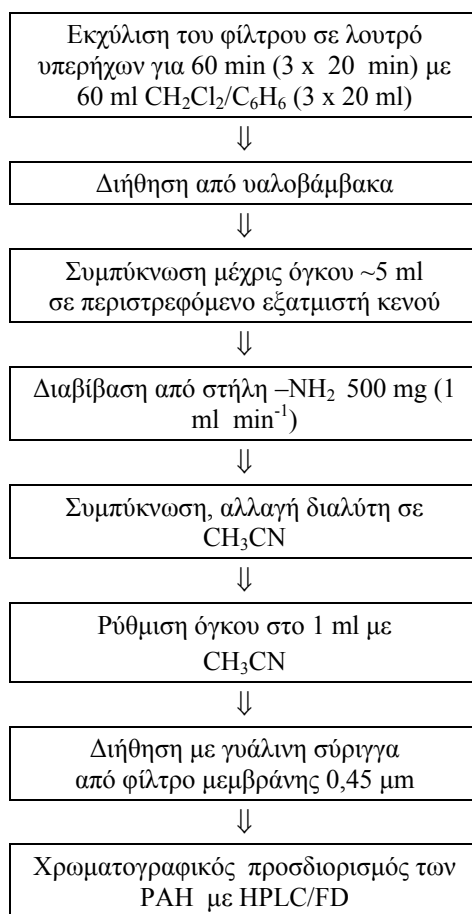
Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου

Η μέθοδος που αναπτύχθηκε δίνει τη δυνατότητα του ταχύτατου και αποτελεσματικού προσδιορισμού του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα στη σωματιδιακή ύλη περιβαλλοντικών δειγμάτων. Οι αναλύσεις είναι απλές και πραγματοποιούνται χωρίς ιδιαίτερες απαιτήσεις σε εργαστηριακό εξοπλισμό. Υπάρχει η δυνατότητα ανάλυσης περίπου

25 δειγμάτων ημερησίως, ενώ τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι σχετικά χαμηλού κόστους. Η ποιότητα των αποτελεσμάτων είναι συγκρίσιμη με αυτή των οργάνων ανάλυσης άνθρακα. Η ανάδευση κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης εξασφαλίζει την επαναληψιμότητα των τιμών. Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου είναι $0,33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ και $0,54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ για τον οργανικό και τον στοιχειακό άνθρακα, αντίστοιχα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μέθοδος είναι κατάλληλη για δείγματα που λαμβάνονται σε φίλτρα από υαλονήματα. Δείγματα με υψηλά επίπεδα χλωριούχων οδηγούν σε υπερεκτίμηση της ανθρακικής ύλης. Επίσης, η συντήρηση των φίλτρων στη ψύξη μπορεί να οδηγήσει σε σφάλματα κατά τον προσδιορισμό. Η ακρίβεια της μεθόδου είναι $\pm 7\%$ για τον οργανικό άνθρακα και $\pm 21\%$ για τον στοιχειακό. Η ακρίβεια των αποτελεσμάτων μπορεί να αυξηθεί με αύξηση της επιφάνειας του φίλτρου που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό.

B3. Μέθοδος προσδιορισμού PAH

Για τον προσδιορισμό των PAH σε σωματίδια από εκπομπές κινητήρων αρχικά είναι απαραίτητη η ανάκτηση των ενώσεων από το μέσο συλλογής (Teflon coated fiber glass filters), η οποία επιτυγχάνεται με εκχύλιση των φίλτρων με οργανικούς διαλύτες σε λουτρό υπερήχων. Η ακριβής πειραματική διαδικασία δίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Σχήμα 1. Μέθοδος επεξεργασίας φίλτρων για εκχύλιση και προσδιορισμό PAH

Στη συνέχεια οι PAH προσδιορίζονται στα εκχυλίσματα με υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης με προγραμματιζόμενη φθορισμομετρική ανίχνευση (HPLC/FD). Οι ενώσεις που προσδιορίζονται είναι οι εξής: Ναφθαλίνιο (Np), Ακεναφθένιο (Ac), Φλουορένιο (F), Φαινανθρένιο (Pg), Ανθρακένιο (An), Φλουορανθένιο (Fl), Πυρένιο (Py), Τριφαινυλένιο (Tph), Βενζο[α]ανθρακένιο (B[a]An), Χρυσένιο (Chry), Βενζο[e]πυρένιο (B[e]Py), Βενζο[b]φλουορανθένιο (B[b]Fl), Βενζο[k]φλουορανθένιο (B[k]Fl), Βενζο[α]πυρένιο (B[a]Py), Διβενζο[α, h]ανθρακένιο (dB[α,h]An), Βενζο[ghi]περυλένιο (B[ghi]Pe), Ίνδενοπυρένιο (IPy) και Κορονένιο (Cor). Πρέπει να σημειωθεί ότι από τους 16 PAH, που χαρακτηρίζονται από την US EPA ως ρύποι άμεσης προτεραιότητας, το Ακεναφθυλένιο παρουσιάζει πολύ χαμηλό φυσικό φθορισμό σε σχέση με τους υπόλοιπους PAH. Για το λόγο αυτό εξαιρέθηκε από τον προσδιορισμό. Οι ενώσεις B[e]Py, Tph και Cor, αν και δεν συγκαταλέγονται στους ρύπους άμεσης προτεραιότητας, προστέθηκαν στις ενώσεις-στόχους γιατί χρησιμοποιούνται πολύ συχνά ως ενώσεις αναφοράς.

Οι χρωματογραφικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται παρακάτω:

Στήλη:	Hypersil Green PAH (100 x 4,6 mm), μέγεθος σωματιδίων 5 μm, μέγεθος πόρων 120 Å				
Κινητή φάση:	CH ₃ CN/H ₂ O				
Πρόγραμμα παροχής διαλυτών:	Χρόνος (min)	0	5	25	35
	% CH ₃ CN (v/v)	50	50	100	100
Χρόνος ισορροπίας:	10 min				
Θερμοκρασία:	30° C				
Εγχυόμενος όγκος:	20 μl				
Ταχύτητα ροής:	1,5 ml min ⁻¹				
Πρόγραμμα φθορισμομετρικού ανιχνευτή					
Χρόνος (min):	0	10,5	12,8	18,2	24,7
Μήκος κύματος διέγερσης (nm):	250	240	265	290	300
Μήκος κύματος εκπομπής (nm):	345	425	380	430	500

Ο Επιστημονικός Υπεύθυνος του Υποέργου

Γεώργιος Μήλτσιος
Δρ. Μηχανολόγος Μηχανικός
Καθηγητής